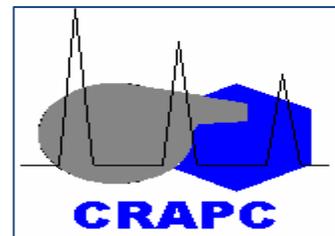


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



Ecole Doctorale : *Ingénierie et Environnement*  
Option : *Biotechnologie et Environnement*

## MÉMOIRE

Présenté par :

M<sup>elle</sup> **ZIOUI Djamil**

En vue de l'obtention du Diplôme de Magister

## THÈME

*Elaboration et caractérisation de nouvelles membranes organiques neutres. Application à la récupération et à la séparation d'ions métalliques.*

Soutenu le : 30 Mai 2011 devant le jury composé de:

Président	:	M <sup>r</sup> . MAMERI Nabil	Professeur, ENP
Directeur de Thèse	:	M <sup>r</sup> . AROUS Omar	Directeur de recherche, CRAPC
Examineurs	:	M <sup>r</sup> . LOUNICI Hakim	Professeur, UMMTO
		M <sup>r</sup> . AMARA Mourad	Professeur, USTHB
		M <sup>r</sup> . BENYOUSSEF El hadi	Professeur, ENP

# REMERCIEMENTS

*En vue de l'obtention du diplôme de Magister dans le cadre de l'Ecole Doctorale Ingénierie et Environnement domiciliée à l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP) et en collaboration avec le Centre de Recherche en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC), ce présent travail 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.*

*J'adresse mes très respectueux remerciements à Monsieur **AROUS OMAR**, Directeur de Recherche au CRAPC, qui a dirigé ce travail avec une attention constante. Sa rigueur scientifique, sa grande disponibilité, son encadrement assidu, sa très grande compétence scientifique, son aide permanente, sa bonne humeur, sa gentillesse, sa compréhension, ses encouragements ont permis de mener à bien ces recherches. Je le remercie infiniment pour toute l'attention qu'il a portée à l'avancé de ce travail ainsi qu'à la rédaction de ce mémoire. Du fond du cœur **MERCI**.*

*J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **MAMERI NABIL**, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP), pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de l'examiner et de présider le jury.*



*Je remercie très chaleureusement Monsieur **LOUNICI HAKIM**, professeur à l'UMMTO, il a su me conseiller, m'épauler, m'orienter et me soutenir, qu'il trouve ici l'expression de ma haute considération pour avoir bien voulu examiner ce modeste travail.*

*Je suis particulièrement reconnaissante à Monsieur **AMARA MOURAD**, Professeur à l'USTHB, pour l'honneur qu'il me fait d'être examinateur de ce mémoire, ses encouragements, son aide et sa gentillesse, m'ont été très précieux.*

*J'aimerais aussi remercier très sincèrement Monsieur **BENYOUCEF ELHADI**, professeur à l'ENP, pour bien vouloir être membre de ce jury.*

*Je souhaite également joindre à mes remerciements M<sup>me</sup> **N. AROUS**, Maitre Assistante A à l'USTHB, connue par sa générosité et sa sympathie et à qui j'exprime mes respects les plus sincères, mes amis (es), mes collègues du laboratoire et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

*Finir est parfois plus difficile que commencer, surtout quand on veut finir en beauté...*

*Un grand merci pour mes chers parents sans qui je ne serais pas là aujourd'hui ; qu'ils trouvent ici un témoignage de ma reconnaissance et mon profond respect, que dieux les protège. Je remercie également mes sœurs qui ont toujours un petit mot gentil et que j'adore.*

# *DEDICACES*

*A ceux qui me protègent, me soutiennent par leurs prières,  
amour et tendresse*

*A ceux qui me donnent tout et n'attendent rien sauf ma  
réussite*

*Mes chers parents :*

*Ma mère LOUIZA et mon père AHMED*

*A mes chères sœurs : SAFIA, NABILA, KAHINA, FADILA  
et LYDIA que j'aime*

*A mes beaux frères*

*A mon adorable nièce SARA et mon petit neveu RAYANE  
que j'adore*

*A mes grands parents paternels et maternels (que dieu les  
garde)*

*A toute la famille ZIOUI et BOUNDER*

*A ceux avec qui j'ai partagé de très bons moments  
de travail*

*A tous ceux qui me sont chers*

**DJAMILA**

# *Table des matières*

# *Table des matières*

Liste des figures .....	i
Liste des tableaux .....	v
Abréviations et symboles.....	vi
Introduction générale.....	1

## **CHAPITRE I: GENERALITES SUR LE TRANSPORT A TRAVERS LES MEMBRANES**

I.1. Introduction .....	3
I.2. Les procédés membranaires et leur principe de fonctionnement. ....	3
I.2.1. Définition d'une membrane... ..	3
I.2.2. Classification des membranes .....	4
I.2.2.1. Leur nature .....	5
I.2.2.2. Leur porosité .....	5
I.2.2.3. Leur fabrication .....	5
I.2.2.4. Leur géométrie.....	6
I.2.3. Propriétés des membranes .....	7
I.2.3.1. Epaisseur .....	7
I.2.3.2. Résistance mécanique et hydraulique.....	7
I.2.3.3. Sélectivité .....	7
I.2.3.4. Cristallinité.....	8
I.2.3.5. Taux de gonflement .....	8
I.2.4. Différents types de procédés membranaires .....	9

## TABLE DES MATIERES

---

I.2.4.1 Les procédés presso-membranaires .....	11
I.2.4.1.1. La microfiltration .....	11
I.2.4.1.2. L'ultrafiltration .....	11
I.2.4.1.3. La nanofiltration .....	12
I.2.4.1.4. L'osmose inverse .....	12
I.2.4.2. Les procédés électro-membranaires.....	13
I.2.4.3. Les procédés chimio-membranaires .....	14
I.2.4.4. Les procédés thermo-membranaires .....	15
I.3. Différents types de membranes liquides .....	16
I.3.1. Membranes liquides épaisses (MLEp).....	17
I.3.2. Membranes liquides émulsionnées (MLEm) .....	17
I.3.3. Membranes liquides supportée (MLS).....	18
I.3.3.1. Définition.....	18
I.3.3.2. Applications des MLS .....	19
I.4. Membranes polymères à inclusion .....	21
I.4.1. Définition .....	21
I.4.2. Application .....	21
I.5. Phénomènes de transport à travers les membranes organiques .....	23
I.5.1. Mécanisme de transport .....	23
I.5.1.1. Transport simple facilité .....	24
I.5.1.2. Transport couplé .....	25
I.5.1.2.1. Le co-transport .....	25
I.5.1.2.2. Le contre transport (la pompe à pH) .....	25
I.5.1.3. Mécanisme du Transport par saut d'ions d'un site moléculaire à un autre .....	26
I.5.2. Equations et grandeurs caractérisant le transport.....	27
I.5.2.1 .Flux de transfert .....	27

## TABLE DES MATIERES

---

I.5.2.2. Perméabilité .....	27
I.5.2.3. Facteur de séparation .....	28

### CHAPITRE. II : MATERIELS ET METHODES

II.1. Les produits utilisés .....	29
II.1.1. Les polymères utilisés .....	29
II.1.2. les plastifiants utilisés .....	31
II.1.3. les extractants utilisés .....	32
II.1.3.1. L'éther couronne 12-couronne-4 .....	33
II.1.3.2. L'éther couronne 15-couronne-5 .....	33
II.1.3.3. L'éther couronne dicyclohexane-24-couronne-8.....	34
II.1.3.4. Le 2-hydroxy-5-dodecylbenzaldehyde (HDBA) .....	35
II.1.4. Le Solvant .....	35
II.2. La cellule utilisée.....	37
II.3. Les solutions .....	38
II.4. Technique d'analyse .....	39
II.4.1. La Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA).....	39
II.4.2. Principe de la technique .....	39
II.5. Techniques de caractérisation .....	41
II.5.1. Caractérisation par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....	41
II.5.2. Caractérisation par Diffraction Des Rayons X (DRX).....	42
II.5.3. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	43
II.5.4. Caractérisation par Analyse Thermo Gravimétrique (ATG) .....	44

---

## TABLE DES MATIERES

---

### CHAPITRE.III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DES MEMBRANES

III.1. Introduction.....	46
III.2. Elaboration de nouvelles membranes organiques.....	46
III.3. Caractéristiques physico-chimiques des membranes .....	47
III.4. Caractérisation des membranes par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier.....	47
III.5. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	55
III.6. Caractérisation par microscope électronique à balayage.....	61
III.7. Caractérisation par analyse thermo gravimétrique .....	63

### CHAPITRE IV : TRANSPORT DU CUIVRE ET DU ZINC A TRAVERS LES MEMBRANES POLYMERES A INCLUSION.

IV.1. Introduction .....	67
IV.2. Résultats et discussion .....	69
IV.2.1. Effet de la nature du transporteur .....	69
IV.2.2. Effet de la nature du plastifiant .....	70
IV.2.3. Effet de la nature de la membrane.....	72
Conclusion générale .....	73
Référence .....	75
Annexe .....	81

# *Liste des figures*

# *Liste des figures*

## Chapitre I

<b>Figure I.1:</b> Membrane sélective (adapté après Malleval et al.,1996).....	4
<b>Figure I.2:</b> Principe général de l'électrodialyse.....	13
<b>Figure I.3:</b> Présentation schématique de la dialyse .....	14
<b>Figure I.4:</b> Schéma représentatif de la distillation par membrane .....	16
<b>Figure I.5:</b> Exemple d'une membrane liquide épaisse .....	17
<b>Figure I.6:</b> Mise en œuvre d'une membrane liquide émulsionnée.....	18
<b>Figure I.7:</b> Exemple de membranes liquides supportées .....	19
<b>Figure I.8:</b> Transport simple facilité .....	24
<b>Figure I.9:</b> principe du co-transport .....	25
<b>Figure I.10:</b> Principe du contre-transport Pompe à pH .....	26
<b>Figure I.11:</b> Principe du transport par saut d'un site fixe à un autre .....	26

## Chapitre II

<b>Figure II.1:</b> Structure chimique de : (a) : CTA ; (b) : PMMA ; (c) : P4VP.....	30
<b>Figure II.2:</b> Formule semi-développée du Tris-(2-Ethylhexyl) phosphate (TEHP).....	31
<b>Figure II.3:</b> Formule semi-développée du dioctylphthalate (DOP).....	31

## LISTE DES FIGURES

---

<b>Figure II.4:</b> Structure du 12-couronne-4.....	33
<b>Figure II.5:</b> Structure du 15-couronne-5.....	34
<b>Figure II.6:</b> Structure du Dicyclohexane-24-couronne-8.....	34
<b>Figure II.7:</b> Structure développée de HDBA.....	35
<b>Figure II.8:</b> Structure développée du chloroforme.....	36
<b>Figure II.9:</b> Schéma et photo de la cellule de transport utilisée .....	37
<b>Figure II.10 :</b> Schéma de principe du spectrophotomètre d'absorption atomique.....	40
<b>Figure II.11:</b> Schéma d'un spectromètre Infra Rouge à Transformée de Fourier.....	41
<b>Figure II.12:</b> Schéma d'un spectromètre de Diffraction Des Rayons X.....	43
<b>Figure II.13:</b> Représentation schématique d'un appareil d'Analyse Thermique Gravimétrique .....	45

## Chapitre III

<b>Figure III.1:</b> Spectre FTIR des membranes (TAC + TEHP + 12C4) et (TAC + DOP + 12C4).....	48
<b>Figure III.2:</b> Spectre FTIR des membranes (TAC + TEHP + 15C5) et (TAC + DOP + 15C5).....	49
<b>Figure III.3:</b> Spectre FTIR des membranes (TAC + TEHP + D24C8) et (TAC + DOP + D24C8).....	50
<b>Figure III.4:</b> Spectre FTIR des membranes (TAC + TEHP + HDBA) et (TAC + DOP + HDBA).....	51

## LISTE DES FIGURES

---

<b>Figure III.5:</b> Spectre FTIR des membranes (TAC+P4VP+TEHP+HDBA), (TAC+P4VP+TEHP +12C4), (TAC+P4VP+TEHP+15C5), et (TAC+ P4VP+ TEHP +D24C8) .....	52
<b>Figure III.6:</b> Spectre FTIR des membranes (TAC+PMMA+TEHP+HDBA), (TAC+ PMMA +TEHP+12C4), (TAC+PMMA+TEHP+15C5), et (TAC+ PMMA+ TEHP+ D24C8).....	53
<b>Figure III.7:</b> Diffractogrammes DR-X des membranes : (a) : TAC+TEHP+15C5, (b) : TAC+DOP+15C5.....	56
<b>Figure III.8:</b> Diffractogrammes DR-X des membranes : (a) : TAC+P4VP+TEHP+15C5, (b): TAC+PMMA+TEHP+15C5.....	56
<b>Figure III.9:</b> Diffractogrammes DR-X des membranes : (a) : TAC+TEHP+12C4, (b) : TAC+DOP+12C4.....	57
<b>Figure III.10:</b> Diffractogrammes DR-X des membranes : (a) : TAC+P4VP+TEHP+12C4, (b): TAC+PMMA+TEHP+12C4.....	57
<b>Figure III.11:</b> Diffractogrammes DR-X des membranes : (a) : TAC+TEHP+D24C8, (b) : TAC+DOP+D24C8.....	58
<b>Figure III.12:</b> Diffractogrammes DR-X des membranes : (a) : TAC+P4VP+TEHP+D24C8, (b) : TAC+PMMA+D24C8.....	58
<b>Figure III.13:</b> Diffractogrammes DR-X des membranes : (a) : TAC+TEHP+HDBA, (b) : TAC+DOP+HDBA.....	59
<b>Figure III.14:</b> Diffractogrammes DR-X des membranes : (a) : TAC+P4VP+TEHP+HDBA, (b) : TAC+PMMA+TEHP+HDBA.....	59
<b>Figure III.15:</b> Diffractogrammes DR-X des membranes : (a) : TAC+PMMA+DOP+12C4, (b): TAC+PMMA+DOP+15C5.....	60
<b>Figure III.16:</b> Diffractogrammes DR-X des membranes : (a) : TAC+PMMA+DOP+D24C8, (b) : TAC+PMMA+DOP+HDBA.....	60
<b>Figure III.17:</b> Micrographie par MEB de la membrane TAC+TEHP+15C5 .....	61
<b>Figure III.18:</b> Micrographie par MEB de la membrane TAC+DOP+15C5.....	61

## LISTE DES FIGURES

---

<b>Figure III.19:</b> Micrographie par MEB de la membrane TAC+P4VP+TEHP+15C5.....	62
<b>Figure III.20:</b> Micrographie par MEB de la membrane TAC+PMMA+TEHP+15C5.....	62
<b>Figure III.21:</b> Thermogrammes ATG/dTG de la membrane TAC+TEHP+15C5.....	63
<b>Figure III.22:</b> Thermogrammes ATG/ dTG de la membrane TAC+DOP+15C5.....	64
<b>Figure III.23:</b> Thermogrammes ATG/ dTG de la membrane TAC+P4VP+TEHP+15C5.....	64
<b>Figure III.24:</b> Thermogrammes ATG/dTG de la membrane TAC+PMMA+TEHP+15C5.....	65
<b>Figure III.25:</b> Thermogrammes ATG/dTG de la membrane TAC+PMMA+DOP+15C5.....	65

## Chapitre IV

<b>Figure IV.1:</b> Effet de la nature du transporteur sur le transport du Cuivre et du Zinc à travers les membranes à base de CTA+TEHP+Transporteur.....	69
<b>Figure IV.2:</b> Effet de la nature du transporteur sur le transport du Cuivre et du Zinc à travers les membranes à base de CTA+DOP+Transporteur.....	70
<b>Figure IV.3:</b> Effet de la nature du plastifiant sur le transport du Cuivre.....	71
<b>Figure IV.4. :</b> Effet de la nature du plastifiant sur le transport du Zinc.....	71
<b>Figure IV.5:</b> Effet de la nature de la membrane sur le transport du Cuivre et du Zinc.....	72

# *Liste des tableaux*

# *Liste des tableaux*

## Chapitre I

**Tableau I.1** : Différentes expressions des flux de transfert .....9  
**Tableau I.2** : Les procédés membranaires et leurs applications .....10  
**Tableau I.3** : Principaux travaux réalisés dans le domaine des membranes liquides supportées.....20

## Chapitre II

**Tableau II.1**: Propriétés physiques des trois polymères utilisés.....30  
**Tableau II.2** : Propriétés physico-chimiques du TEHP .....32  
**Tableau II.3** : Propriétés physico-chimiques du Dioctyle phtalate.....9  
  
**Tableau II.4** : Propriétés physicochimiques du 12-couronne-4.....33  
**Tableau II.5**: Propriétés physicochimiques du 15-couronne-5.....34  
**Tableau II.6**: Propriétés physicochimiques du Dicyclohexane-24-couronne-8.....35  
**Tableau II.7**: Propriétés Physiques du Chloroforme.....36  
**Tableau II.8**: Les différentes propriétés des deux métaux (Cu et Zn).....38

## Chapitre III

**Tableau III.1**:Caractéristiques physico-chimiques des membranes.....47  
**Tableau III.2**: Valeurs des pics et les radicaux correspondants aux différentes membranes contenant un seul polymère (TAC) .....54  
**Tableau III.3**: Valeurs des pics et les radicaux correspondants aux différentes membranes contenant deux polymères (TAC+P4VP ou TAC+PMMA).....55

# *Abréviations et symboles*

## *Abréviations et symboles*

$R_m$  = résistance hydraulique.

$TR$  = taux de rétention.

$C_{SP}$  = concentrations d'un soluté dans le perméat.

$C_{SA}$  = concentrations d'un soluté dans l'alimentation.

$SC$  = seuil de coupure.

$m_h$  = la masse de la membrane humide.

$m_s$  = la masse de la membrane sèche.

$\Phi_p$  = diamètre des pores.

$PTEF$  = polytetrafluoroethylene.

$MEA$  = membranes échangeuses d'anions.

$MEC$  = membranes échangeuses de cations.

$T$  = transporteur.

$\Delta n$  = Variation du nombre de moles dans le compartiment aval pendant un temps  $\Delta t$ .

$\Delta t$  = Variation du temps de transport .

$S$  = La surface active de la membrane.

$V$  = volume de la phase d'alimentation.

$C$  = concentration du métal à l'instant  $t$ .

$C_0$  = concentration initiale du métal dans la phase d'alimentation.

$P$  = facteur de perméabilité.

$J$  = flux de transfert

## ABREVIATIONS ET SYMBOLES

---

**F**= Facteur de séparation.

**[M<sub>1</sub>]<sub>i</sub>** = concentration initiale du métal M<sub>1</sub> en solution.

**[M<sub>1</sub>]<sub>f</sub>** = concentration finale du métal M<sub>1</sub> en solution.

**[M<sub>2</sub>]<sub>i</sub>** = concentration initiale du métal M<sub>2</sub> en solution.

**[M<sub>2</sub>]<sub>f</sub>** = concentration finale du métal M<sub>2</sub> en solution

**MLEp**= membranes liquides épaisses.

**MLEm**= membranes liquides émulsionnées.

**MLS**= Membranes liquides supportées.

**MSF**= membranes à sites complexant fixes.

**MPI**= membranes polymères à inclusion.

**TAC**= triacétate de cellulose.

**TOMAC**= chlorure trioctylméthyl d'ammonium.

**NPOE**= nitrophenyl octylether.

**TBEP**= tributyl ethylphosphate.

**HIPT**= hinokitiol.

**HFL**= flavonoll.

**POE**= polyoxyethylene.

**DC18C6**= dicyclohexano-18- crown-6.

**TEHP**= tris - (2-ethylhexyl) phosphate.

**PMMA**=poly-méthacrylate de méthyle.

**P4VP** = (poly(4- vinyl pyridine)).

**Tg**= température de transition vitreuse.

**DOP**= dioctylphtalate.

**12C4**= 12-couronne-4.

**15C5**= 15-couronne-5.

**D24C8**= Dicyclohexane-24 couronne-8.

**HDBA**= 2 hydroxy-5-dodecylbenzaldehyde.

**SAA**= spectrométrie d'absorption atomique.

**FTIR**= spectroscopie infrarouge à transformée de fourier.

**DRX** = diffraction des rayons X.

**MEB**= microscopie électronique à balayage.

**ATG**= analyses thermo gravimétriques.

**ATD** = analyse thermique différentielle.

**NPHE**= p-nitrophenyl-n-heptyl ether,

**DB18C6**= dibenzo-18-couronne-6.

**DA18C6**= diaza-18-couronne-6.

**HA18C6**= hexaasa-18-couronne-6.

# *Introduction générale*

## *Introduction générale*

Le développement très rapide de l'industrie dans les pays modernisés a engendré la contamination de l'environnement et qui est devenue de plus en plus grave pour toute l'humanité, où de nombreux déchets industriels ont cruellement pollué l'environnement naturel (air, eau et sol). La gestion des rejets polluants restent un problème sérieux dans plusieurs pays du monde. Pour l'élimination du potentiel de perturbation environnementale dans une perspective de développement durable, la dépollution et la valorisation des résidus industriels sont des objectifs importants des pays industrialisés et des pays en voie de développement. Pour y parvenir, des technologies de traitement doivent être développées, permettant ainsi de préserver l'environnement.

Plusieurs industries, telles que le textile, le papier, les plastiques et les industries des colorants, consomment de grands volumes d'eau, et emploient également des produits chimiques et des colorants durant les processus de fabrication. En conséquence, ils produisent une quantité considérable d'eau usée polluée. Leurs effluents toxiques sont une source importante de pollution aquatique et endommagent considérablement les eaux de réception s'ils ne sont pas traités.

Au début des années 70 et pendant trois décennies, plusieurs méthodes de traitement des eaux résiduaires ont été essayées pour l'élimination des polluants à partir des effluents industriels, on peut citer les procédés conventionnels de séparation et de concentration utilisés en hydrométallurgie comme la précipitation, la distillation, la cristallisation, l'échange d'ions sur résines ou l'extraction liquide – liquide qui ont été concurrencées par un nouveau groupe de procédés, il s'agit des techniques membranaires dites de première génération (dialyse, électrodialyse, ultrafiltration, etc...) qui utilisent des membranes synthétiques agissant comme des parois semi-perméables [1] et qui permettent d'atteindre des taux de dépollution intéressantes dans de nombreux domaines.

La deuxième génération des procédés à membranes mise au point ces dernières décennies utilise les membranes liquides qui sont considérées comme une technologie efficace pour la séparation et la concentration sélective de différentes espèces chimiques, spécifiquement pour de faibles concentrations [2]. Elles combinent à la fois les avantages de l'extraction liquide - liquide et ceux des autres techniques membranaires de la première génération.

Malgré les avantages qu'elles procurent, les membranes liquides ne sont pas encore utilisées à l'échelle industrielle à cause de leur instabilité à long terme à cause de la perte d'extractant [3] et à la formation d'émulsions [4] qui bloquent les pores de la membrane.

Afin de résoudre tous ces problèmes, plusieurs chercheurs ont essayé d'incorporer le transporteur dans une matrice polymère et de le fixer à l'intérieur des pores lors de la formation de la membrane. Ce type de membrane est appelé membranes polymères à inclusion (MPI). Ces membranes dites de troisième génération permettent de lever certains handicaps rencontrés lors de la mise en œuvre des membranes liquides supportées.

Notre travail fait suite aux travaux entrepris au laboratoire sur la dernière génération de membranes organiques. L'objectif ultime étant de mettre au point des membranes neutres à sélectivité variable, afin de traiter, à la demande, par simple dialyse, des solutions de compositions variables. Pour cela, il s'agit de partir d'une membrane organique (à base de différents types de polymères) et de la modifier en surface par l'incorporation d'un plastifiant et d'un transporteur dans le but de modifier sa sélectivité et ses propriétés.

La présentation de ce travail est subdivisée en quatre chapitres :

- ❖ Dans le premier chapitre, nous donneront des généralités sur le transport à travers les membranes,
- ❖ Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les matériels et les méthodes utilisés,
- ❖ Dans le troisième chapitre, nous aborderons la synthèse de nouvelles membranes polymère à inclusion ainsi que leurs caractérisations par Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), Diffraction Des Rayons X (DRX), Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Analyse Thermique gravimétrique (ATG),
- ❖ le quatrième chapitre sera consacré à l'application des membranes synthétisées pour l'élimination des métaux toxiques (cuivre et zinc) par simple dialyse.

# *Chapitre I*

*Généralités sur le transport  
à travers les membranes*

# CHAPITRE I :

## Généralités sur le transport à travers les membranes

### **I.1. Introduction :**

Le traitement hydrométallurgique des solutions de lixiviation des minerais ou des rejets liquides industriels fait appel dans la majorité des cas à des procédés de purification-concentration, dont le choix dépend non seulement de la sélectivité des matériaux utilisés, de la nature et de la concentration des éléments contenus dans les solutions à traiter, mais aussi de leur valeur économique.

Les nations industrialisées ont commencé à mettre en œuvre des technologies propres qui sont les techniques séparatives conventionnelles et qui commencent à être sérieusement concurrencés par les procédés membranaires du moment que les pertes en réactifs dues à l'entraînement ou à la solubilité sont souvent importantes. De ce fait, l'immobilisation de la phase organique sur un support hydrophobe présente l'intérêt de les réduire considérablement.

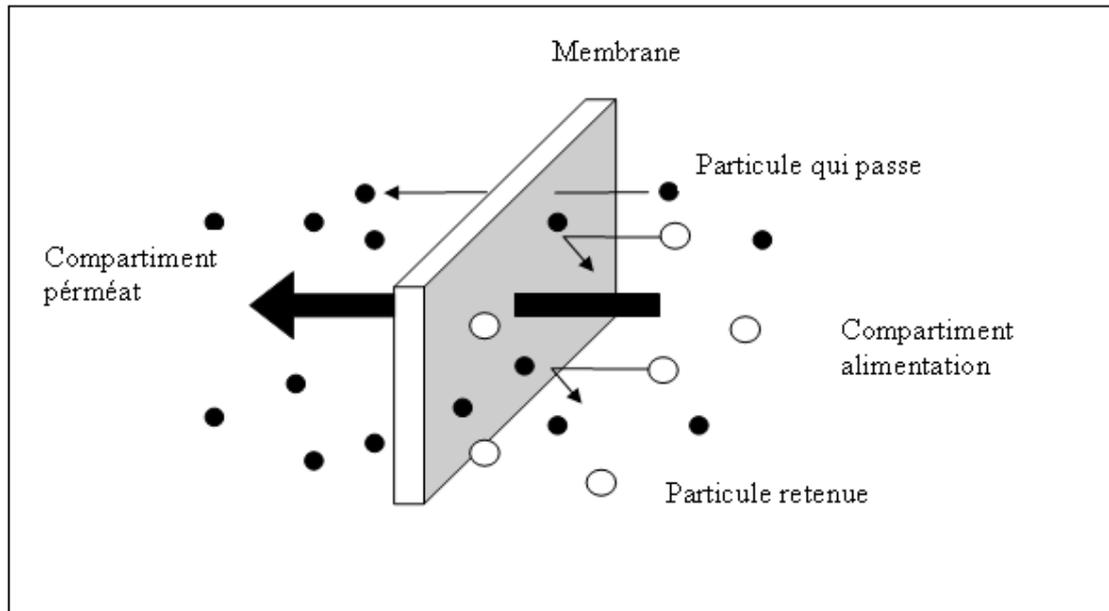
Les critères de sélection d'un procédé dépendent des caractéristiques des substances à séparer, de celles des membranes (dimension, formule, nature chimique, état physique, charge électrique...) et des conditions hydrodynamiques d'opération.

### **I.2. Les procédés membranaires et leur principe de fonctionnement :**

#### **I.2.1. Définition d'une membrane:**

Une membrane est une interface physique, de faible épaisseur (quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres), qui sous l'effet d'une force de transfert, va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare (figure I.1). Cette interface peut être homogène au niveau moléculaire, uniforme en composition et structure, ou elle peut être chimiquement et physiquement hétérogène, contenant des pores de dimension finie ou contenant des couches superposées. [5]. En effet, la membrane est un

matériau constitué principalement de chaînes polymériques reliées entre elles par des pontages chimiques (réticulation) [6].



**Figure I.1 :** Membrane sélective (adapté après Malleval et al, 1996). [7]

### **I.2.2. Classification des membranes :**

Les matériaux membranaires doivent avoir une résistance thermique, chimique et mécanique en accord avec le procédé et le fluide utilisé ; ils doivent pouvoir être mis en forme facilement et permettre la fabrication de membranes fines, résistantes, sélectives et perméable.

**La résistance chimique** est liée à la nature du fluide traité; (pH, oxydant /réducteur) ainsi qu'aux nettoyages mis en œuvre lors de la lutte contre le colmatage des installations. L'agressivité des solutions de nettoyage et la fréquence de ceux-ci vont conditionner la durée de vie des membranes.

**La résistance thermique** des matériaux impose la plage de température d'utilisation en continu ou de manière momentanée (lors des phases de stérilisation par exemple).

**La résistance mécanique** dépend du matériau mais aussi de la structure de la membrane et de sa géométrie. Elle n'est pas directement liée aux matériaux composant la membrane.

Les membranes peuvent être classées selon:

**I.2.2.1. Leur nature** : Les membranes sont fabriquées à partir de différents matériaux, de type organique ou minéral.

- Les membranes **organiques** sont fabriquées à partir de polymères organiques. Les dérivés cellulosiques restent encore très utilisés, ainsi que les polyamides (en OI et NF).
- Les membranes **minérales** ou céramiques sont de type composite : oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) sur support carbone macroporeux ou sur alumine  $Al_2O_3$ , ou oxyde de titane ( $TiO_2$ ) sur alumine ou encore totalement en carbone ou en alumine.

**I.2.2.2. Leur porosité:**

- Membranes **poreuses** : Ces membranes se caractérisent par la présence de pores où la séparation des solutés se fait principalement en fonction de la taille moléculaire et de la taille des pores ainsi que leur distribution: seulement les particules de plus petites tailles traversent la membrane en totalité.

Généralement en vue d'une meilleure sélectivité, une membrane poreuse est confectionnée de façon à comporter une distribution des pores homogènes centrés autour d'une seule valeur :

- soit un diamètre inférieur à 2 nanomètres environ dans le cas de micropores ;
  - soit un diamètre compris entre 2 et 50 nm dans le cas de mésopores ;
  - soit une taille supérieure à 50 nm dans le cas des macropores.
- Membranes **denses** : Cette membrane consiste en un film dense à travers lequel le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'une force de pression, de concentration ou de gradient de potentiel électrique. La séparation des composés d'un mélange est directement liée à leur diffusivité et leur solubilité à travers la membrane. Ainsi, une membrane dense peut séparer des composés de taille voisine si leur solubilité (concentration dans la membrane) diffère.

**I.2.2.3. Leur fabrication:**

- Membranes **symétriques** : Sont des membranes denses ou poreuses qui ont la même structure sur toute leur épaisseur (structure isotrope);

- Membranes **asymétriques** (ou anisotropes): Sont des membranes formées d'une couche de surface très fine déposée sur un support poreux plus épais. Les propriétés de séparation sont assurées par la fine couche extérieure, alors que la structure interne assure le rôle de support mécanique ;
- Membranes à **charge électrique** : Sont des membranes qui peuvent être denses ou poreuses. Les parois des pores sont chargées d'ions positifs ou négatifs ; Les membranes chargées positivement favorisent le passage des anions, celles chargées négativement favorisent le passage de cations.

### I.2.2.4. Leur géométrie:

Les membranes peuvent être classées selon leur géométrie en :

- Membranes **planes**: Sont des membranes en feuilles qui sont montées de part et d'autre de cadres rigides, empilés selon le principe de filtre presse qui consiste en la répétition, à un certain nombre d'exemplaires, d'une cellule comprenant successivement dans une épaisseur de 2 à 5 mm, le séparateur-joint, la membrane et le support.
- Membranes **cylindriques**:
  - tubulaires (ayant le diamètre interne plus grand que 3 mm) : Sont des membranes qui se présentent sous forme de tube regroupés en parallèle dans un module. Le perméat est récupéré dans l'enveloppe du module, à l'extérieur des tubes.
  - creuses (ayant le diamètre plus petit que 3 mm) : Ces fibres cylindriques creuses de taille d'un cheveu sont assemblées en faisceau, dans ce cas le module se présente comme une extrapolation du module tubulaire vers des diamètres plus fins ou ultrafins.
- Membranes **spirales**: Sont des membranes qui sont composées d'un tube perforé, sur lequel sont enroulées successivement, une membrane, une grille fine en plastique, une membrane et une grille en plastique plus grossière. Le retentât circule dans la grille grossière alors que le perméat est acheminé par la grille fine jusqu'au tube central.

### I.2.3. Propriétés des membranes :

#### I.2.3.1. Epaisseur :

Ce paramètre est facile à mesurer, c'est un facteur très important pour toute synthèse de membrane [8]. Il influe directement sur tous les procédés d'adsorption et de filtration ; sa diminution entraîne une augmentation du flux et de la perméabilité. [8]. L'épaisseur des membranes est directement liée aux conditions de séchage et au mode de moulage. Les membranes séchées à température ambiante sont plus fines que celles séchées grâce un courant d'air chaud.

#### I.2.3.2. Résistance mécanique et hydraulique :

Les grandes surfaces des membranes utilisées dans n'importe quel procédé doivent avoir une certaine tenue mécanique afin de ne pas se déformer sous l'influence de leur gonflement, du flux ionique qui les traverse ou de la pression exercée sur elles. Les membranes cellulosiques possèdent une forte résistance mécanique. A l'issue de leur extension, elles ne possèdent pas une élongation appréciable.

La résistance hydraulique ( $R_m$ ) d'une membrane peut être définie comme étant sa résistance à l'écoulement du fluide à filtrer à travers cette membrane.

#### I.2.3.3. Sélectivité :

La sélectivité d'une membrane pour une substance donnée dépend de sa nature et de sa structure, de l'environnement chimique à proximité de la membrane et des propriétés de la substance à séparer.

La sélectivité s'exprime par un taux de rétention TR ou par un facteur de sélectivité : [9]

$$TR = 1 - \frac{C_{SP}}{C_{SA}}$$

$C_{SP}$  et  $C_{SA}$  sont successivement les concentrations d'un soluté dans le perméat et dans l'alimentation.

Il y a deux valeurs particulières du TR (valeurs exprimées en pourcentages) :

- $TR = 0\%$  signifie que le soluté n'est pas du tout retenu par la membrane;
- $TR = 100\%$  signifie que le soluté est entièrement retenu par la membrane.

La transmission est définie comme l'inverse du taux de rétention.

Une autre caractéristique très utilisée est le seuil de coupure (SC). Le SC d'une membrane est la masse molaire du plus petit composé modèle retenu à 90 % par la membrane [9]. Donc plus le SC d'une membrane est faible et plus cette membrane peut retenir de petites molécules ou colloïdes. Le SC est mesuré en Da ou kDa (1 Da = 1 g/mole). Le SC est relié principalement à la taille des pores de la membrane, mais aussi il est beaucoup influencé par la forme de la molécule à filtrer, sa charge, son degré d'hydratation, le pH et le pouvoir ionique de la solution à filtrer, la pression d'opération et le flux de perméation, l'élasticité et la charge de la membrane.

#### **I.2.3.4. Cristallinité:**

La cristallinité est un facteur permettant de déterminer la structure moléculaire de la membrane. C'est un paramètre capital pour les applications étroitement liées à la porosité des membranes.

La cristallinité est également un facteur déterminant pour l'absorption de molécules d'eau et pour la diminution de l'indice de gonflement. En effet, les molécules d'eau pénètrent dans les régions amorphes des membranes.

#### **I.2.3.5. Taux de gonflement :**

La membrane au contact d'une solution aqueuse (solvant) gonfle à cause de la pénétration du solvant en son sein. Le test du temps d'absorption ou capacité d'absorption des liquides évalue le temps que requiert la membrane pour absorber un certain volume d'un liquide, et l'aire de l'endroit mouillé résultante, dépend directement du volume des pores et de l'épaisseur. Ces paramètres sont respectivement reportés en secondes/ $\mu\text{l}$  et  $\text{cm}^2/\mu\text{l}$  [8].

Expérimentalement, le taux de gonflement d'une membrane active exprime la quantité de solvant retenu par la membrane et est déterminé par la relation [10] :

$$\frac{m_h - m_s}{m_h} \cdot 100$$

Où  $m_h$  est la masse de la membrane humide et  $m_s$  la masse de la membrane sèche

En générale le taux de gonflement augmente lorsque la capacité d'échange est élevée (propriété hydrophiles de la membrane), le volume des pores élevé, le taux de réticulation faible, lorsque les solvants sont polaires et la solution externe diluée [10].

**I.2.4. Différents types de procédés membranaires :**

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 (*procédés presso-membranaires*), de température (*procédés thermo-membranaires*) de potentiel chimique (*les procédés chimio-membranaires*) ou de potentiel électrique (*procédés électro-membranaires*). L'expression générale des flux de transfert des ions est donnée par la relation :

$$J = - L .dF/ dx$$

Où :

F = Concentration, Température, Pression, Champ électrique.

L= constante.

Le tableau I.1 regroupe les expressions des flux de transfert en fonction de la nature de la force motrice.

**Tableau I.1: Différentes expressions des flux de transfert**

Type de Flux	Equation correspondante	Phénomène
Masse	$J_m = - D. dC/ dx$ (Loi de Fick)	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

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

**Tableau I.2 : Les procédés membranaires et leurs applications**

Procédés membranaires	Type de membrane	Force motrice	Mode de séparation	Applications
<b>Dialyse</b>	Poreuse et symétrique	Gradient de concentration	Diffusion moléculaire	Récupération d'acides hémodialyse
<b>Dialyse de Donnan</b>	Echangeuse d'ions	Gradient de concentration	Exclusion Donnan	Adoucissement de l'eau
<b>Electrodialyse</b>	Echangeuse d'ions	Potentiel électrique	Migration	Dessalement de l'eau
<b>Microfiltration</b>	Symétrique poreuse $\Phi_p = 10^2$ à $10^4$ nm	Pression hydrostatique 0.5-4 bar	Filtration (sélection par taille).	Purification de l'eau. stérilisation.
<b>Ultrafiltration</b>	Asymétrique poreuse $\Phi_p = 1$ à $100$ nm	Pression hydrostatique 1-10 bar	Filtration (sélection par taille).	Purification de mélange moléculaire (grosse molécule)
<b>Nanofiltration</b>	Asymétrique poreuse $\Phi_p = 1$ à $10$ nm	Pression hydrostatique 3-20 bar	Filtration (sélection par taille).	Purification de mélange moléculaire (taille faible).
<b>Osmose inverse</b>	Asymétrique dense type solution – diffusion	Pression hydrostatique 10-100 bar	Mécanisme de diffusion en solution	Dessalement de l'eau de mer

### **I.2.4.1. Les procédés presso-membranaires:**

Ces procédés permettent de séparer les particules (solvant + solutés) qui traversent la membrane. Le passage des particules dont la taille est inférieure à celle des pores de la membrane est provoqué par une pression qui doit vaincre la pression osmotique. Selon la porosité de la membrane et la pression appliquée, on peut distinguer :

- La microfiltration.
- L'ultrafiltration.
- la nanofiltration.
- L'osmose inverse.

#### **I.2.4.1.1. La microfiltration : [11], [12]**

La microfiltration peut être définie comme un procédé de séparation solide –liquide qui met en œuvre des membranes dont le diamètre des pores est compris entre  $10^2$  à  $10^4$  nm et son épaisseur est de 10-150  $\mu\text{m}$ . Ces membranes peuvent être préparées à base de composé organique (polymère tels que le polypropylène, le polytetrafluoroéthylène) ou inorganique (céramique tels que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ). Ce procédé permet la rétention des particules en suspension, des bactéries, des colloïdes et la fixation de certains ions initialement fixés sur des plus grosses particules obtenues par complexation. Parmi les principales applications de la microfiltration on peut citer :

- La stérilisation [13]
- En biotechnologie : Concentration d'acides aminés, d'acides organiques, de vitamines, d'antibiotiques et de vaccins, la récolte d'enzymes et micro-organismes, et l'extraction des produits de fermentation. [13]
- La clarification des jus de fruit, du vin et de la bière [12].
- La séparation d'émulsion eau-huile.

#### **I.2.4.1.2. L'ultrafiltration : [11], [12]**

Cette technique utilise des membranes microporeuses dont le diamètre des pores est compris entre 1 et 100 nm et d'une épaisseur de 150  $\mu\text{m}$ . Les membranes d'ultrafiltration sont préparées par la technique d'inversion de phase et utilisant des polymères organiques (polysulfone, polyamide aliphatique...). Ces membranes laissent passer les petites molécules (eau, sel) et piègent les molécules de masse molaire élevée typiquement comprise entre 1 et

1000 kg.mole<sup>-1</sup> (polymères, protéines, colloïdes). La pression appliquée sert uniquement à vaincre la perte de charge qui freine le passage de l'eau et de petites molécules. Elle est utilisée dans l'agroalimentaire, les textiles et la pharmacie. Comme exemples on peut citer :

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

### **I.2.4.1.3. La nanofiltration [5] :**

Cette technique se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Elle permet la séparation de composants ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre (soit 10 Å). Elle met en œuvre des membranes dont le diamètre varie entre 1 et 10 nm et qui sont exclusivement polymériques et se présentent essentiellement sous forme de module en fibres creuses et de module spiralés. Quelques membranes inorganiques sont également proposées sur le marché dans une gamme de sélectivité se situant entre l'ultrafiltration et la nanofiltration.

Les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à environ 250 g/mol sont fortement retenus par ce type de membrane.

Les mécanismes de transfert sont intermédiaires entre ceux de l'osmose inverse et ceux de l'ultrafiltration. Cette technique est souvent utilisée pour l'adoucissement des eaux et le traitement de certains fluides biologiques.

### **I.2.4.1.4. L'osmose inverse : [13], [14]**

L'osmose inverse utilise des membranes denses qui laissent passer le solvant et arrêtent tous les sels et ceci en appliquant une pression supérieure à la pression osmotique de la solution à traiter. Elle concerne des solutions de composés ioniques ou moléculaires de faible masse, inférieur à 1 kg.mole<sup>-1</sup>. La séparation s'effectue à l'aide de membranes anisotropes comportant une couche sélective dense, et met en jeu les propriétés d'interaction physico-chimiques (solubilité) et dynamique (diffusivité) des espèces dans la membrane. Cette technique est utilisée pour la production d'eau potable à partir d'eau saline (eau de mer

ou saumâtre). Elle est aussi utilisée comme moyen de concentration de produits agroalimentaires comme le lait et les jus de fruits.

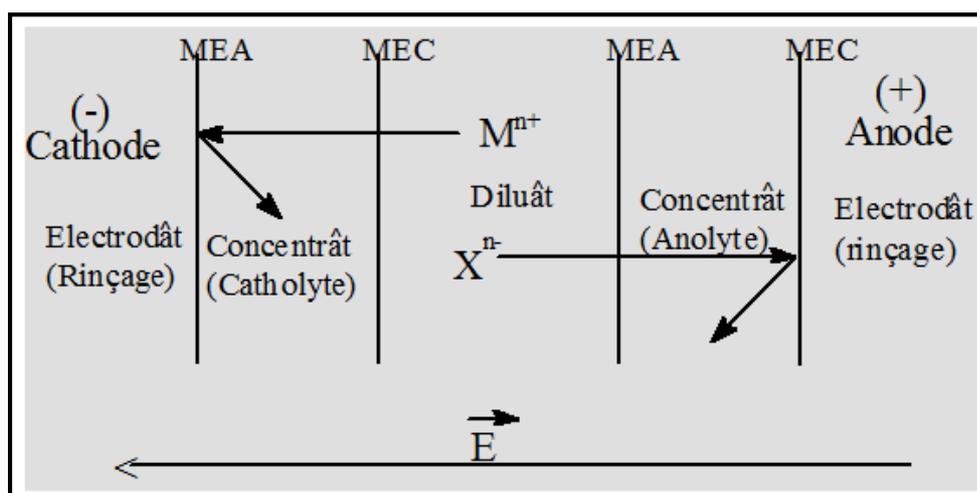
**I.2.4.2. Les procédés électro-membranaires:**

➤ **L'électrodialyse : [13]**

L'électrodialyse est une technique séparative dans laquelle des espèces ionisées minérales ou organiques dissoutes, telles que les sels, les acides ou les bases, sont transportées à travers des membranes ioniques dotés d'une perméabilité sélective et sous l'action d'un champ électrique. Lorsque une solution ionisée est envoyée dans les compartiments séparant ces membranes, les cations migrent vers la cathode (-) et les anions vers l'anode (+), en traversant respectivement les membranes échangeuses de cations (MEC) et les membranes échangeuses d'anions (MEA). Grace à une disposition alternée des membranes, les ions capables de traverser les membranes cationiques sont arrêtés par les membranes anioniques, et réciproquement (figure I.2) ; il en résulte une augmentation de la concentration dans les compartiments de même parité (concentrât) et une diminution dans les compartiments adjacents (diluât)

Plus récemment sont apparue les membranes bipolaires constituées d'une phase échangeuse de cation et d'anion, sa propriété est de dissocier l'eau sous l'effet de champ électrique.

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



**Figure I.2: Principe général de l'électrodialyse.**

L'électrodialyse a été appliquée à l'échelle du laboratoire afin de réaliser :

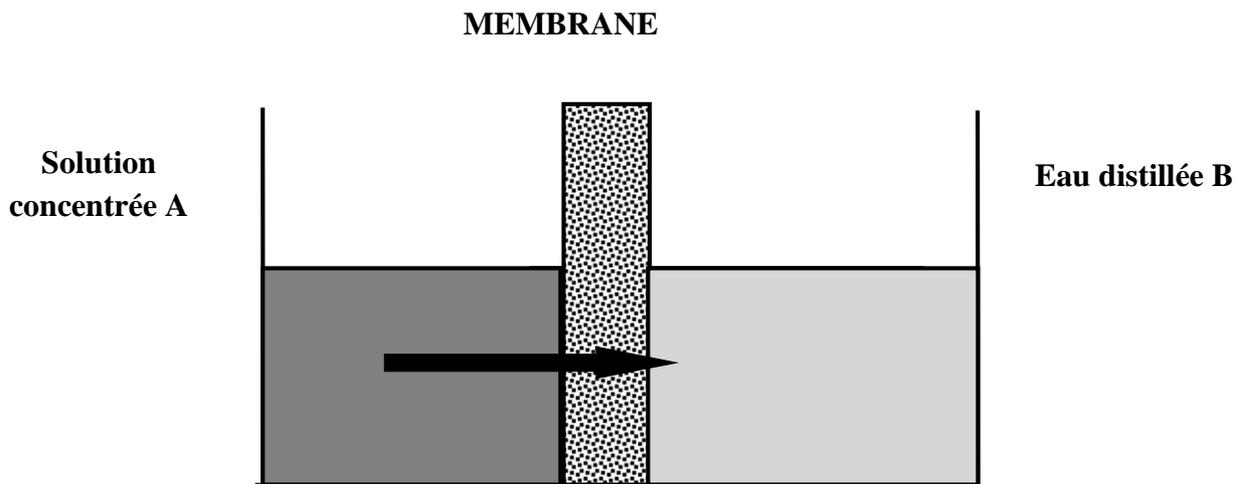
- La séparation d'ions métalliques et la concentration d'acides minéraux [15].
- La déminéralisation des effluents liquides industriels [16].
- L'électrodialyse des solutions obtenues par élution des complexes cyanurées [17].

Celle-ci a pénétré dans l'industrie alimentaire [18] avec la déminéralisation du lactosérum. L'électrodialyse est appliquée aussi à grande échelle pour le dessalement des eaux saumâtres et la production des saumures à partir de l'eau de mer [19].

#### **I.2.4.3. Les procédés chimio-membranaires :**

##### **➤ La dialyse: [13]**

La dialyse est un procédé où des solutés ioniques ou non peuvent être transportés selon leur gradient d'activité (du compartiment le plus concentré vers le moins concentré jusqu'à l'égalité des potentiels chimiques). Cette technique se fait par diffusion à travers une membrane qui sépare deux compartiments de concentrations différentes (figure I.3). Le rôle de la membrane est d'empêcher le transport convectif du solvant; ce dernier est toutefois susceptible de diffuser, sous l'effet d'une différence de pression osmotique.



**Figure I.3: Présentation schématique de la dialyse (migration des petites molécules et des ions).**

Le nom de dialyse va dépendre du type de membrane:

- Dialyse **classique**: Elle met en œuvre des membranes neutres et poreuses perméables à certaines substances et imperméable à d'autres. .
- Dialyse de **Donnan**: Il s'agit d'une diffusion ionique croisée qui permet de transférer sélectivement une espèce chimique ionique à travers une membrane échangeuse d'ions sous l'effet d'une différence de potentiel chimique. La mise en œuvre de tel procédé nécessite la superposition de deux phases liquides en incorporant la membrane entre elles.

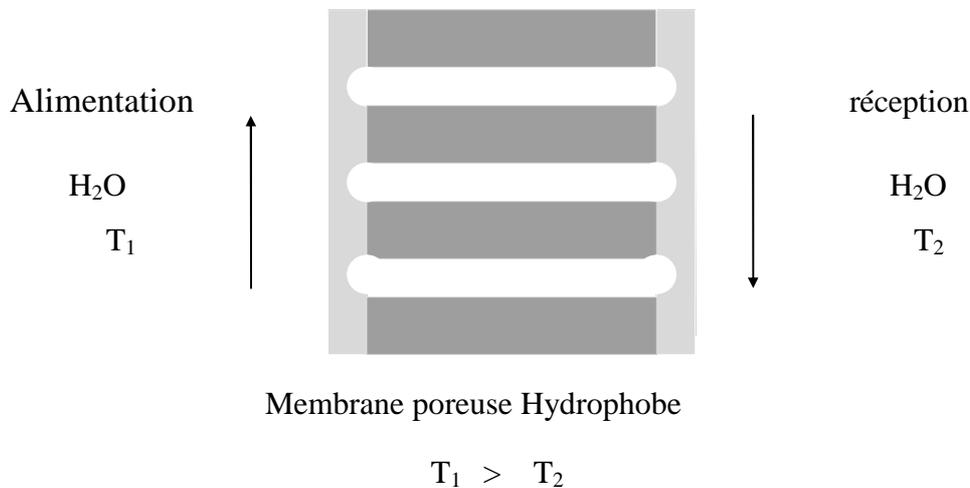
Connu depuis longtemps, le procédé a fait l'objet de nombreuses applications dans l'industrie chimique, et dans les domaines agro-alimentaires et pharmaceutiques. Il s'agit essentiellement d'une opération lente, a priori assez coûteuse au plan industriel, mais très utilisée durant les deux dernières décennies. L'application la plus importante de la dialyse est l'hémodialyse [13]

### I.2.4.4. Les procédés thermo-membranaires :

La plupart des procédés membranaires sont iso-thermiques. Quand la membrane sépare deux phases maintenues à des températures différentes, il se produit alors un transfert de chaleur de la phase à haute température vers la phase à basse température. En plus de ce flux il peut se produire un transfert de matière. Cette technique est généralement appelée distillation par membranes [14]. La plupart de ces membranes sont préparées à base de polypropylène ou polytetrafluoroethylene. Les solutions ne doivent pas mouiller la membrane si non les pores seront remplis. Cela implique qu'une membrane hydrophobe poreuse non mouillée doit être utilisée dans le cas des solutions aqueuses. La figure I.4 illustre ce procédé.

Les principales applications de cette technique sont [12]:

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



**Figure I.4:** Schéma représentatif de la distillation par membrane.

### **I.3. Différents types de membranes liquides:**

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

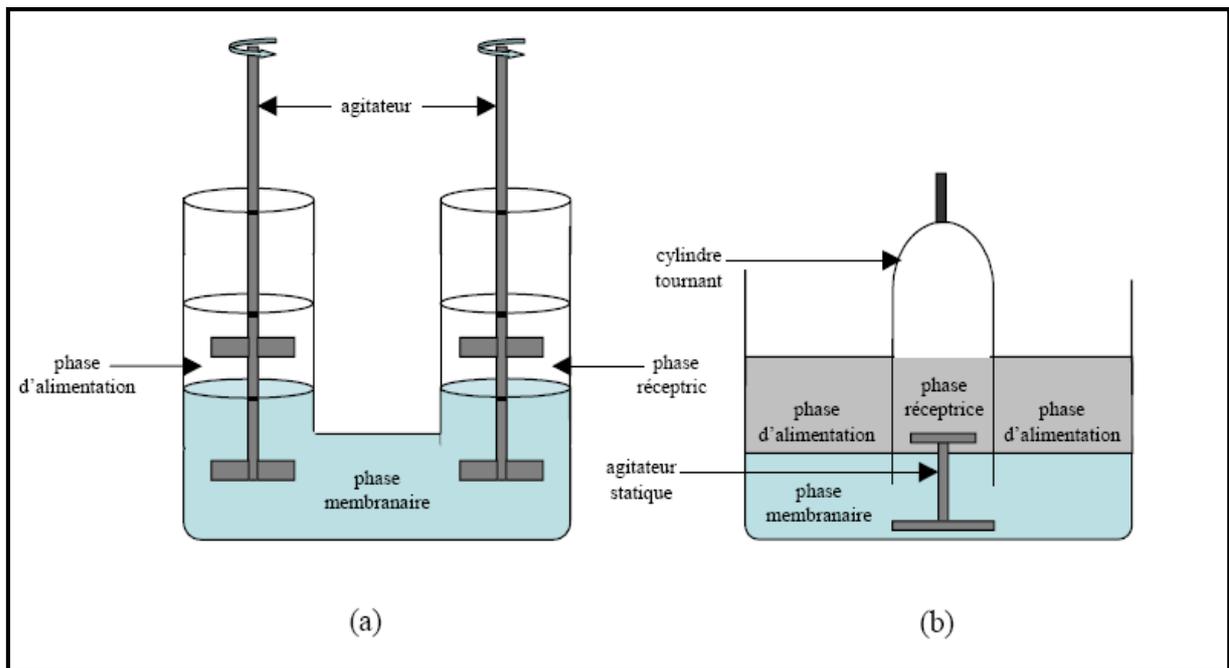
Les qualités qui sont à l'origine du regain d'intérêt pour ce type de membranes sont :

- Sélectivité élevée (facteur de séparation élevé en une seule étape).
- Récupération quantitative.
- Faible coût énergétique.
- Volume de phase organique réduit.
- Emploi d'extractants hautement élaborés et spécifiques.
- Accès facile aux phases aqueuses permettant le fonctionnement en continu.
- Traitement des solutions diluées.
- Pertes par évaporation réduites.

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 (MLEp):**

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**) [20] (Figure -I.5a-) Mais ce système a été modifié [21] par l'introduction d'un cylindre tournant (Figure -I.5b-). 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.5 : Exemple d'une membrane liquide épaisse :**

**a) pont de Schulmann (tube en U).**

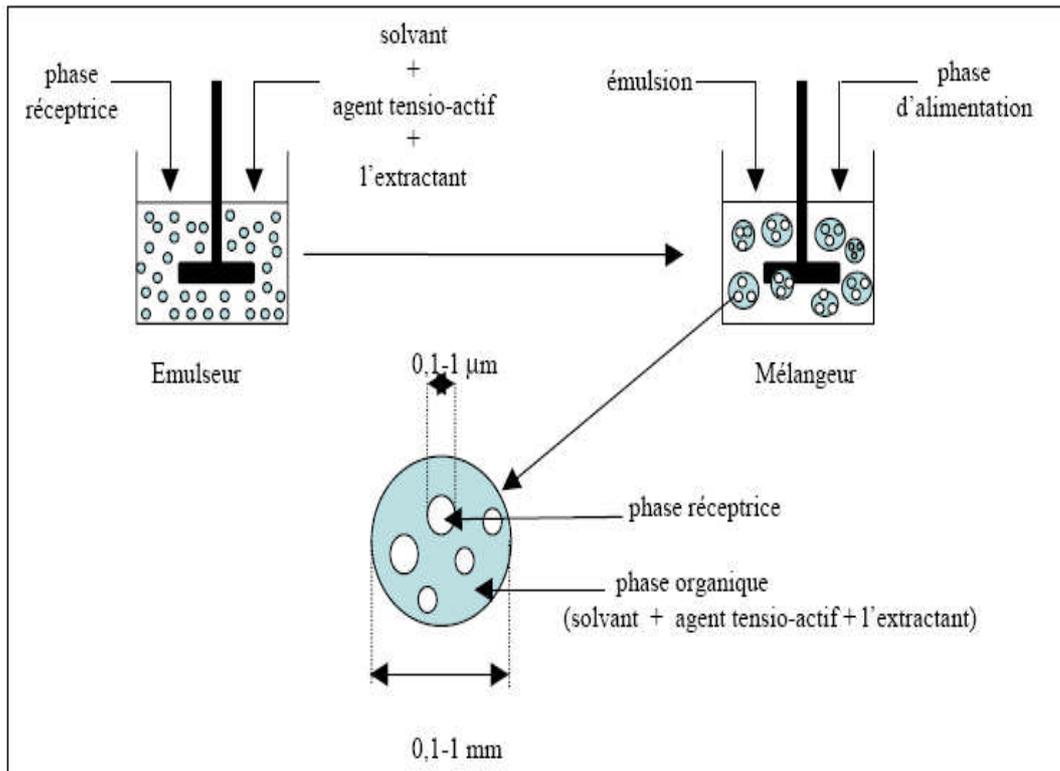
**b) cellule avec une cloche tournante.**

**I.3. 2. Membranes liquides émulsionnées (MLEm):**

L'élaboration de ce type de membrane s'effectue par la mise en contact d'une phase aqueuse (phase réceptrice) avec un solvant organique contenant un tensio-actif et un extractant agissant comme transporteur (figure I.6).

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 [22].

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.



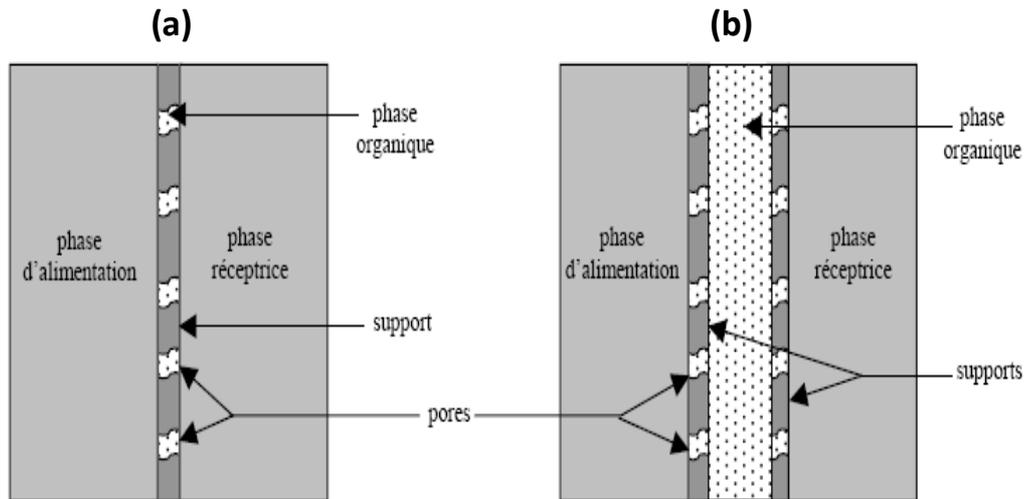
**Figure I.6:** mise en œuvre d'une membrane liquide émulsionnée.

### I.3. 3. Membranes liquides supportées (MLS):

#### I.3.3.1. Définition :

La membrane liquide supportée est un film microporeux hydrophobe imprégné dans une phase organique constitué d'un extractant dissous dans un solvant, cette phase est retenue dans les pores du support hydrophobe grâce aux tensions superficielles et au phénomène de capillarité. [1] Cette membrane est ensuite incorporée entre les deux phases aqueuses (amont et aval) (figure -I.7a-). L'épaisseur de ces membranes est comprise entre 20 et 150 μm. La force motrice responsable sur le transport est la différence entre les concentrations.

Le terme de MLS se réfère également aux membranes liquides soutenues des deux côtés par des supports solides micro- poreux (figure -I.7b-).



**Figure I.7:** 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.

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

### **I.3.3.2. Applications des MLS:**

La première description des MLS remonte au travail de **R.Bloch** et de ses collaborateurs [23]. Elles étaient constituées d'une feuille de papier filtre imbibée d'une solution organique contenant un transporteur sélectif à l'uranium. Il propose, en 1970, l'utilisation d'agents d'extraction, dissouts dans une solution organique qui est immobilisée sur un support poreux inerte, pour extraire les cations métalliques d'une solution aqueuse [24].

**Danesi [25], Stolwijk et Reinhoudt [26], Chiarizia [27]** ont rapporté les premières applications des membranes liquides en particulier à l'extraction de métaux.

**Schultz et Goddard [28], puis Goddard [29]** ont pour leur part, étudié les aspects théoriques et expérimentaux du transport facilité.

**Danesi [30]**, a développé des équations simples décrivant le transport d'ions métalliques par les membranes liquides supportées (MIS) et introduit le concept de perméabilité.

Yinger [31] a décrit les principes de base des MLS pour la récupération et la séparation des métaux à partir de solutions aqueuses incluant le transport passif et actif.

Un nombre important de travaux ont été réalisés ces dernières décennies pour l'application des membranes liquides supportées à la récupération de divers cations métalliques dans différents systèmes. Nous avons jugé utile de regrouper les principaux travaux enregistrés récemment dans le tableau I.3.

**Tableau I.3: Principaux travaux réalisés dans le domaine des membranes liquides supportées.**

Elément à transporter à travers une MLS	Référence
Séparation du Cobalt et du Nickel ( $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ ).	[31], [32] et [33]
Séparation du Cuivre avec les cations $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Eu}^{2+}$ .	[25]
Récupération du Platine ( $\text{Pt}^{2+}$ ).	[34]
Récupération du Cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ).	[35], [36], [37]
Séparation du fer et du Zinc ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ).	[38]
Séparation du Cuivre et du Chrome ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ ).	[39]
Récupération de l'Argent ( $\text{Ag}^+$ ).	[40], [41]
Récupération du Zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ).	[42], [43]
Récupération de l'Or ( $\text{Au}^{3+}$ et $\text{Au}^+$ ).	[44], [45]
Récupération du Nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ ).	[27]
Récupération d'ions cyanures et d'autres anions à partir de rejets industriels.	[46]
Séparation de protéines, acides aminés, antibiotiques.	[47-48]
Élimination de métaux lourds dans des eaux usées.	[49]
Récupération d'uranium à partir d'une nappe phréatique.	[50]

#### **I.4. Membranes polymères à inclusion :**

Afin de contrebalancer les inconvénients des membranes liquides supportées, à savoir la courte durée de vie due à la perte d'extractant, plusieurs chercheurs ont procédé à synthétiser une nouvelle génération de membranes qui est appelée : membranes à sites complexant fixes (MSF) ou membranes polymères à inclusion (MPI).

Le transport facilité d'ions métalliques à travers ces membranes a donné de très bons résultats (efficacité et sélectivité) avec une amélioration remarquable de la stabilité de la membrane comparativement avec les membranes liquides supportées. Les études du transport à travers les (MPI) en utilisant le triacétate de cellulose comme matrice polymère ont montré de meilleurs flux et une bonne stabilité [1].

##### **1.4.1. Définition :**

Les membranes polymères à inclusion (MPI) assurent une sélectivité et une stabilité accrue, puisque le complexant est immobilisé dans une matrice polymère solide [51] et ce lors de la formation de la membrane.

Ces membranes sont appelées aussi membranes polymères plastifiées (MPP), le polymère donne à la membrane une résistance mécanique, le plastifiant fournit une élasticité et le transporteur assure la diffusion du complexe [52].

##### **1.4.2. Application :**

Les membranes polymères à inclusion ont été appliquées dans divers domaines comme la chimie, l'agro-chimie, la médecine, la pharmacie, le traitement des eaux et la séparation en chimie fine.

Elles ont été aussi appliquées pour le transport de saccharides et d'acides aminés en utilisant le triacétate de cellulose (TAC) et le chlorure trioctylméthyl d'ammonium (TOMAC) comme transporteur [1].

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

**Sugiura** et al [53-58] sont les premiers chercheurs qui ont synthétisé les membranes à base du TAC pour le transport facilité d'ions métalliques d'une phase d'alimentation à une phase de réception.

Ils ont étudié le transport du Zinc à travers une membrane polymère à inclusion contenant le bathophenanthroline comme transporteur avec différents types de plastifiant et leur mélange [53]. Il a été trouvé que le flux de Zn(II) a augmenté en combinant le nitrophenyl octylether (NPOE) et le tributyl ethylphosphate (TBEP), un comportement similaire a été observé pour d'autres combinaisons de plastifiants.

Par la suite, **Sugiura** et al [54-55] ont appliqué les membranes de TAC pour le transport facilité des terre-rares, les flux des ions lanthanides trivalents à travers les MPI ont été mesurés en utilisant le  $\beta$ -diketones, hinokitiol (HIPT) et flavonoll (HFL) comme transporteurs et TBEP comme plastifiant.

**Sugiura** [56] a aussi déterminé les flux des cations lanthanides à travers les MPI en mélangeant le NPOE avec une série de polyoxyethylene -n-alkyl éthers (POE ethers) comme plastifiant et en utilisant le hinokitiol comme transporteur.

Dans d'autres articles [57-58], un mélange de NPOE avec le sel d'ammonium quaternaire a été employé comme plastifiant en utilisant le benzoyltrifluoro-acetone et deux dérivées pyrazolone comme transporteurs.

Plus récemment, **Show** et al [59] ont étudié le transport des métaux alcalins à travers les MPI à base du polymère TAC comme support, le dicyclohexano-18- crown-6 (DC18C6) comme transporteur, et une combinaison de NPOE et TBEP comme plastifiants. La sélectivité retrouvée suit l'ordre suivant :  $K^+ > Rb^+ > Na^+$ .

**Lamb** et al [60], ont étudié le transport à travers les MPI contenant les dérivés de la pyridine comme transporteurs avec le NPOE comme plastifiant, ils ont pu récupérer l'Ag (I) sélectivement à partir d'un mélange de Cd(II), Zn(II), Co(II), Ni(II) et Pb(II).

**Nazarenko** and **Lamb** [61] ont trouvé des flux élevés de Sr(II) et Pb(II) à partir des solutions nitriques à travers les MPI en mélangeant l'acide dialkylnaphtalenesulfonique avec le DC18C6 ou le tBuDC18C6.

**Paugam** et **Buffle** [62] ont comparé le transport facilité d Cu (II) à travers les MLS et MPI. Les deux membranes contenaient l'acide laurique comme transporteur et le TEHP comme plastifiant.

**Bartsch** et al [63] ont étudié le transport compétitif des cations alcalins à travers les MPI en utilisant l'acide (decyl)dibenzo-16-couronne-5-oxyacetique comme transporteur.

Le polyvinyle chlorure (PVC) peut être utilisé comme support membranaire. **Rais** et al [64] ont étudié l'utilisation des membranes plastifiées à base de PVC pour récupérer le césium (Cs) et le strontium (Sr) radioactifs. Ces membranes qui contenaient le cobalt dicarbollide comme transporteur et le NPOE comme plastifiant ont été utilisées pour la séparation efficace de Cs et Sr à partir de solutions contenant 1M HNO<sub>3</sub> ou 1M NaOH et NaNO<sub>3</sub> jusqu'à une concentration de 4 M.

L'étude structurale de cette nouvelle génération de membranes est apparue nécessaire pour une meilleure compréhension des phénomènes de transport d'ions métalliques; les travaux effectués au sein de notre laboratoire par **Gherrou abdelaziz** et **Arous omar** en synthétisant des membranes à base du polymère TAC ainsi que leurs utilisations pour le transfert d'ions métalliques ont été publiés récemment [3-4].

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

- La résistance mécanique
- La résistance chimique
- L'hydrophobie
- La porosité
- L'homogénéité

### **I.5. Phénomènes de transport à travers les membranes organiques :**

#### **I.5.1. Mécanisme de transport :**

En général, le transfert d'une espèce à travers une membrane organique est le résultat d'une diffusion simple et facilitée. 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 :

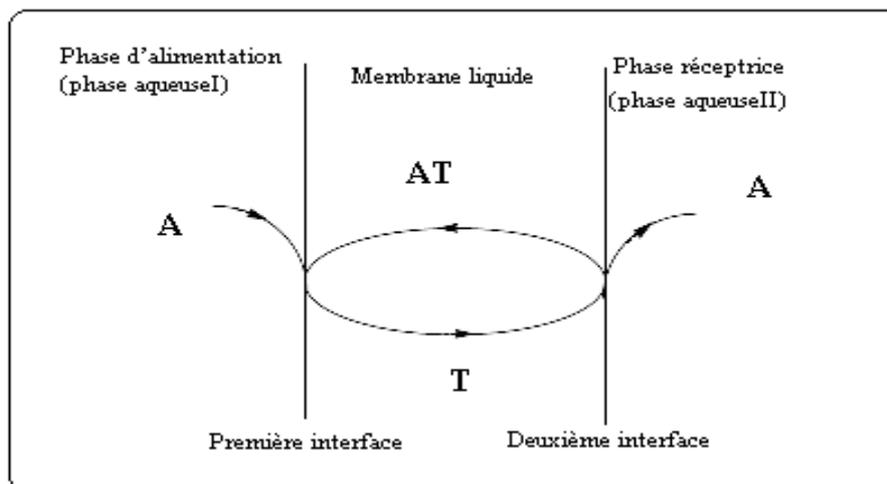
- 1- Sorption de l'espèce A à l'interface de la phase d'alimentation.
- 2- Réaction entre l'espèce A et le transporteur T à la première interface (formation du complexe).
- 3- Diffusion du complexe AT de la phase membranaire à la deuxième interface.
- 4- Décomplexation du complexe et régénération du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

Trois types de transport facilité sont à distinguer :

- Le transport simple facilité.
- Le transport couplé.
- Le transport par saut des ions d'un site moléculaire à un autre.

### 1.5.1.1. Transport simple facilité :

Dans le cas d'un transport simple facilité, la phase d'alimentation contient une seule espèce chimique. Le complexe (espèce A-transporteur) 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 de réception sont égales le transfert s'arrête (figure I.8).



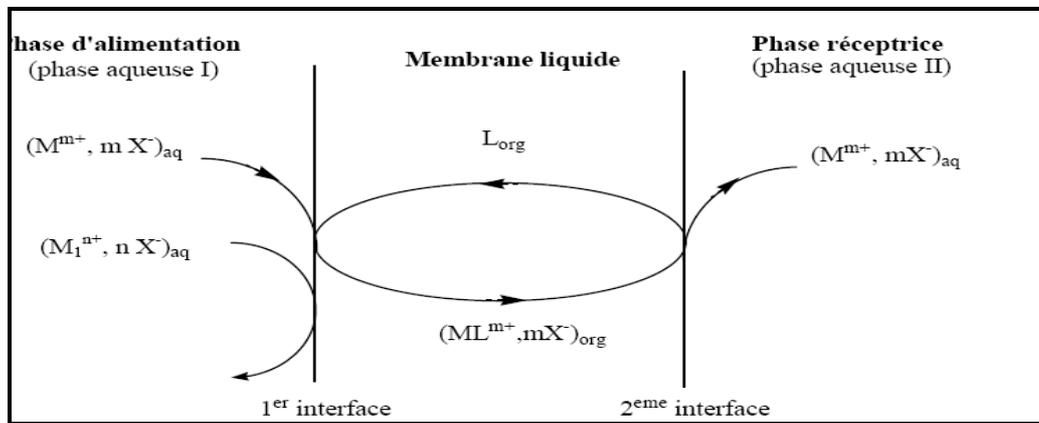
**Figure I.8: Transport simple facilité**

**I.5.1.2. Transport couplé :**

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

**I.5.1.2.1. Le co-transport:**

Le co-transport est observé lors du transfert d'une paire d'ions de type  $(M^{m+}; mX^-)$  qui portent des charges de signes opposées, la paire d'ions est complexée et extraite réversiblement par un transporteur **L** (figure I.9).

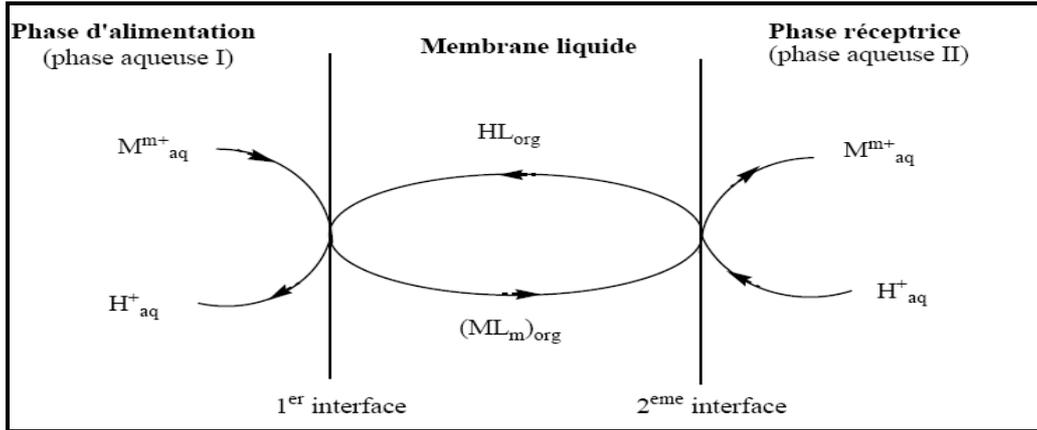


**Figure I.9: principe du co-transport.**

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  $MX$ . 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.

**I.5.1.2.2. 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.10).

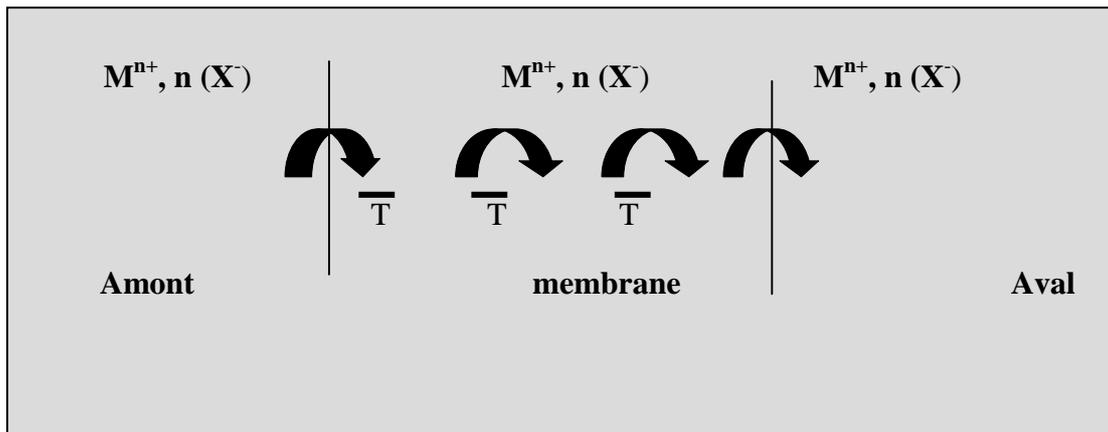


**Figure I.10 :** Principe du contre-transport Pompe à pH.

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

**I.5.1.3. Mécanisme du transport par saut des ions d'un site moléculaire à un autre :**

Un autre mécanisme de transport a été proposé récemment ; il est attribué pour les membranes à sites fixes présentant une structure cristalline [15]. Le transport des ions  $M^{n+}$  se fait par des sauts d'un site moléculaire à un autre selon le mécanisme représenté dans la figure I.11 [65-67].



**Figure I.11 :** Principe du transport par saut d'un site fixe à un autre.

**T:** présente le transporteur dans la membrane.

**I. 5.2. Equations et grandeurs caractérisant le transport :**

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

**I.5.2.1 .Flux de transfert:**

$$J_M = \Delta n / S \cdot \Delta t$$

Où :

**$\Delta n$  :** Variation du nombre de moles dans le compartiment aval pendant un temps  $\Delta t$ .

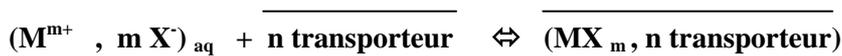
**$S$  :** La surface active de la membrane ( $S = 8.66 \text{ cm}^2$ ).

**$\Delta t$  :** Variation du temps de transport(en secondes).

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

**I.5.2.2. Perméabilité :**

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



**$\text{MX}_m$  :**représente le sel à extraire dissout dans la membrane.

**$n$  :** est le nombre de molécules du transporteur nécessaires à l'extraction d'un seul cation dans la matrice du polymère (c'est la stœchiométrie du complexe formé dans la phase organique).

**$\text{MX}_m, n \text{transporteur}$  :** 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 :

$$J = -\frac{dC}{dt} \cdot \frac{V}{S}$$

L'intégration de cette équation donne :

$$\ln \frac{C}{C_0} = -\frac{S}{V} \cdot P \cdot t$$

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

### **I.5.2.3. Facteur de séparation :**

Pour apprécier la possibilité de séparation entre deux métaux  $M_1$  et  $M_2$  un facteur de séparation  $F$  a été défini comme suit :

$$F = \frac{[M_1]_f / [M_2]_f}{[M_1]_i / [M_2]_i}$$

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

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

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

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

# *Chapitre II*

## *Matériels et méthodes*

## CHAPITRE II :

### Matériels et méthodes

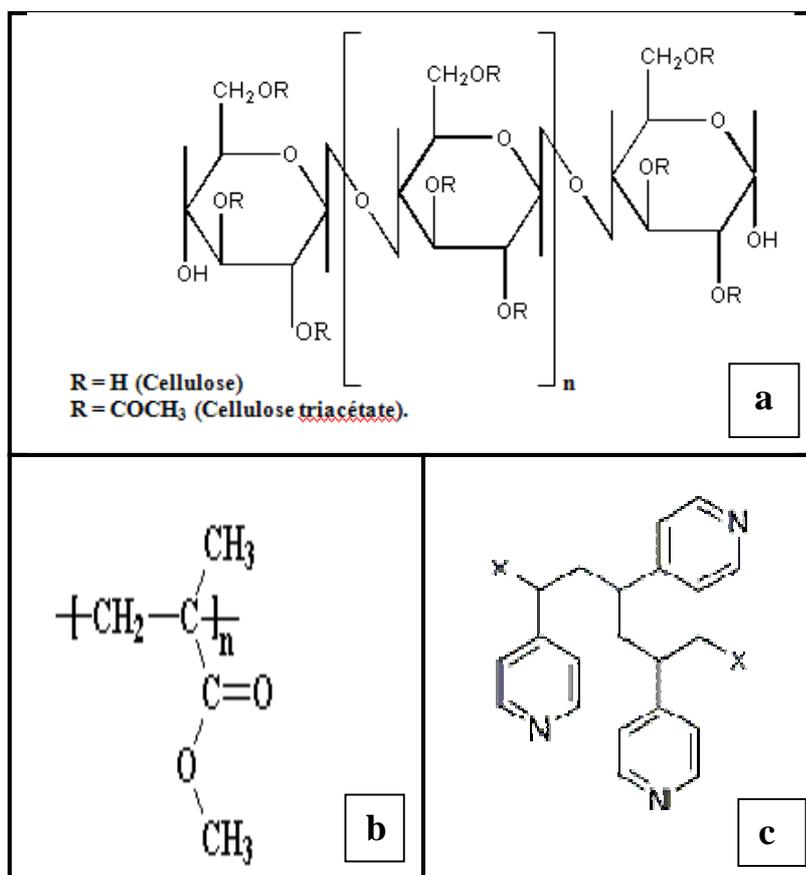
#### II.1. Les produits utilisés:

##### II.1.1. Les polymères utilisés:

Le polymère constitue le matériau de base pour la fabrication des membranes. Il sert comme support pour le transporteur. En effet, il doit être chimiquement inerte et parfaitement hydrophobe. Les polymères utilisés au cours de notre travail sont :

- le Tri Acétate de Cellulose (**TAC**) est un produit FLUKA. Le TAC est sous forme de grains de couleur blanche avec une masse moléculaire moyenne entre 72000 et 74000 g/mole. La formule semi-développée est représentée dans la figure II.1a.
- Le poly-méthacrylate de méthyle (**PMMA**) est un produit FLUKA, Il est obtenu par la polymérisation du monomère méthacrylate de méthyle (MAM) par voie radicalaire (figure II.1b).
- Le poly(4-vinyl pyridine) **P4VP** est un produit FLUKA ; Il est obtenu par polymérisation du monomère vinyl pyridine par voie radicalaire. (figure II.1c)

La figure II.1 représente la structure chimique des trois polymères utilisés.



**Figure II.1** : Structure chimique de : (a) : CTA ; (b) : PMMA ; (c) : P4VP

Le tableau II.1 rassemble quelques caractéristiques de ces trois polymères.

**Tableau II.1** : Propriétés physiques des trois polymères utilisés

Polymère	Tg (°C)	Caractérisation	Référence
<b>Triacétate de cellulose (TAC)</b>	182	Degré de cristallinité élevé, thermoplastique, polaire.	[1]
<b>Poly-méthacrylate de méthyle (PMMA)</b>	118	thermoplastique , très grande transparence, très limpide avec un aspect brillant.	[68]
<b>Poly-4-vinylpyridine (P4VP)</b>	137	Poudre blanche, flexible, rigide, insoluble dans l'eau et soluble dans les solvants polaires.	[69]

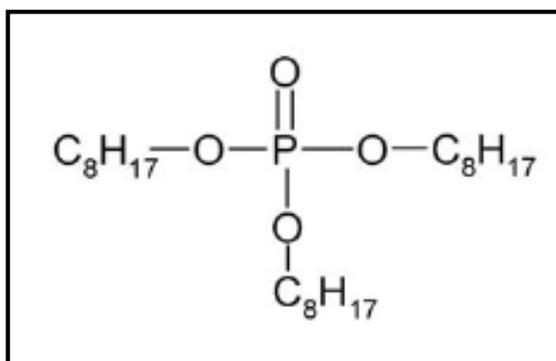
### II.1.2. Les plastifiants utilisés:

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.

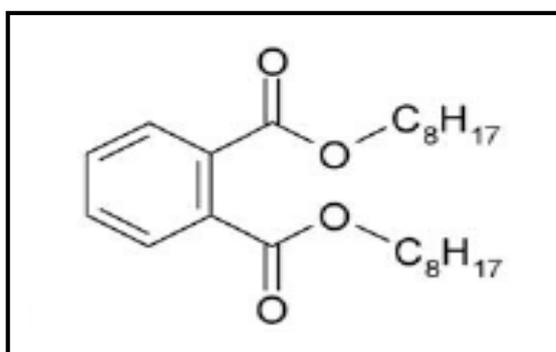
Nous avons utilisé au cours de ce travail deux plastifiants :

- Le Tris - (2-ethylhexyl) phosphate (TEHP), produit MERCK. C'est un liquide jaune clair et visqueux, il fait partie de la famille des tri-alkyles phosphate.
- Le Dioctylphtalate (phtalate dioctylique), produit CARLO ERBA. C'est un liquide visqueux et transparent.

Les figures II.2 et II.3 donnent les structures chimiques de ces deux composés.



**Figure II.2:** Formule semi-développée du Tris-(2-Ethylhexyl) phosphate (TEHP).



**Figure II.3 :** Formule semi-développée du dioctylphtalate (DOP).

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

**Tableau II.2: Propriétés physico-chimiques du TEHP**

<b>Formule</b>	<b>C<sub>24</sub>H<sub>51</sub>O<sub>4</sub>P</b>
<b>Etat Physique</b>	<b>Liquide Incolore</b>
<b>Masse Molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>434.64</b>
<b>Point d'ébullition (°C)</b>	<b>220</b>
<b>Densité (g /cm<sup>3</sup>)</b>	<b>0.924 à 20°C</b>
<b>Indice de Réfraction</b>	<b>1.4426 à 20 °C</b>
<b>Viscosité (mPa.s)</b>	<b>10.2</b>

**Tableau II.3: Propriétés physico-chimiques du Dioctylphthalate**

<b>Formule</b>	<b>C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub></b>
<b>Etat Physique</b>	<b>Liquide limpide, légère odeur</b>
<b>Masse Molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>390.56</b>
<b>Point d'ébullition (°C)</b>	<b>384</b>
<b>Densité (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>0.985 à 20°C</b>
<b>Indice de Réfraction</b>	<b>1.485 à 20°C</b>
<b>Viscosité (mPa.s)</b>	<b>76</b>

### **II.1.3. Les extractants utilisés:**

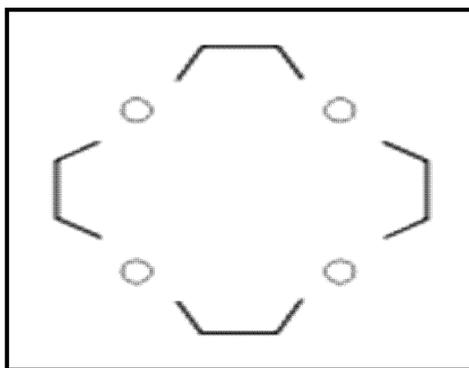
Le transporteur doit présenter un faible partage entre l'eau et le solvant organique. Il doit être hydrophobe pour éviter sa pénétration vers les phases aqueuses [70] neutre ou chargé [71], acide ou basique [72]. Il doit donner des complexes très stables et des coefficients de distribution très élevés avec l'ion à transporter [73].

Les extractants utilisés au cours de notre travail sont :

- Trois éthers couronnes qui sont :
  - 12-couronne-4 est un produit fourni par ALDRICH (figure II.4).
  - 15-couronne-5 est un produit fourni par ALDRICH (figure II.5).
  - Dicyclohexane-24 couronne-8 est un produit fourni par ALDRICH (figure II.6)

➤ Le 2 hydroxy-5-dodecylbenzaldehyde (HDBA) (figure II.7).

**II.1.3.1. L'éther couronne 12-couronne-4** : la structure de ce transporteur est une couronne formée de 12 atomes. Le chiffre 4 représente le nombre d'atomes d'oxygènes qui forment la couronne.



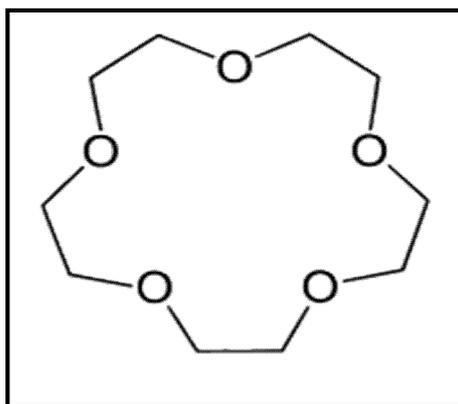
**Figure II.4 : Structure du 12-couronne-4**

Les propriétés physico-chimiques du 12-couronne-4 sont regroupées dans le tableau II.4.

**Tableau II.4 : Propriétés physicochimiques du 12-couronne-4**

Formule chimique	$C_8H_{16}O_4$
Poids moléculaire (g/mol)	176.21
Point d'ébullition (°C)	68 - 70
Indice de refraction	1.4621 à 20 °C
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.11 à 20 °C

**II.1.3.2. L'éther couronne 15-couronne-5** : la structure de ce transporteur est une couronne formée de 15 atomes. Le chiffre 5 représente le nombre d'atomes d'oxygènes qui forment la couronne.



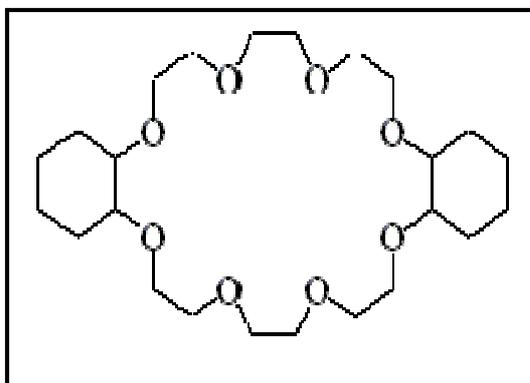
**Figure II.5 : Structure du 15-couronne-5**

Les propriétés physico-chimiques du 15-couronne-5 sont regroupées dans le tableau II.5.

**Tableau II.5 : Propriétés physicochimiques du 15-couronne-5**

<b>Formule chimique</b>	<b>C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub></b>
<b>Poids moléculaire (g/mol)</b>	<b>220.26</b>
<b>Point d'ébullition (°C)</b>	<b>93-96</b>
<b>Indice de réfraction</b>	<b>1.4615 à 20 °C</b>
<b>Densité (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>1.113 à 20°C</b>

**II.1.3.3. L'éther couronne dicyclohexane -24-couronne-8 :** la structure de ce transporteur est une couronne formée de 24 atomes. Le chiffre 8 représente le nombre d'atomes d'oxygènes qui forment la couronne.



**Figure II.6 : Structure du Dicyclohexane-24-couronne-8**

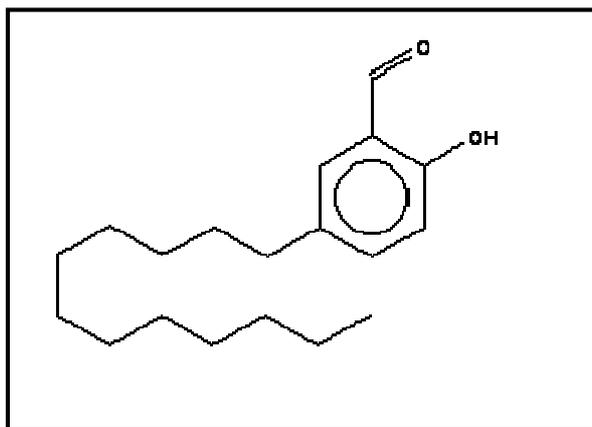
Les propriétés physico-chimiques du Dicyclohexane-24-couronne-8 sont regroupés dans le tableau II.6.

**Tableau II.6 : Propriétés physicochimiques du Dicyclohexane-24-couronne-8**

<b>Formule chimique</b>	<b>C<sub>24</sub>H<sub>44</sub>O<sub>8</sub></b>
<b>Poids moléculaire</b>	<b>460.61</b>
<b>Point d'ébullition (°C)</b>	<b>230</b>
<b>Indice de refraction</b>	<b>1.488 à 20°C</b>
<b>Densité (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>1.102 à 20 °C</b>

**II.1.3.4. Le 2-hydroxy-5-dodecylbenzaldehyde (HDBA):**

Le 2-hydroxy-5-dodecylbenzaldehyde (HDBA) est un extractant récemment synthétisé par nos collaborateurs en Italie. C'est un liquide visqueux de couleur jaunâtre et de formule brute C<sub>19</sub> H<sub>30</sub> O<sub>2</sub> donnant une masse moléculaire de 290.44 g/mole. La figure II.7 présente la structure du HDBA.



**Figure II.7 : Structure développée de HDBA**

**II.1.4. Le Solvant:**

Il sert à dissoudre le polymère de base et le transporteur. Afin d'éviter toute réaction dans la membrane le solvant doit être inerte, parfaitement non miscible à l'eau et miscible avec le plastifiant, et de tension interfaciale suffisamment élevée. [74-75].

Le complexe formé doit présenter un coefficient de diffusion suffisamment élevé dans le solvant utilisé [76]. Les solvants les plus utilisés sont : les alcanes ramifiés, les alcools volumineux, les solvants polaires de grande constante diélectrique et les composés substitués chlorés [77].

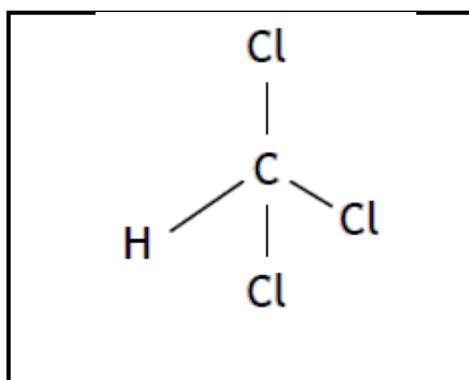
Le solvant utilisé au cours de ce travail est le chloroforme. (Produit FLUKA).

Le chloroforme est un liquide hautement volatil. Toutefois les vapeurs de chloroforme ne forment pas de mélanges explosifs avec l'air.

Le chloroforme est un excellent solvant pour de nombreux matériaux organiques tels que graisses, huiles, résines, cires, etc. Il est complètement miscible avec de nombreux solvants organiques et dissout également l'iode et le soufre.

Le chloroforme forme de nombreux mélanges azéotropiques avec d'autres liquides tels que l'acétone, l'éthanol, l'eau et le méthanol.

La figure II.8 représente la structure du chloroforme.



**Figure II.8 : Structure développée du chloroforme.**

Le tableau II.7 regroupe les propriétés physiques du chloroforme.

**Tableau II.7: Propriétés Physiques du Chloroforme.**

<b>Composition</b>	<b>C (10.051%), H (0.83%), Cl (89.21 %)</b>
<b>Formule</b>	<b>CHCl<sub>3</sub></b>
<b>Etat Physique</b>	<b>Liquide Incolore</b>
<b>Masse Molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>119.38</b>
<b>Densité (Kg /L)</b>	<b>1.47</b>
<b>Viscosité (mPa.s)</b>	<b>0,537 à 25 °C</b>
<b>Point d'ébullition</b>	<b>61°C</b>
<b>Indice de Réfraction</b>	<b>1.4460</b>

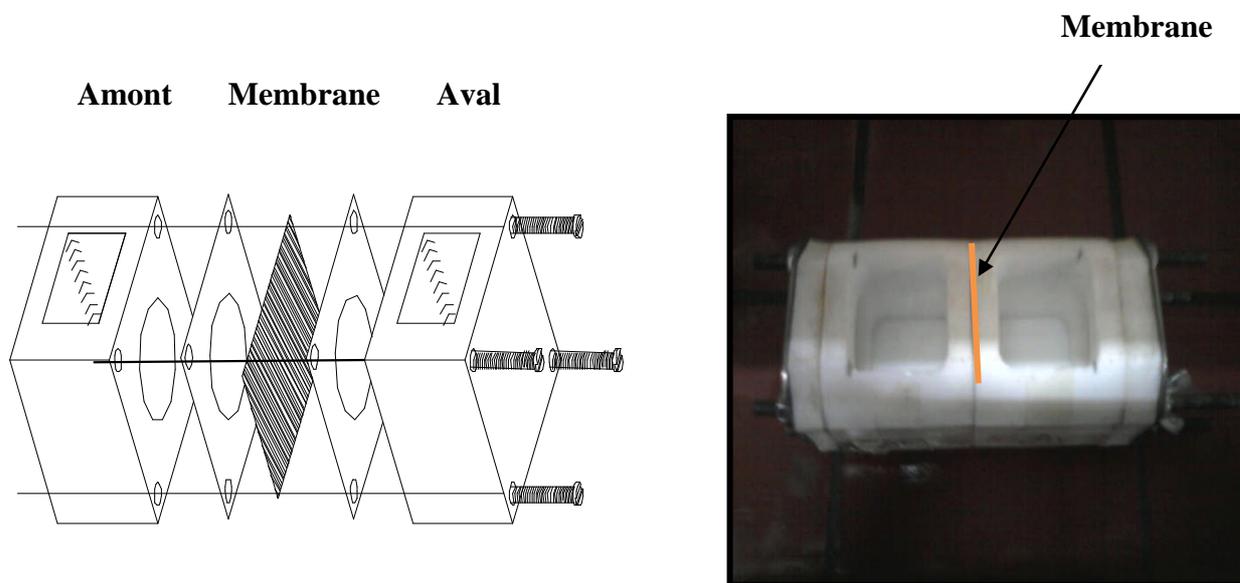
### II.2. La cellule utilisée :

La cellule de transport utilisée est constituée de :

- deux demi-cellules en Téflon.
- deux joints en viton résistants aux phases organiques.
- tiges filetées assurant le serrage des demi- cellules.
- un support microporeux (membrane).x

Cette cellule est constituée de deux compartiments de volume égale à 95 ml chacun: un compartiment d'alimentation appelé amont et un autre de réception appelé aval. La membrane synthétisée est placée entre les deux compartiments, l'ensemble est serré par des tiges filetées.

La figure II.9 montre en détail la partie essentielle de la cellule (la membrane):



**Figure II.9:** Schéma et photo de la cellule de transport utilisée.

### II.3. Les solutions :

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à étudier le transport de deux ions métalliques à savoir le zinc et le cuivre, pour cela des solutions d'alimentation à  $10^{-1}$  M ont été préparées à partir des nitrates du zinc  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$  (produit PANREAC) et des nitrates de cuivre  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}]$  (produit CARLO ERBA) respectivement et il sont transportés sous forme cationique ( $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ ), la solution réceptrice est constituée d'eau distillée .

Les différentes propriétés des deux métaux (Cu, Zn) sont regroupées dans le tableau (II.8).

**Tableau II.8 : Les différentes propriétés des deux métaux (Cu et Zn).**

Propriétés	Zinc	Cuivre
Symbole, Numéro atomique	Zn, 30	Cu, 29
Groupe, Période, Bloc	12, 4, d	11, 4, d
Masse volumique ( $\text{kg/m}^3$ )	7140	8920
Masse atomique ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	65,37	63,546
Rayon ionique ( $\text{Å}$ )	0,74 (+2)	0,72 (+2)
Électronégativité (Pauling)	1,6	1,9
Conductivité électrique ( $\text{S/m}^2$ )	$16,6 \times 10^6$	$59,6 \times 10^6$
Température de fusion	420 °C	1083 °C
Température de vaporisation	907 °C	2595 °C

### II.4. Technique d'analyse :

#### II.4.1. La Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA) :

Les échantillons prélevés à partir des deux phases de réception (aval) et d'alimentation (amont) ont été analysés par la Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA) en utilisant un appareil de type **VARIAN Spectre-AA 110**.

#### II.4.2. Principe de la technique : [78]

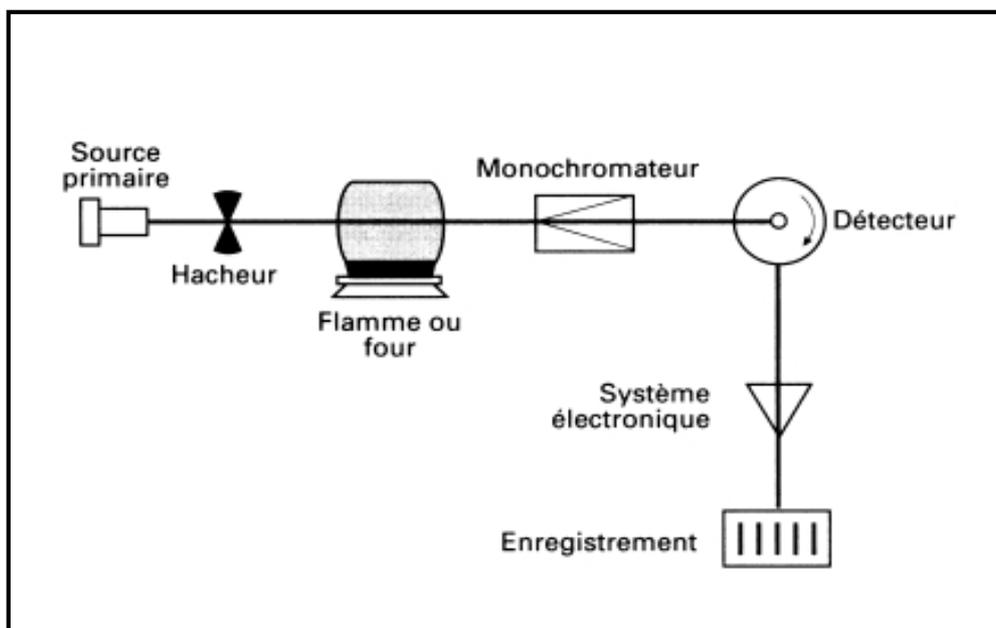
Lors du procédé d'absorption atomique l'énergie fournie à l'atome provient d'une source lumineuse appelée lampe à cathode creuse. L'atome dans son état de base absorbe l'énergie lumineuse à une longueur d'onde spécifique et passe à un état d'excitation. Un détecteur mesure la quantité de lumière absorbée et un signal électronique est produit en fonction de l'intensité lumineuse. Ce signal est traité et la quantité d'analyse dans l'échantillon est déterminée en fonction de l'absorbance mesurée (A). (Figure II.10)

Tel que :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon.l.c$$

- Avec :
- I** : intensité après absorption par les atomes ;
  - I<sub>0</sub>** : intensité initiale de la source lumineuse ;
  - ε** : absorptivité molaire (aussi appelé coefficient d'extinction molaire), exprimée en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ;
  - l** : longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm).
  - c** : concentration molaire de la solution en élément absorbant (en  $mol/L^{-1}$ ).

Le contact entre les atomes et la source lumineuse est assuré par la cellule d'absorption. La cellule d'absorption est en fait une flamme générée par la combustion d'acétylène en présence d'oxygène. L'échantillon à analyser est aspiré par l'appareil et transformé en aérosol. La flamme atomise ensuite les éléments contenus dans l'aérosol et les place en travers du faisceau de la lampe à cathode creuse.



**Figure II.10** : Schéma de principe du spectrophotomètre d'absorption atomique.

### **II.5. Techniques de caractérisation:**

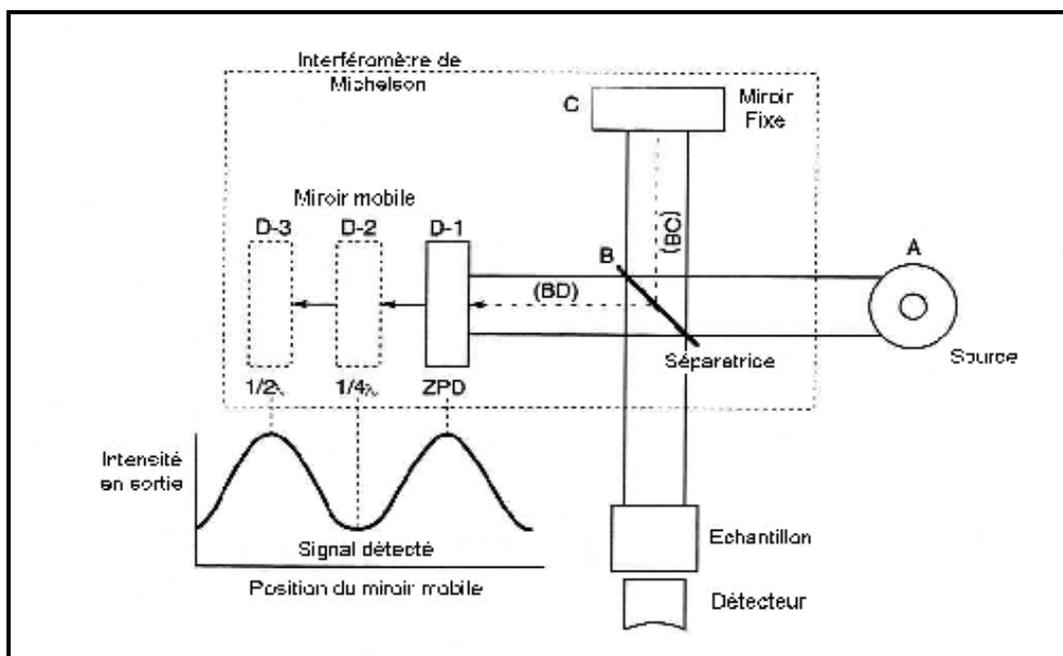
Les membranes synthétisées ont été caractérisées par de différentes techniques de caractérisation permettant la connaissance de la morphologie ainsi que les propriétés physico-chimiques des nouveaux matériaux élaborés.

#### **II.5.1. Caractérisation par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR):**

La Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et une diminution de l'intensité transmise est enregistrée. Le domaine infrarouge est compris entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2.5\text{ }\mu\text{m}$  –  $25\text{ }\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. [79]

La figure II.11 décrit le schéma d'un spectromètre infra rouge à transformée de Fourier.



**Figure II.11:** Schéma d'un spectromètre Infra Rouge à Transformée de Fourier.

Les informations tirées des spectres FTIR sont de deux sortes :

- **Informations qualitatives** : Les nombres d'onde auxquelles l'échantillon absorbe au maximum (pic), sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.
- **Informations quantitatives** : L'intensité de l'absorption à un nombre d'onde donné est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons.

Le spectromètre Infra Rouge utilisé au cours de notre travail est de type **Perkin-Elmer (Spectrum one)**.

### II.5.2. Caractérisation par Diffraction Des Rayons X (DRX):

La diffraction des rayons X est une technique universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, elle 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 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. [80]

Chaque cristal possède une unité chimique qui se répète régulièrement selon un système de trois axes formant des mailles. Ces mailles ont des longueurs d'arêtes et des angles qui leur sont propres. On peut identifier les éléments selon leurs mailles et on peut associer une famille de plans (appelés réticulaires) à différents cristaux. Ces plans sont caractérisés par leur orientation, leur distance interplanaire (d), la densité de chaque plan et le nombre de plans équivalents [81].

Le principe est basé sur la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Avec :    **d** = distance entre plans réticulaires

**θ** = angle d'incidence du faisceau de rayons X.

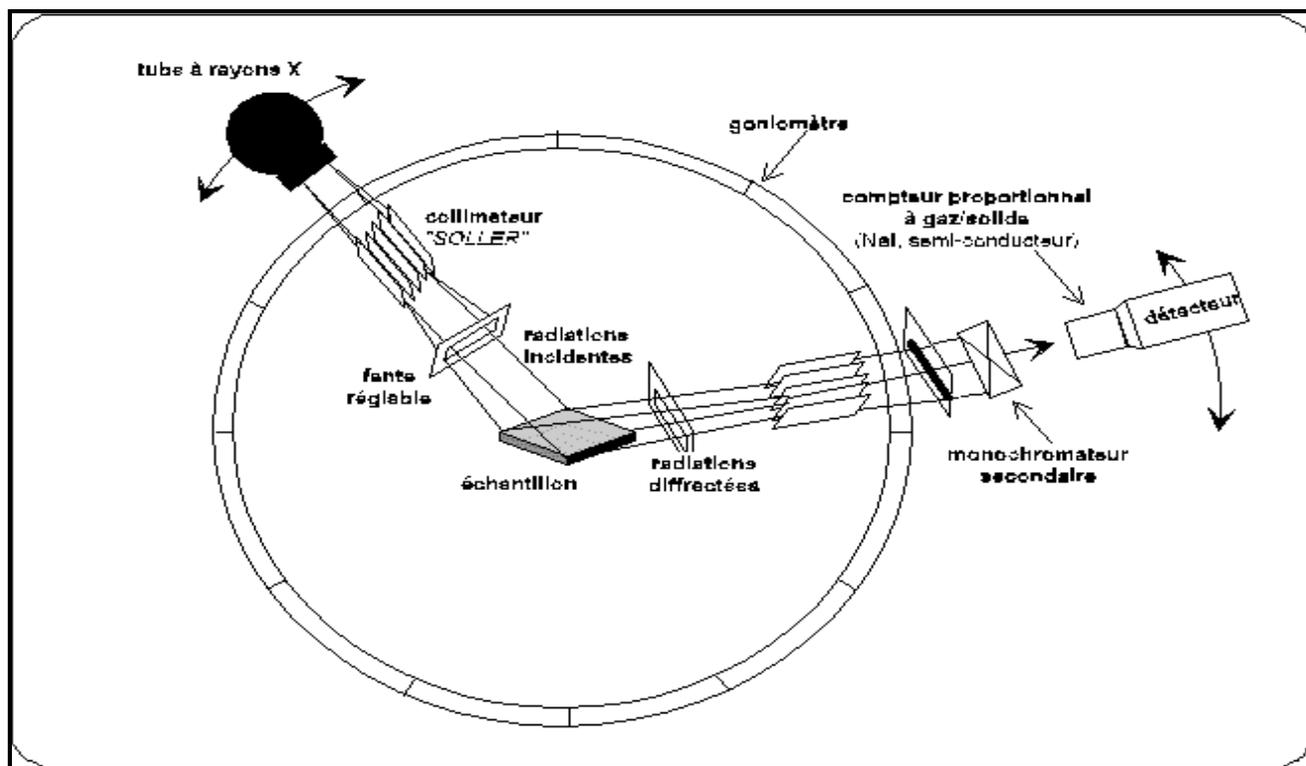
**n** = l'ordre de diffraction

**λ** = longueur d'onde des rayons X incidents

**hkl** = indice de Bragg

Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées à l'aide d'un appareil de marque **BRUKER D8 ADVANCE AXS**.

Le mode de fonctionnement d'une analyse par diffraction des rayons x est indiqué sur la figure II.12.



**Figure II.12 : Schéma d'un spectromètre de Diffraction Des Rayons X.**

### **II.5.3. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation texturale des matériaux, elle est basée sur l'interaction de ces matériaux avec un faisceau d'électrons focalisé avec une énergie comprise entre 0.5 et 35 kV. Les différents rayonnements émis sous l'impact du faisceau d'électrons (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et rayons x) sont utilisés pour former des images exprimant des propriétés différentes du matériau (topographie, hétérogénéités de composition et composition élémentaire locale respectivement). [79]

La MEB analyse les électrons réfléchis secondaires, qui possèdent une énergie faible (< 50 eV). Ces électrons, provenant de la couche superficielle des échantillons (quelques dizaines d'angströms d'épaisseur), sont déviés par le champ du collecteur et accélérés jusqu'au scintillateur. Le signal obtenu est amplifié par un photomultiplicateur et visualisé à l'écran. L'émission des électrons secondaires augmente lorsque l'angle d'incidence des électrons sur la surface de l'échantillon diminue. Le nombre d'électrons réfléchis est plus

important sur les reliefs en arêtes et en pointes, qui apparaîtront alors plus brillants à l'écran. Cette technique permet d'obtenir une visualisation tridimensionnelle de la surface de l'échantillon. L'agrandissement est déterminé par le rapport entre l'amplitude de balayage image qui est fixe et celle du balayage objet qui est réglable [80].

L'appareil utilisé au cours de notre mémoire est de type **JOEL JSM-6360 LV**.

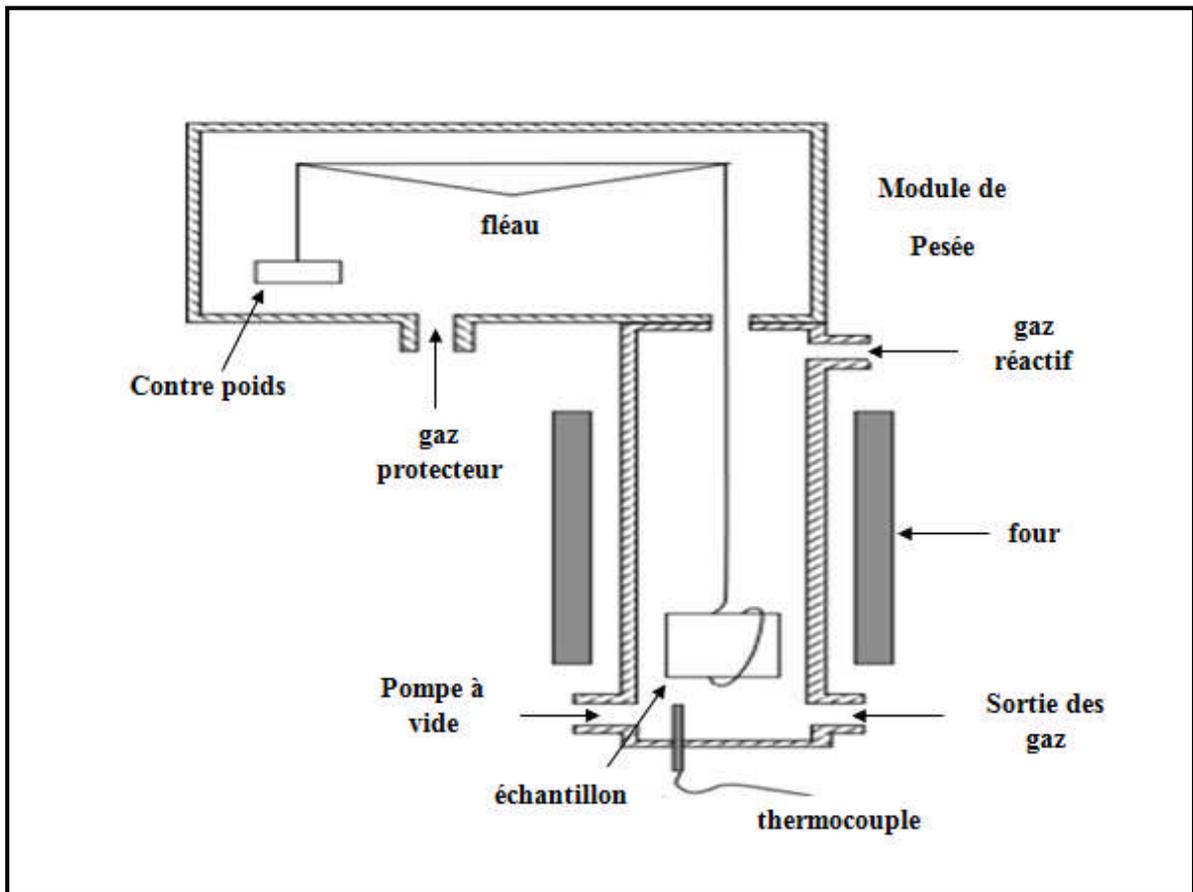
### **II.5.4. Caractérisation par Analyse Thermo Gravimétrique (ATG):**

L'analyse thermique gravimétrique (ATG) apporte des informations sur le comportement thermodynamique des membranes. Cette technique permet de déterminer avec une bonne précision la perte de poids en fonction de la température du chauffage. Elle permet d'étudier les phénomènes chimiques, physiques ou physico-chimiques qui se traduisent, sous l'effet de la température et sous atmosphère contrôlée, par une variation du poids [81].

L'Analyse thermique différentielle (ATD) permet de déterminer les variations d'enthalpie des composés. La mesure du flux de chaleur entrant et sortant de l'échantillon permet de déterminer les plages des températures où il y a eu des changements de phases.

Le dispositif expérimental dont le principe de fonctionnement est schématisé sur la figure II.13 se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de contrôler l'ensemble et d'enregistrer les données.

L'appareil dispose d'un système de refroidissement, habituellement à circulation d'eau, afin de limiter les parties chaudes.



**Figure II.13 :** Représentation schématique d'un appareil d'Analyse Thermique Gravimétrique.

L'appareil d'analyse thermogravimétrique utilisé au cours de ce mémoire est de type SETARAM type TG 96.

# *Chapitre III*

## *Synthèse et caractérisations des membranes*

## CHPITRE III :

### Synthèse et caractérisation des membranes

#### **III.1. Introduction :**

Suite aux travaux réalisés ces dernières années sur les membranes polymères à inclusion (MPI), nous avons essayé d'élaborer de nouvelles membranes organiques neutres en se basant sur la nature du polymère, du plastifiant et du transporteur. Les éléments qui constituent la membrane doivent être purs, homogènes et non toxiques.

La synthèse de ces membranes nécessite des conditions opératoires particulières. Il est à noter que ce type de membrane a été peu utilisé notamment dans le transport d'ions métalliques en utilisant les éthers couronnes et les calixes éthers couronnes comme transporteur [3],[4],[82-84].

#### **III.2. Elaboration de nouvelles membranes organiques :**

Les membranes ont été préparées en dissolvant 0.2 g de triacétate de cellulose (TAC) ou 0.1 g (TAC) + 0.1 g de l'un des deux polymères (PMMA ou P4VP) dans 20 ml de chloroforme sous agitation pendant quatre heures. Une quantité de 0.2 ml du transporteur (HDBA, 12C4, 15C5 ou D24C8) est rajoutée à la solution pendant une heure. Un volume de 0.2 ml de Tris-(2-Ethylhexyl) phosphate (TEHP) ou dioctylphtalate (DOP) est rajouté au mélange (polymère + transporteur) pendant 1 heure. La solution obtenue est versée dans une boîte de pétri en verre de 9cm de diamètre et laissée s'évaporer lentement pendant au moins 24 heures. La membrane formée est ensuite enlevée en rajoutant quelques gouttes d'eau distillée, puis séchée avec un papier absorbant.

**III.3. Caractéristiques physico-chimiques des membranes :**

Le tableau III.1 regroupe les teneurs en eau et les épaisseurs des différentes membranes synthétisées. Nous remarquons que toutes les membranes synthétisées sont hydrophobes et que les valeurs obtenues pour les épaisseurs (entre 24 et 32  $\mu\text{m}$ ) sont tout à fait comparables à celles des supports commerciaux utilisés pour la préparation des membranes liquides supportées.

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

Membrane	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Teneur en eau (%)
TAC+TEHP+HDBA	24	0,79
TAC+TEHP+12C4	28	8,06
TAC+TEHP+D24C8	24	0,12
TAC+DOP+12C4	30	1,32
TAC+PMMA+TEHP+15C5	32	0,06
TAC+PMMA+TEHP+D24C8	30	0,50
TAC+P4VP+TEHP+12C4	27	4,76
TAC+P4VP+TEHP+15C5	29	7,30

**III.4. Caractérisation des membranes par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :**

La caractérisation et l'étude qualitative des différentes membranes ont été effectuées par spectroscopie Infra - Rouge à Transformée de Fourier, à l'aide d'un appareil de marque Perkin Elmer (Spectrum one), avec un nombre de balayage égal à 10 et une résolution de  $2\text{ Cm}^{-1}$ . Les figures III.1 - III.6 représentent les spectres FTIR des différentes membranes préparées. Les spectres séparés pour chaque membrane élaborée sont regroupés dans l'annexe FTIR.

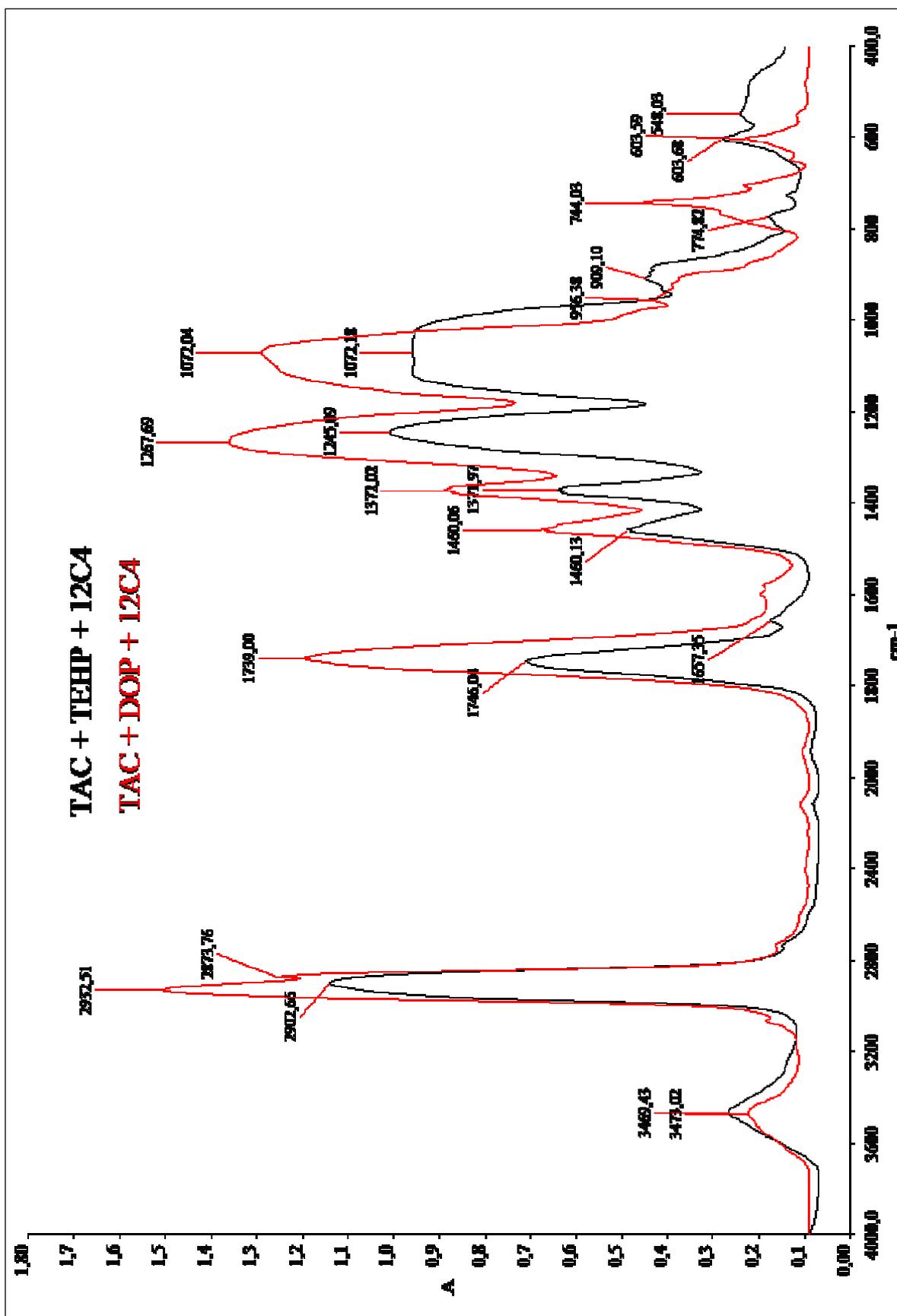


Figure III.1 : Spectre FTIR des membranes (TAC + TEHP + 12C4) et (TAC + DOP + 12C4)

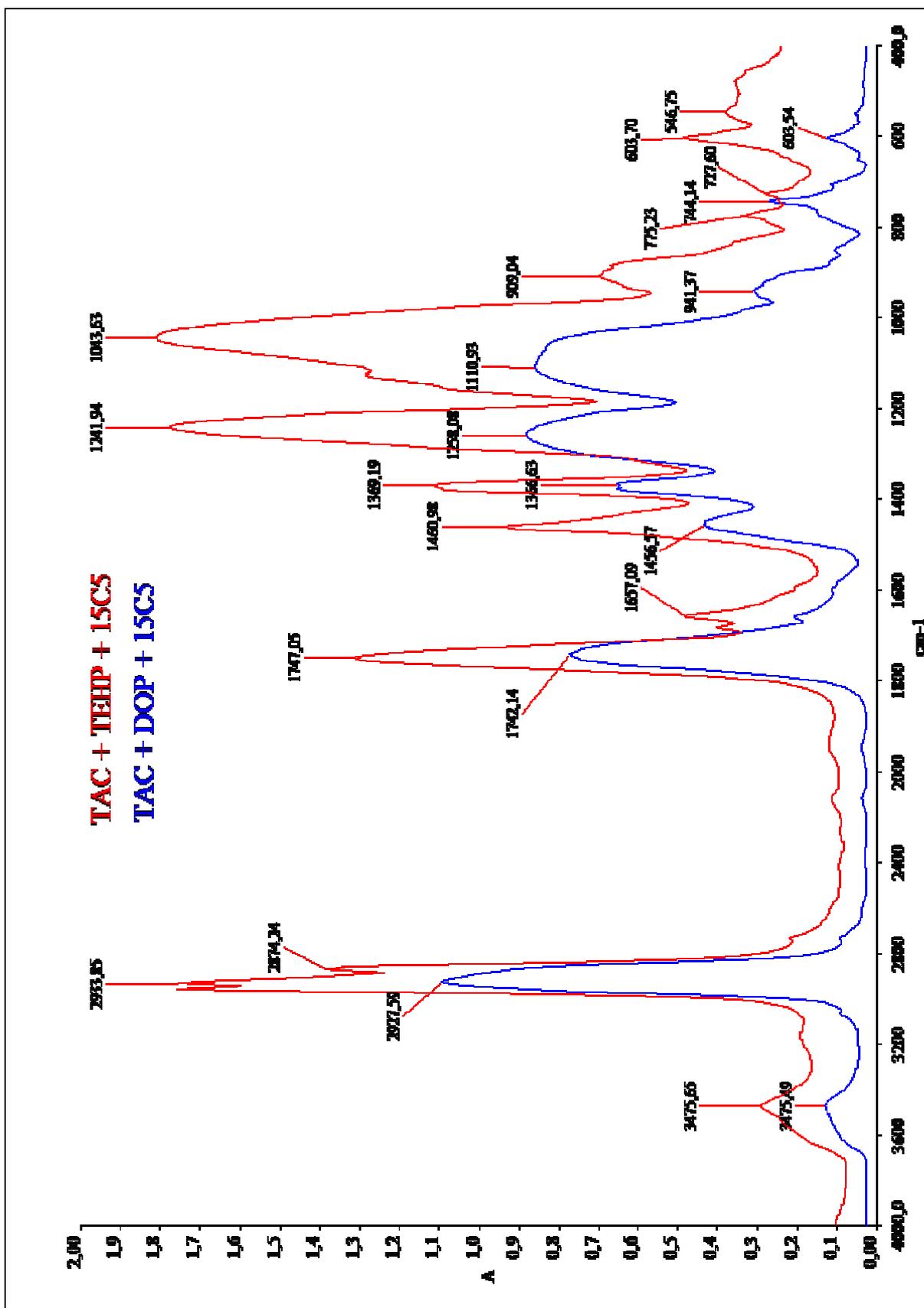


Figure III.2 : Spectre FTIR des membranes (TAC + TEHP + 15C5) et (TAC + DOP + 15C5)

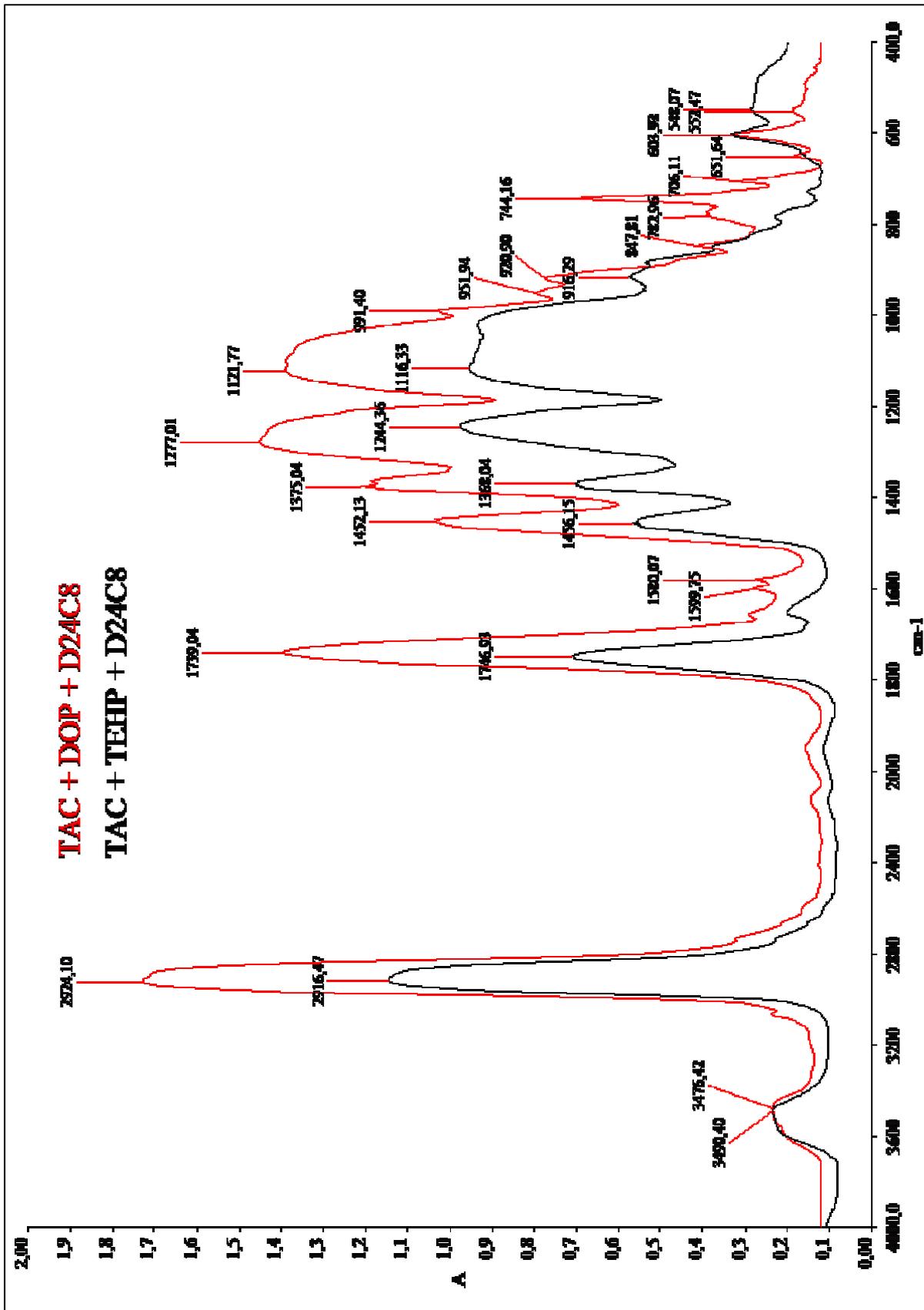


Figure III.3 : Spectre FTIR des membranes (TAC + TEHP + D24C8) et (TAC + DOP + D24C8)

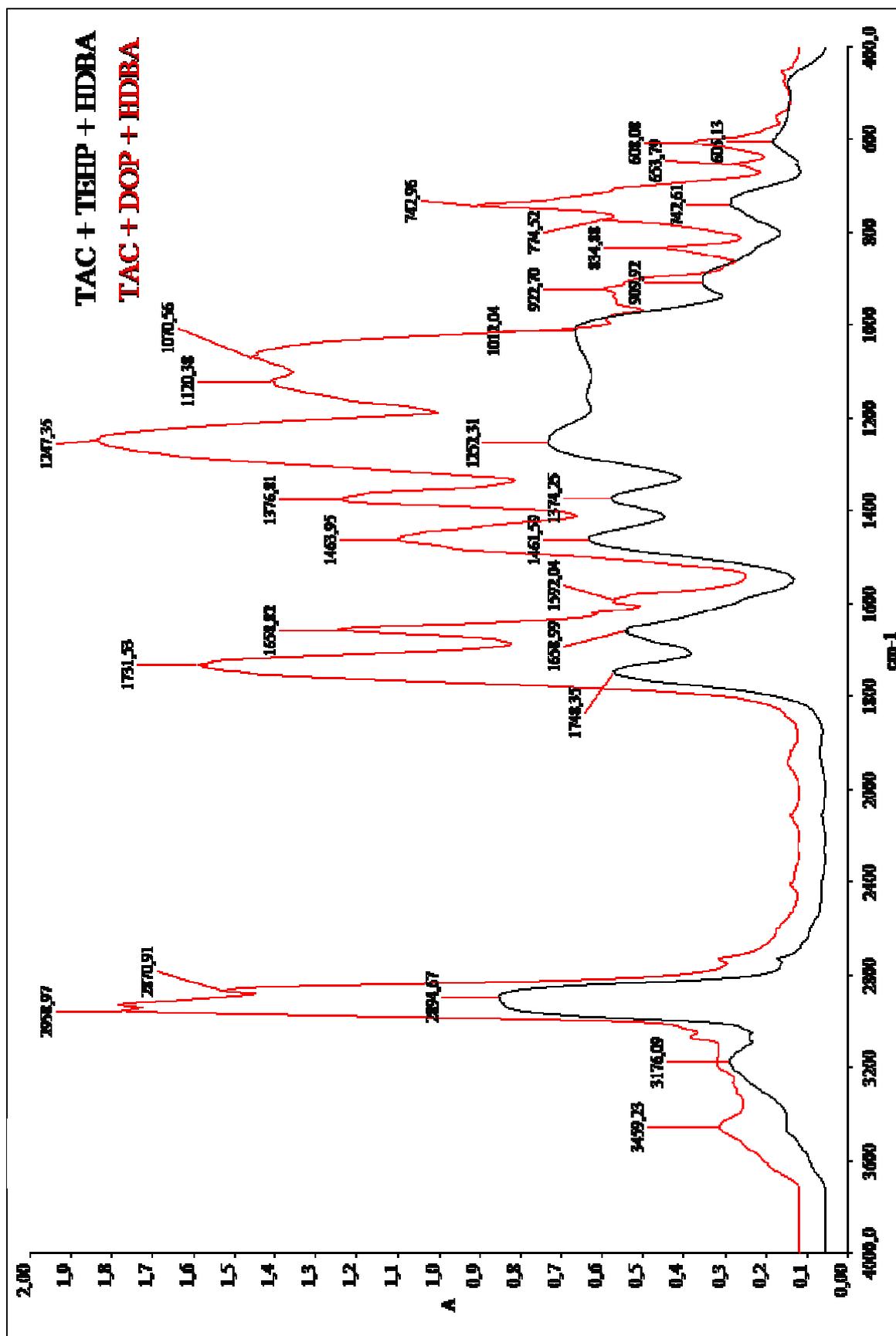


Figure III.4 : Spectre FTIR des membranes (TAC + TEHP + HDDBA) et (TAC + DOP + HDDBA)

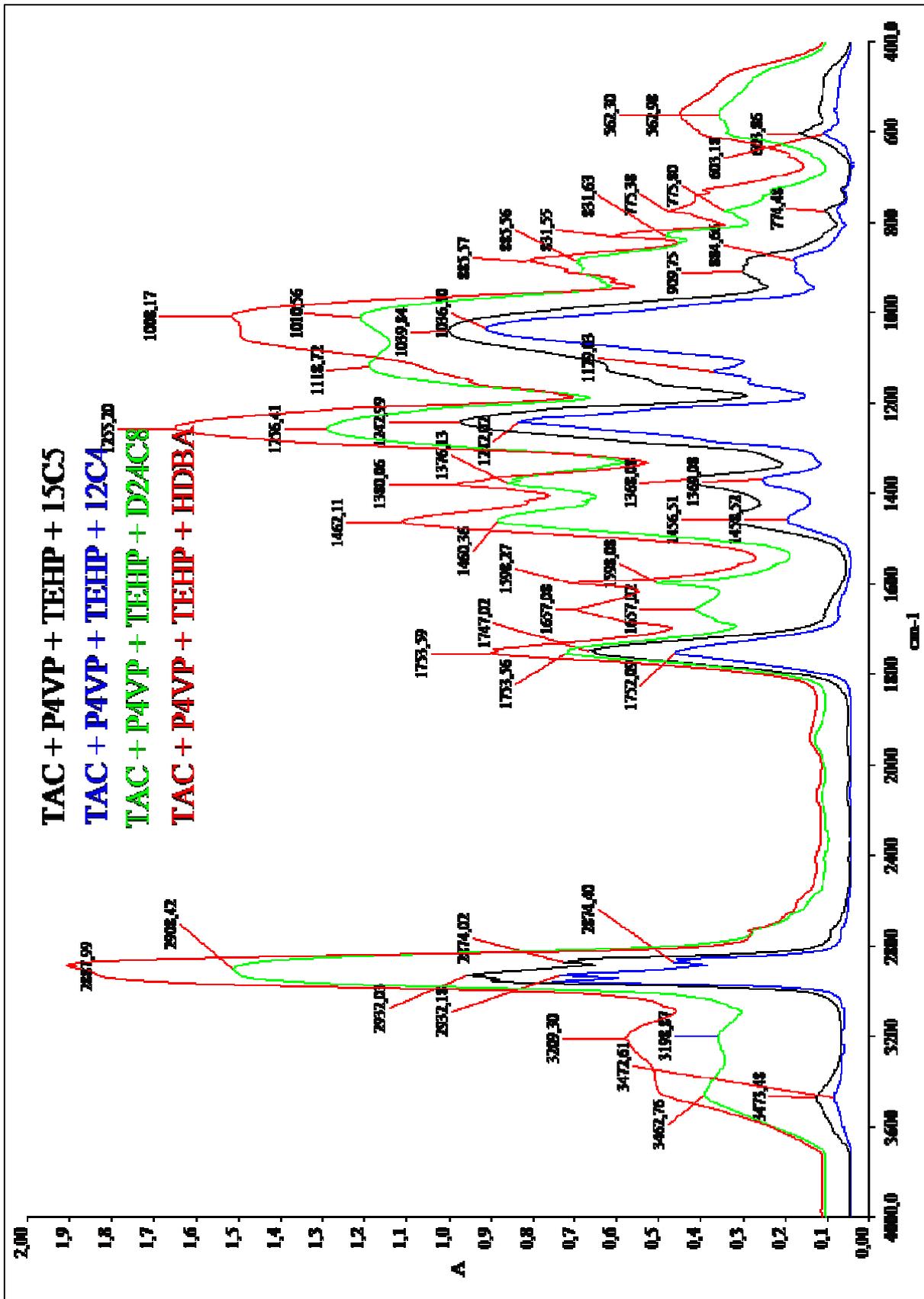


Figure III.5 : Spectre FTIR des membranes (TAC+P4VP+TEHP+HDDBA), (TAC+P4VP+TEHP+12C4), (TAC+P4VP+TEHP+15C5) et (TAC+P4VP+TEHP+D24C8)

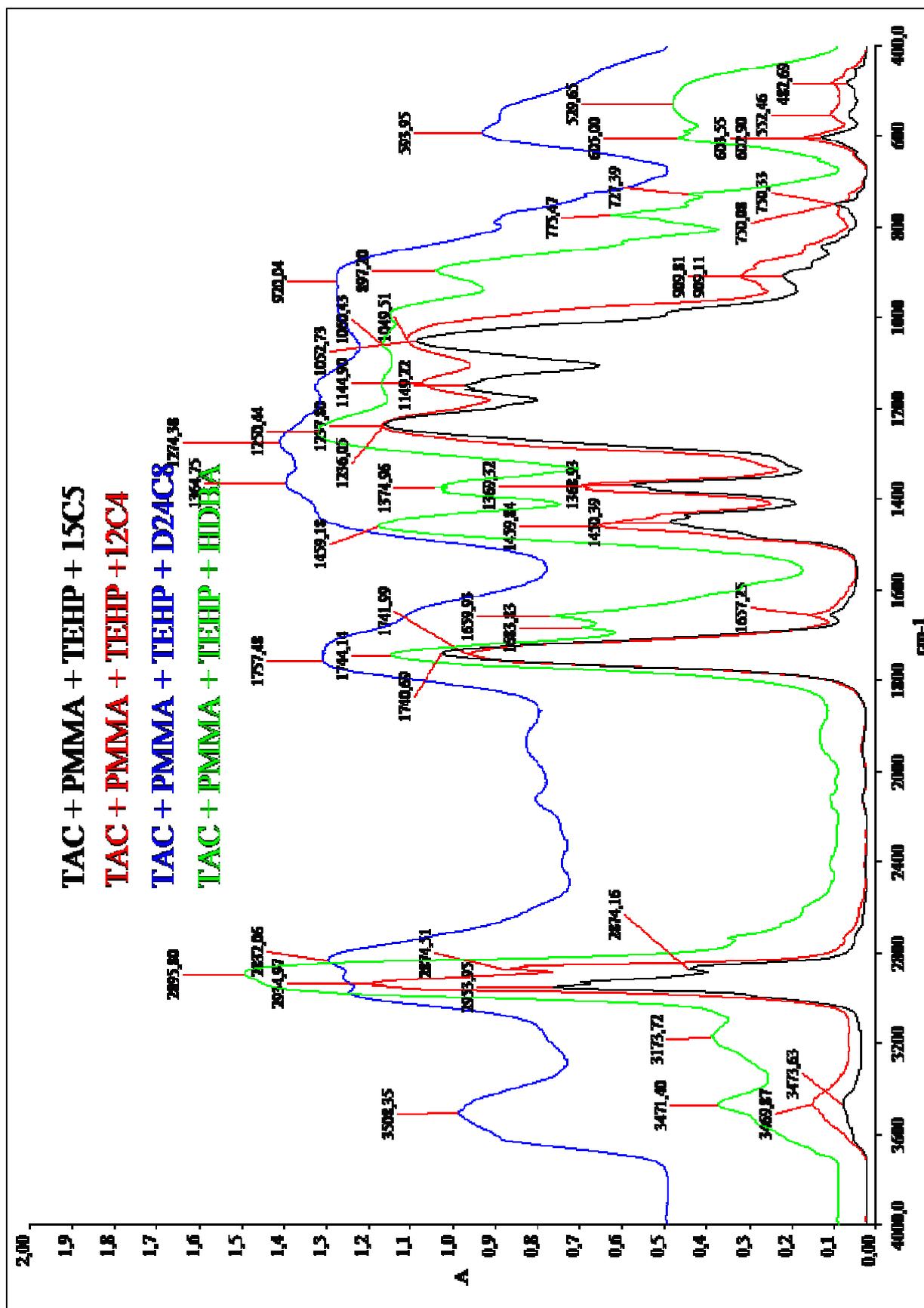


Figure III.6 : Spectre FTIR des membranes (TAC+PMMA+TEHP+HDBA), (TAC+PMMA+TEHP+12C4), (TAC+PMMA+TEHP+15C5), et (TAC+PMMA+TEHP+D24C8)

Les tableaux III.2 et III.3 regroupent les différentes valeurs des pics, et les fonctions correspondantes, obtenus à partir des figures qui représentent les spectres FTIR des différentes membranes préparées avec un ou deux polymères de base.

Nous remarquons la présence de tous les groupements fonctionnels des différents constituants de chaque membrane (polymère, plastifiant et transporteur). Ce résultat confirme que dans toutes les membranes élaborées, le polymère englobe dans sa matrice le plastifiant et le transporteur.

**Tableau III.2: Valeurs des pics et les radicaux correspondants aux différentes membranes contenant un seul polymère (TAC).**

<b>Membrane</b>	<b>Valeur du Pic (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Radical Correspondant</b>
<b>TAC + Plastifiant + Ethers-couronnes</b>	<b>3469-3490</b>	<b>O – H</b>
	<b>2902-2959</b>	<b>C – H</b>
	<b>1739-1748</b>	<b>C = O</b>
	<b>1657</b>	<b>C = C (DOP)</b>
	<b>1460</b>	<b>– CH<sub>2</sub> (TAC)</b>
	<b>1372</b>	<b>– CH<sub>3</sub> (TAC)</b>
	<b>1245-1267</b>	<b>P=O (TEHP)</b>
	<b>1072</b>	<b>C – O – C (TAC, éther-couronnes)</b>
	<b>956</b>	<b>C – O – C (DOP)</b>
	<b>909</b>	<b>P – O – C (TEHP)</b>
<b>TAC + Plastifiant + HDBA</b>	<b>3459</b>	<b>O – H (TAC)</b>
	<b>3176</b>	<b>O – H (HDBA)</b>
	<b>2894-2958</b>	<b>C – H</b>
	<b>1731-1748</b>	<b>C = O</b>
	<b>1659</b>	<b>C = C (DOP)</b>
	<b>1592</b>	<b>C = C (HDBA)</b>
	<b>1463</b>	<b>– CH<sub>2</sub> (TAC)</b>
	<b>1376</b>	<b>– CH<sub>3</sub> (TAC)</b>
	<b>1247-1252</b>	<b>P=O (TEHP)</b>
	<b>1120</b>	<b>C – O – C (TAC)</b>

**Tableau III.3: Valeurs des pics et les radicaux correspondants aux différentes membranes contenant deux polymères (TAC+P4VP ou TAC+PMMA).**

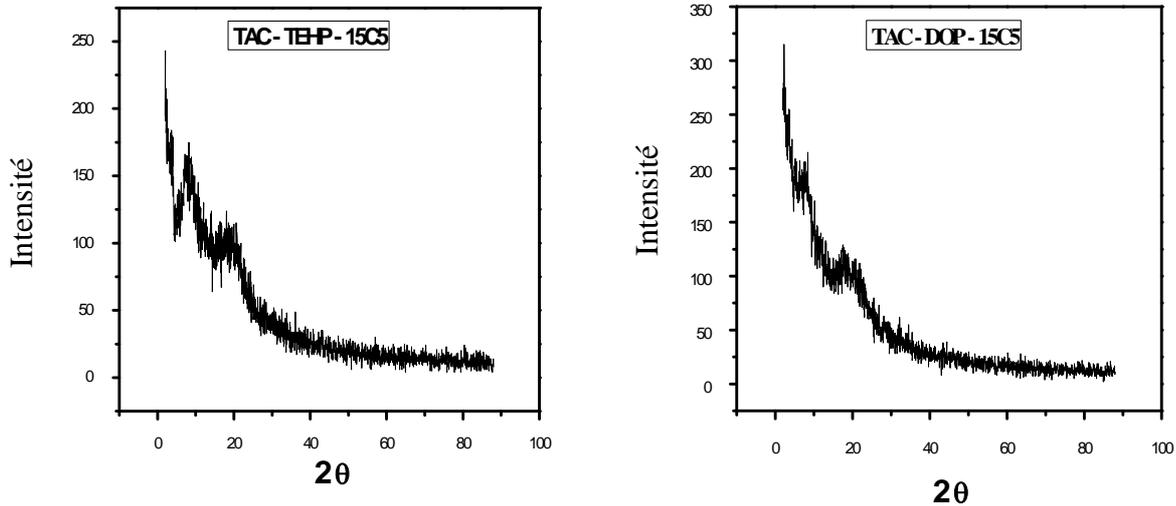
Membrane	Valeur du Pic (cm <sup>-1</sup> )	Radical Correspondant
TAC + P4VP + Plastifiant + Extractant	3462-3473	O – H (TAC)
	2874-2932	C – H (TAC)
	1753	C = O (TAC)
	1598	C=C (P4VP, HDBA)
	1415	C = N (P4VP)
	1245-1267	P=O (TEHP)
	1072	C – O – C (TAC)
	909	P – O – C (TEHP)
TAC + PMMA + Plastifiant + Extractant	3469-3508	O – H (TAC)
	2832-2953	C – H (TAC, PMMA)
	1740-1757	C = O (TAC, PMMA)
	1659	C = C (HDBA)
	1459	– CH <sub>2</sub> (TAC, PMMA)
	1369	– CH <sub>3</sub> (TAC, PMMA)
	1237-1274	P=O (TEHP)
	1049-1060	C – O – C (TAC, PMMA)

### III.5. Caractérisation par diffraction des rayons X :

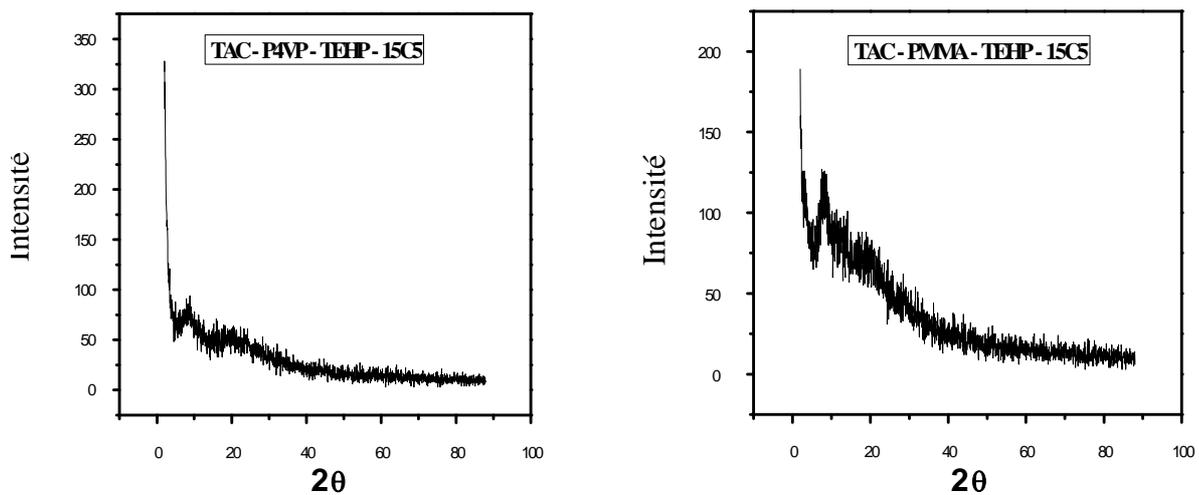
La caractérisation par diffraction des rayons X est une analyse qui nous permet de prévoir le mécanisme du transport à travers les membranes synthétisées et pour cette raison beaucoup de chercheurs ont étudié le mécanisme de transport des ions métalliques à travers les membranes polymères à inclusion. D'après la bibliographie, deux mécanismes de transport peuvent exister [85-86] :

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

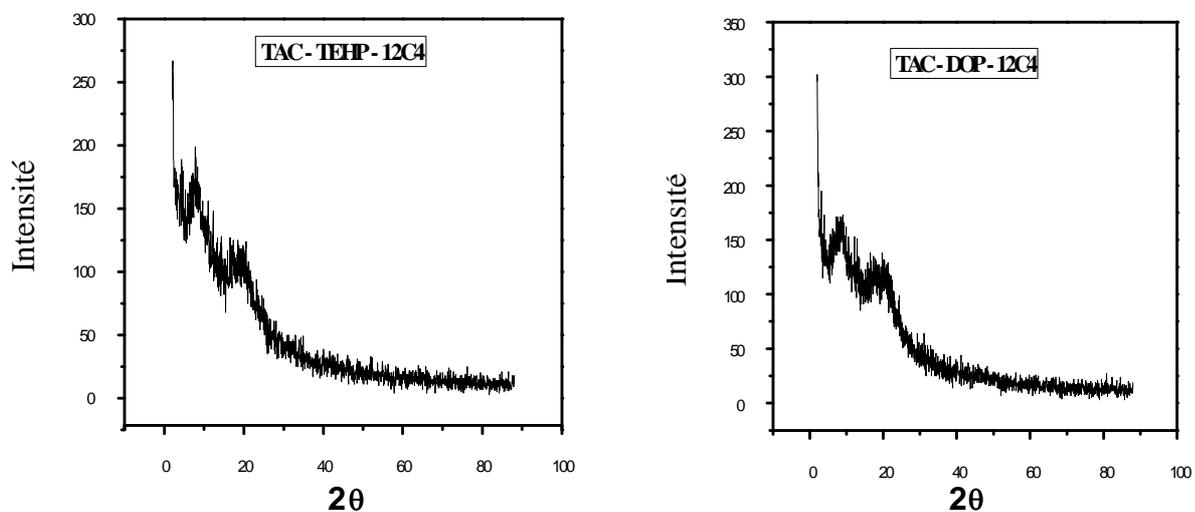
Les figures III.7 à III.16 représentent les diffractogrammes DRX des membranes synthétisées, Ces diffractogrammes montrent que les membranes synthétisées ne présentent aucune diffraction et à partir de ces résultats on peut prévoir que le mécanisme de transfert d'ions est par diffusion du transporteur.



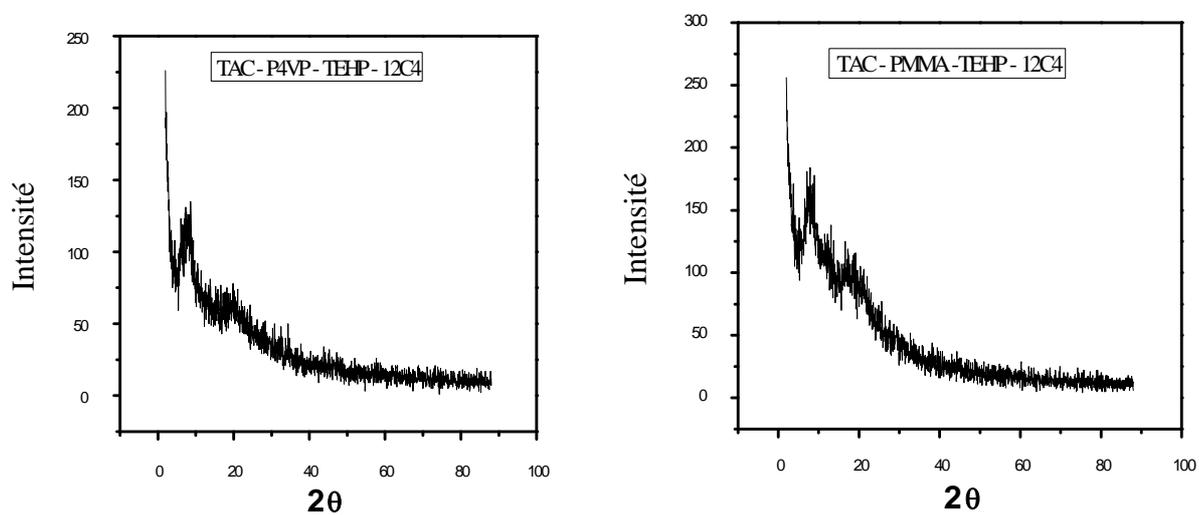
**Figure III.7 :** Diffractogrammes DR-X des membranes : (a): TAC+TEHP+15C5, (b) : TAC+DOP+15C5.



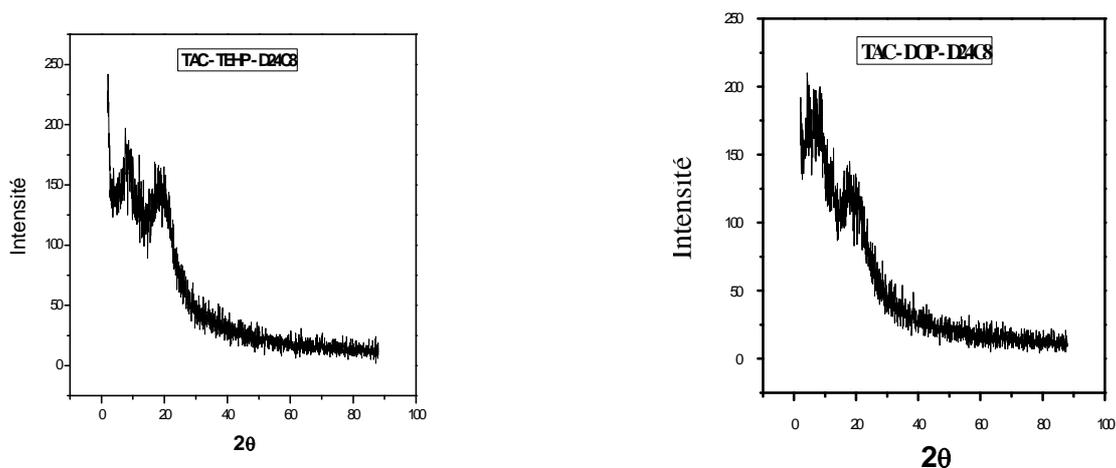
**Figure III.8 :** Diffractogrammes DR-X des membranes : (a) : TAC+P4VP+TEHP+15C5, (b): TAC+PMMA+TEHP+15C5.



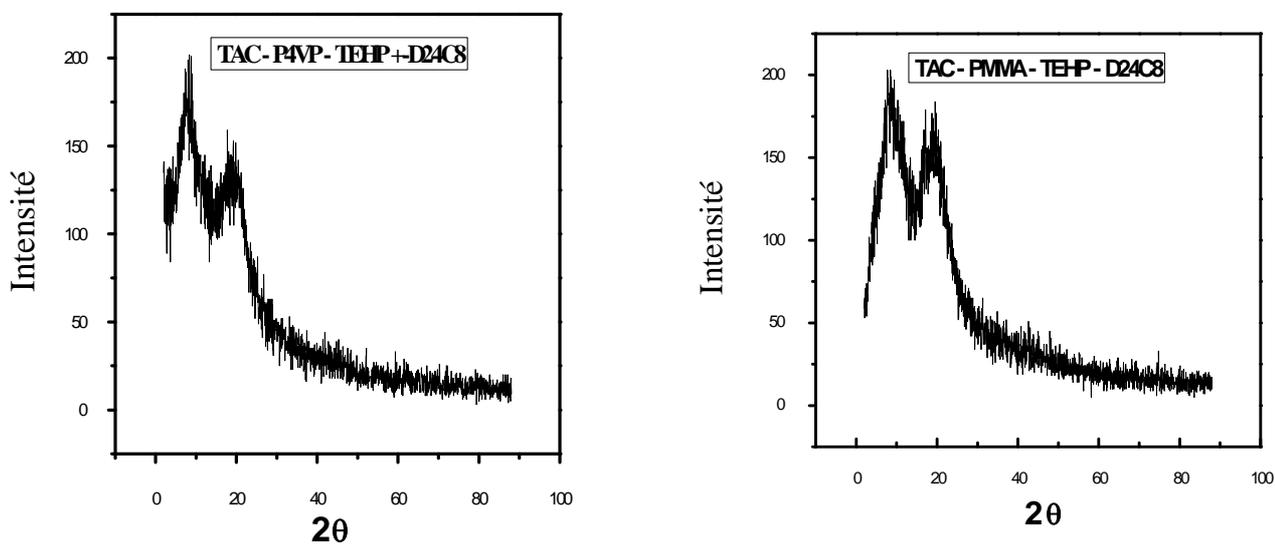
**Figure III.9:** Diffractogrammes DR-X des membranes : (a) : TAC+TEHP+12C4,  
(b):TAC+DOP+12C4



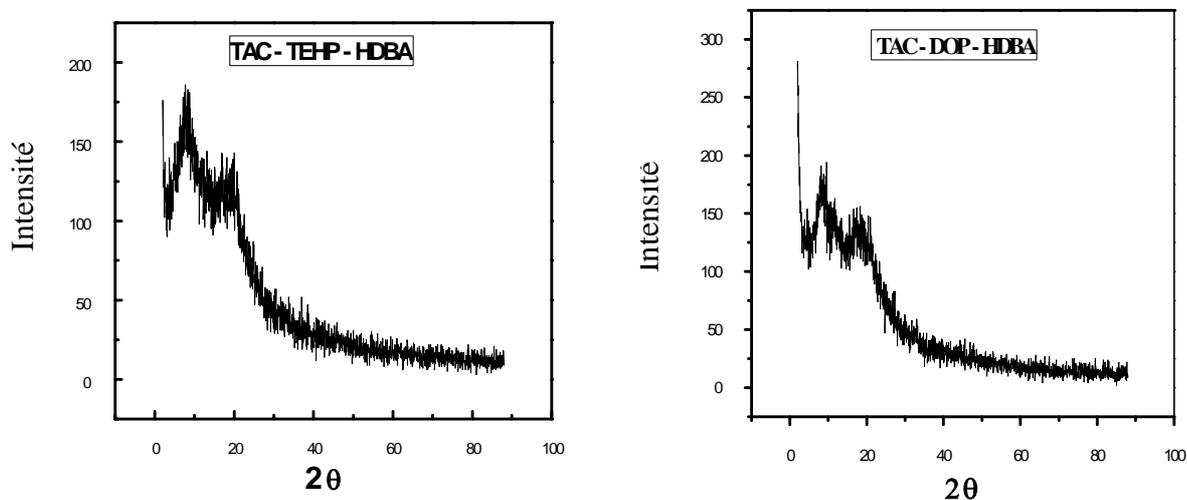
**Figure III.10 :** Diffractogrammes DR-X des membranes :(a) :TAC+P4VP+TEHP+12C4,  
(b) : TAC+PMMA+TEHP+12C4.



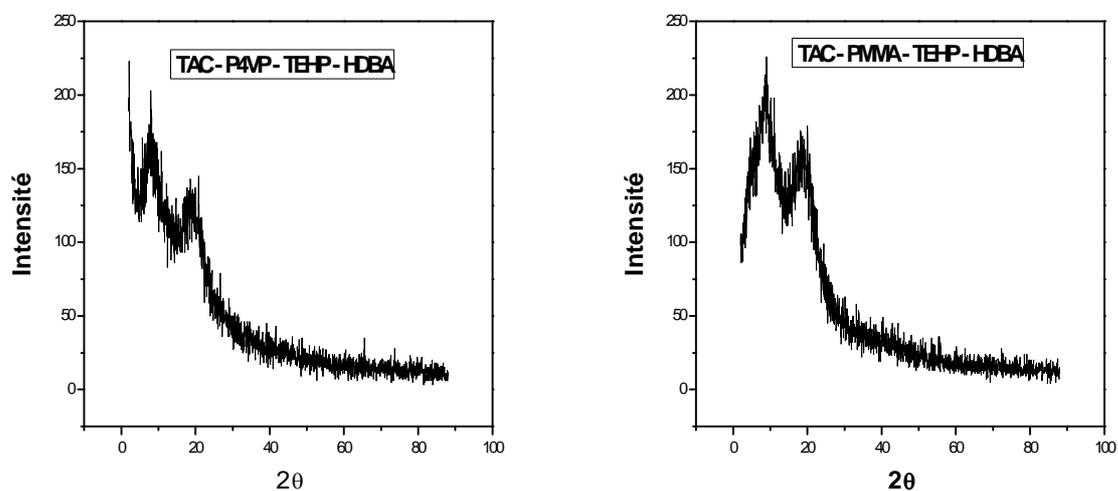
**Figure III.11** : Diffractogrammes DR-X des membranes : (a) : TAC+TEHP+D24C8,  
(b):TAC+DOP+D24C8



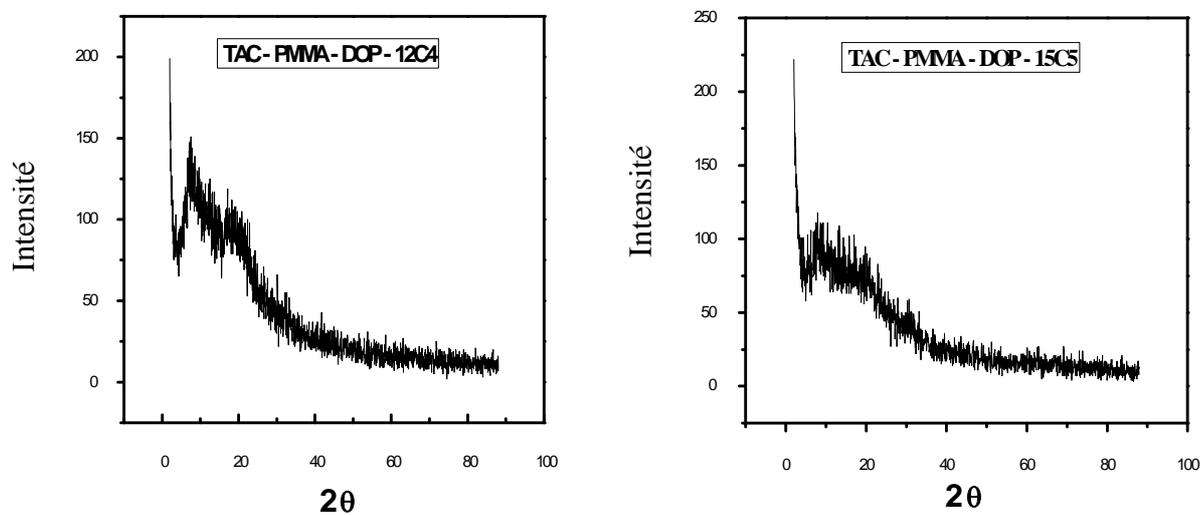
**Figure III.12** : Diffractogrammes DR-X des membranes : (a) : TAC+P4VP+TEHP+  
D24C8, (b) : TAC+PMMA+TEHP+D24C8



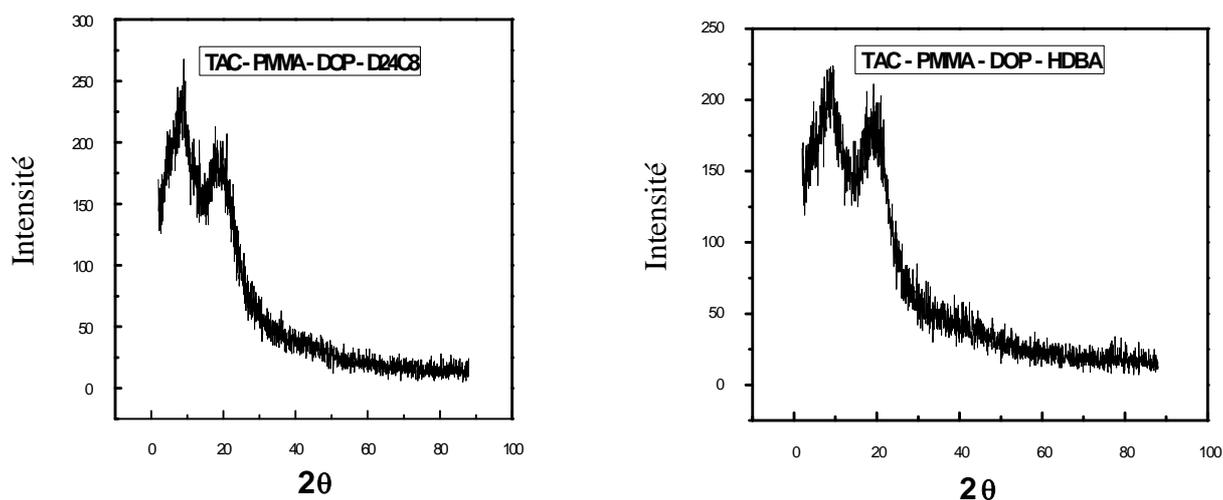
**Figure III.13** : Diffractogrammes DR-X des membranes : (a) : TAC+TEHP+HDBA,  
(b):TAC+DOP+HDBA



**Figure III.14** : Diffractogrammes DR-X des membranes : (a) : TAC+P4VP+ TEHP+  
HDBA, (b) : TAC+PMMA+TEHP+HDBA



**Figure III.15** : Diffractogrammes DR-X des membranes : (a) : TAC+PMMA+DOP+12C4, (b) : TAC+PMMA+DOP+15C5

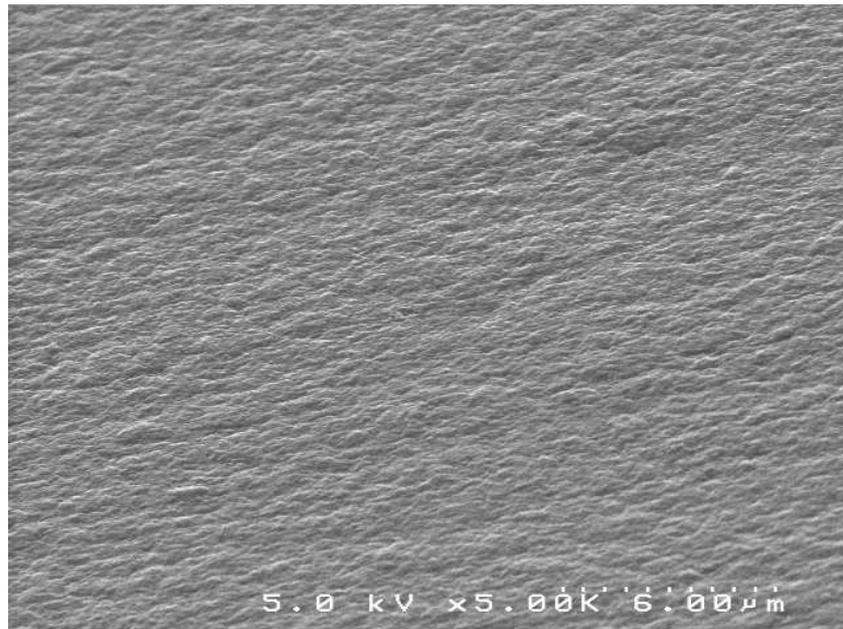


**Figure III.16** : Diffractogrammes DR-X des membranes : (a) : TAC+PMMA+ DOP+ D24C8, (b) : TAC+PMMA+DOP+HDBA

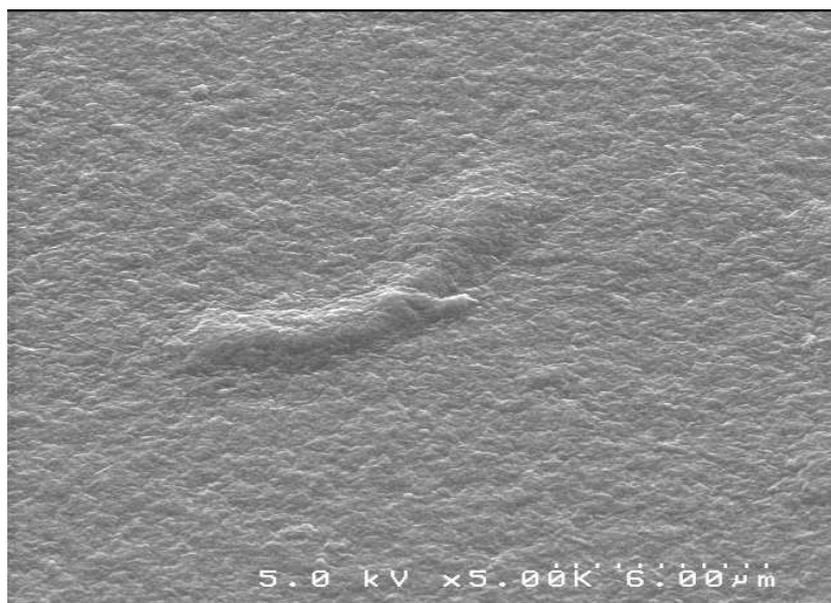
### **III.6. Caractérisation par microscope électronique à balayage:**

L'analyse par microscopie électronique à balayage est une technique qui peut fournir le maximum d'informations sur l'état de surface et sur l'homogénéité des matériaux synthétisés, l'appareil utilisé est de type JOEL JSM-6360 LV.

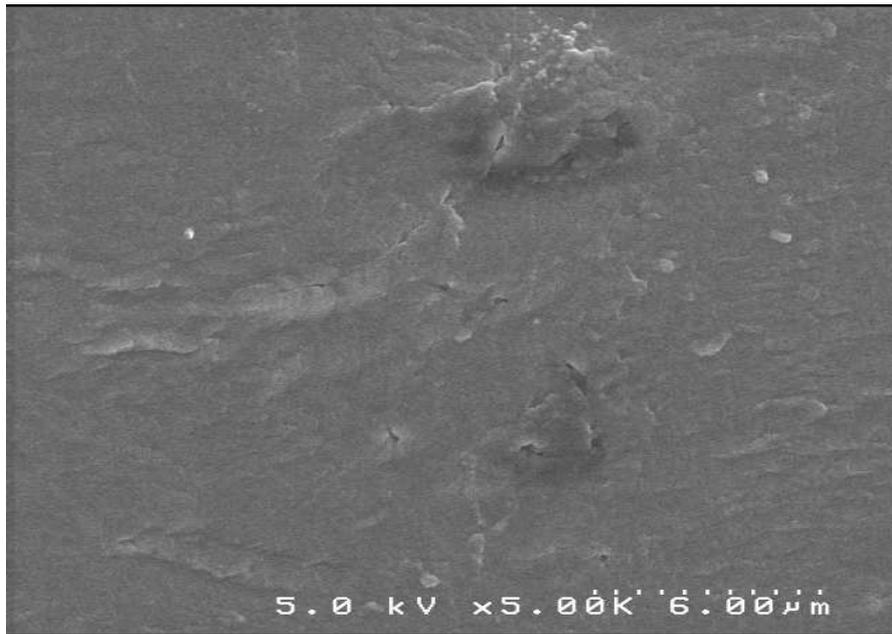
Les figures (III.17 à III.20) représentent les morphologies des différentes membranes contenant l'éther couronne 15C5 observées en surface.



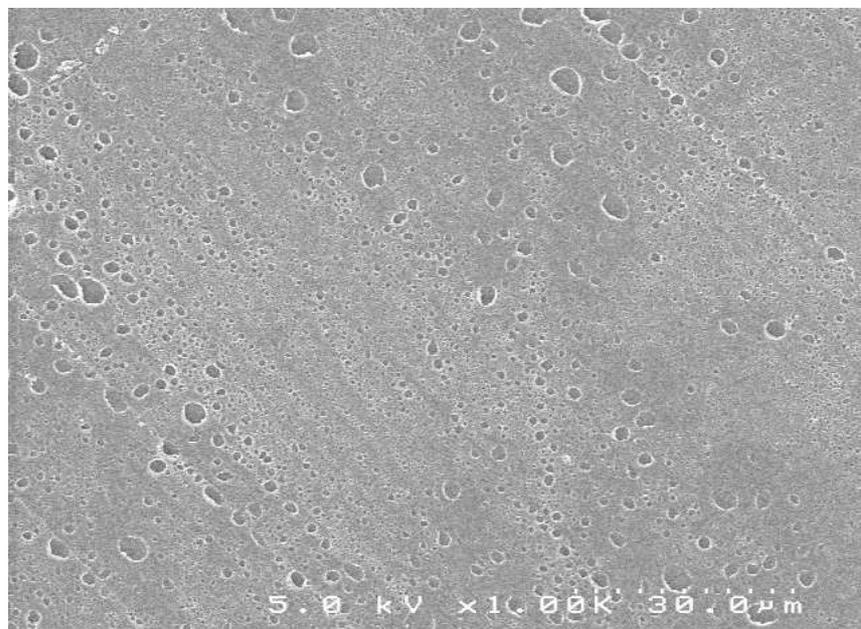
**Figure III.17:** Micrographie par MEB de la membrane TAC+TEHP+15C5.



**Figure III.18 :** Micrographie par MEB de la membrane TAC+DOP+15C5



**Figure III.19** : Micrographie par MEB de la membrane TAC+P4VP+TEHP +15C5



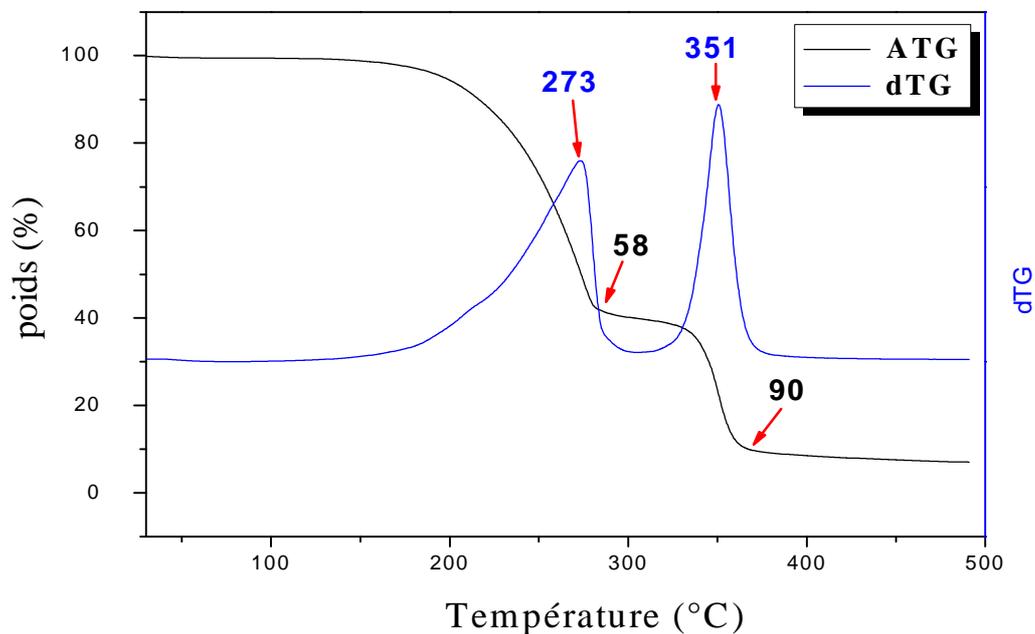
**Figure III.20** : Micrographie par MEB de la membrane TAC+PMMA+TEHP+15C5

Nous remarquons que toutes les membranes synthétisées sont homogènes et non poreuses (membranes denses). Néanmoins, nous observons quelques imperfections (agrégats) dans les surfaces des membranes constituées de deux polymères. Ces défauts sont probablement liés à de faibles répulsions entre les différentes chaînes polymériques.

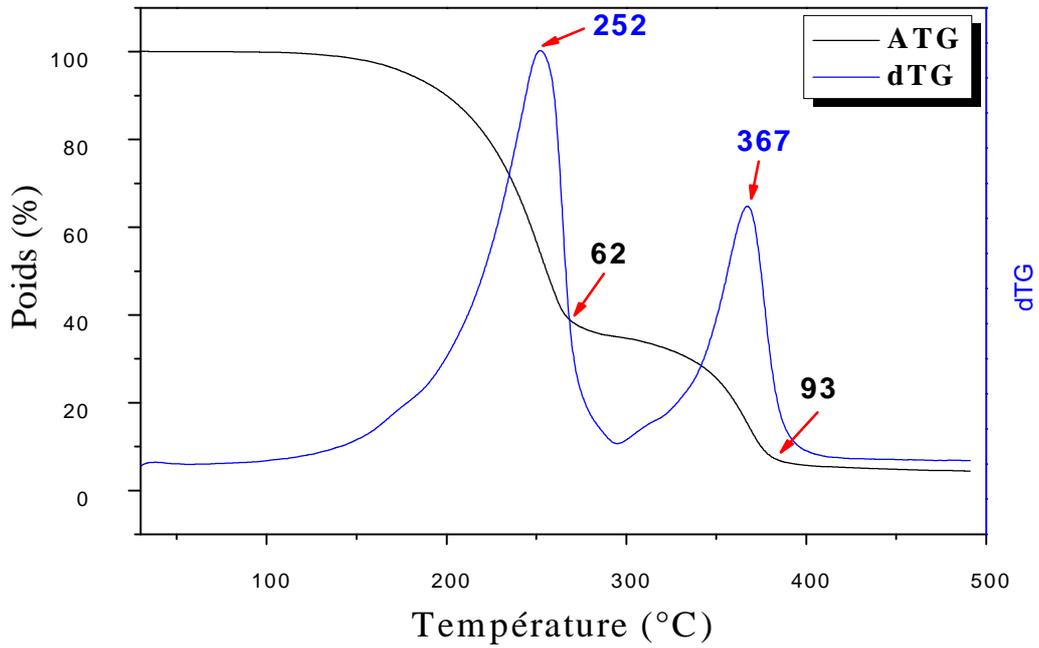
### **III.7. Caractérisation par analyse thermo gravimétrique:**

Afin de connaître les caractéristiques des matériaux et leurs transformations physico-chimiques lors d'un traitement thermique, les membranes élaborées ont été caractérisées par la technique ATG/dTG qui a été effectuée en utilisant un appareil de marque SETARAM type TG 96, avec une vitesse de chauffe de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

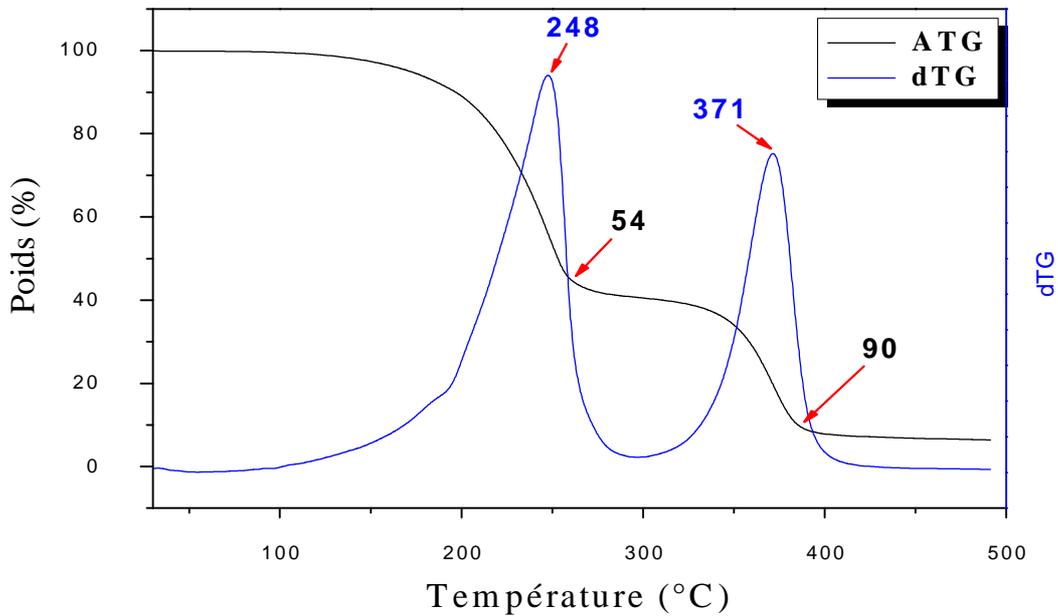
Les Figures III.21 à III.25 représentent les thermo-grammes ATG et dTG des différentes membranes élaborées.



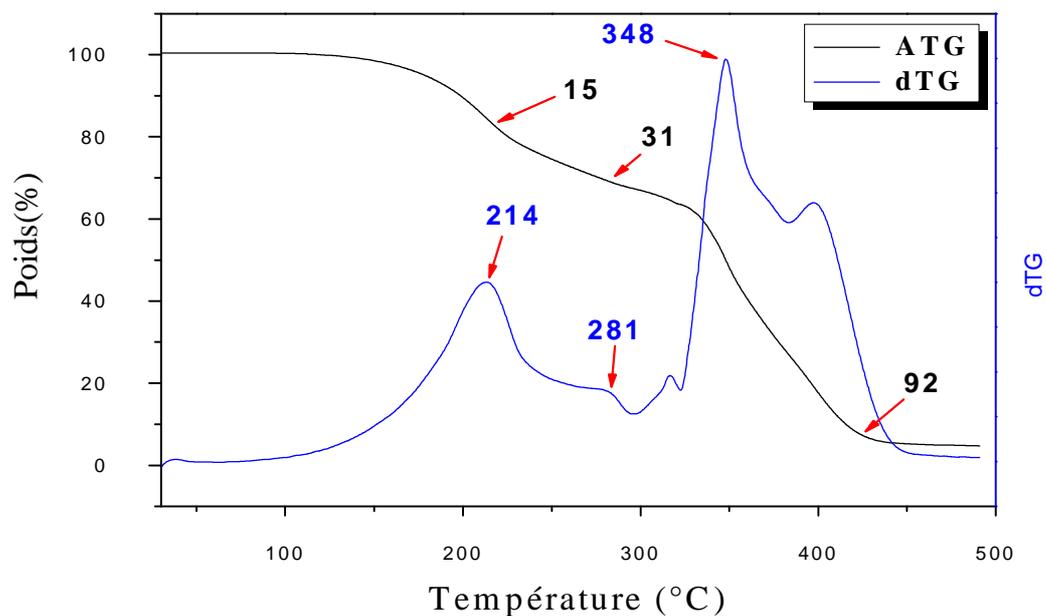
**Figure III.21:** Thermogrammes ATG/dTG de la membrane TAC+TEHP+15C5.



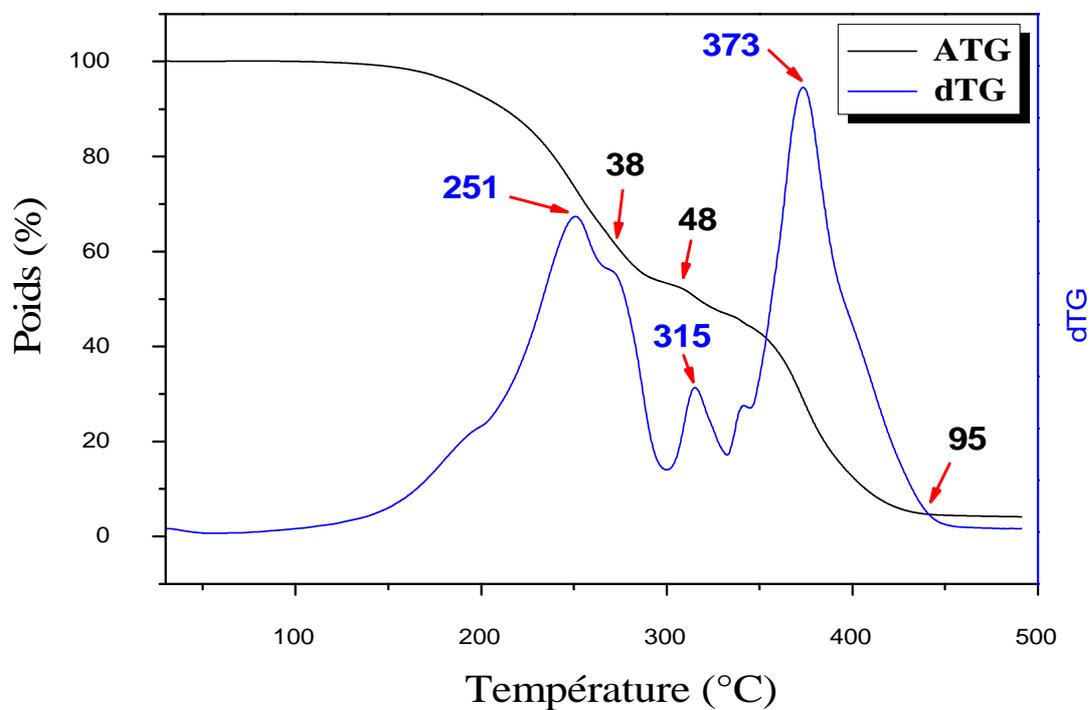
**Figure III.22:** Thermogrammes ATG/dTG de la membrane TAC+DOP+15C5.



**Figure III.23 :** Thermogrammes ATG/ dTG de la membrane TAC+P4VP+TEHP+15C5.



**Figure III.24 :** Thermogrammes ATG/dTG de la membrane TAC+PMMA+TEHP+15C5



**Figure III.25:** Thermogrammes ATG/dTG de la membrane TAC+PMMA+DOP+15C5.

En se basant sur ces figures nous remarquons que:

- Toutes les membranes synthétisées manifestent une très bonne stabilité thermique (aucune perte de masse entre 0°C et 150°C).
- Les membranes synthétisées à base de **(TAC+TEHP+15C5)**, **(TAC+DOP+15C5)** et **(TAC+P4VP+TEHP+15C5)** se dégradent en deux étapes. La première, entre 200°C et 250°C, représente les cassures des chaînes polymériques. La seconde étape, entre 350°C et 400°C représente la carbonisation du produit dégradé.
- Les membranes synthétisées à base de **(TAC+PMMA+TEHP+15C5)** et **(TAC+PMMA+DOP+15C5)** se dégradent en trois étapes. La première, entre 180°C et 220°C, représente la dégradation du polymère PMMA. La seconde étape, entre 280°C et 320°C représente la dégradation du polymère TAC. La troisième étape, entre 350°C et 400°C représente la carbonisation du produit dégradé.

Il est à noter que la volatilisation des plastifiants TEHP et DOP a été effectuée à des températures différentes à leurs points d'ébullition (220°C et 384°C), ce qui est probablement dû à une réaction entre le polymère et le plastifiant

Nous remarquons également qu'il n'existe aucune perte de masse entre 0 et 200°C malgré que le transporteur 15C5 possède un point d'ébullition égale à 95°C. Ce résultat confirme l'existence de fortes interactions entre les différents constituants des membranes élaborées.

# *Chapitre IV*

*Transport du Cuivre et du Zinc  
à travers  
les membranes polymères à inclusion*

## Chapitre IV:

# Transport du cuivre et du zinc à travers les membranes polymères à inclusion.

### IV.1. Introduction :

Les travaux de recherche déjà réalisés en chimie extractive et séparative concernant l'utilisation des éthers-couronnes dans les membranes polymères à inclusion laisse entrevoir de réelles possibilités pour le transport sélectif des métaux contenus dans des solutions aqueuses en améliorant la sélectivité et la stabilité (durée d'utilisation) des membranes.

Le grand intérêt accordé aux éthers-couronnes est probablement due à leur sélectivité élevée pour les ions métalliques qui seront encapsulés à l'intérieur des cavités de ces extractants grâce aux sites de coordination (oxygènes, azotes ou soufres) qui forment les couronnes. Ce type de transporteur est connu par leur forte hydrophobie et par leur faible solubilité dans les solutions aqueuses.

En 1987, le prix Nobel de chimie a été décerné à trois chercheurs : **D.J. Cram**, **J.M. Lehn** et **C.J. Pedersen**. Ce dernier a synthétisé les éthers couronnes et il a consacré tous ses travaux à la mise au point des ligands macrocycliques sélectifs pour différents ions métalliques. Ces dernières années, plusieurs équipes de recherches ont synthétisé des composés macrocycliques et ont montré que ces derniers pouvaient donner des complexes très stables avec les cations métalliques [87].

**Sugiura [88]** a étudié le transport du Zn (II) et Cu (II) à travers des membranes à base du TAC plastifiée avec NPHE en utilisant les transporteurs bathophenanthroline (pour Zn (II)) ou bathocuproïne (pour Cu (II)). Le transport du Zn (II) contre son gradient de concentration a été observé pour des solutions contenant des nitrates et des chlorures tandis que le Cu(II) a été transporté uniquement en présence des chlorures.

**Gherrou et al [4]** ont étudié le transport de Ag (I), Cu (II) et Au (III) à travers les membranes polymères à inclusion (MPI) en utilisant une série d'éthers couronnes : DB18C6, DA18C6 et HA18C6. Les membranes ont montré une efficacité plus élevée en comparaison avec les membranes commerciales.

Une comparaison du transport facilité de Ag (I) et Cu (II) a été reportée par **Arous et al [3]** en utilisant une série de cryptants (éthers-couronnes macro-bicycliques) dans des MPI à base de CTA/2-NPOE. Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité du transport pour les deux ions métalliques a été sept fois plus élevée en utilisant les membranes élaborées par rapport aux membranes commerciales.

Le présent chapitre est consacré à l'application des membranes élaborées pour le transport du zinc et du cuivre.

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

- La nature du transporteur.
- La nature du plastifiant.
- La nature de la membrane.

Les expériences du transfert d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  à travers les membranes synthétisées ont été effectuées en utilisant la cellule déjà décrite dans le chapitre II.

Le temps  $t=0$  correspond au démarrage de l'agitation de la phase d'alimentation.

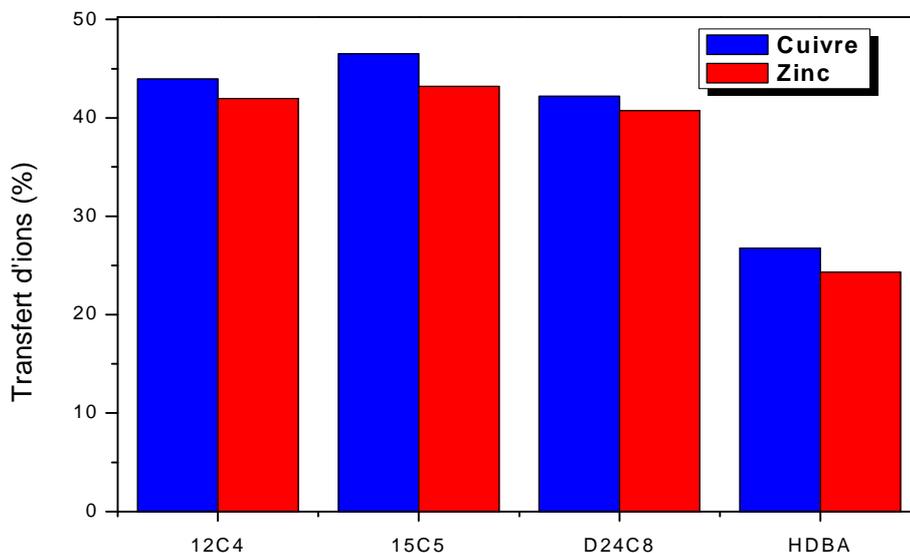
Après une durée de 7 heures de transport, des prélèvements de 1 ml de chaque phase (amont et aval) sont analysés à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique.

## IV.2. Résultats et discussion :

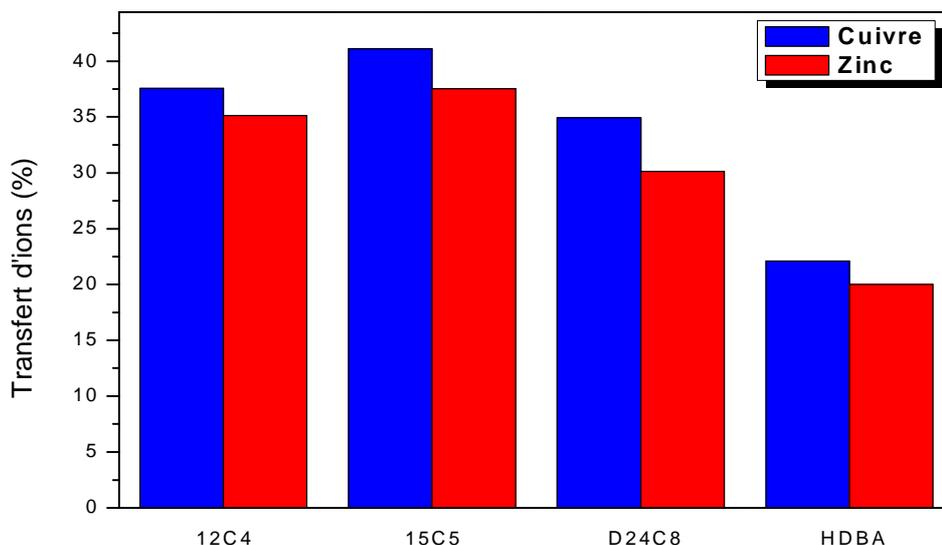
### IV.2.1. Effet de la nature du transporteur :

La nature du transporteur est un paramètre très intéressant dans les procédés de transfert d'ions métalliques à travers les membranes. Pour cela, nous avons réalisé des expériences de comparaison du transport du cuivre et du zinc en utilisant trois éthers-couronnes qui diffèrent par le diamètre de la cavité de leurs couronnes et par le nombre d'atomes d'oxygènes qui forment ces couronnes et un nouveau transporteur liquide (HDBA).

Les figures IV.1 et IV.2 représentent les quantités transportées en % du cuivre et du zinc en fonction de la nature du transporteur en utilisant respectivement le TEHP et le DOP comme plastifiant. Nous remarquons que l'éther-couronne 15C5 est le meilleur transporteur des deux ions métalliques, ceci et probablement dû à la taille des deux cations qui se rapproche au diamètre de la cavité de l'extractant 15C5.



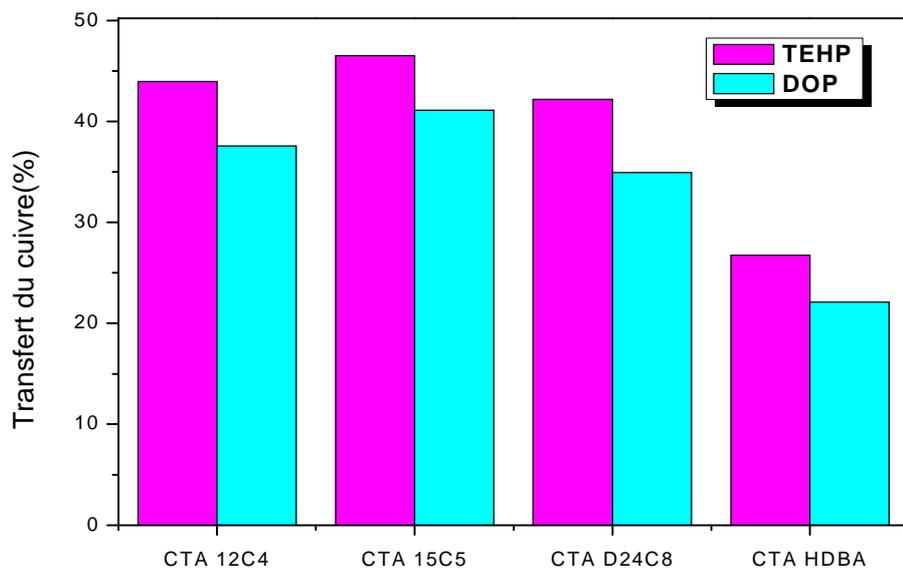
**Figure IV.1 :** Effet de la nature du transporteur sur le transport du Cuivre et du Zinc à travers les membranes à base de CTA+TEHP+Transporteur.



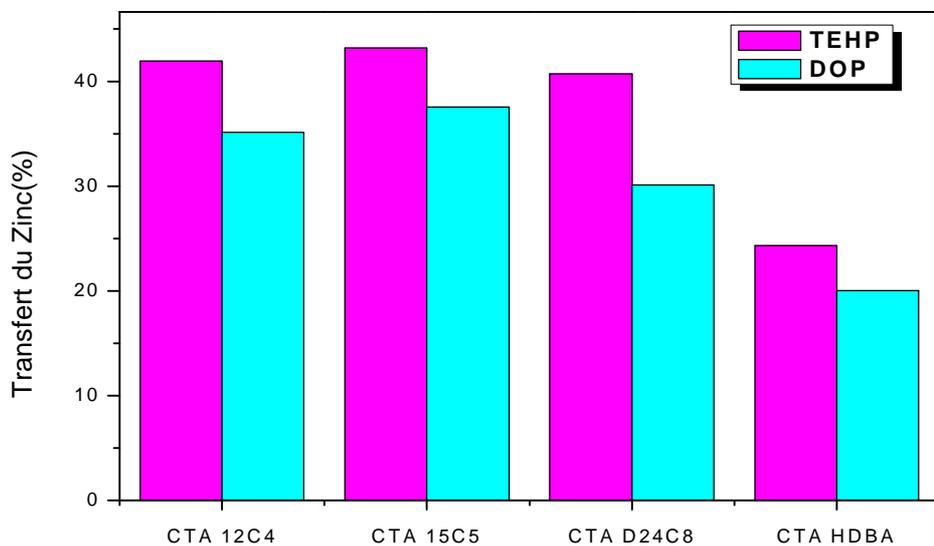
**Figure IV.2 :** Effet de la nature du transporteur sur le transport du Cuivre et du Zinc à travers les membranes à base de CTA +DOP+Transporteur.

### **IV.2.2. Effet de la nature du plastifiant :**

Nous avons étudié par la suite l'effet de la nature du plastifiant. Pour cela nous avons utilisé deux plastifiants le TEHP et le DOP. Les figures IV.3 et IV.4 représentent les quantités transportées en % du cuivre et du zinc en fonction de la nature du plastifiant. Nous remarquons avec les quatre extractants que l'efficacité est meilleure en utilisant le plastifiant TEHP. Ceci peut être expliqué par la viscosité élevée du plastifiant DOP ce qui ralentit la diffusion des deux ions à travers la membrane.



**Figure IV.3:** Effet de la nature du plastifiant sur le transport du Cuivre.



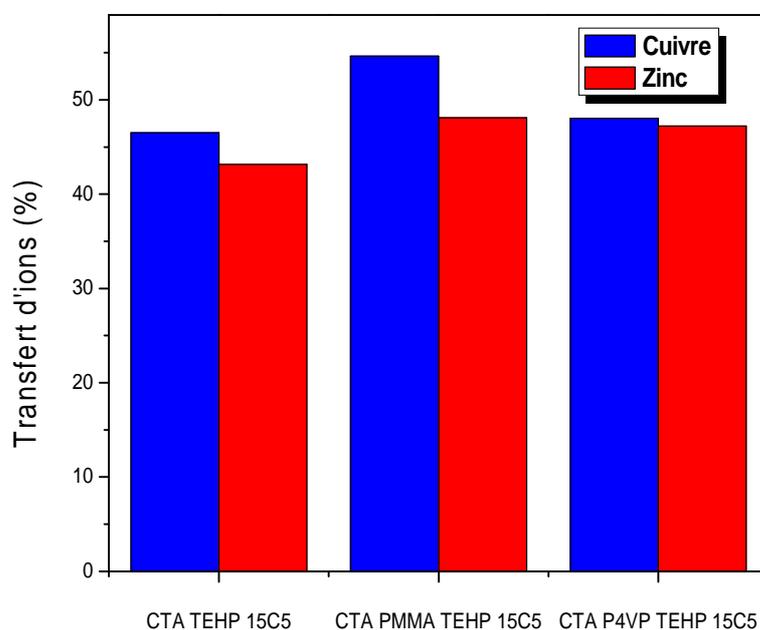
**Figure IV.4 :** Effet de la nature du plastifiant sur le transport du Zinc.

### IV.2.3. Effet de la nature de la membrane:

Nous avons essayé d'augmenter les performances des membranes en les préparant avec deux polymères de base (TAC+PMMA ou TAC+P4VP). La figure IV.5 représente les quantités transportées en % du cuivre et du zinc en fonction de la nature de la membrane. Nous avons utilisé les membranes contenant le meilleur transporteur (15C5) et le meilleur plastifiant (TEHP).

Nous remarquons nettement que la membrane TAC+PMMA+TEHP+15C5 est la plus efficace et la plus sélective vis-à-vis du cuivre. Ce résultat confirme que la paire des polymères (TAC, PMMA) est plus compatible que la paire (TAC, P4VP). Ceci est probablement dû à la structure similaire des deux polymères (les deux polymères TAC et PMMA possèdent les mêmes groupements fonctionnels).

Il est à noter que pour toutes les membranes élaborées, nous avons enregistré une légère sélectivité vis-à-vis du cuivre par rapport au zinc.



**Figure IV.5:** Effet de la nature de la membrane sur le transport du Cuivre et du Zinc.

# *Conclusion générale*

## *Conclusion générale*

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.

Au cours de ce mémoire de Magister, nous avons synthétisé une série de membranes organiques appelées membranes polymères à inclusion (MPI) dont le transporteur est fixé dans la matrice du polymère de base le Triacétate de cellulose (TAC).

L'originalité de ce travail est l'élaboration de nouvelles membranes en mélangeant deux polymères et en utilisant des transporteurs liquides.

Les membranes synthétisées ont été caractérisées par différentes techniques telles que : l'Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR), l'Analyse Thermogravimétrique (ATG), la Diffraction Des Rayons – X (DRX) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

- Les résultats obtenus ont montré que l'épaisseur dépend de la nature du transporteur et de la densité du plastifiant. Les valeurs obtenues (entre 24  $\mu\text{m}$  et 32  $\mu\text{m}$ ) sont tout à fait comparables à celles des supports commerciaux utilisés pour la préparation des membranes liquides supportées. Les teneurs en eau ont montré que les membranes élaborées sont assez fortement hydrophobes.
- L'analyse par la spectrométrie infra rouge a confirmé la présence de tous les groupements fonctionnels des différents constituants des membranes élaborées (polymère, plastifiant et transporteur).
- La caractérisation par diffraction des rayons X a révélé que toutes les membranes synthétisées sont amorphes et par conséquent le transport est par diffusion du transporteur.

## CONCLUSION GENERALE

---

- L'analyse par microscopie électronique à balayage a montré que toutes les membranes élaborées présentent une structure dense (non poreuse, où tous les pores sont remplis par le plastifiant et le transporteur) et qu'elles sont homogènes.
- L'analyse thermogravimétrique a montré que toutes les membranes synthétisées présentent une très bonne stabilité thermique.

Concernant le transfert des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  à travers ce nouveau type de membranes, nous avons obtenu les résultats suivants :

- L'éther – couronne 15C5 est le meilleur transporteur des deux ions métalliques.
- L'efficacité du transport du cuivre et du zinc est meilleure en utilisant le plastifiant TEHP.
- Des pourcentages de transport du cuivre très importants (55%) ont été obtenus en utilisant la membrane TAC + PMMA + TEHP + 15C5.
- Pour toutes les membranes élaborées, nous avons enregistré une légère sélectivité vis-à-vis du cuivre par rapport au zinc.

# *Références*

## *Références*

- [1]. O.Arous, Elaboration et caractérisation de nouvelles membranes à sites complexants fixes, Thèse de Doctorat, USTHB. 2005, Alger.
- [2]. B.Bansal,X Dong Chen, Md Monwar Hossain.Transport of lithium through a supported liquid membrane of LIX54 and TOPO in kerosene. Chemical Engineering and Processing., 44, (2005), 1327-1336.
- [3]. O. Arous, H.Kerdjoudj, P.Seta. Comparison of carrier-facilitated silver (i) and copper (ii) ions transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane J. Memb. Sci., 241,(2004), 177-185
- [4]. A. Gherrou, H.Kerdjoudj, R.Molinari, E.Drioli, P.Seta. Fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver(I), copper(II) and gold(III) ions transport J.Memb.Sci., 228 , (2004), 149-157.
- [5]. J.A. Howell, V. Sanchez et R.W. Field, membrane in bioprocessing, Theory and applications, chapman & Hall 1993.
- [6]. M. Amara, Amélioration de la sélectivité des membranes échangeuses de cations par modification de leur surface, Thèse de Magister, USTHB.1998, Alger.
- [7]. Mallevalle.J, Odendaal. P.E, Wiesner. M.R, The emergence of membrane in water and waste water treatment, In : Water Treatment Membrane Process, Chapitre1, Mc Graw-Hill, (1996), 10p.
- [8]. H.Beer, E.Jallerat, K.Pflanz, T M. Klewitz. Qualification of cellulose nitrate membranes for lateral-flow assays. Originally Published IVD Technology (2002).
- [9]. Pontié M et coll, Les techniques séparatives à membrane-Théorie applications et perspectives, Paris Union Internationale pour les applications de l'électricité, 2001, 212p.
- [10]. M. Amara, Matériaux échangeurs d'ions: sélectivité et spécificité. Application à la séparation des ions, Thèse de Doctorat, USTHB. 2003 , Alger.
- [11]. P.Guiraldeno, Technique de l'ingénieur J<sub>3</sub>.

## REFERENCES

---

- [12]. M.Mulder, Basic Principles of membrane Technology, Kluwer Academic, Dordrecht 1991.
- [13]. J.P.Brun, procédé de séparation par membrane, Ed Masson 1989.
- [14]. D.Y.Takigawa. The Effect of Porous Support Composition and Operating Parameters on the Performance of Supported Liquid Membranes. Sep.Sci.Tech., 27 (3), (1992), 325-339.
- [15]. M.Amara. H.Kerdjoudj. Modification of cation-exchange membrane properties by electro-adsorption of polyethyleneimine Sep and Purif .Techn., 29, (2002), 79-87.
- [16]. M.Amara.H.Kerdjoudj. Modified cation exchange resin applied to demineralisation of a liquid industrial waste. Comparison to a classical treatment and electrodialysisHydrometallurgy., 65,(2002), 59-68.
- [17]. DJ.Akretche , A.Gherrou, H.Kerdjoudj. Electrodialysis of solutions obtained by elution of cyanide complexes from anionic exchange resin by means of acidic thiourea Original Research ArticleHydrometallurgy., 46, (1997) , 287-301.
- [18]. Delbeke R., La déminéralisation par électrodialyse du lactosérum doux de fromagerie, Lait, 1975, 541(542), 76-94 119.
- [19]. Batchelder B.T., Electrodialysis method for demineralisation of liquid, whey based material, US patent, 1991, 5 223 107
- [20]. M. Shampur, M.H.Mashhadizdeh, G. Azimi, Highly selective and efficient transport of mercury (II) ions across a bulk liquid membrane containing tetrathia 12-crown-4 as a specific ion carrier. Separation and Purification Technology., 27, (2002), 155-161.
- [21]. Burgard, L. Jurdy, H. S. Park et R. Heimburger, Nouv. Liquidliquid extraction and liquid membranes: an analysis of transport rates of potassiumJ. Chim.,7, (1983) , p 575.
- [22]. R. M. Izatt, J. J. Christensen et G. A. Clark, Transport of  $\text{AgBr}_2^-$ ,  $\text{PdBr}_4^{2-}$ , and  $\text{AuBr}_4^-$  in an Emulsion Membrane System Using K<sup>-</sup>-Dicyclohexano-18-crown-6 as CarrierSep. Sci. Technol., 22(2 et 3), 1987, 691.
- [23]. R. Bloch, A. Finkielsten et O. Kedem, Metal-ion separation by dialysis through solvent membranes, Ing. & Engr. Chem., process Design and Developm., 6, (1967), p 231.
- [24]. R. Bloch, Hydrometallurgical separations by solvent membranes, in: J.E. Flinn (Ed.), Membrane Science and Technology, Plenum Press, New York, 1970, pp. 171–187.
- [25]. P.R. Danesi, Transport of  $\text{Eu}^{3+}$  through a bis (2-ethylhexyl) phosphoric acid, n-dodecane solid supported liquid membrane J. Membr. Sci., 29, (1986), p 182.
- [26]. T.B. Stolwijk, D.N. Reinhoudt, Crown ether mediated transport: a kinetic study of potassium perchlorate transport though a supported liquid membrane containing dibenzo-18-crown-6. J. Amer. Chem. Soc., 109, (1987), p 7042.

## REFERENCES

---

- [27]. R. Chiarizia, Application of supported liquid membranes for removal of nitrate, technetium (VII) and chromium (VI) from groundwater *J. Membr. Sci.*, 55, (1991), p 39.
- [28]. J.S. Shultz and J.D. Goddar, Facilitated transport via carrier-mediated diffusion in membranes system *AIChE J.*, 20, (1974), 625.
- [29]. J.D. Goddar, Carrier-mediated heat transport *Chem. Eng. Sci.*, 32, (1974), 625.
- [30]. P.R. Danesi, Separation of metal species by supported liquid membranes *Sep. Sci. Technol.*, 19(1-2), (1984-85), 857.
- [31]. R.L. Yinger, Stability of flat sheet supported liquid membranes in the transport of radionuclides from reprocessing concentrate solutions *Sep. Sci.*, 1, (1987), p 410.
- [32]. T.C. Huang et T.H. Tsai, Separation of heavy metals from industrial waste streams by membrane separation technology. *Acta Chemica Scandinavia.*, 45, (1991), p 383.
- [33]. Ting-Chia Huang, Ting-Chia Huang, Separation of cobalt and nickel ions in lithium nitrate solutions by solvent extraction and liquid membrane with HEHEHP kerosene solution, *dep. chemical eng.*, 45, (1991), 383- 391
- [34]. T. Nishiki and R.G. Bautista, Platinum(IV) extraction with supported liquid membrane containing trioctylamine carrier *AIChE J.*, 31, (1985), p 2093.
- [35]. K. Takahashi and H. Takeushi, J Transport of copper through a supported liquid membrane, *Chem. Eng. Japan*, 18, (1985), p 205.
- [36]. F. Guyon, N. Parthasarathy et J. Buffle, Permeation Liquid Membrane Metal Transport *Anal. Chem.*, 71, (1999), p 819.
- [37]. M. Teramoto et H. Tanimoto, Mechanism of Copper Permeation through Hollow Fiber Liquid Membranes *Sep. Sci. Technol.*, 18, 10, (1983), p 871.
- [38]. M. Harada, Some characteristics of liquid membranes with tri-n-oxylamine *J. Chem. Eng. Japan.*, 17, (1984), p 527.
- [39]. D. Pearson, Ion Exchange Membranes, Flett (Ed.), Society of Chemical Industry., 2, (1983), p 55.
- [40]. F.Z. ElAamrani, A. Kumar, L. Beyer, A. Florido et A. M. Sastre, Mechanistic study of active transport of silver(I) using sulfur containing novel carriers across a liquid membrane *J. Membr. Sci.*, 152, (1999), p 263.
- [41]. A. El Bachiri, A. Hagege et M. Burgard, "Recovery of Silver Nitrate by Transport Across a Liquid Membrane Containing Dicyclohexano 18 Crown 6 as Carrier" *J. Membr. Sci.*, 121, (1996), p 159.

## REFERENCES

---

- [42]. S. Llias, K.A. Schimmel et P.M. Yezek, nondispersive liquid-liquid extraction of copper and zinc from an aqueous solution by dehpA and lix 984 in a hollow fiber membrane module sep. sci. technol., 34, 7, (1999), p 1007.
- [43]. P. Ghosh et P.K. Bharadwaj, Synthesis, characterization and complexation properties of a heteroditopic cryptand L towards Cu(II) and Zn(II): crystal structures of L.3H<sub>2</sub>O and [Zn(L)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O J. Chem. Soc.Dalt. Trans., 15, (1997), p 2673.
- [44]. A.M. Sastre, A. Madi et F.J. Alguacil, Facilitated supported liquid-membrane transport of gold (I) using LIX 79 in cumene.J. Membr. Sci., 166, (2000), p 213.
- [45]. A.M. Sastre, A. Kumar, J.P. Shukla, R.K. Singh, Improved techniques in liquid membrane separations: an overview, Sep. Purif. Meth., 27 (2),(1998), 213–298.
- [46]. C. Cianetti et P.R. Danesi, Facilitated transport of HNO<sub>3</sub> through a supported liquid membrane containing a tertiary amine as carrier. Sep. Sci. Technol., 1, 3, (1983), p 565.
- [47]. P. Dzygiel, P. Wieczorek et L. Mathiasson, Enrichment of amino acids by supported liquid membrane extraction using Aliquat 336 as a carrier Analyt. Letters., 25, (1998), p 1261.
- [48]. P. Wieczorek et M. Tomaszewska, Transport of amino-acids through liquid membranes supported on novel poly(vinylidene fluoride) porous flat-sheet matrix Sol. Extr. Ion Exch., 15, (1997), p879.
- [49]. H. Takeuchi, K. Takahashi et M.N. Nakano, Separation of heavy metals from aqueous solutions by hollow-fiber type supported liquid membranes in a continuous regenerating mode Water Treatment., 5, (1990), p 222.
- [50]. R. Chiarizia, E. Horwitz, P.G. Rickert et K.M. Hodgson, Application of Supported Liquid Membranes for Removal of Uranium from Groundwater Sep. Sci. Technol., 25, (1990), p 1571.
- [51]. R. Tayeb, C. Fontas, M. Dhahbi, S. Tingry, P. Seta, Cd(II) transport across supported liquid membranes (SLM) and polymeric plasticized membranes (PPM) mediated by Lasalocid A, Sep. Purif. Technol., 42 (2), (2005), 189–193..
- [52]. C.Fantas, R.Tayeb, S.Tingry, M.Hidalgo, P. Seta, Transport of platinum(IV) through supported liquid membranes(SLM) and polymeric plasticised membrane(PPM), J. Membr. Sci., 263,(2005), 96-102.
- [53]. M. Sugiura, M. Kikkawa, S. Urita, Effect of plasticizer on carrier-mediated transport of zinc ion through cellulose triacetate membranes Separ. Sci. Technol., 22,(1987) ,2263.
- [54]. M. Sugiura, M. Kikkawa, Carrier-mediated transport of earth ions through cellulose triacetate membranes, J. Membr. Sci., 42, (1989),47.

## REFERENCES

---

- [55]. M. Sugiura, Transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes containing hinokitol and flavonol as carriers *Separ. Sci. Technol.*, 25, (1990), 1189.
- [56]. M. Sugiura, Effect of Polyoxyethylene *n*-Alkyl Ethers on Carrier-Mediated Transport of Lanthanide Ions through Cellulose Triacetate Membranes *Sep. Sci. Technol.*, 27, (1992), 269.
- [57]. M. SUGIURA, Effect of quaternary ammonium salts on carrier mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes *Separ. Sci. Technol.*, 28, (1993), 1453.
- [58]. M. Sugiura, Effect of polyoxyethylene *n*-alkyl ethers on carrier mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.* 27 (2), (1992) 269–276.
- [59]. A. Schow, R. T. Peterson, J. D. Lamb, Polymer inclusion membranes containing macrocyclic carriers for use in cation separations *J. Membr. Sci.*, 111, (1996), 291
- [60]. J. D. Lamb, A. Y. Nazarenko, J. Uenishi, H. Tsukube, Silver(I) ion-selective transport across polymer inclusion membranes containing new pyridino- and bipyridino-podands *Anal. Chim. Acta.*, 373, (1998), 167.
- [61]. A. Y. Nazarenko, J. D. Lamb, Selective metal ion sorption and transport using polymer inclusion membranes containing dicyclohexano-18-crown-6. *Sep. Sci. Technol.*, 32, (1997), 2749.
- [62]. M.-F. Paugam, J. Buffle, Comparison of carrier-facilitated copper(II) ion transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane. *J. Membr. Sci.*, 147, (1998), 207.
- [63]. R. A. Bartsch, W. A. Charewicz, J. LU, W. Walkowiak, B. A. Amiri-elaisi, *Proc. Intern. Solvent Extraction Symposia, Moscow, 1998*, p. 205.
- [64]. J. Rais, C. V. Mason, K. D. Abney, Use of PVC Plasticized Membranes for Uptake of Radioactive Cesium and Strontium *Sep. Sci. Technol.*, 32, (1997), 951
- [65]. Jennifer A. Riggs et Bradley D. Smith. Facilitated transport of small carbohydrates through plasticized cellulose triacetate membranes. Evidence for fixed-sites jumping transport mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, 119, (1997), 2765-2766.
- [66]. M.F.Paugam.J.Buffle. Comparison of carrier-facilitated copper(II) ion transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane *J. Membr. Sci.*, 147, (1998), 207 -215.
- [67]. A.J.B.Kemperman, D.Bargeman, T.V.D.Boomaard, H.Starthnam. Stability of Supported Liquid Membranes: State of the Art. *Sep. Sci. Technol.*, 31 (20), (1996), 2733-2762.

## REFERENCES

---

- [68]. J. L. Feijo0, A. J. Moller, J. R. Acosta. A study on the compatibility of poly (methyl methacrylate)/methyl methacrylate-styrene random copolymer blends. *Journal of Materials Science Letters*, 5, N°3, (1986), 313.
- [69]. R. Vijayalakshmi Rao and M. H. Shridhar. Interfacial polarization in poly(4-vinyl pyridine)/NiPc/I<sub>2</sub> composite. *Materials Letters*, 55, N°1-2, (2002), 34.
- [70]. O. Heitzsch, K. Gloe, H. Stefan, E. Weber, Liquid-Liquid Extraction of Ag(I), Hg(II), Au(III) and Pd(II) by Some Oligothia Macrocyclic Ligands Incorporating Aromatic and Heteroaromatic Subunits *Solv. Extr. Ion Exch.*, 12, (1994), p 475.
- [71]. R.M.Izatt, R.M.Haws, J.D.Lamb, et J.J.Christensen, Facilitated Transport from Ternary Cation Mixtures Through Water-Chloroform-Water Membrane systems Containing Macrocyclic Ligands *J.Membr. Sci.*, 20, (1984), p 273.
- [72]. T.B. Stolwijk, D.N. Reinhoudt, Crown ether mediated transport: a kinetic study of potassium perchlorate transport through a supported liquid membrane containing dibenzo-18-crown-6, *J. Amer. Chem. Soc.*, 109, (1987), p 7042.
- [73]. I.M.Coelhoso, T.F.Moura et M.J.T.Carrondo, Transport mechanisms in liquid membranes with ion exchange carriers *J.Membr. Sci.*, 108, (1995), p 231
- [74]. J.Kawazaki, R.Egashira, T.Kawai et L.Bayadzhiev, Recovery of erythromycin by a liquid membrane *J. Membr. Sci.*, 112, (1996), p 209.
- [75]. M.T. Tanigaki, M. Ueda and W. Eguchi, Facilitated Transport of Zinc Chloride through Hollow Fiber Supported Liquid Membrane. Part 1. Transport Mechanism *Sep. Sci. Technol.*, 23(10-11), (1988). p1145-1159
- [76]. M.T.Tanigaki, M.Ueeda et W.Eguchi, Facilitated Transport of Zinc Chloride through Hollow Fiber Supported Liquid Membrane. Part 2. Membrane Stability *Sep. Sci. Technol.*, 23, (1988), p1161.
- [77]. A. J. B. Kemperman D. Bargeman Th. Van Den Boomgaard H. Strathmann, Stability of Supported Liquid Membranes, *State of the Art Separation Science and Technology.*, 31, (1996), p 2733-2762
- [78]. Maurice PINIA et COL (1979) spectrométrie d'absorption atomique. Application à l'ANALYSE CHIMIQUE. Tome 1.2 ème édition
- [79]. J , Lynch , *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels*, Ed TECHNIP ,2001.
- [80]. Miguel-Angel GOMEZ-GARCIA, Absorption - réduction des NO<sub>x</sub> provenant d'installations fixes sur systèmes catalytiques HPW-métal supportés, Thèse de Doctorat,strasgourg 2004.

## REFERENCES

---

- [81]. H. Fares, Propriétés mécaniques et physico-chimiques de bétons autoplaçants exposés à une température élevée, Thèse de Doctorat. 2009.
- [82]. A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, Preparation and characterization of polymeric plasticized membranes (PPM) embedding a crown ether carrier application to copper ions transport. Mater. Sci. Eng. C., 25, (2005), 436-443.
- [83]. O. Arous, M. Amara, H. Kerdjoudj, Synthesis and characterization of cellulose triacetate and poly(ethylene imine) membranes containing a polyether macrobicyclic: their application to the separation of copper(II) and silver(I) ions. J. Appl. Polym. Sci., 93, (2004), 1401-1410.
- [84]. M. Ulewicz, K. Sadowska, J. F. Biernat. Facilitated transport of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) across polymer inclusion membranes doped with imidazole azocrown ethers. Desalination., 214, (2007), 352-364.
- [85]. R.D. Noble. Generalized microscopic mechanism of facilitated transport in fixed site carrier membranes. J. Membr. Sci., 75, (1992), 121-129.
- [86]. A.A. Kalachev, L.M. Kardivarenko, N.A. Plate, V.V. Bagreev. Facilitated diffusion in immobilized liquid membranes: experimental verification of the “jumping” mechanism and percolation threshold in membrane transport, J. Membr. Sci., 75, (1992), 1-5.
- [87]. A. Gherrou, Transport facilité d'espèces métalliques complexes à travers deux séries de membranes liquides: les membranes liquides supportées (MLS) et les membranes à sites fixes (MSF). Application à la séparation-purification, Thèse de Doctorat, USTHB. 2005, Alger
- [88]. M. Sugiura, Coupled-ion transport through a solvent polymeric membrane, J. Colloid Inter. Sci., 81 (2), (1981), 385-389.

*Annexe*

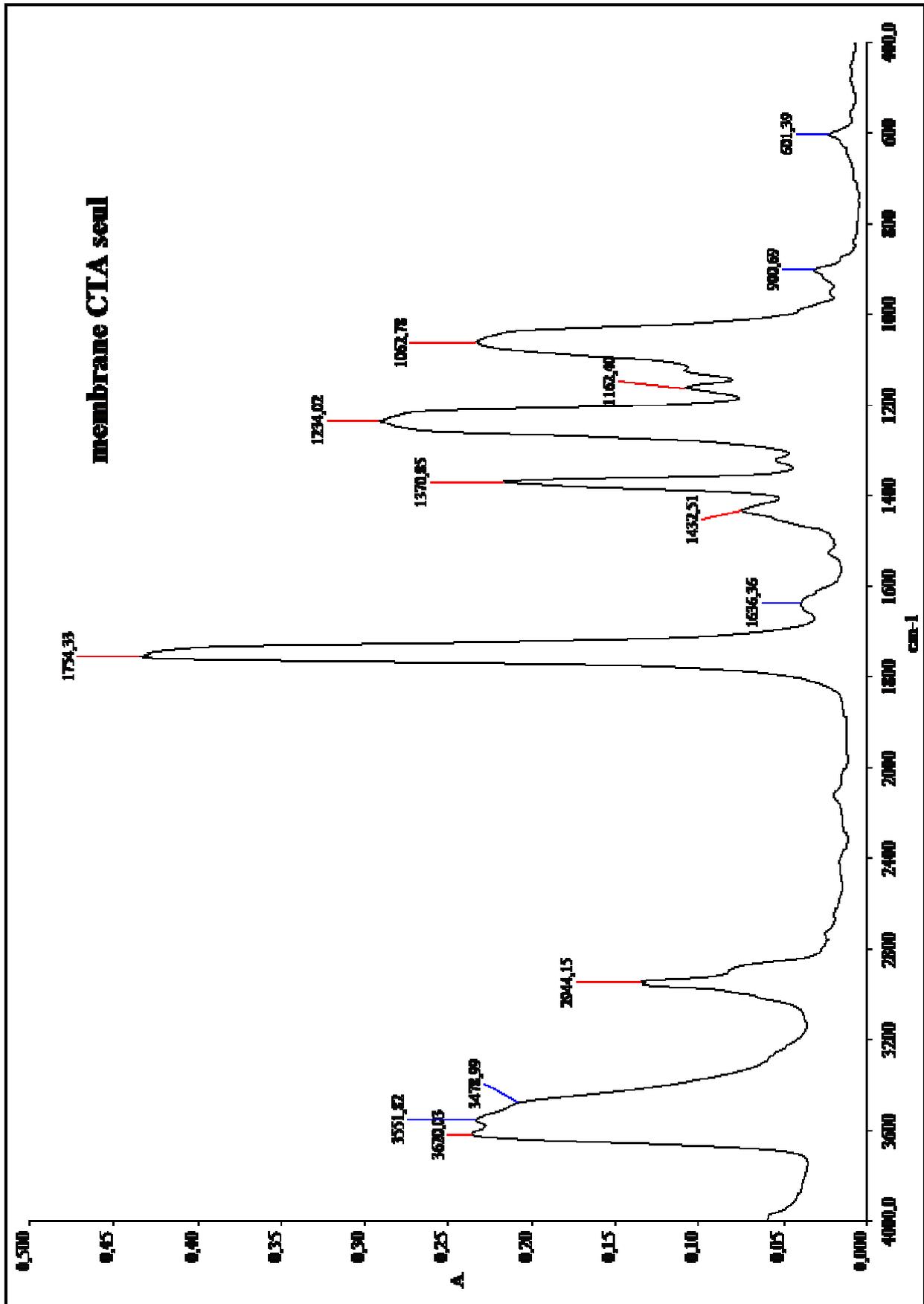


Figure : Spectre FTIR de la membrane TAC.

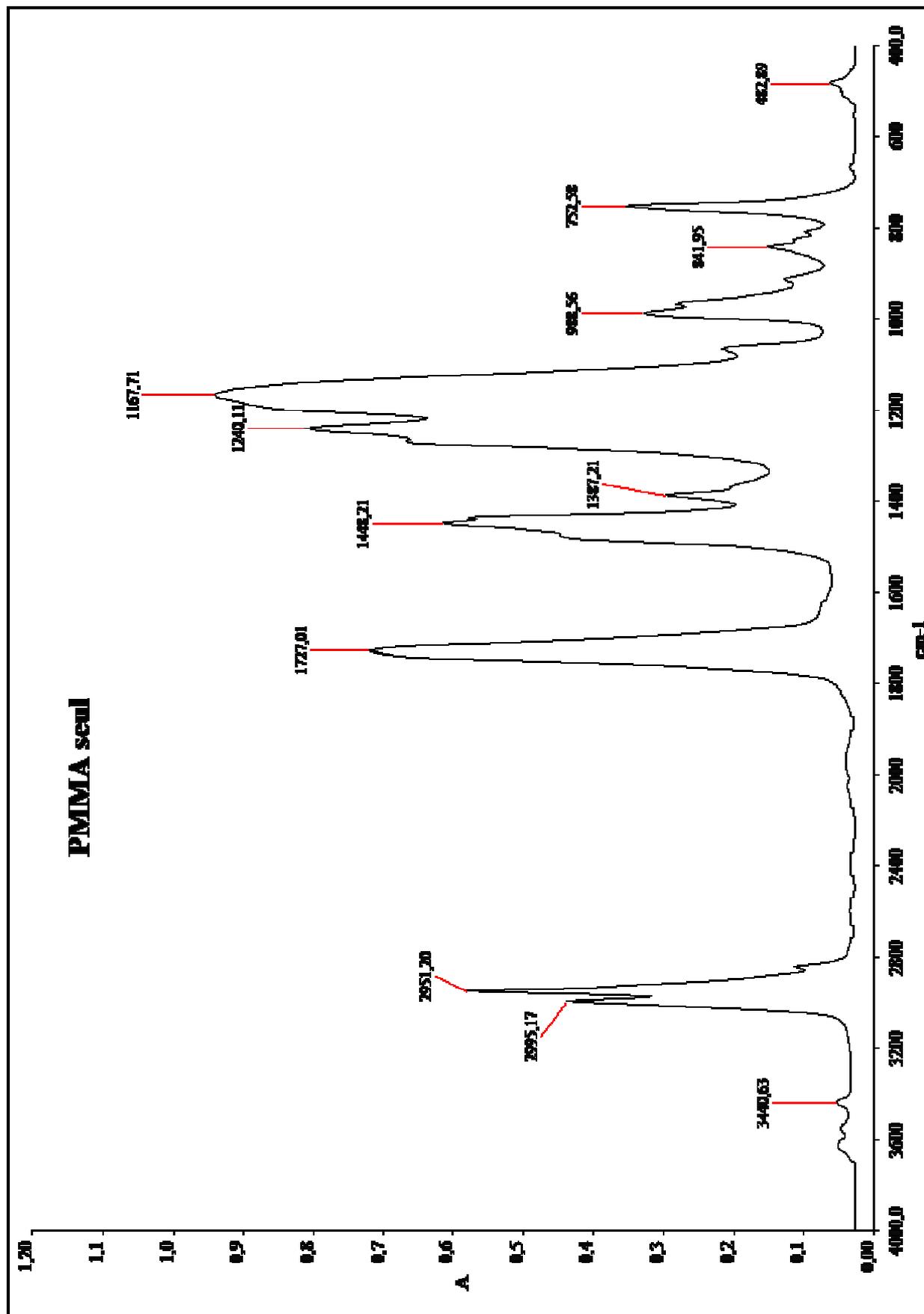
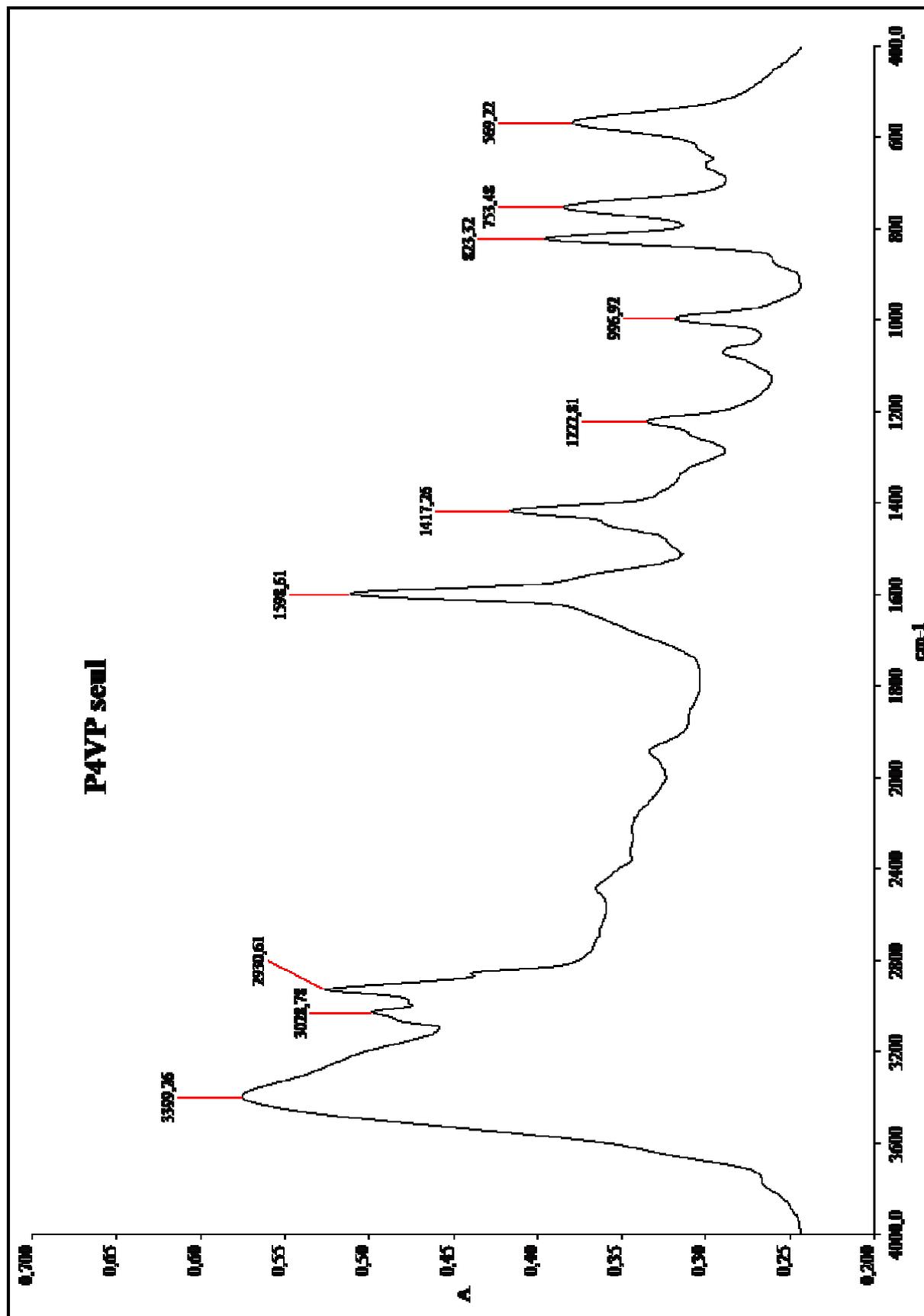


Figure : Spectre FTIR de PMMA.



**Figure :** Spectre FTIR de P4VP.

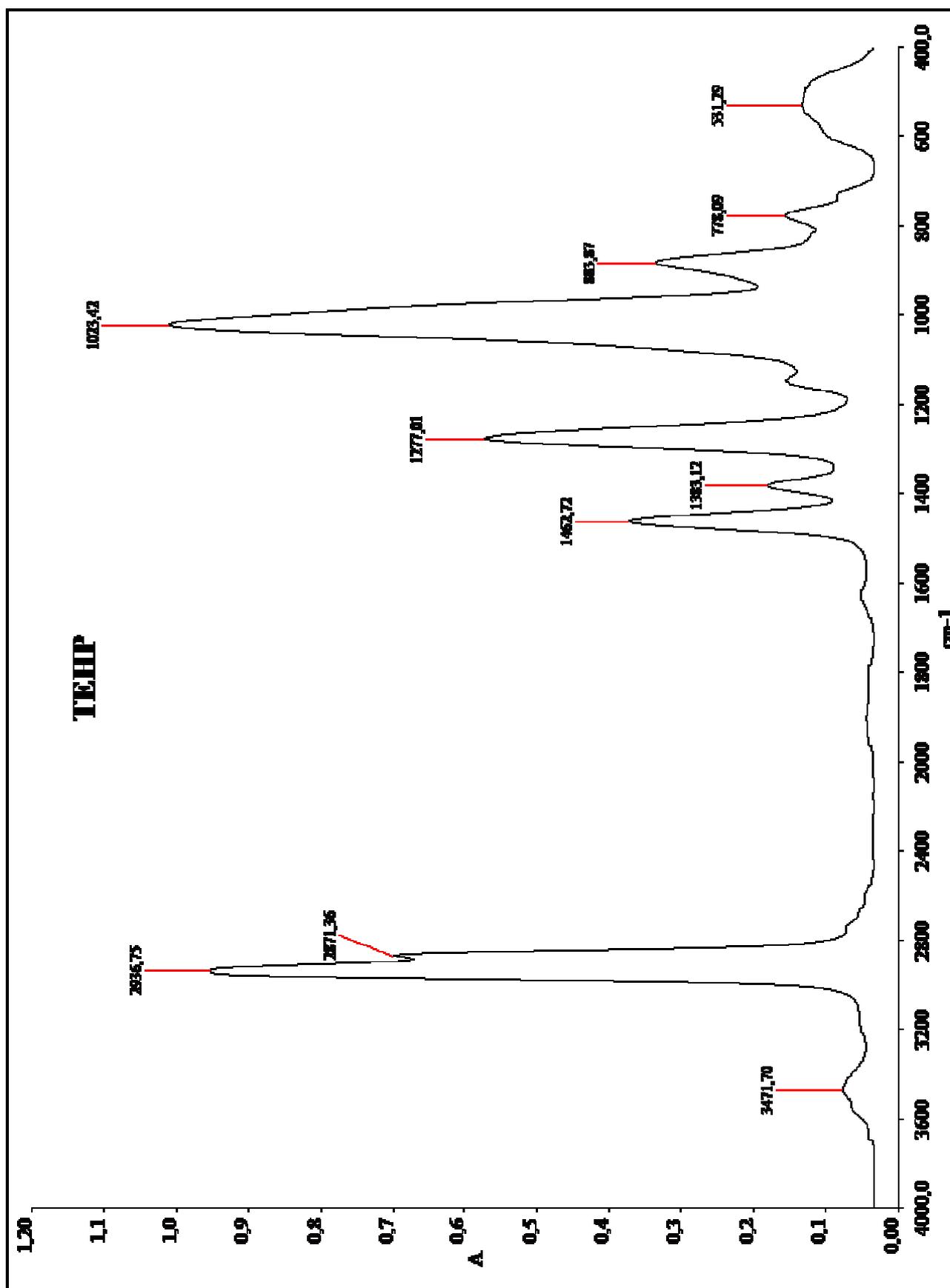


Figure : Spectre FTIR de TEHP.

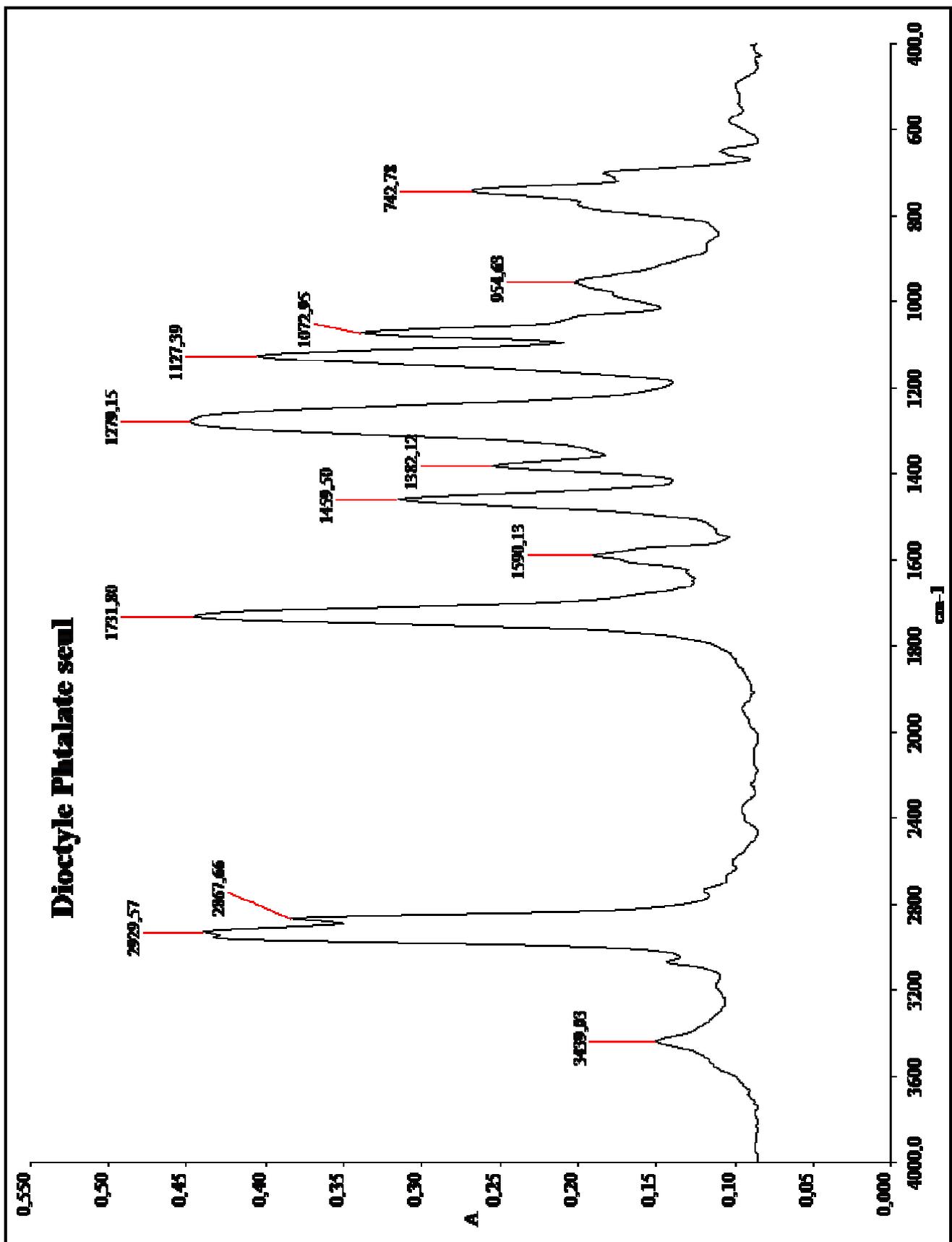


Figure : Spectre FTIR de DOP.

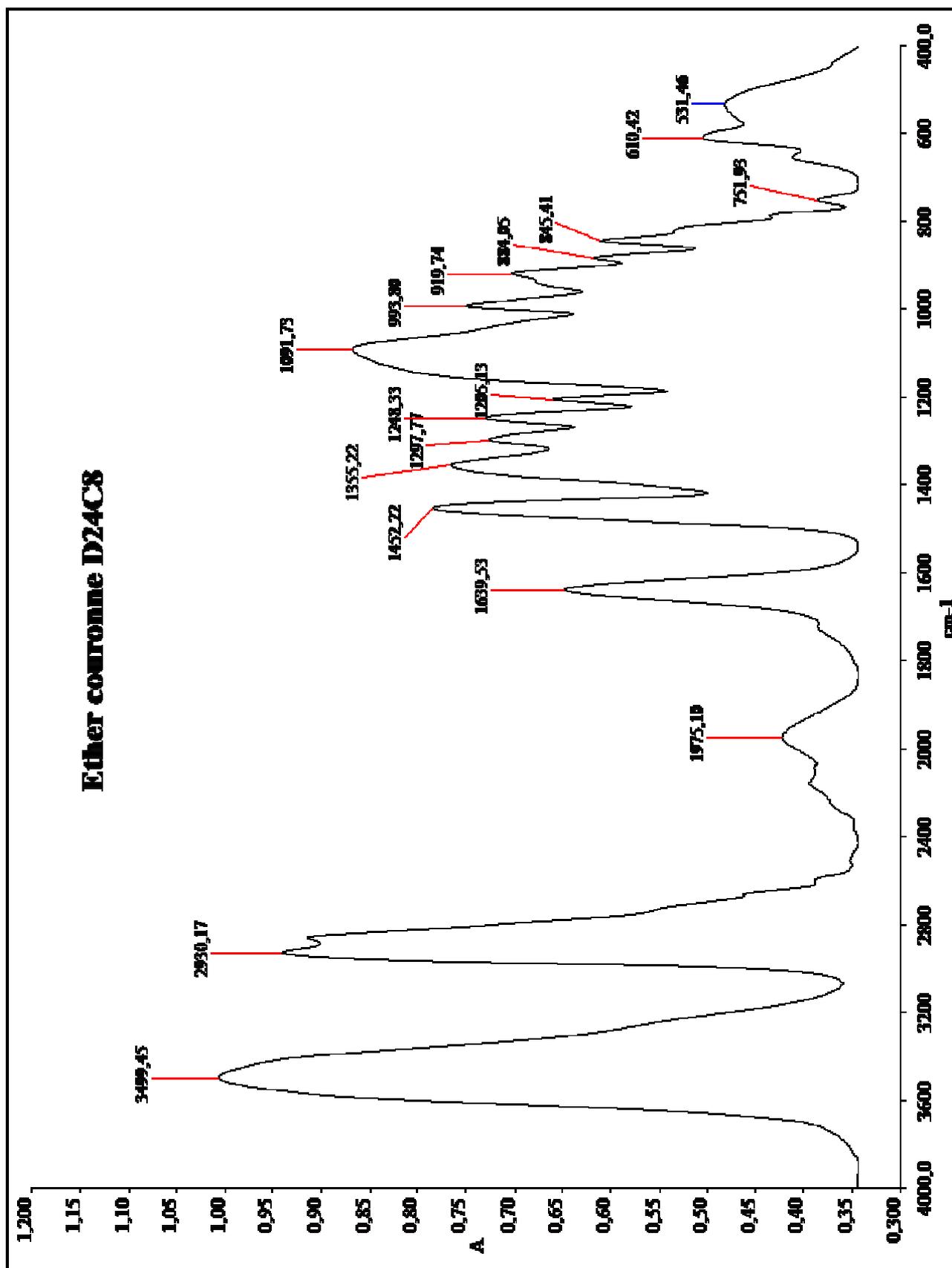


Figure : Spectre FTIR de D24C8.

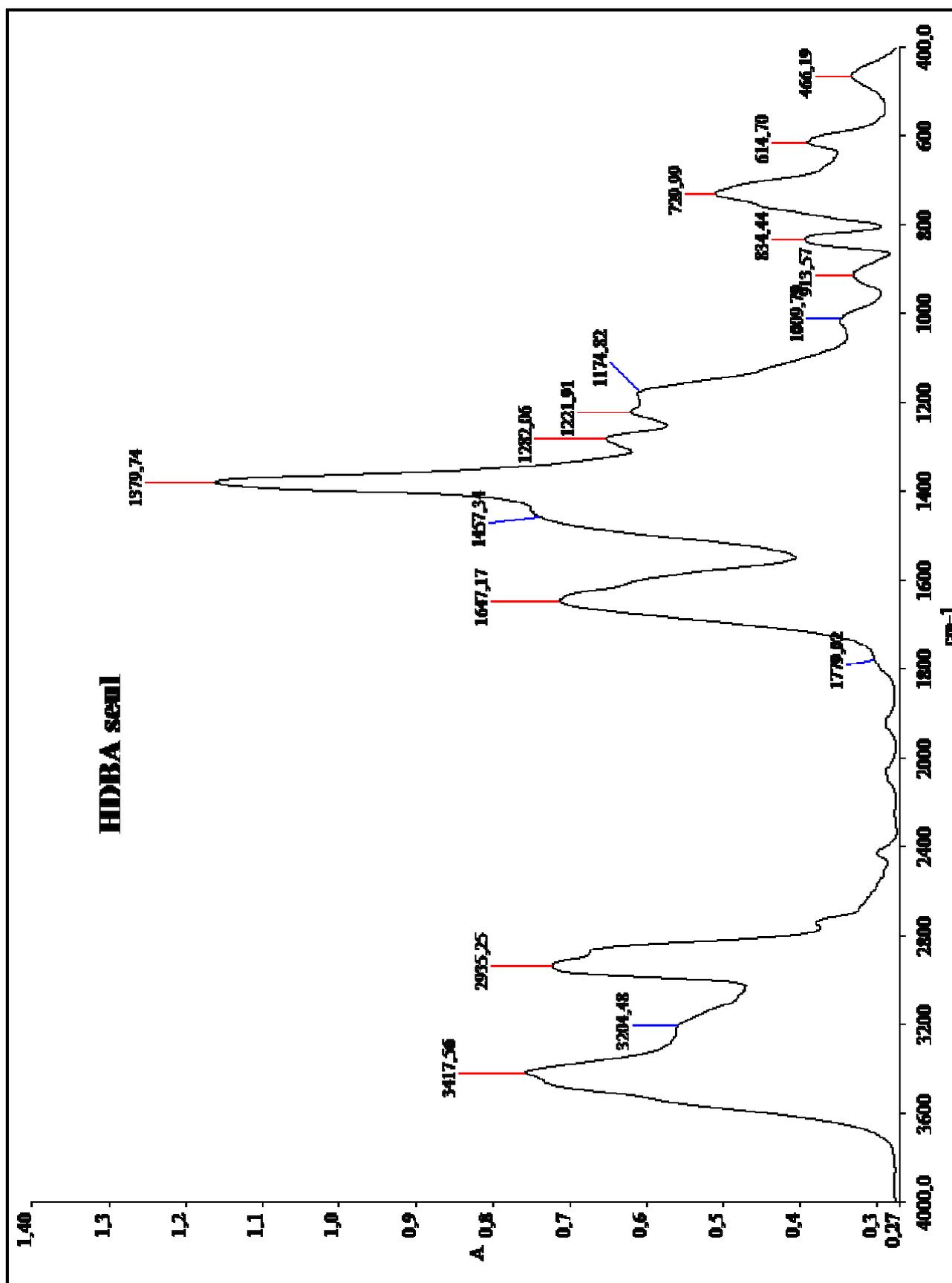


Figure : Spectre FTIR de HDBA.

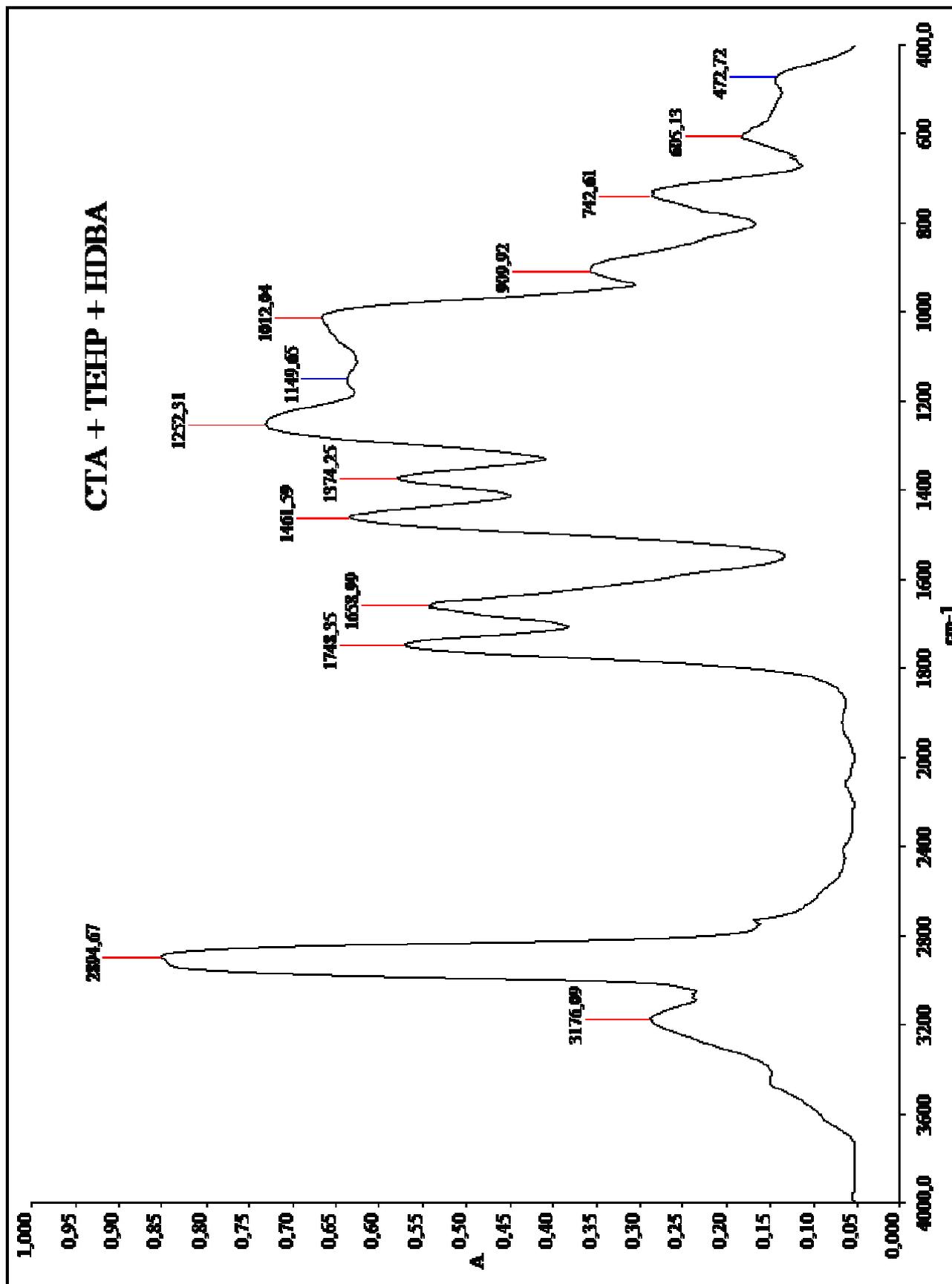
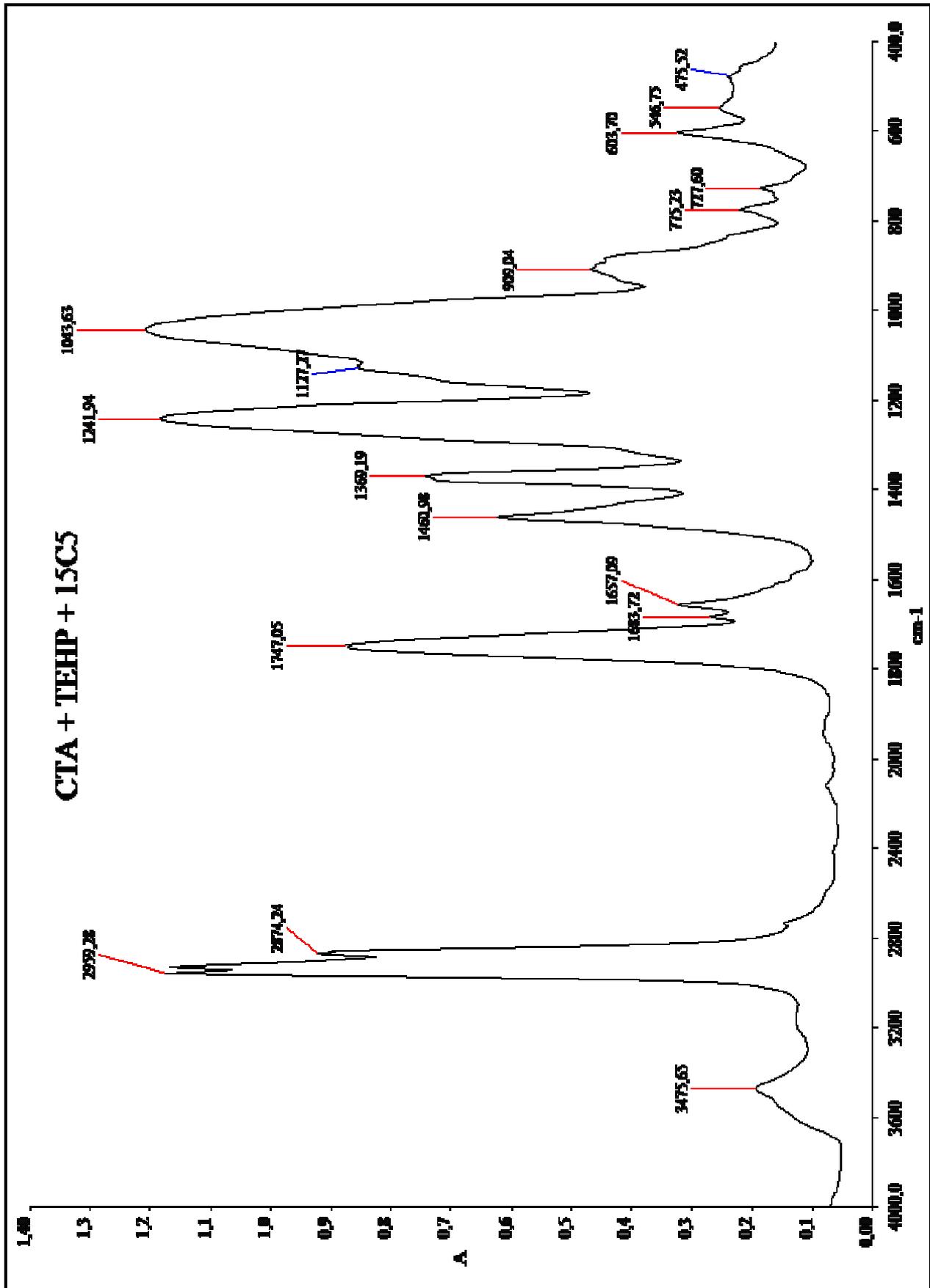
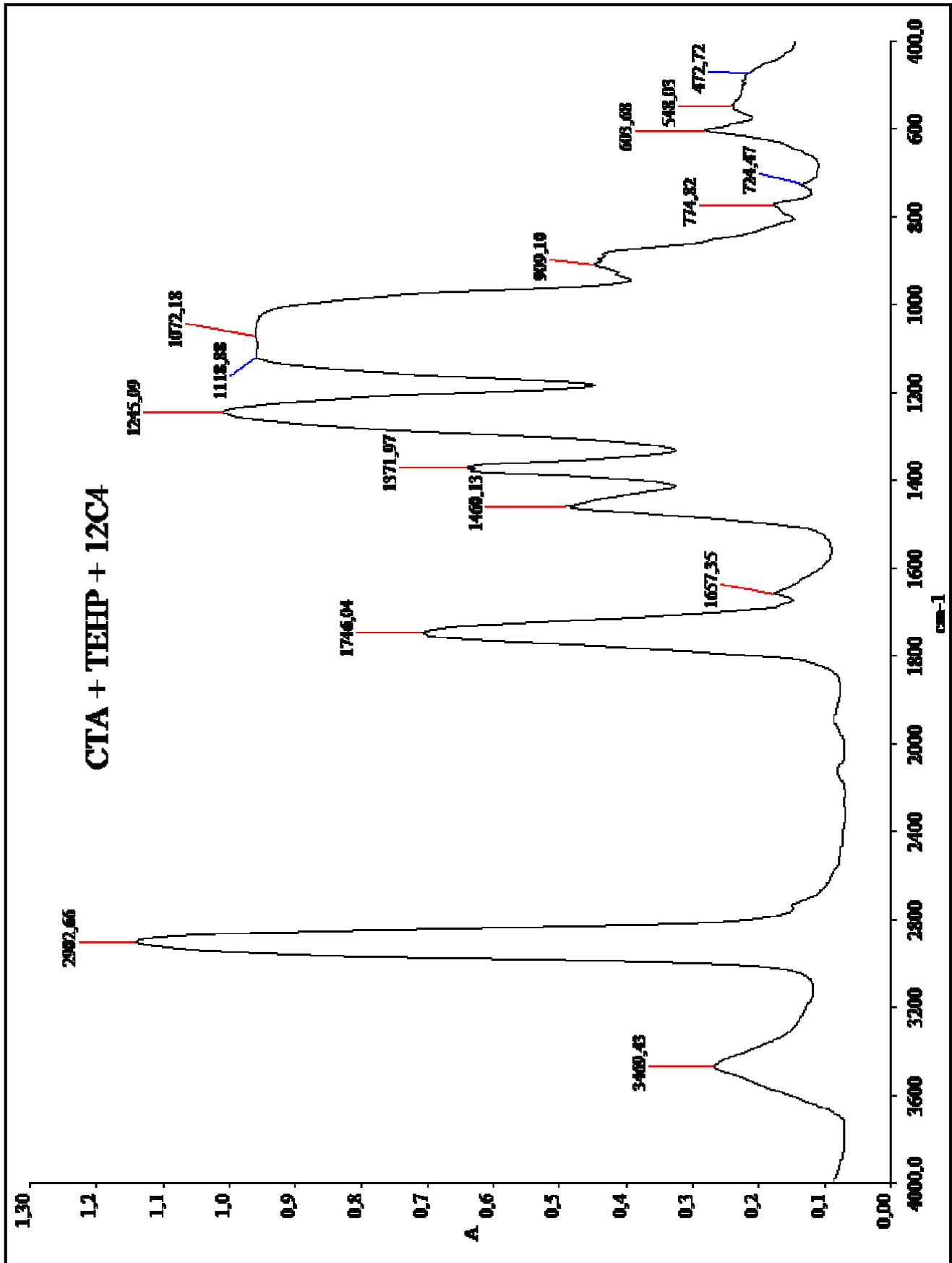


Figure : Spectre FTIR de la membrane TAC + TEHP + HDDBA.



**Figure :** Spectre FTIR de la membrane TAC + TEHP + 15C5.



**Figure :** Spectre FTIR de la membrane TAC + TEHP + 12C4.

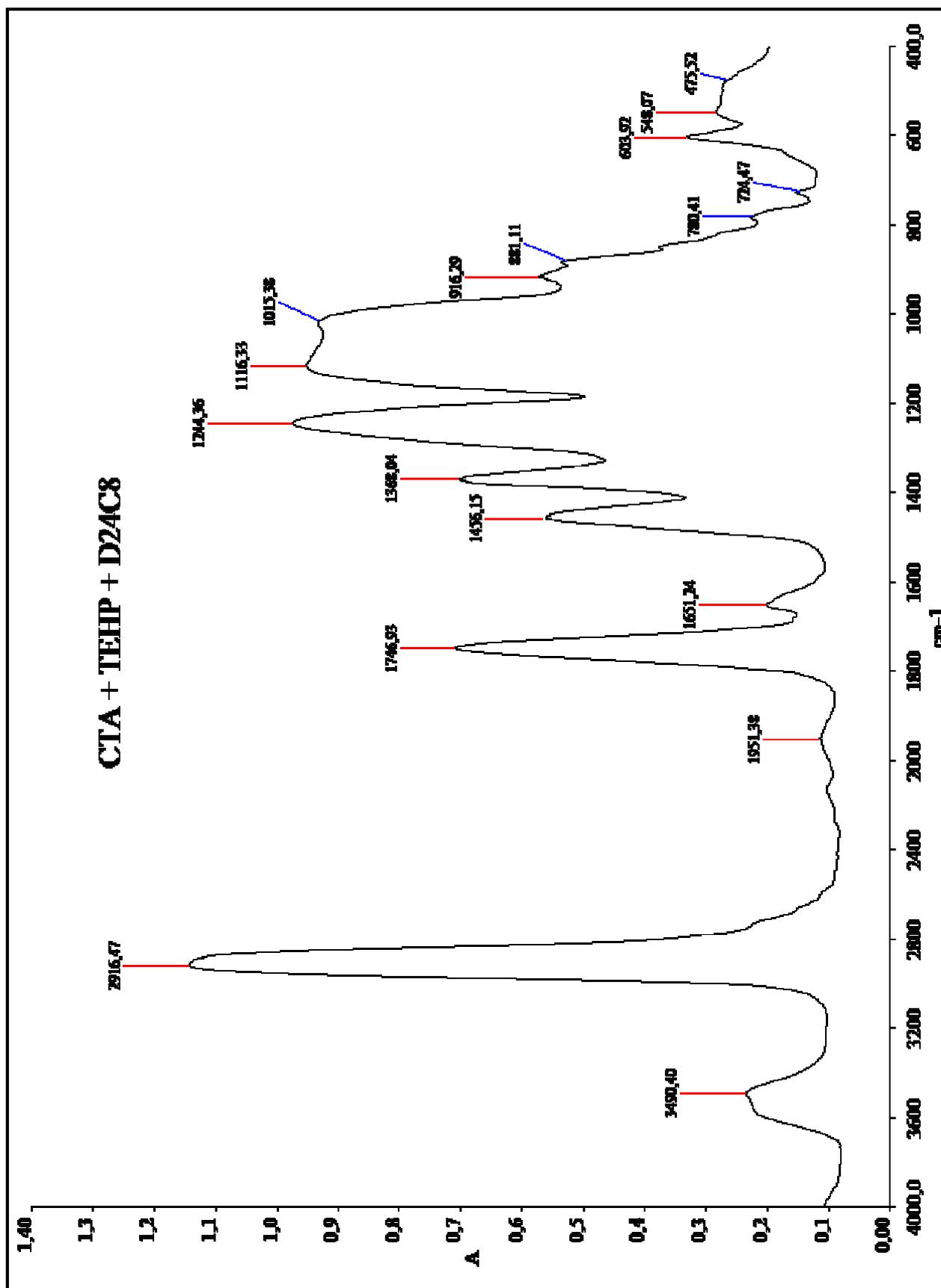
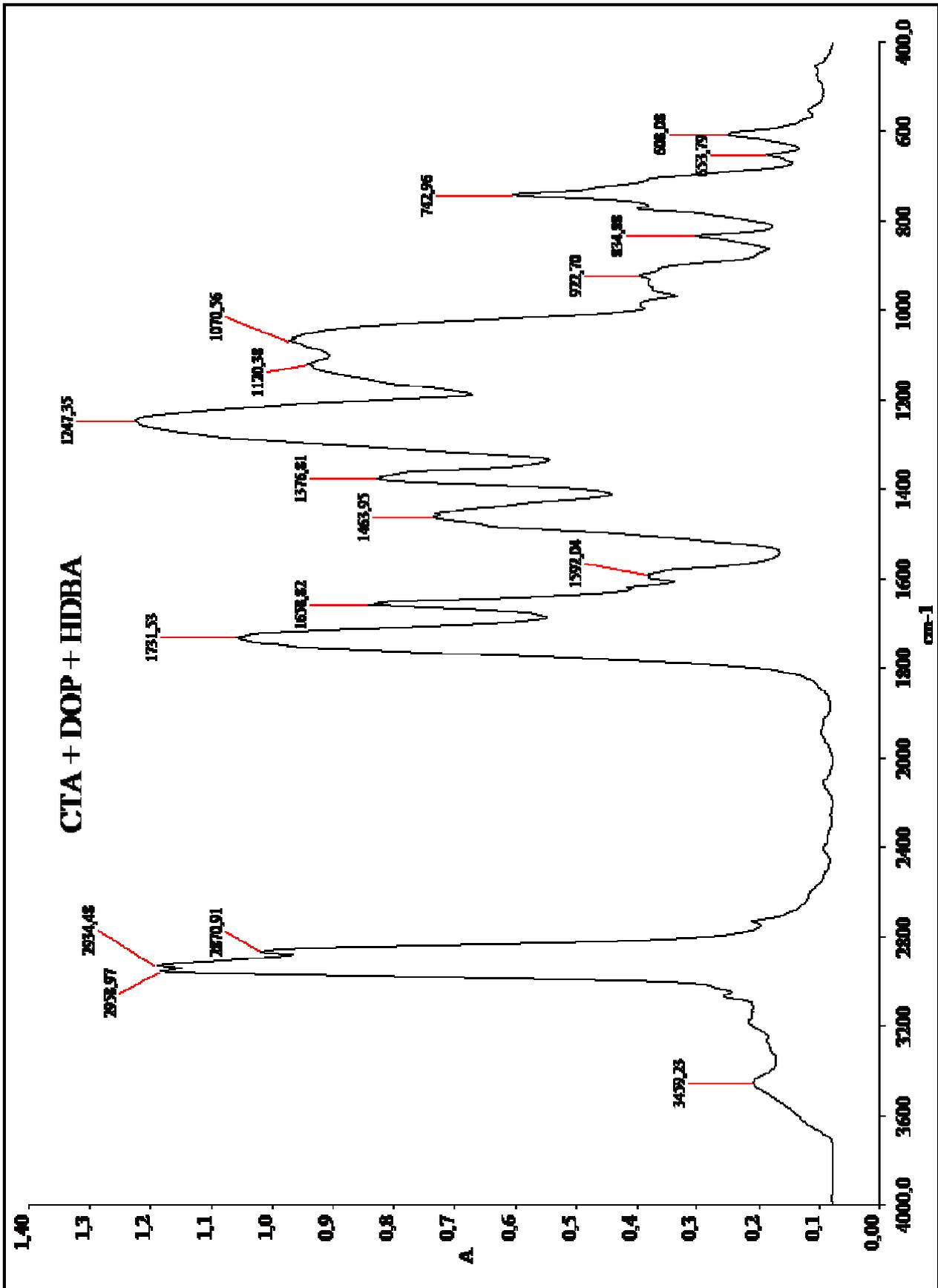
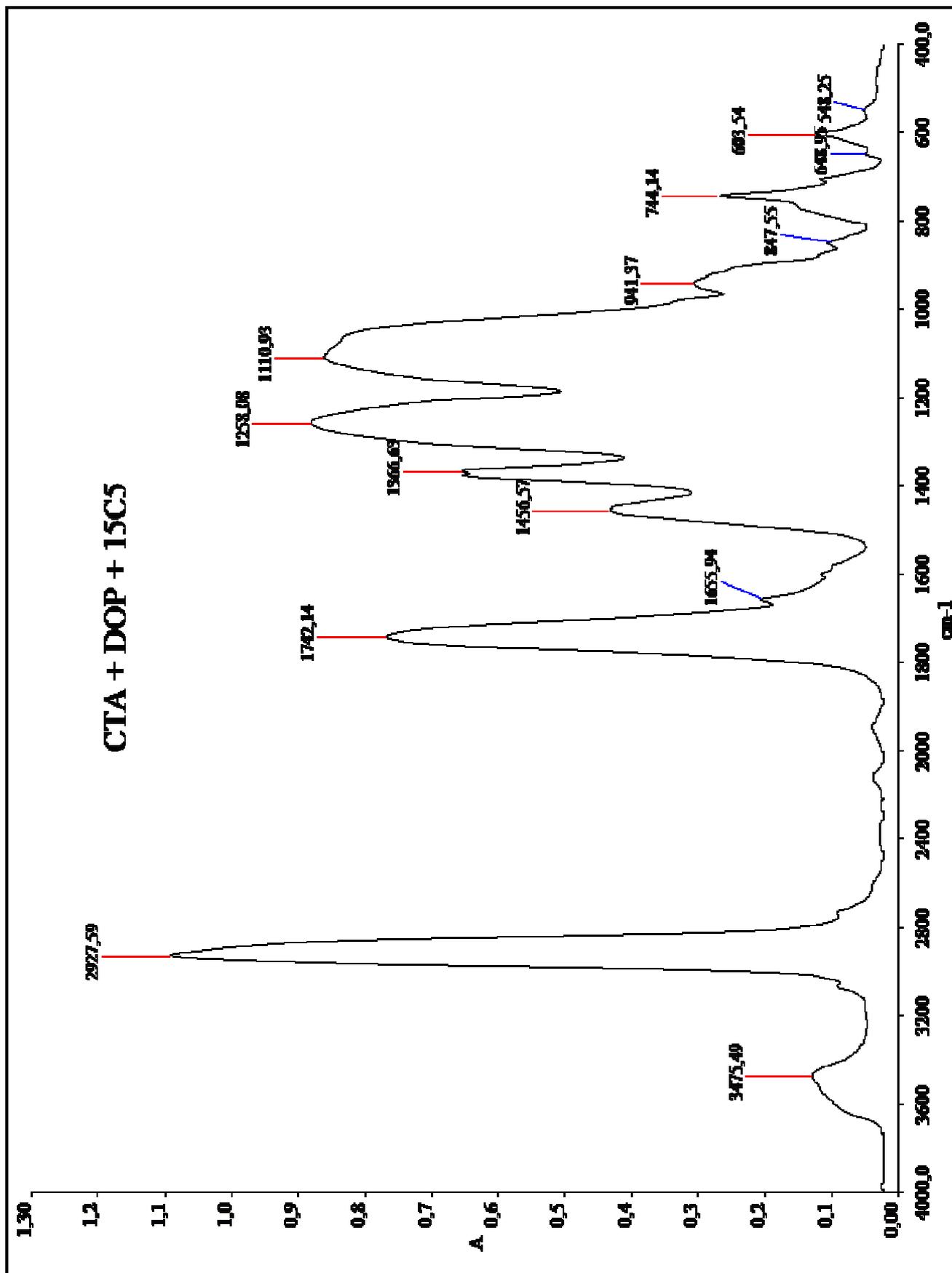


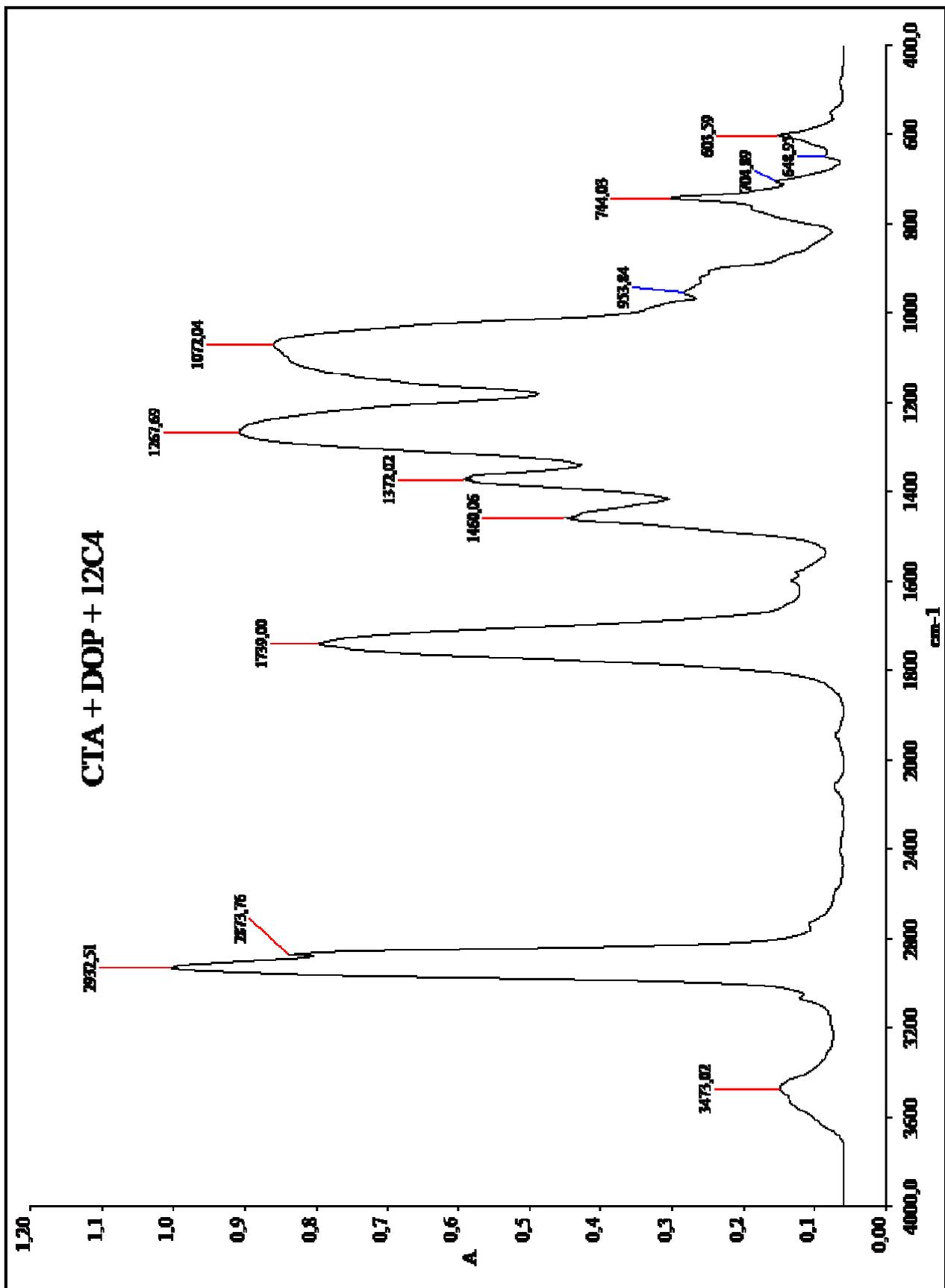
Figure : Spectre FTIR de la membrane TAC + TEHP + D24C8.



**Figure :** Spectre FTIR de la membrane TAC + DOP + HDDBA



**Figure :** Spectre FTIR de la membrane TAC + DOP + 15C5.



**Figure :** Spectre FTIR de la membrane TAC + DOP + 12C4.

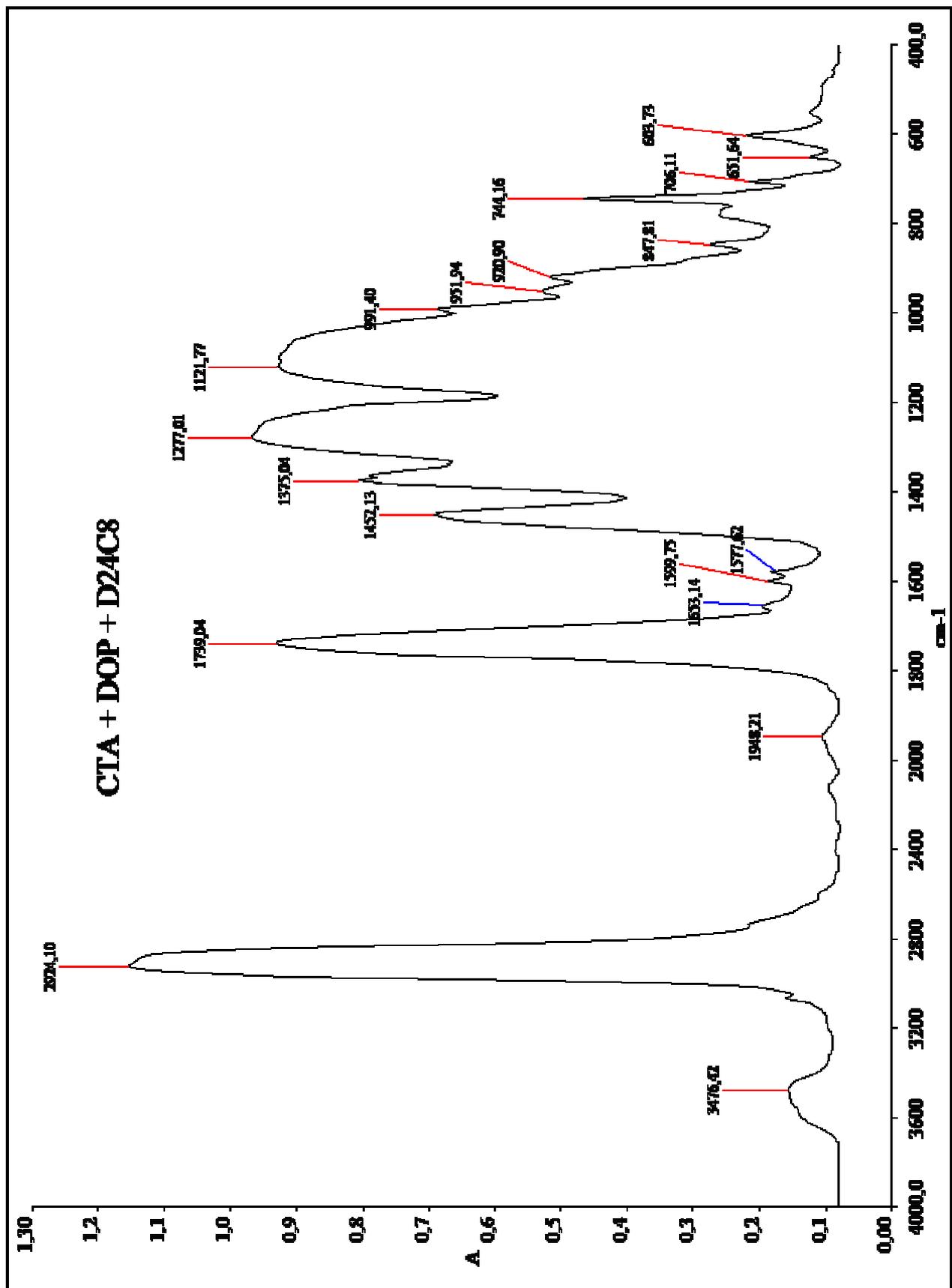


Figure : Spectre FTIR de la membrane TAC + DOP + D24C8.

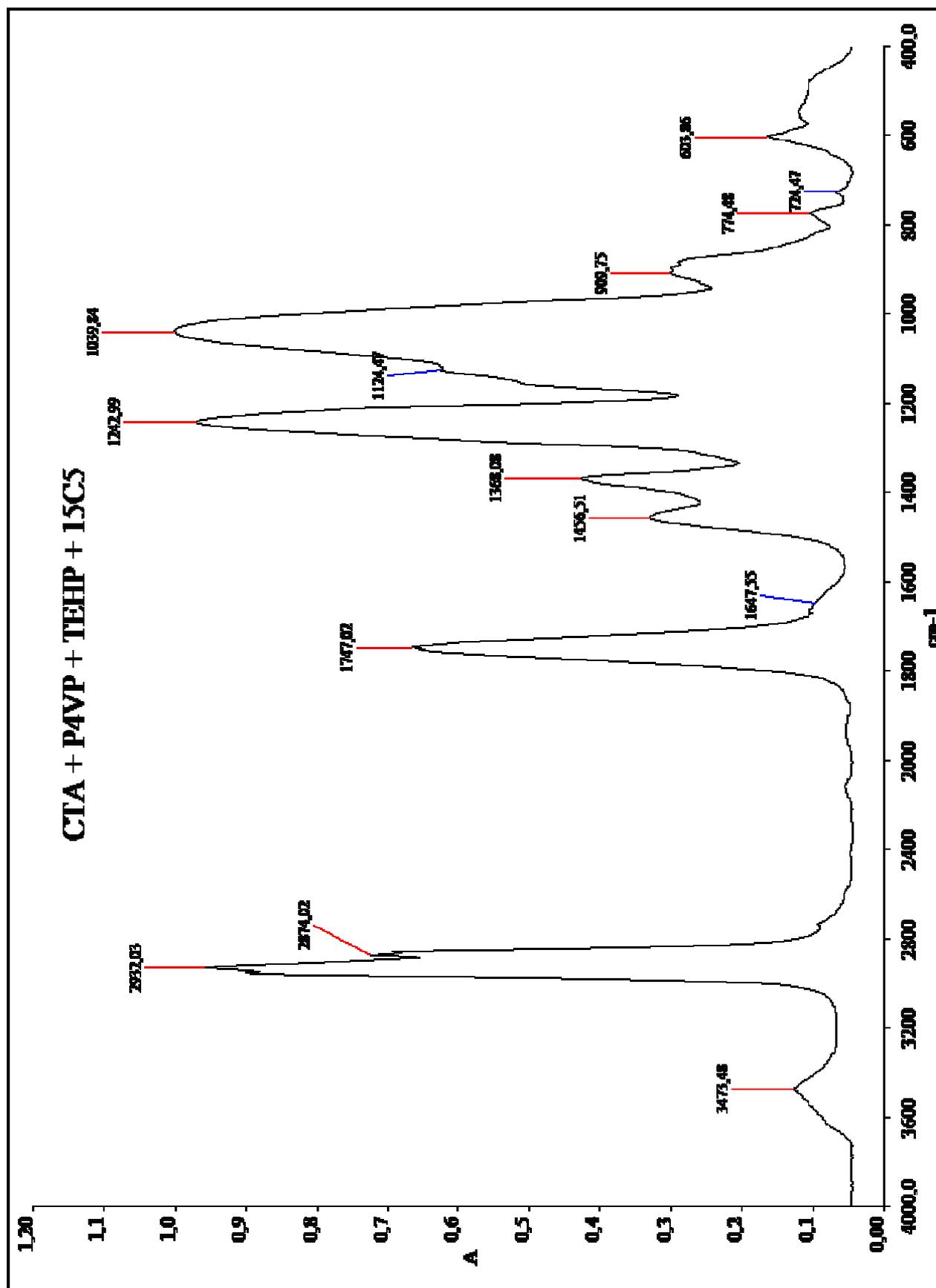


Figure : Spectre FTIR de la membrane TAC + P4VP + TEHP + 15C5.

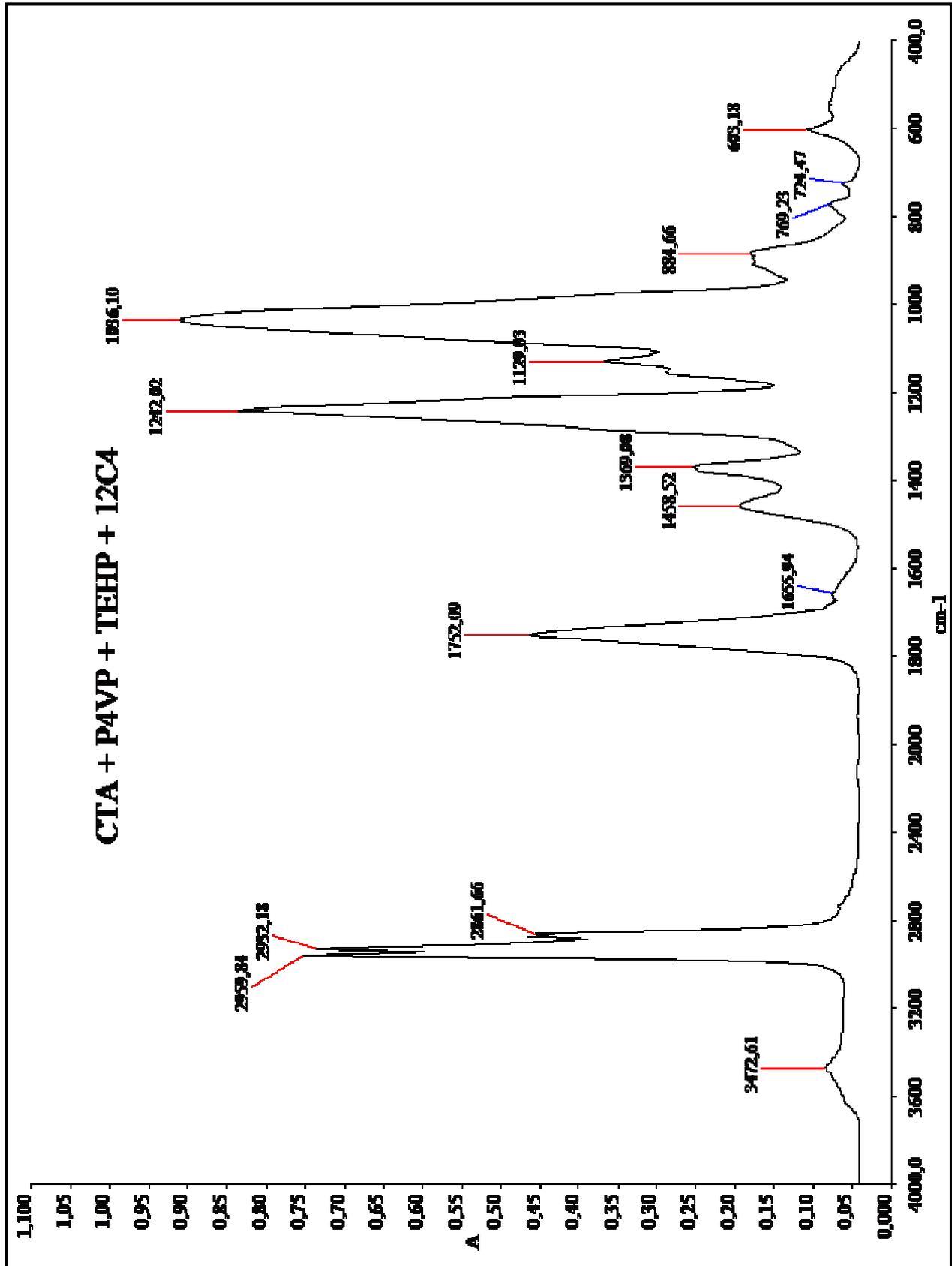


Figure : Spectre FTIR de la membrane TAC + P4VP + TEHP + 12C4.

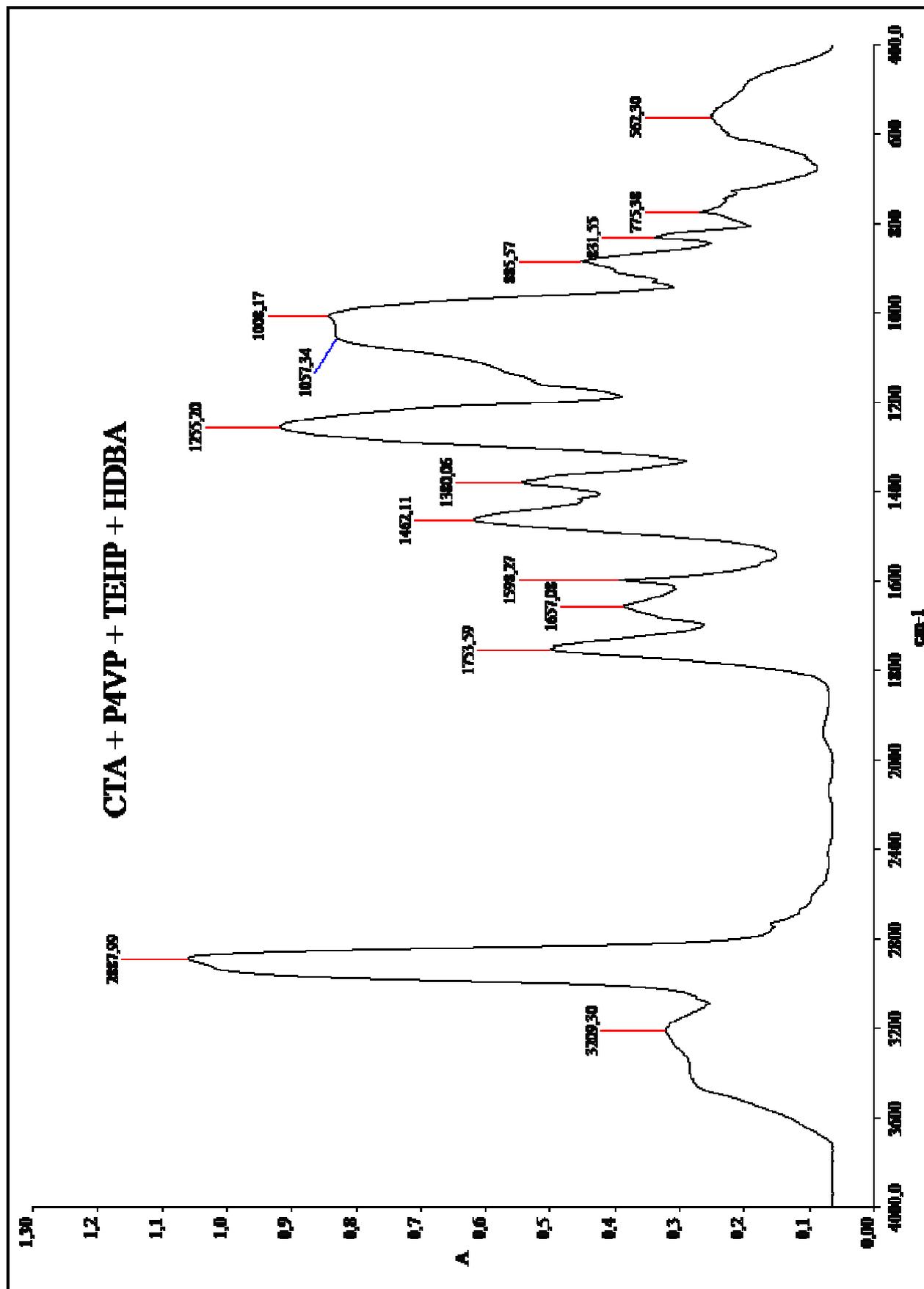
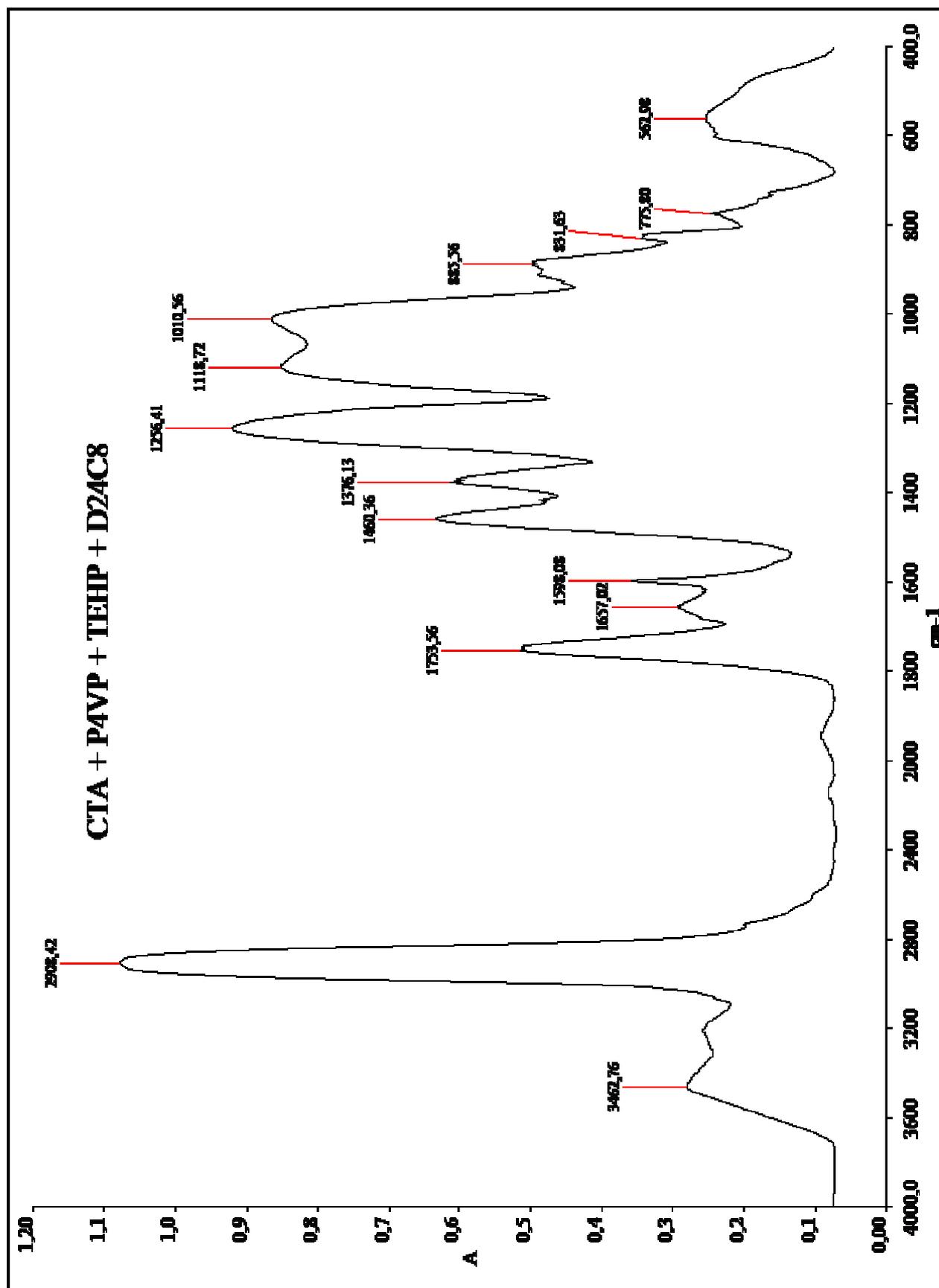
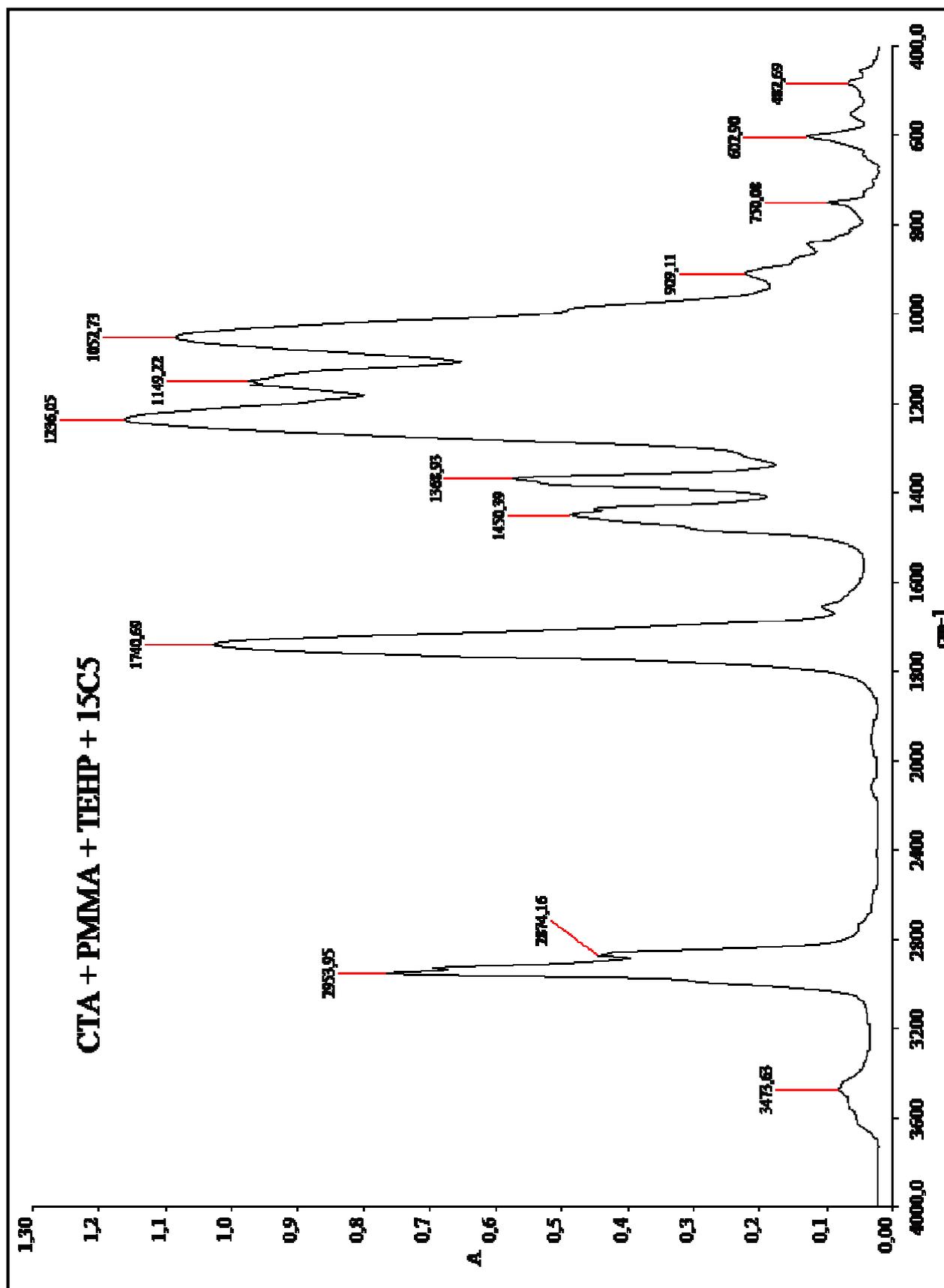


Figure : Spectre FTIR de la membrane TAC + P4VP + TEHP + HDDBA.



**Figure :** Spectre FTIR de la membrane TAC + P4VP + TEHP + D24C8.



**Figure :** Spectre FTIR de la membrane TAC + PMMA + TEHP + 15C5.

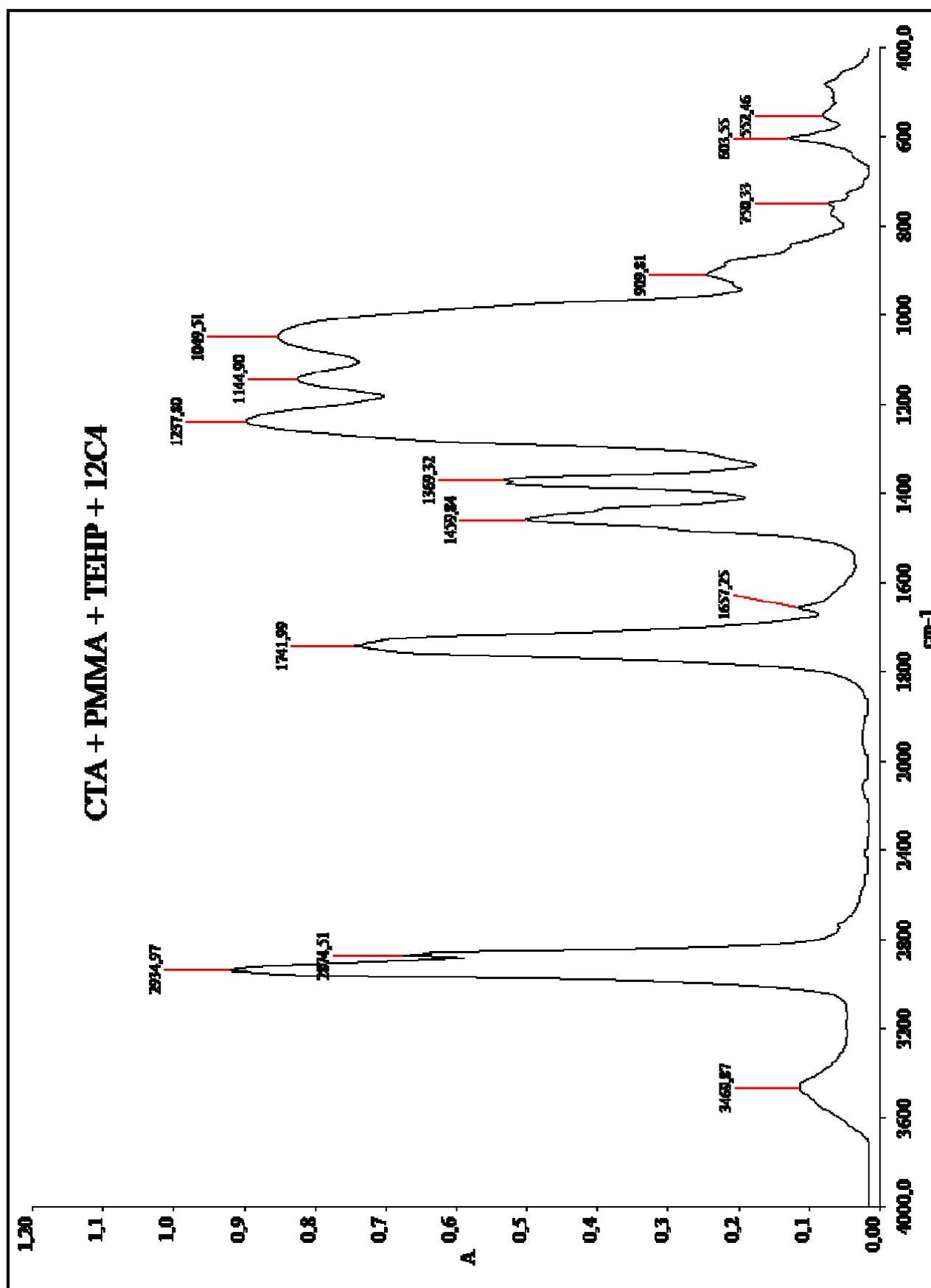
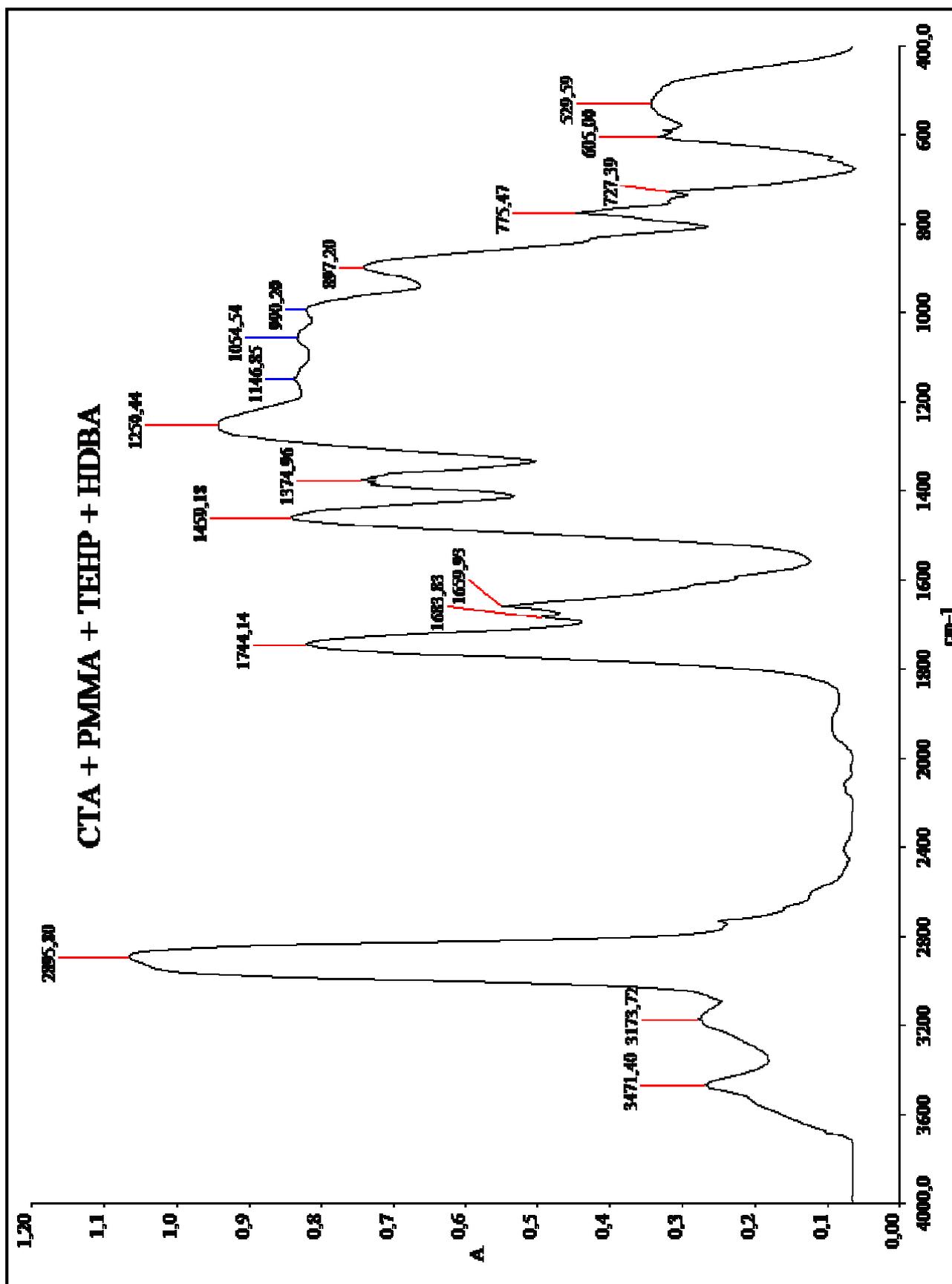
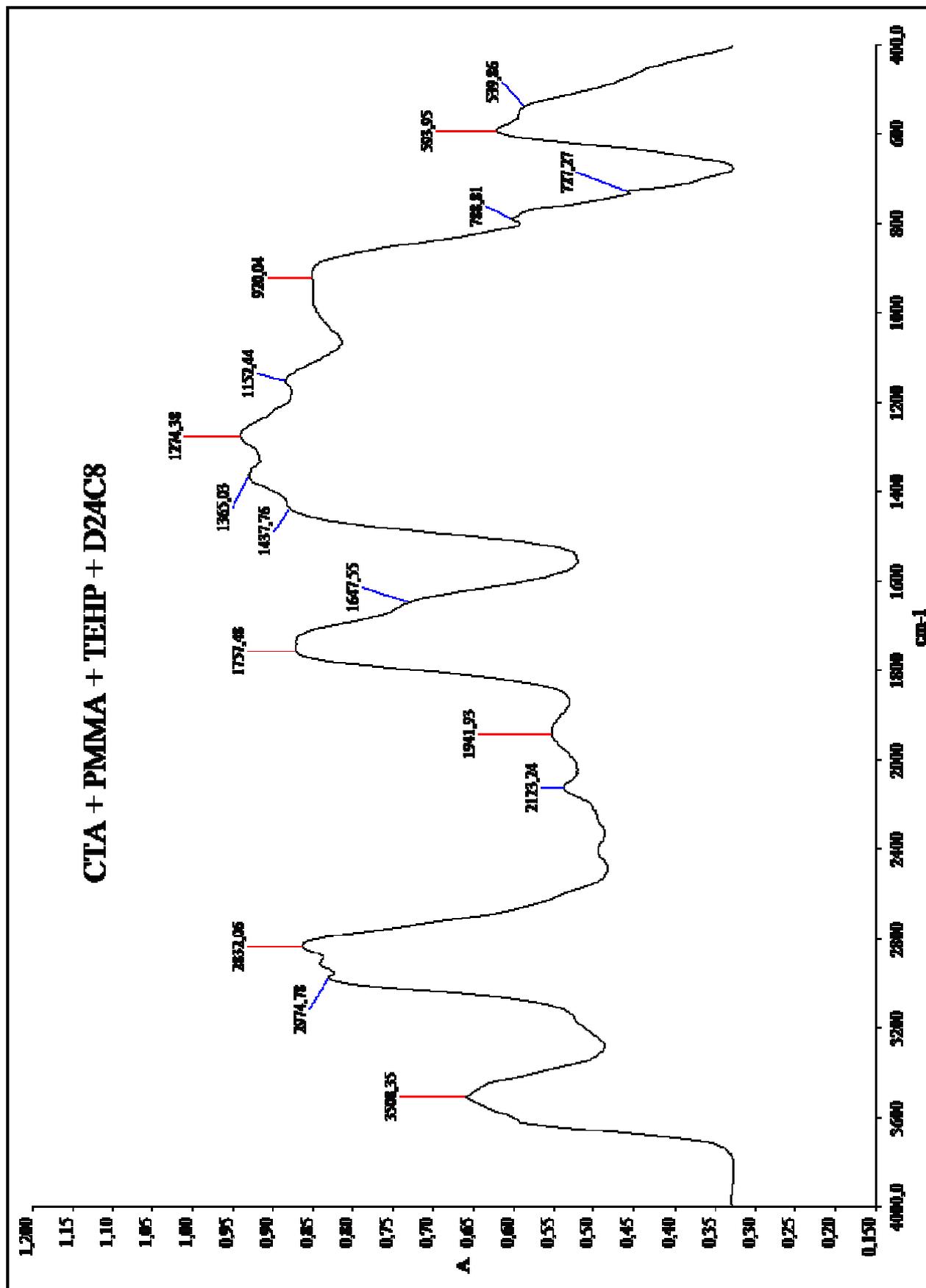


Figure : Spectre FTIR de la membrane TAC + PMMA + TEHP + 12C4.



**Figure :** Spectre FTIR de la membrane TAC + PMMA + TEHP + HDDBA.



**Figure :** Spectre FTIR de la membrane TAC + PMMA + TEHP + D24C8.

### خلاصة :

تطور هام مس في السنوات الأخيرة الأغشية المتداخلة المتماثرات و المستعملة في الفصل. الشاردي للمعادن. هذا التطور راجع أساسا للطرق المستعملة في تحضيرهم و في دراسة تشكيلهم

من الأغشية ابتداء من الحلق هذا العمل متعلق بتحضير هذا النوعت المركبة الثنائية المدرجة ا في هيكل من سيلولوز ثلاثي الخلات ومن مزيج من متماثرات أخرى.

تنقىل شوارد الزنك والنحاس تم باستعمال الأغشية للمتماثرات المتكونة من حلقات من الأكسجين و من المركب تريس إينثيل هكزيل فوسفات أو ديوكثيل فتالات كملدن.

هذه الأغشية تمت معاينتها بعدة تقنيات منها الأشعة السينية والأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه والمسح الإلكتروني المجهرى و تحليل مقياس الثقل النوعي الحراري. مقارنة اليات تنقل الشوارد تم تقديمها في هذه الدراسة.

الكلمات المفتاحية: غشاء ، معادن سامة ، تنقية ، تصفية

### Résumé :

Un développement très rapide et intéressant du domaine de la synthèse des membranes polymères à inclusion a été enregistré durant ces dernières années. Ce type de membranes est très utilisé pour la récupération et la séparation des ions métalliques. Au cours de ce travail, nous avons synthétisé de nouvelles membranes à base du polymère triacétate de cellulose (CTA) seul ou mélangé avec d'autres polymères en utilisant les éthers couronnes comme transporteurs (du cuivre et du zinc) et le tris éthyle hexyl phosphate ou le dioctyle phtalate comme plastifiants.

Les membranes synthétisées ont été caractérisées par différentes techniques telles que : l'Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction aux rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

**Mots-clés:** Membrane, Métaux toxiques, Dépollution, Dialyse.

### Abstract:

In recent years, numerous attempts have been made to synthesize efficient polymer inclusion membranes. The polymer inclusion membranes used for the selective transport and separation of metal species has emerged in recent years. In this work, a development of a novel class of membrane for performing copper and zinc ions separation is reported. The membrane is polymerized from cellulose triacetate (CTA) and other polymers with crown-ethers incorporated into the polymer as a metal ion carrier using tris ethyl hexyl phosphate or dioctylphthalate as plasticizers. The membranes synthesized were characterised using chemical techniques as well as FTIR, X – ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and Thermogravimetric Analysis (TGA).

**Key words:** Membrane, Toxic metals, Dépollution, Dialysis.