

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



UNIVERSITE A. MIRA DE BEJAIA
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

LPMTSR

Mémoire de Magister

Présenté par

M^{me} BOUAKAZ-DAHDAH Hanifa

En vue de l'obtention du diplôme de Magister en Génie des Procédés

Option: Génie Chimique

Thème :

***Étude de la stabilité des membranes à transport facilité du type
Membranes Liquides Supportées (MLS) et Membranes Polymères
Plastifiées (MPP)***

Soutenu le 20/11/2014

Devant le Jury composé de :

M ^r Rezgui Farouk	Professeur à l'université de Béjaia	Président
M ^r Benamor Mohamed	Professeur à l'université de Béjaia	Examineur
M ^{me} Belkacemi Hayat	MCA à l'université de Béjaia	Examinatrice
M ^r Hamachi Mourad	MCA à l'université de Béjaia	Examineur
M ^{me} Senhadji Ounissa	MCA à l'université de Béjaia	Rapporteur

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire des Procédés Membranaires et des Techniques de Séparation et de Récupération (LPMTSR), du département de Génie des Procédés, à la Faculté de Technologie, Université A. MIRA de Béjaia.

J'adresse mes vifs remerciements à mon encadreur Dr. O. SENHADJI, Maître de Conférences A, pour son encadrement, ses orientations et ses précieux conseils que j'ai eus durant ce travail.

J'exprime toute ma gratitude à M^r F. REZGUI, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury. Je remercie vivement M^r M. BENAMOR, Professeur à l'Université de Béjaia, Dr H. BELKACEMI et Dr M. HAMACHI, Maîtres de Conférences à l'Université de Béjaia, qui ont donné de leurs temps pour examiner ce travail et dont le jugement critique et bienveillant permettra d'en améliorer le contenu.

Je n'oublie pas de remercier chaleureusement tout les membres du laboratoire pour leur soutien, leur amitié et les bons moments que nous avons passés ensemble.

Mes remerciements s'adressent également à tous les ingénieurs et techniciens des laboratoires du département de Génie des Procédés pour leur aide précieuse lors de la réalisation de ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance à mes parents qui m'ont encouragée tout au long de ces années d'études. Qu'ils reçoivent ici ma profonde gratitude pour leurs innombrables sacrifices. Merci.

Un grand merci à mon cher époux pour son aide, ses sacrifices et ses encouragements. Je remercie également toute ma famille et ma belle famille pour leur soutien.

Enfin, je tiens également à associer à ces remerciements toutes les personnes qui m'ont aidée par leur soutien et leur présence tout au long de ce travail.

Dédicaces

Avec ma profonde gratitude et grand amour, je dédie ce modeste travail à :

- *Mes très chers parents que j'aime énormément, pour leur soutien, leur offert et leur sacrifice pour ma réussite et mon bonheur. Que dieu les garde et les protège ;*
- *Mon cher mari Mohamed pour son aide et ses encouragements ;*
- *Mes frères Idir et Djallal ;*
- *Mes sœurs Noura, Drifa, Lila, Kahou et leurs familles ;*
- *Toute ma famille et ma belle famille, tous mes proches et mes amis.*

Sommaire

Liste des abréviations	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	
I-1. Historique des membranes	4
I-2. Définition de la membrane	6
I-3. Classification des procédés de séparation membranaire et des membranes	7
I-4. Caractérisation du transfert de matière à travers les membranes	10
I-5. Utilisation des méthodes de séparation membranaire	13
I-6. Avantages et limitations des méthodes de séparation membranaire	14
I-7. Les membranes liquides (ML)	16
I-7-1. Définition	17
I-7-2. Transport à travers une membrane liquide	17
I-7-3. Différents types de membranes liquides	23
I-7-4. Inconvénients des membranes liquides	26
I-7-5. Quelques solutions aux problèmes des ML	26
I-8. Les membranes liquides supportées (MLS)	27
I-8-1. Mode d'élaboration des MLS	27
I-8-2. Composants des MLS	28
I-8-3. Principe de fonctionnement des MLS	28
I-8-4. Utilisation des MLS	29
I-8-5. Paramètres influençant l'efficacité du transport à travers les MLS	29
I-8-6. Stabilité des membranes liquides supportées	35
I-9. Membranes polymères plastifiées (MPP)	51
I-9-1. Introduction	51
I-9-2. Préparation des MPP	52
I-9-3. Composants des MPP	52
I-9-4. Mécanisme de transport dans les MPP	65
I-9-5. Facteurs influençant le transport à travers les MPP	68
I-9-6. Stabilité des MPP	69

CHAPITRE II. MISE EN ŒUVRE EXPÉRIMENTALE

II-1. Matériel et réactifs utilisés	72
II-1-1. Produits chimiques	74
II-1-2. Matériels et appareillage	75
II-2. Méthodes d'analyse et de caractérisation	76
II-2-1. Méthodes d'analyse spectrales	76
II-2-2. Autres Méthodes d'analyse	78
II-3. Élaboration des MLS et des MPP	79
II-4. Étude de la stabilité des membranes à transport facilité du type MPP et MLS	80
II-4-1. Étude de la stabilité des membranes dans un système batch	81
II-4-2. Étude de la stabilité des MPP dans une cellule classique de transport	83
II-4-3. Étude de la stabilité des MPP dans une cellule à circulation du fluide	83
II-5. Mise en œuvre des expériences de transport par les MPP : transport du phénol	85

CHAPITRE III. RÉSULTATS ET DISCUSSION

III-1. Étude de la stabilité des membranes dans un système batch	86
III-1-1. Membranes polymères plastifiées (MPP)	86
III-1-1-1. Aspect visuel des MPP (avant utilisation)	87
III-1-1-2. Influence des différents paramètres étudiés	88
III-1-2. Membranes liquides supportées (MLS)	108
III-1-2-1. Membranes liquides supportées à base de Polypropylène (PP)	108
III-1-2-2. Influence des différents paramètres étudiés sur la stabilité des MLS à base de Polypropylène (PP)	109
III-1-2-3. Membranes liquides supportées à base de PTFE	111
III-2. Étude de la stabilité des MPP dans une cellule classique de transport	113
III-3. Étude de la stabilité des MPP dans un dispositif à circulation de fluide	114
III-4. Exemple d'application dans une opération de transport par les MP : transport facilité du phénol	115
III-5. Caractérisation des membranes	118
III-5-1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	118
III-5-2. Mesure de l'angle de contact	121
III-5-3. Spectrométrie infrarouge (IR)	123
III-5-4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	128
CONCLUSION GÉNÉRALE	132
Références bibliographiques	135

Liste des abréviations

Aliquat 336 : chlorure de Tricaprylmethylammonium

Aliquat_x : membrane contenant l'Aliquat 336 à la concentration de $x \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ de membrane

BHL : balance hydrophile-lipophile

C₁₂ : 1-dodécanol

DCM: dichloromethane

DEHPA (ou D2EHPA) : l'acide di (2-ethylhexyl) phosphorique (di(2-ethylhexyl)phosphoric acid)

DEHPA_y : membrane contenant le DEHPA à la concentration de $y \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ de membrane

DRX : diffraction des rayons X

DSC : Differential scanning calorimetry ou Calorimétrie de balayage différentiel

E/H : eau dans l'huile

ESMST : Société Européenne de la Science et de la Technologie de Membrane

H/E : huile dans l'eau

LM : liquide membranaire

MEB : microscopie électronique à balayage

ML : membrane liquide

MLE : Membrane liquide émulsionnée

MLS : Membrane liquide supportée

MPI : Membrane polymères à inclusion

MPP : Membrane polymère plastifiée

MSF : Membrane à sites fixe

NPOE (ou 2-NPOE) : 2-nitrophenyl octyl éther

PP : polypropylène

PTFE : polytetrafluoroethylene

PTM : pression transmembranaire

PVC : polychlorure de vinyle,

TAC : triacétate de cellulose (CTA cellulose triacetate)

THF : tetrahydrofurane

TOPO: oxyde trioctyl phosphine (tri-n-octylphosphine oxide)

TOPO_z : membrane contenant le TOPO à la concentration de $z \mu\text{mol}/\text{cm}^2$

TU : thiourée

Liste des figures

Figure I-1 : Principe de fonctionnement d'une membrane	6
Figure I-2 : Représentation schématique des types les plus importants de membranes.	10
Figure I-3 : Représentation schématique du processus de transfert d'un soluté à travers une membrane liquide : a) transport simple, b) transport facilité.	19
Figure I-4 : Représentation schématique du principe de co-transport facilité.	20
Figure I-5 : Représentation schématique du principe de contre-transport facilité	21
Figure I-6 : Description schématique du mécanisme de transport facilité à travers une membrane liquide.	23
Figure I-7 : Schéma d'une membrane liquide épaisse	24
Figure I-8 : Mise en œuvre de la technique de membrane liquide émulsionnée	25
Figure I-9 : Schéma de membrane liquide supportée	25
Figure I-10 : Coupe verticale du module à fibre creuse, proposé par Sengupta	27
Figure I-11 : Schéma de la dégradation d'une MLS par formation d'une émulsion interfaciale	
Figure I-12. Différents mécanismes de dégradation des MLS.	39
Figure I-13. Schéma de MLS (a) à surface mouillée et (b) à surface sèche.	40
Figure I-14. Dégradation de MLS et son influence sur le flux en fonction de temps pour trois cas extrêmes.	43
Figure I-15. Schéma de membranes liquides supportées où la phase organique est comprise entre deux supports solides poreux.	46
Figure I-16. MLS à double couche	46
Figure I-17. Influence de la gélation sur la stabilité de la MLS	47
Figure I-18. Schéma illustrant la préparation des films minces de membranes composites obtenus par la polymérisation interfaciale	48
Figure I-19. Etapes de formation d'une membrane liquide micro-encapsulée	50
Figure I-20. Évolution des articles publiés sur les membranes polymères à inclusion (y compris revues) de 1967 jusqu'à 2011	51
Figure I-21. Structure chimique des polymères de base des MPI (PVC et TAC)	54
Figure I-22. Exemples de Micrographies MEB de MPP et du support Polypropylène (PP) (support des MLS)	66
Figure I-23. Représentation schématique de la diffusion d'un soluté à travers (a) une membrane liquide supportée, (b) une membrane à transporteur enchainé	66

Figure I-24. Organisation de la structure des MPP comme fonction de la concentration de transporteur	68
Figure II-1. Structure chimique du 2-nitrophényl octyl éther (2-NPOE).	73
Figure II-2 : Photos des deux polymères (PP et PTFE) de base des MLS	74
Figure II.3. Formule chimique du triacétate de cellulose (TAC).	75
Figure II-4. Photo montrant l'angle de contact entre une goutte d'eau et un support hydrophobe	78
Figure II-5. Photo de la cellule classique de transport	84
Figure II-6. Photo de la cellule à circulation de fluide	84
Figure III-1. Effet du pH sur la perte en masse des MPP élaborées	90
Figure III-2. Effet de la présence de plastifiant sur la perte en masse des MPP	91
Figure III-3. Effet de la nature de l'électrolyte et sa concentration sur la perte en masse des MPP contenant l'Aliquat 336	94
Figure III-4. Effet de la nature de l'électrolyte et sa concentration sur la perte en masse des MPP contenant le DHEPA	95
Figure III-5 : Effet de la nature de l'électrolyte et sa concentration sur la perte en masse des MPP contenant le TOPO+C ₁₂	96
Figure III-6 : Effet de la concentration de l'extractant sur la perte en masse des MPP immergées dans la solution aqueuse de HNO ₃ à pH = 1	98
Figure III-7 : Effet de la concentration de l'extractant sur la perte en masse des MPP immergées dans la solution aqueuse de NaNO ₃ à 1 M	98
Figure III-8 : Effet de la vitesse d'agitation magnétique sur la perte en masse des MPP	101
Figure III-9 : Effet de la vitesse d'agitation (agitateur à plateau horizontal) sur la perte en masse des MPP	102
Figure III-10 : Effet de la température sur la perte en masse des MPP	103
Figure III-11 : Variation de la perte en masse en fonction de la durée d'immersion	105
Figure III-12 : Effet du renouvellement de la phase aqueuse sur la perte en masse des MPP	
Figure III-13 : Comparaison de la perte en masse des MPP immergées dans les deux milieux aqueux (HNO ₃ et NaNO ₃), avec et sans le renouvellement de la phase aqueuse	108
Figure III-14 : Spectre d'absorption du phénol	116
Figure III-15 : Courbe d'étalonnage du phénol établie à $\lambda_{\max} = 269,4$ nm	116
Figure III-16 : Micrographies MEB des différentes MPI à base de TAC	119
Figure III-17 : Micrographies MEB des différentes MLS à base de PTFE	120

Figure III-18 : Photos de l'étalement de la goutte d'eau sur la surface des membranes sans et avec les différents extractants	121
Figure III-19 : Spectres IR des MPP avant et après leur immersion (utilisation) dans différents milieux aqueux	125
Figure III-20 : Spectres DRX des MPP élaborées, avant et après immersion dans différents milieux aqueux	128
Figure III-21 : Diffractogrammes des MLS avant et après immersion dans différents milieux aqueux	131

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Techniques de séparation à membrane	8
Tableau I-2 : Principaux domaines d'application des membranes	14
Tableau I-3. Synthèse de travaux de recherche publiés sur les MLS	33
Tableau I-4 : Synthèse de travaux de recherche publiés sur les MPP	63
Tableau II-1 : Les caractéristiques physico-chimiques des trois transporteurs utilisés	72
Tableau III-1 : Composition des MPP contenant les différents extractants	86
Tableau III-2 : Quantités de dodécanol (C_{12}) utilisée pour l'élaboration des MPP contenant le TOPO	88
Tableau III-3 : Variation de l'épaisseur des MPP en fonction de leur teneur en extractant	88
Tableau III-4 : Effet de la nature de l'acide contenu dans la solution d'immersion sur la perte en masse des MPP (à $pH = 3$)	92
Tableau III-5 : Effet du type d'acide ($pH = 1$) sur la perte en masse des MPP	93
Tableau III-6 : Variations du pH et de la conductivité des deux types de solutions aqueuses	
Tableau III-7 : Perte en masse des MPP séchées après le 5 ^{ème} cycle d'immersion	106
Tableau III-8 : Quantité de la phase organique imprégnée dans le support en PP	109
Tableau III-9 : Effet du pH sur la stabilité des MLS à base de PP	109
Tableau III-10 : Effet de la composition des milieux d'immersion sur la stabilité des MLS	
Tableau III-11 : Quantité de la phase organique imprégnée dans le support PTFE par unité de surface.	112
Tableau III-12 : Perte en masse des MLS à base de PTFE dans les solutions aqueuses de HNO_3 ($pH = 1$) et de $NaNO_3$ (1 M)	112
Tableau III-13 : Perte en masse des MPP testées dans une cellule classique de transport	113
Tableau III-14 : Perte en masse des MPP testées dans la cellule à circulation de fluide	115
Tableau III-15 : Résultats de transport du phénol par les MPP dans la cellule classique de transport.	117
Tableau III-16 : Angles de contact de différentes membranes élaborées sans et avec les différents extractants.	122
Tableau III-17: Bandes d'absorption des groupements fonctionnels caractérisant les MPP	124

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Introduction générale

Au cours de ces dernières décennies, l'évolution des techniques industrielles a souvent entraîné une production de déchets et de polluants, de plus en plus importante et complexe [1]. Diverses techniques telles que l'échange ionique, la distillation, l'évaporation, la filtration, l'adsorption, la chromatographie et la cristallisation ont été employées pour la séparation, l'extraction et la récupération de divers contaminants. Cependant, ces systèmes classiques possèdent quelques points faibles comme la séparation incomplète, les coûts élevés et l'utilisation et la génération d'effluents toxiques volumineux [2]. Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tous les secteurs [3], ceci a contribué au développement de techniques liant le progrès industriels à la protection de l'environnement [4].

La technologie de séparation par membrane a commencé à prendre de la place pour remplacer certaines techniques conventionnelles [5]. Elle a connu son essor dans les années 1970, grâce au développement des matériaux et des méthodes de fabrication des membranes [6]. Les opérations de séparations membranaires offrent un éventail de possibilités toujours plus étendu, où elles peuvent opérer des séparations à des échelles de taille extrêmement variées [7]. Elles ont prouvé leur intérêt spécifique par rapport à des procédés plus conventionnels, en termes de simplicité opérationnelle, de sélectivité élevée, de besoins bas en énergie et également en raison de la nature unitaire du procédé [8, 9].

Elles sont appliquées la plupart du temps à température ambiante. Elles permettent de traiter des constituants thermosensibles ou thermodégradables sans altérer leurs qualités physico-chimiques ou biochimiques, et elles permettent de réaliser la séparation physique sans ajout de produits chimiques avec de basses émissions de vapeurs et de faibles exigences en énergie d'où l'appellation de "technologie propre" [10, 11].

Les techniques de séparation membranaires sont de plus en plus appliquées dans des secteurs d'activités aussi nombreux que variés, tels que les industries chimiques, agroalimentaires, pharmaceutiques, textiles, production d'eau potable, protection de l'environnement, etc. Elles permettent donc de clarifier ou de purifier en éliminant les particules indésirables d'un fluide, concentrer, fractionner ou séparer un ou plusieurs constituants [12].

Durant les dernières décennies, les techniques de séparation mettant en œuvre des membranes suscitent d'importants efforts de recherche et de développement [13]. Aujourd'hui, une grande partie de ces travaux est consacrée à la mise au point des membranes présentant non seulement des perméabilités et des sélectivités élevés, mais aussi de bonnes stabilité et reproductibilité à des coûts raisonnables [14].

Une conception assez récente de membranes où la phase membranaire est un liquide et non pas un solide (polymère), est introduite. Le transport par ce type de membranes représente une double extraction liquide-liquide, dans laquelle le volume du solvant est très réduit, et les émissions de vapeur organique sont limitées [11]. C'est une méthode efficace pour la séparation et la concentration sélectives de diverses espèces comme les ions métalliques, les acides et les bases faibles, les hydrocarbures, les composés biologiquement importants à partir des solutions diluées, ainsi que les mélanges gazeux [15]. Le transport facilité à travers ces membranes est particulièrement attrayant grâce à la possibilité d'utilisation de transporteurs qui permettent d'atteindre des sélectivités et des vitesses de transport élevées [6].

Les membranes liquides supportées (MLS) dans lesquelles une phase organique (solvant contenant un extractant) immobilisée physiquement par des forces capillaires dans les pores d'un support solide poreux, ont été introduites comme une nouvelle technique de séparation prometteuse. Elles ont comme avantages : la facilité d'emploi, le faible coût d'exploitation, une bonne sélectivité, une grande efficacité de séparation et des flux plus élevés que dans le cas des membranes solides [16]. Toutefois, ces membranes n'ont trouvées jusqu'à présent que très peu d'applications industrielles à cause de leur faible stabilité qui a une influence directe sur le flux de transport et la sélectivité.

Dans le but de remédier au problème d'instabilité de ces membranes, beaucoup d'études ont été menées, mais sans pouvoir arriver à des améliorations significatives. Sugiura *et al.* [17] ont proposé une approche alternative, qui a rencontré un vrai succès, et qui consiste en la synthèse de membranes dans lesquelles l'extractant est incorporé dans un polymère thermoplastique plastifié. Cette nouvelle classe de membranes, appelées membranes polymères plastifiées (MPP), a attiré une attention considérable grâce aux grands avantages qu'elles offrent, notamment leur bonne stabilité (durée de vie plus longue) [18].

Contrairement aux MLS, il est possible de préparer des MPP avec une perte négligeable de transporteur pendant le processus d'extraction par membrane. En outre, la quantité de réactif extractant peut considérablement être réduite, d'où la possibilité d'utiliser

des extractants plus chers, qui dans le passé, ne pouvaient être utilisés que pour la récupération de produits de fortes valeurs ajoutées. Ceci engendrera, sans doute, un champ d'applications plus large pour les MPP [19].

Le travail décrit dans ce mémoire est dédié à l'étude de la stabilité (comportement en contact de solutions aqueuses) des membranes à transport facilité du type membrane liquide supportée (MLS) et membrane polymère plastifiée (MPP). Le manuscrit est organisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à la présentation de généralités sur les membranes, en particulier les membranes liquides et le transport facilité. Puis est exposée une recherche bibliographique détaillée en rassemblant les différents travaux publiés ces dernières décennies sur ces membranes, particulièrement leur stabilité à savoir les facteurs qui l'influencent, les mécanismes de leur dégradation ainsi que les remèdes proposés à cette instabilité.

- Le second chapitre décrit la mise en œuvre expérimentale, concernant l'élaboration et l'étude de la stabilité chimique de ces membranes.

- Le dernier chapitre porte sur la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion.

- La conclusion générale résume l'essentiel des aboutissements de ce travail.

CHAPITRE I

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I-1. Historique des membranes

La connaissance des propriétés des membranes comme barrière perméable est ancienne et est apparue dès le début du XVIII^{ème} siècle [20]. Philippe De La Hire (1640-1718) est le premier à avoir observé la différence de perméabilité de l'alcool et de l'eau à travers une vessie de porc [21]. Par conséquent, des matériaux comme des peaux de poissons et des vessies de porcs ont été utilisés pour les séparations de toutes sortes de mélanges. Plus tard, ces matières biologiques ont été remplacées par des matériaux synthétiques, particulièrement la nitrocellulose. De ces expériences, la technologie de membrane est née ; une science plutôt jeune qui a connu d'énormes développements pendant les dernières décennies [22].

La fabrication et l'utilisation des membranes au sens propre, a commencé dans les laboratoires, au milieu du dix-neuvième siècle. Les premières membranes minérales ont été fabriquées en 1867 par le physicien allemand J. Traube. À la même époque, A. Fick (1829-1929) a fabriqué les premières membranes organiques à base de nitrate de cellulose sur un support céramique et ont été largement étudiées par un grand nombre de chercheurs dont J. Van't Hoff (1852-1911). Avec les recherches de Pasteur, des filtres en porcelaine ont été développés pour la rétention de bactéries [21].

Dès 1890, Pfeffer a postulé que le transport dans des membranes biologiques implique l'utilisation de transporteurs [23]. Le concept d'un transport moléculaire par un transporteur, impliquant une combinaison chimique réversible entre les espèces fixes et mobiles, a été développé par Osterhout et ses collègues au début des années 30, bien que le principe ait été démontré beaucoup plus tôt par Pfeffer en 1910 et par Freundlich et Gann en 1915 [24]. Le premier brevet sur la fabrication de membranes organiques a été déposé par Zsigmondy et ses collaborateurs en 1922, en les définissant comme servant à séparer des bactéries et des colloïdes en suspension dans un milieu liquide [21].

Les techniques d'extraction par l'intermédiaire d'une membrane perméable sont largement utilisées au laboratoire et en industrie pour séparer des composés d'une phase, le plus souvent liquide. Leur essor remonte aux années 1950 quand des procédés de fabrication des membranes fines et sélectives ont été mis au point, le concept de transporteur était bien

développé, et des chercheurs ont tenté de développer des biomembranes synthétiques analogues aux systèmes naturels [22]. Leur développement dans l'industrie est apparu dans les années 1960, essentiellement avec les techniques de dialyse. À cette époque, Sollner et Shean ont étudié un certain nombre de systèmes de transport couplés dans des tubes en U inversés [23].

L'apparition des membranes asymétriques, possédant une fine couche sélective qui repose sur un support macroporeux, par Loeb et Sourirajan (en 1950) [25], a permis de diminuer la résistance au passage de l'eau à travers celles-ci. Ces membranes sont devenues ainsi compatibles, en termes de productivité pour leur utilisation en industrie, et les premières grosses installations de purification d'eau sont apparues dans les pays industrialisés. À partir de cette époque, les domaines d'utilisation des membranes se sont diversifiés et ont commencé à acquérir, de plus en plus, de nouveaux marchés (la pétrochimie, l'agroalimentaire et l'industrie pharmaceutique) [21]. Les procédés membranaires pour la séparation des mélanges de gaz ont commencé à être employés à l'échelle industrielle vers la fin des années 70 et dans les années 80 [25].

La technique de membranes liquides de type émulsionné, a été exposée et développée par Li et ses collaborateurs à Exxon [22], et le premier brevet était attribué en 1968 pour la séparation des hydrocarbures [26]. Les membranes liquides supportées (MLS) quant à elles ont été rapportées pour la première fois en 1960 par Scholander, qui a étudié le transport de l'oxygène en utilisant une solution aqueuse contenant l'hémoglobine (comme transporteur) [24]. La simplicité et la nature unitaire du système de MLS ont attiré l'attention de beaucoup de scientifiques autour du monde dans les années 80. Depuis, des MLS ont été expérimentées pour le transport et la récupération des composés organiques et des ions métalliques ainsi que pour la séparation des gaz [27, 28]. Néanmoins, jusqu'à présent, ces membranes ne sont pas très employées dans l'industrie, en raison de leur point faible concernant le manque de stabilité et leur durée de vie imprévisible [29-34].

En 1987, Sugiura et ses collaborateurs ont développé les membranes polymères à inclusion (MPI), appelées aussi membranes polymères plastifiées (MPP) [17], leur développement représente une alternative intéressante au problème d'instabilité des MLS [35]. L'intérêt autour des MPP a énormément augmenté ces dernières années et, en conséquence, le nombre de travaux de recherche a considérablement augmenté [36].

I-2. Définition de la membrane

Il n'est pas facile de donner une définition exacte d'une membrane [6]. Le mot membrane qui signifie, en latin, 'peau mince' pourrait être décrit comme étant un filtre, mais avec une maille (pore) beaucoup plus fine pour permettre la séparation de petites particules, voir même molécules [8]. Selon la nomenclature et la définition internationales, la membrane est une barrière permsélective qui sépare deux phases [37]. Selon, la nomenclature de la Société Européenne de la Science et de la Technologie de Membrane (ESMST), une membrane est 'une structure intervenante séparant deux phases et/ou agissant en tant que barrière active ou passive au transport de la matière entre les phases adjacentes à elle [6]. Et, selon l'IUPAC, une membrane est une structure, ayant des dimensions latérales beaucoup plus grandes que son épaisseur, à travers laquelle le transfert de masse peut se produire sous une série de forces d'entraînement [38].

C'est une couche mince (interphase) de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, qui joue le rôle d'une barrière sélective ou semi-perméable. Elle permet le passage préférentiel de certaines espèces dissoutes ou non dans un mélange, entre les deux milieux qu'elle sépare, sous l'action d'une force de transfert (potentiel chimique, potentiel électrique, pression, gravité, température...), et selon un mécanisme de séparation défini [20]. La figure I-1 représente le principe de fonctionnement d'une membrane.

Les membranes sont dites permsélectives car elles favorisent le transfert de certaines molécules ou particules par rapport à d'autres [39, 40]. Leur principe de fonctionnement consiste à faire circuler une solution à travers une paroi mince (membrane semi-perméable) (figure I- 1) sous l'effet d'une force motrice, en laissant passer certaines molécules et en arrêtant d'autres [41]. La partie du mélange retenue par la membrane est appelée **retentât** (ou **concentrât**), alors que celle ayant traversée cette dernière est appelée **perméat** (ou **filtrat**) [3, 8, 42-44].

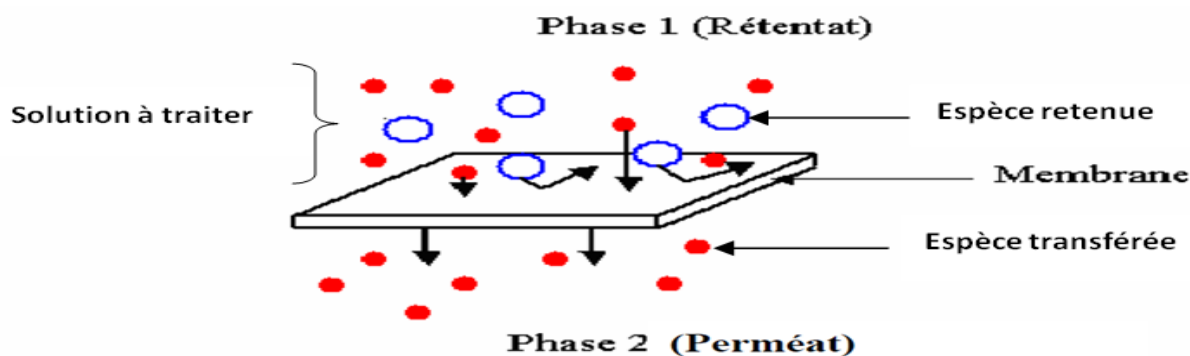


Figure I-1 : Principe de fonctionnement d'une membrane [45].

I-3. Classification des procédés de séparation membranaire et des membranes

I-3-1. Classification des procédés de séparation membranaire

Un processus membranaire a besoin de deux phases volumiques, séparées par une troisième phase qui est la membrane. Cette dernière permet le transfert sélectif et contrôlé d'espèces d'une phase à une autre. Les techniques de séparation membranaire dépendent de la taille ou de la forme des espèces à séparer (cellules, molécules, ions), de leur nature chimique (organique ou inorganique) ou encore de leur charge électrique (anion, cation ou molécule neutre) [46]. Elles dépendent aussi des dimensions des pores de la membrane et des critères d'affinité ou de répulsion entre les molécules et la membrane [44]. Les mélanges à séparer par les membranes peuvent être homogènes (liquides miscibles ou gaz-gaz) ou hétérogènes (liquides non miscibles, liquide-solide, liquide-gaz) [47].

Les critères de sélection d'un procédé membranaire dépendent des caractéristiques des substances à séparer, de celles des membranes (dimension, forme, nature chimique, état physique, charge électrique ...) et des conditions hydrodynamiques d'opération [48]. Une immense diversité de membranes et de procédés membranaires ont été développés pour la séparation des composés d'un mélange, que se soit pour produire de l'eau potable, traiter les produits industriels ou encore éliminer les déchets [22]. Ces procédés de séparation peuvent être classés selon différents paramètres [47] :

a. Selon le type de la force motrice

- La pression : microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse.
- La force gravitationnelle : filtration particulaire.
- La force centrifuge : filtration par centrifugation.
- La température : distillation membranaire, thermo-osmose et thermo-dialyse.
- Le potentiel chimique (gradient de concentration) : dialyse, hémodialyse, osmose, pervaporation, perméation de vapeur et perméation gazeuse.
- Le potentiel électrique : les techniques électro-membranaires ; électrolyse à membrane, électro-osmose, électrodialyse et électro-ultrafiltration.

b. Selon le mécanisme de la séparation membranaire

Le transfert sélectif des espèces repose soit sur leur capacité à diffuser à travers le matériau membranaire, soit sur leur taille par rapport à celle des pores de la membrane (effet de tamis, ou effet stérique), soit sur une exclusion ionique, ou encore sur une combinaison de ces différents mécanismes [48].

Pour cela, la séparation à travers une membrane peut avoir lieu par [47] :

- Le tamisage (effet de tamis) : lorsque le transfert a lieu dans une membrane poreuse et résulte de la différence de taille des composants par rapport à celle des pores de la membrane (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, filtration particulaire et filtration par centrifugation).
- La sorption et la diffusion : lorsque le transfert a lieu dans une membrane dense et résulte de l'affinité de la membrane pour les molécules à séparer (sorption) et de la facilité de ces molécules à diffuser à travers la membrane (diffusion) (pervaporation, osmose inverse et perméation de vapeur).
- Le transfert d'ions ; quant le transfert a lieu à travers des membranes denses échangeuses d'ions (techniques électro-membranaires). Il résulte d'une part de l'interaction ionique entre les ions de la membrane et ceux des mélanges à séparer et, d'autre part, de l'action d'un champ électrique.

Tableau I-1 : Techniques de séparation à membrane [45]

Procédés	Diamètre moyen des pores	Principe de rétention	Force motrice	Composés transférés	Composés retenus
Microfiltration	10 - 0,1 μm	Taille	Différence de pression (1 bar)	Eau, solutés, colloïdes, virus	Solides, bactéries
Ultra filtration	0,1 μm -5 nm	Taille	Différence de pression (1 à 10 bars)	Eau et soluté	Colloïdes, virus
Osmose inverse	< 1 nm	Diffusion (pression osmotique)	Différence de pression (5 à 100 bars)	Eau	Suspension solides (soluté, bactérie)
Séparation gazeuse	molécules de gaz	Solubilité/ diffusion	Différence de pression (1 à 100 bars)	Gaz et vapeurs	Gaz et vapeurs
Pervaporation		Solubilité/ diffusion	Sous vide de (0 à 1 bar)	Soluté à basse pression de vapeur	Solvants et solutés
Dialyse	< 5 nm	Diffusion	Gradient de concentration	Ions, petites molécules, eau	Grandes molécules solides
Électrodialyse	< 5 nm	Migration sélective	Différence de potentiel	Ions	Ions

c. Selon le mode d'écoulement (d'alimentation)

- Filtration frontale : la solution d'alimentation circule perpendiculairement à la surface de la membrane.
- Filtration tangentielle : le flux d'alimentation est tangentiel à la surface de la membrane [13, 49].

I-3-2. Classification des membranes

Les membranes incluent une grande variété de matériaux et de structures qui forment autant de possibilités de configuration et de classification. Elles peuvent être classées par familles, selon différents critères : selon leur nature chimique, leur structure et leur forme physique liée à leur mode de fabrication [37,48].

a. Selon leur origine : les membranes peuvent être issues de matériaux naturels, artificiels ou mixtes [42,50].

b. Selon leur composition : les membranes peuvent être :

- Solides, liquides, ou mixtes (liquides supportées) (selon l'état physique de la membrane) [42].
- Organiques (polymère), inorganiques (céramique, verre ou métal), ou mixtes (organiques et inorganiques), (selon la nature chimique de la membrane) [12,25].
- Homogènes (un seul matériau) ou hétérogènes (composites) (selon le nombre de matériaux constituant la membrane) [7, 25, 44].
- Neutres ou chargées (ioniques) (échangeuses d'ions : homopolaires ou bipolaires) (selon la charge de la membrane) [23, 44]

c. Selon l'affinité à l'eau des espèces à séparer : les membranes peuvent être hydrophiles (elles laissent passer préférentiellement l'eau) ou hydrophobes (elles laissent passer le composé organique à séparer) [47,51].

d. Selon leur morphologie, les membranes peuvent être :

- Denses (non-poreuses) (pervaporation, osmose inverse et osmose) ou poreuses (microporeuses (nanofiltration), mésoporeuses (ultrafiltration) et macroporeuses (microfiltration)) [49].

- Symétriques (isotropes), dont la structure des différents matériaux qui la composent est homogène sur toute l'épaisseur, ou asymétriques (anisotropes), dont la structure varie d'une couche à l'autre (de la surface de la membrane vers l'intérieur) [48].

La figure I-2 représente des illustrations de quelques types de membranes.

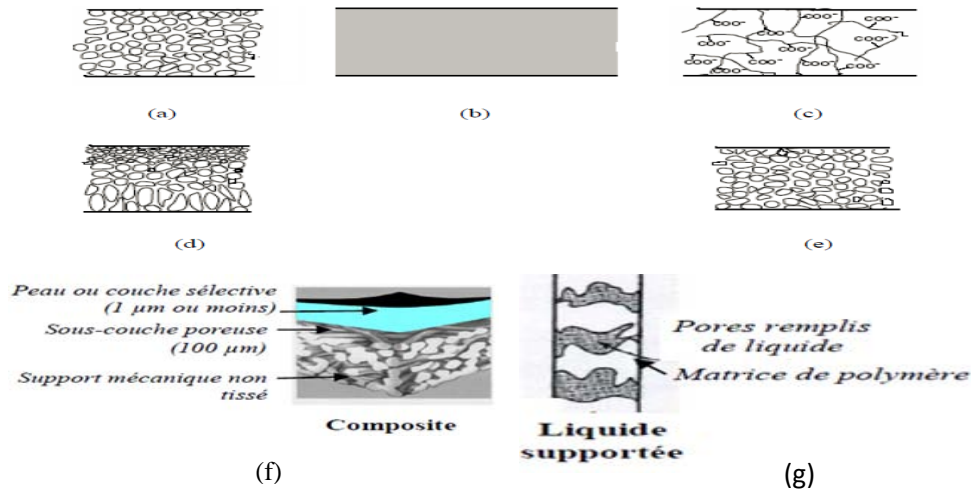


Figure I-2 : Représentation schématisée des types les plus importants de membranes. (a) membrane microporeuse, (b) membrane non poreuse dense, (c) membrane chargée électriquement, (d) membrane anisotrope et (e) membrane isotrope. (f) membrane composite (g) membrane liquide supportée [23,39].

e. Selon la méthode de préparation : Séparation de phase (inversion de phase) des polymères, processus sol-gel, réaction d'interface, étirage, extrusion et micro-fabrication [12].

f. Selon le module : Dans le mode de séparation frontale, les membranes peuvent être planes, tubulaires, spirales ou à fibres creuses [37]. Les différents types de modules développés, se distinguent en termes de performance par leur coût, la surface filtrante par module, la consommation énergétique par unité de volume de perméat produit, la susceptibilité au colmatage, la facilité de nettoyage et l'aptitude à travailler dans les conditions du procédé en question (température, viscosité, pression, débit, pH, abrasion, résistance aux traitements de nettoyage) [44].

I-4. Caractérisation du transfert de matière à travers les membranes

Comme tous les procédés de séparation, les procédés membranaires peuvent être évalués par deux paramètres importants, leur efficacité et leur productivité [8]. En effet, les performances séparatrices d'une membrane sont déterminées par sa capacité à séparer le plus

efficacement possible les différents solutés d'un mélange, et par sa capacité à transporter le plus rapidement possible une quantité maximale de l'espèce à transporter [14], ce qui est présenté par la perméabilité et la sélectivité de la membrane [5]. L'efficacité de cette dernière peut être traduite par la mesure de plusieurs paramètres tels que :

I-4-1. Le flux de perméation (J)

Le flux de perméat (J) est la quantité de soluté traversant la membrane par unité de temps et par unité de surface membranaire, exprimé en $\text{mol. h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ (ou $\text{mol. s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) [52]. Il peut être aussi exprimé comme étant un flux volumique ($\text{l. h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) [37] ou massique ($\text{g. h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) [53]. Sa quantification montre la productivité du système [54].

Le flux de perméat global (massique, par exemple) peut être donné par l'équation suivante [53] :

$$\mathbf{J} = \Delta \mathbf{m} / \mathbf{S} \Delta \mathbf{t} \dots\dots (1)$$

Avec J : le flux de perméat global ($\text{g. h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$), S : la surface membranaire (m^2), Δt : la durée de la séparation (h) et Δm (g) : la masse de perméat ayant traversé la membrane durant le temps Δt .

Ou bien, le flux peut être molaire et est exprimé selon l'équation [55]:

$$\mathbf{J} = \Delta \mathbf{n} / \mathbf{S} \Delta \mathbf{t} \quad (\text{mol. h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}) \dots\dots (2)$$

Où : Δn est la variation de nombre de moles de perméat ayant traversé la membrane durant le temps Δt .

Le flux molaire est relié à la concentration C de l'espèce à transporter à l'instant t dans la phase aqueuse source, au volume V de cette dernière et à la surface S de la membrane par l'équation suivante [19] :

$$\mathbf{J} = - \frac{\mathbf{V}}{\mathbf{S}} \cdot \frac{d\mathbf{C}}{d\mathbf{t}} \dots\dots (3)$$

L'intégration de l'équation (3) et l'introduction de l'expression du flux en fonction de la perméabilité P (équation (4)) donne l'équation (5) :

$$\mathbf{J} = \mathbf{P} \cdot \mathbf{C} \dots\dots (4)$$

$$\ln \frac{\mathbf{C}}{\mathbf{C}_0} = - \frac{\mathbf{S}}{\mathbf{V}} \cdot \mathbf{P} \cdot \mathbf{t} \dots\dots (5)$$

Où : P est le facteur de perméabilité, C_0 et C sont les concentrations initiale et à l'équilibre de l'espèce à transporter dans la phase aqueuse source.

Les pentes des droites $\ln C/C_0 = f(t)$ permettent d'accéder aux valeurs de P .

Le coefficient de perméabilité (P) qui est un paramètre lié aux propriétés de la membrane, mesure la vitesse à laquelle le soluté traverse cette membrane, exprimée en m/s.

La concentration en soluté dans la phase source C_s à un temps t est donnée par l'équation suivante :

$$C_s = C_0 - C_r \dots\dots (6)$$

Où : C_r est la concentration en soluté dans la phase réceptrice au temps t .

I-4-2. La Sélectivité

La différence de vitesse de transport entre les molécules, à l'interface de la membrane, permettant la séparation des solutés, est à l'origine de sa sélectivité [39]. Cette dernière traduit le passage préférentiel d'une espèce chimique par rapport à une autre, c'est à dire l'aptitude d'une membrane à laisser passer ou à retenir un ou plusieurs solutés [7]. La sélectivité ou la perméabilité d'une membrane est une grandeur sans dimension, qui correspond à l'ensemble des taux de perméabilité aux différentes substances contenues dans une solution [44]. Elle dépend des conditions hydrodynamiques de séparation et des grandeurs propres à la membrane [13]. Elle s'exprime à travers plusieurs variantes, mais elle se réfère toujours au composé préférentiellement transféré. La forme la plus simple consiste à exprimer la composition du perméat en fonction de celle de la solution d'alimentation notamment lorsque celle-ci est constante [47].

La sélectivité ($S_{i/j}$) est définie pour un composé "i" par rapport à un autre composé "j" comme suit [13] :

$$S_{i/j} = T_i / T_j \dots\dots (7)$$

Où : T_i et T_j sont les taux de transfert des deux composés i et j, respectivement.

Elle peut être aussi définie comme étant le rapport des flux initiaux de transport de deux espèces différentes, i et j [56] :

$$S_{i/j} = J_i / J_j \dots\dots (8)$$

La sélectivité peut être aussi donnée par la relation suivante [5] :

$$S_{i/j} = (C_{P,i} / C_{P,j}) / (C_{F,i} / C_{F,j}) \dots\dots (9)$$

Où : $C_{P,i}$ et $C_{P,j}$ sont, respectivement, les concentrations des deux composants i et j dans le perméat ;

$C_{F,i}$ et $C_{F,j}$ sont, respectivement, les concentrations des composants dans le retentât.

D'autres expressions sont utilisées pour exprimer cette caractéristique, telles que :

- Le facteur d'enrichissement (FE)

Ce paramètre est défini comme le rapport de la concentration finale en analyte préférentiellement transféré dans la solution de réception C_r (aval), à sa concentration dans la solution d'alimentation C_s (amont), aux conditions d'équilibre [57].

$$FE = C_r / C_s \dots\dots (10)$$

Ce paramètre a une signification non absolue (grandeur bornée selon la concentration dans la charge), il traduit l'enrichissement du perméat relativement à la charge traitée, donc l'efficacité d'extraction

- Le facteur de séparation (α)

C'est une grandeur très significative puisqu'elle traduit l'efficacité de séparation. Il est défini selon la relation suivante [47] :

$$\alpha = \frac{C_r.(1-C_s)}{C_s.(1-C_r)} \dots\dots (11)$$

α tend vers l'infini lorsque la membrane examinée devient parfaitement semi-perméable, c'est à dire lorsqu'elle ne laisse passer que le composé préférentiellement transféré. D'un autre coté, une valeur de 1 signifierait que la membrane n'a aucune capacité de séparation [53].

À partir des deux dernières relations, on peut accéder facilement aux formules suivantes [47] :

$$\alpha = \frac{(1-C_s).FE}{1-C_s.FE} \dots\dots (12) \quad \text{et} \quad FE = \frac{\alpha}{1+(\alpha-1)C_s} \dots\dots (13)$$

I-5. Utilisation des méthodes de séparation membranaire

Les membranes sont de plus en plus appliquées dans plusieurs secteurs industriels, en tant qu'alternative importante aux procédés classiques de séparation et de purification (comme l'extraction liquide) [11,58]. Le tableau I-2 résume les principaux domaines d'application des membranes.

Tableau I-2 : Principaux domaines d'application des membranes

Domaine d'application	Références
Hydrométallurgie	[19, 59, 60]
Industrie agroalimentaire (Produits laitier, boissons et bioproducts)	[8, 48, 61]
Industrie pharmaceutique	[5, 12, 48]
Biotechnologique	[19, 48, 59, 62]
Protection de l'environnement et traitement des eaux	[11, 20, 59, 63-66]

Les réacteurs membranaires offrent la possibilité d'intégrer des réactions catalytiques (réactions de production) et de séparation (du produit formé) à travers des membranes dans une seule unité [49, 67]. Cette combinaison de processus aboutit à un niveau important de procédé intégration/intensification, accompagné de gains en termes d'efficacité du processus ou d'énergie et de volume de réacteur ou de catalyseur réduits [68]. Les bioréacteurs à membrane, par exemple, sont utilisés pour la production d'acides aminés, d'antibiotiques, d'anti-inflammatoires, d'anticancéreux, de vitamines, etc. [69].

Les contacteurs à membranes peuvent être appliqués pour la préparation d'émulsions (émulsification membranaire), des extracteurs à membrane, des décapants et des épurateurs à membrane ou des systèmes de distillation et de cristallisation [70].

I-6. Avantages et limitations des méthodes de séparation membranaire

En comparaison aux méthodes classiques de séparation, les procédés de séparation membranaire présentent plusieurs avantages, mais aussi quelques limitations.

I-6-1. Les avantages des méthodes de séparation membranaire

Les méthodes de séparation membranaire permettent de travailler dans des conditions favorables suivantes :

- La séparation membranaire est une opération facile, réalisée à température ambiante, ce qui est favorable à la séparation de composés thermosensibles et thermo-dégradables (biologiques), sans leur altération. Par conséquent, elle permet de conserver les propriétés nutritionnelles et organoleptiques originales des produits alimentaires, grâce à l'absence de chocs thermiques [8, 70].
- Elles présentent un caractère compact et modulaire des installations, et donc une construction sur mesure par ajout d'éléments standards et une maintenance relativement souple [47].

- L'extraction de produits se fait en continu en milieux entièrement isolés de l'extérieur par le film séparateur et donc l'élimination de toute contamination croisée entre les phases amont et aval [37].
- Elles assurent généralement une sélectivité élevée [11, 63, 71].
- Elles présentent une stabilité mécanique et chimique envers les espèces à séparer [68].
- Les méthodes membranaires sont respectueuses de l'environnement, en raison d'absence d'ajout de produits chimiques (additifs), d'un très faible rejet de polluant et d'un besoin énergétique moindre, d'où l'appellation de technologie "propre". Elles sont, en plus, utilisées pour le traitement et le recyclage des effluents [72, 73, 35].
- Le rapport surface des membranes par unité de volume est important, et elles ont un potentiel pour contrôler le niveau de contact et/ou de mélange entre les deux phases [69].
- Vu l'innovation en matière de produits et de procédés, ces techniques permettent de répondre à une demande variée et spécifique des utilisateurs [48].
- Elles permettent la séparation des substances solides, liquides et gazeuses, et elles fournissent des produits de grande pureté [12].
- Elles requièrent un temps de séparation, relativement court et un coût d'exploitation modéré. Beaucoup des techniques de séparation membranaire ne nécessitent pas de changement de phase, ce qui permet d'éviter une surconsommation énergétique liée à ce changement, comparées à d'autres procédés thermiques comme la distillation ou l'évaporation [19, 20, 72].
- Pas ou peu d'accumulation de constituants dans la membrane, d'où un fonctionnement quasiment en continu, n'ayant pas besoin de cycle de régénération comme en échange d'ions. Des arrêts sont cependant nécessaires pour le nettoyage périodique des membranes [48].
- Les membranes ont des propriétés variables et peuvent être ajustées. Elles sont flexibles, facilement extensibles et elles peuvent être simplement combinées avec d'autres procédés de traitement [37, 70].

I-6-2. Les limitations des méthodes de séparation membranaire

Malgré leurs nombreux avantages, les méthodes membranaires souffrent encore de certaines limitations qui freinent leur application en industrie. Nous citons en particulier :

- Limitations de température ; les membranes ne peuvent pas être utilisées à des températures élevées [8, 24].
- Parfois, elles nécessitent un traitement spécifique à certains types d'effluents [41, 47].

- Le colmatage, par dépôt à l'intérieur des pores des particules ou des microorganismes, ou par formation de substances insolubles dans le cas de membranes de microfiltration, et par adsorption sur la surface membranaire. Ceci provoque l'altération des capacités de production des membranes comme la diminution des flux transmembranaires et la modification de la sélectivité. Ce qui nécessite de mettre en œuvre des opérations de lavage, ou carrément le remplacement de la membrane [8, 49, 74]
- L'accumulation progressive des espèces dissoutes (molécules ou particules) arrêtées à la surface de la membrane telle qu'une variation plus ou moins importante de la composition du mélange est généralement constatée lorsque depuis l'amont, l'on s'approche de la zone de diffusion. Ce phénomène réversible est appelé **polarisation primaire** ou polarisation **de concentration**. C'est une conséquence inéluctable du transport sélectif qui provoque la réduction de la perméabilité, la diminution du flux de perméat, la variation de la sélectivité et le colmatage des membranes [8, 38, 65]
- Pour les membranes liquides (particulièrement, les membranes liquides supportées), leur durée de vie est limitée (manque de stabilité) soit par perte de résistance mécanique ou chimique, soit par suite d'une mauvaise tenue des réactifs utilisés pour le nettoyage ou encore par perte de leurs propriétés [4, 41, 47].

I-7. Les membranes liquides (ML)

Le transport à travers les membranes liquides (ML) constitue une technologie alternative dans le domaine de séparation de mélanges [75]. Les ML ont été évoquées pour la première fois en 1902, dans une expérience décrivant un système constitué d'une couche d'huile séparant des solutions d'électrolytes [1].

Pendant les dernières décennies, ces membranes ont attiré beaucoup d'attention dans le transport sélectif de différentes espèces organiques et inorganiques [76]. Elles sont essentiellement utilisées en combinaison avec le transport facilité qui est basé sur le transport sélectif de certains composés moyennant des complexants, appelés **transporteurs** [77].

La propriété du transport sélectif des ML trouve son utilisation dans beaucoup de secteurs comme l'industrie alimentaire et textile, l'hydrométallurgie, la médecine, la biotechnologie et la protection de l'environnement [1]. Par rapport aux méthodes conventionnelles, ces techniques sont les mieux adaptées notamment pour la récupération et la séparation des métaux lourds à partir de milieux aqueux, grâce au développement d'extractants hautement sélectifs [78]. Elles permettent la séparation et la concentration des espèces sans transition de phase [28].

I-7-1. Définition

Selon l'IUPAC, une membrane liquide, est une phase liquide existant sous la forme supportée ou non, qui sert comme une barrière entre deux phases [38]. On appelle membrane liquide, une phase liquide organique non miscible à l'eau qui sépare deux milieux aqueux et qui joue le rôle d'une barrière sélective [33]. Les deux phases que sépare une ML peuvent être aussi des gaz [37].

I-7-2. Transport à travers une membrane liquide

I-7-2-1. Modalités du transport transmembranaire

Indépendamment des possibilités effectives d'application, la technique de membrane liquide reste très attractive d'un point de vue expérimental, car elle met en jeu simultanément des réactions chimiques et des phénomènes de transport [4]. La classification suivante du type de transport est basée sur le mode de transport dans les membranes biologiques, où le grand rôle de la membrane plasmique est le transport des molécules [52].

- a. Transport passif- Diffusion simple

C'est un transport qui suit le gradient de concentration de la molécule transportée, et qui ne consomme pas d'énergie. Ce transport s'arrêtera lorsque les concentrations de l'espèce transportée dans les deux phases d'alimentation et de réception sont identiques. Les molécules à transporter traversent la membrane par diffusion simple [60].

Ce type de transport s'appelle également **transport passif**, car il ne fait intervenir que les propriétés physiques de la membrane, c'est à dire, il n'y a pas d'intervention de substances facilitantes, appelées **transporteurs** ou **extractants**, pour faciliter le transport des espèces. Il est conduit sous l'effet du propre gradient de concentration de l'espèce traversant, par dissolution partielle dans la membrane [35]. Ce processus est habituellement lent et non sélectif [23].

C'est un mécanisme non saturable qui intéresse plus la forme moléculaire non ionisée et la forme libre non liée. C'est le mode de transport le plus fréquent et qui se fait spontanément [79].

La diffusion passive répond aux lois de la physique, tel que le transport se fait selon un gradient de concentration. Des espèces peuvent être transportées d'une région de concentration élevée en corps dissous à une région de plus faible concentration en ce dernier, par diffusion. La 1^{ère} loi de Fick peut être utilisée pour quantifier ce type de transport [23] :

$$J = - D \frac{\partial C}{\partial x} \dots\dots (14)$$

Où :

J : le flux de diffusion ($\text{g. m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)

$\partial C/\partial x$: le gradient de concentration (g. m^{-4})

D : le coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$).

D est fonction de la taille et de la forme du soluté ainsi que de la résistance à la friction produite par la viscosité du solvant.

Le flux J étant proportionnel au gradient de la concentration à travers une phase membranaire d'épaisseur x, ceci signifie que la diffusion d'une espèce à travers la membrane s'arrête dès que les concentrations des deux côtés deviennent égales [60].

En effet, selon cette loi, la vitesse des molécules diffusant d'une région à une autre est une fonction de la différence de leur concentration. Ainsi, pour une cellule délimitée par une membrane, la loi de Fick peut s'écrire aussi sous la forme suivante :

$$J = P (C_1 - C_2) \dots\dots (15)$$

Où : J représente le flux de diffusion en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, C_1 et C_2 sont les concentrations de la molécule concernée de part et d'autre de la membrane en mol/m^3 et P est le coefficient de perméabilité en m/s [19].

b. Le transport facilité

Le transport facilité emploie les principes de la reconnaissance moléculaire, et permet de concevoir et d'évaluer les transporteurs, qui sont des molécules réactives ioniques ou neutres, capables de complexer l'espèce diffusante, et de la transporter à travers la membrane [20]. En effet, si les espèces à séparer ne sont pas solubles dans la phase organique de la membrane, un **transporteur** est ajouté à la phase membranaire liquide. Ceci a, par conséquence, la formation d'un **complexe transporteur-soluté**, qui se dissout facilement dans la phase organique (figure I-3). Le transporteur réagit réversiblement et sélectivement avec le soluté spécifique à transporter et augmente sa solubilité dans la membrane liquide, favorisant ainsi, la vitesse de transfert vers la phase d'extraction (réceptrice) [23]. Un accroissement ultérieur de flux de transport et de la sélectivité peut être obtenu [6].

Le transport facilité peut être décrit par deux types de mécanismes. **Le transport facilité de type 1** qui est basé sur la solubilité du corps dissous dans la phase organique suivie d'une réaction chimique qui se produit dans la solution de réception, prohibant la rétrodiffusion du produit de réaction à travers la membrane. **Le transport facilité de type 2** ou **le transport facilité par transporteur** est contrôlé par une réaction chimique entre un

transporteur contenu dans la phase organique et le soluté à transporter, suivie d'une réaction de décomplexation à l'interface de la phase de réception [26]. Les réactions de complexation doivent être réversibles où une trop forte affinité peut nuire à l'effet facilitant [20].

Suivant le nombre d'espèces présentes dans le système, deux types de transport facilité peuvent être distingués : le transport simple et le transport couplé.

b1. Transport facilité simple

Dans le cas d'un transport facilité simple (transport non couplé), la phase d'alimentation contient une seule espèce chimique diffusante. Le complexe (soluté-transporteur) formé à la première interface diffuse à travers la membrane jusqu'à la deuxième interface où l'espèce chimique est libérée dans la phase réceptrice, c'est **la réextraction (stripping)** (figure I-3) [4, 50].

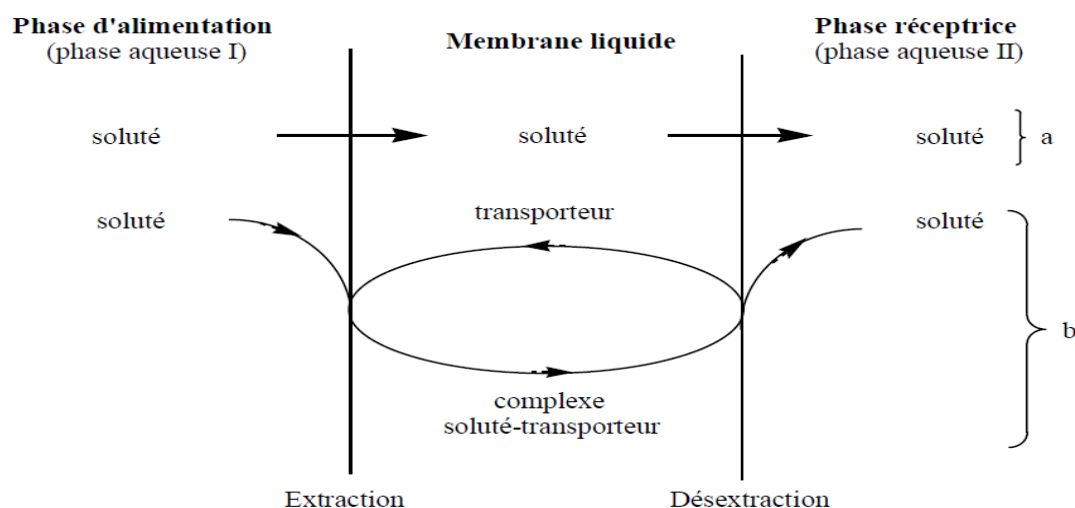


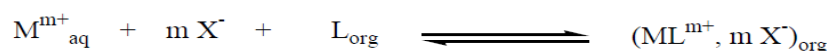
Figure I-3 : Représentation schématique du processus de transfert d'un soluté à travers une membrane liquide : a) transport passif, b) transport facilité simple [4].

b2. Transport facilité couplé

Lorsque deux constituants ou plus sont transportés simultanément, le terme de **transport couplé** est utilisé. Dans ce cas, la phase d'alimentation contient deux solutés qui peuvent former un complexe dans la phase membranaire. Ce mode de transport peut être exploité pour récupérer des métaux dans des effluents industriels et dans des eaux usées. Selon la nature du transporteur, deux types de transport couplé existent : le co-transport et le contre-transport couplés [50].

- Le co-transport couplé

Ce type de transport est observé lors du transfert d'une paire d'ion de type (M^{m+}, mX^-) , qui est complexée et extraite réversiblement par un extractant L. A chaque interface, l'équilibre chimique s'écrit comme suit :



Où : M^{m+} est l'ion métallique, L est le ligand et X^- est le contre ion. Les abréviations aq et org se réfèrent aux phases aqueuse et organique, respectivement.

Ce type de transport s'applique aux ligands neutres L ou basiques. Il est particulièrement intéressant lorsque la phase d'alimentation peut être chargée avec l'anion X^- . Ce dernier est fourni par un sel M_1X dont le cation M_1^{n+} n'est pas reconnu par l'extractant. La force motrice du transport est alors la différence de concentration en X^- entre le compartiment d'alimentation et le compartiment de réception. Le cation M^{m+} et l'anion X^- migrent dans la même direction. Le co-transport d'anion assure en effet l'électro-neutralité du transport. Dans ces conditions, le transport de M sous forme de MX peut devenir quantitatif [10]. La figure I-4 illustre le principe du co-transport facilité.

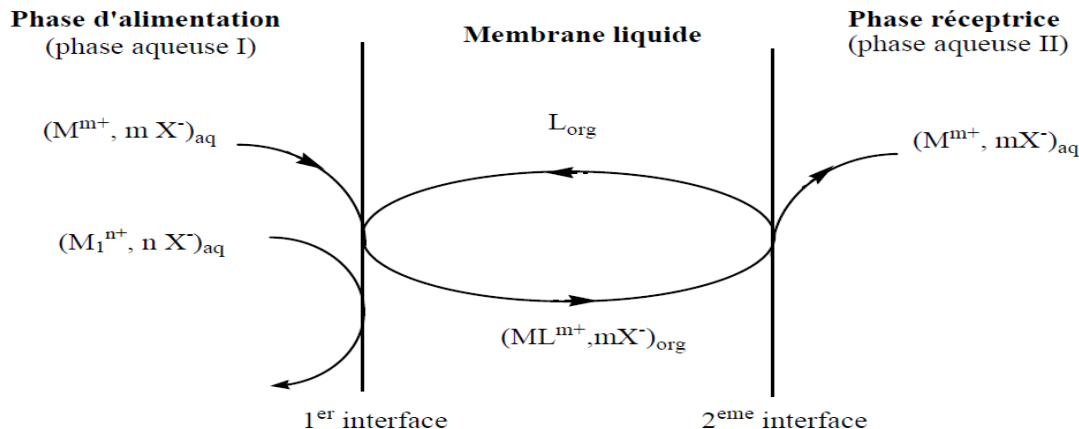


Figure I-4 : Représentation schématique du principe du co-transport facilité [4].

- Le contre-transport : pompe à pH

Lorsque la membrane contient un transporteur acide HL, le transport du cation M^{m+} se fait par échange cation-proton qui aura lieu aux deux interfaces selon l'équilibre réactionnel :



Dans ce cas, le cation métallique (M^{m+}) et le proton (H^+) ont la même charge et le transporteur agit en tant que navette, en transportant M^{m+} et H^+ dans des directions opposées.

Par conséquent, les directions des flux du cation et du proton (de même charge) sont opposées [20, 62, 37]. La figure I-5 illustre le principe du contre-transport facilité.

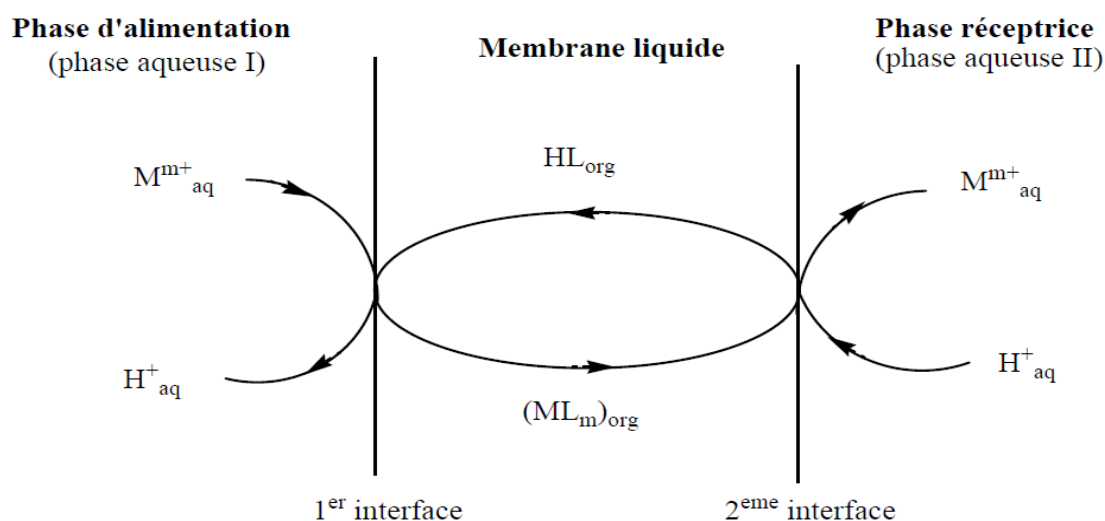


Figure I-5 : Représentation schématique du principe de contre-transport facilité (pompe à pH) [4].

Les variations de pH génèrent des flux de protons, entités très mobiles, qui permettent de pomper des cations contre leur gradient de concentration (pompe à pH), de faciliter le co ou contre-transport d'ions ou de transporter une molécule neutre par simple protonation du substrat. La force motrice du transfert, ici, est le gradient de pH entre la phase d'alimentation (pH élevé) et la phase réceptrice (pH faible). Il est important que le processus emploie seulement l'énergie chimique comme élément moteur, et n'a pas besoin d'une pression transmembranaire ou d'une tension électrique [62].

I-7-2-2. Description du mécanisme de transport facilité

D'une façon générale, les processus de transport facilité à travers les membranes liquides combinent les opérations d'extraction, de diffusion à travers la membrane et de réextraction (stripping). En effet, une membrane liquide permet la migration d'un soluté contenu dans la phase d'alimentation (phase I) vers la phase réceptrice (phase II) à travers la phase liquide organique (membrane), qui possède les caractéristiques d'un solvant d'extraction. Le transfert du soluté s'effectue par diffusion à travers la membrane sous l'effet d'un gradient de concentration entre les deux interfaces de la membrane [11]. La séparation des espèces est donc liée à leur différence de solubilité et de diffusivité dans le film liquide [1].

Le transport facilité à travers une membrane liquide est l'association d'une extraction à la première interface (phase I / membrane) (réaction de complexation entre un soluté et un transporteur) et d'une réextraction (désextraction) à la deuxième interface (membrane / phase II) (réaction de décomplexation) [62]. Entre ces deux étapes concernant les deux interfaces, la diffusion du complexe soluté-extractant assure la traversée de la membrane. Par conséquent, la phase II est enrichie avec les espèces transportées, alors que la phase I est appauvrie en ces dernières [60].

En général, le transfert d'un soluté à travers une membrane liquide d'affinité est le résultat d'une diffusion simple et d'un transport facilité. La diffusion simple est considérée par la suite comme un phénomène négligeable par rapport au transport facilité. Ceci permet de proposer un mécanisme inspiré du modèle de la double couche [10, 19] (figure I-6) :

- 1- Diffusion du soluté dans le film stagnant (couche de diffusion) de la phase d'alimentation.
- 2- Réaction de complexation entre le soluté et le transporteur (extractant) à la première interface (c'est la formation du complexe : **extraction**).
- 3- Diffusion du complexe (soluté-transporteur) dans le film stagnant de la phase membranaire de la première interface.
- 4- Diffusion du complexe (soluté-transporteur) à travers le film stagnant de la phase membranaire à la deuxième interface.
- 5- Décomplexation du complexe et régénération du transporteur à la deuxième interface.
- 6- Diffusion du soluté dans le film stagnant de la phase réceptrice.
- 7- Diffusion inverse du transporteur régénéré vers la phase source, pour véhiculer à nouveau d'autres espèces.

Le transport du soluté dépend donc, non seulement de la vitesse de formation du complexe (complexation / décomplexation) aux deux interfaces, mais également de la diffusion du transporteur libre et du complexe formé à travers la membrane [60]. Les étapes de complexation et de décomplexation sont considérées comme rapides, alors que les étapes de diffusion du complexe et du soluté à travers les films stagnants de la membrane sont considérées comme étant plus lentes. C'est donc, la diffusion qui est l'étape limitante du transfert des solutés en question [23]. La stabilité du complexe formé influence fortement l'efficacité du transport, où une trop forte stabilité du complexe ralentit les réactions de décomplexation à l'interface membrane / phase réceptrice et conduit à freiner ou empêcher le transport [35].

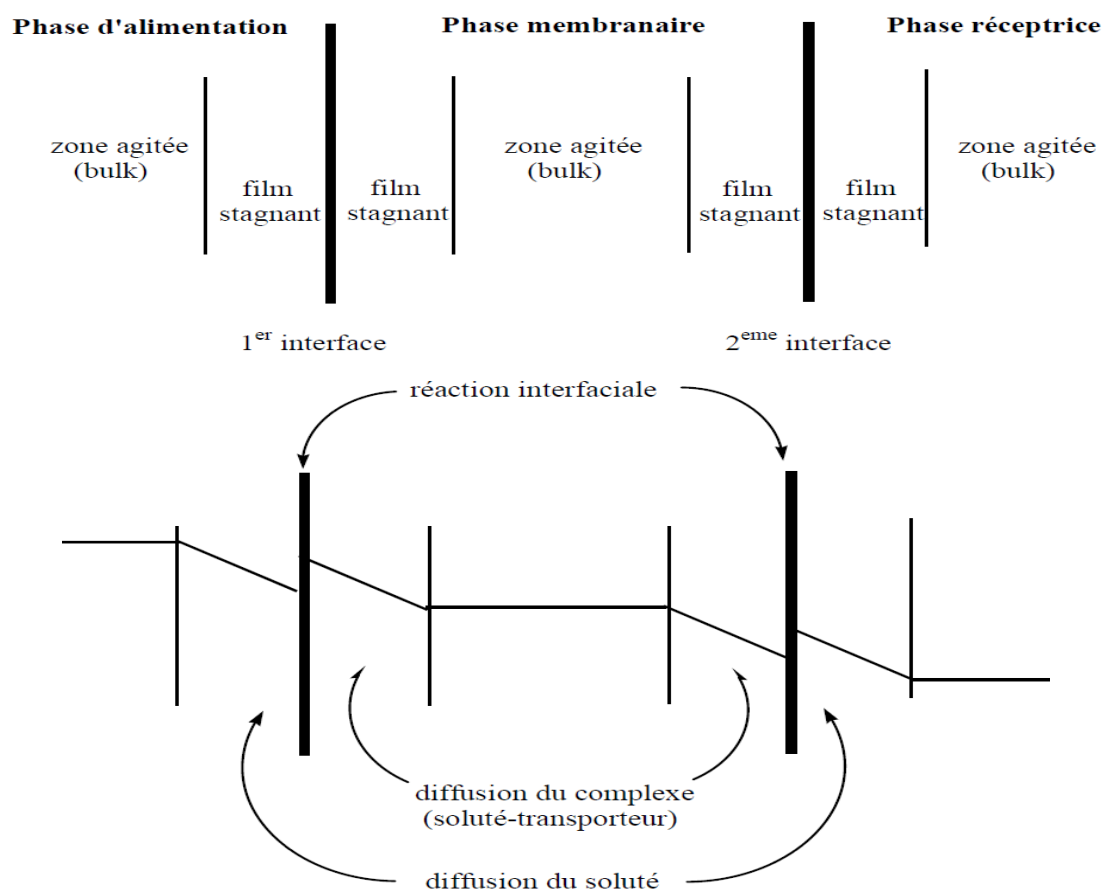


Figure I-6 : Description schématique du mécanisme de transport facilité à travers une membrane liquide [4].

I-7-3. Différents types de membranes liquides

Toutes les membranes liquides combinent l'extraction et la réextraction en une seule étape [73]. Une classification uniforme des différents types de membranes liquides est difficile, à cause de la variété des membranes et des processus membranaires. Leur classification la plus rencontrée dans la littérature est basée sur la mise en œuvre pratique de la membrane liquide utilisée, comme une phase liquide pure ou liée à un support. Nous retiendrons trois types de membranes liquides qui sont [70] :

I-7-3-1. Membranes liquides volumiques (MLV) (bulk liquid membranes (BLM))

Ce type de membranes est un outil fondamental pour l'étude théorique du phénomène de transport [75]. C'est le plus utilisé à l'échelle du laboratoire car il est simple à mettre en œuvre. Le principe consiste à mettre en contact une solution organique avec deux solutions aqueuses (source et réceptrice). L'étude du transport se fait au moyen d'un dispositif constitué d'un tube en U (figure I-7 (a)) ou un cylindre (cloche) tournant (figure I-7 (b)). Dans ce type de système, le volume de la phase membranaire est important par rapport aux deux phases

aqueuses, où une épaisseur de liquide organique de plusieurs millimètres est nécessaire. Ceci nécessite l'utilisation d'une quantité considérable de l'agent transporteur (extractant) [4].

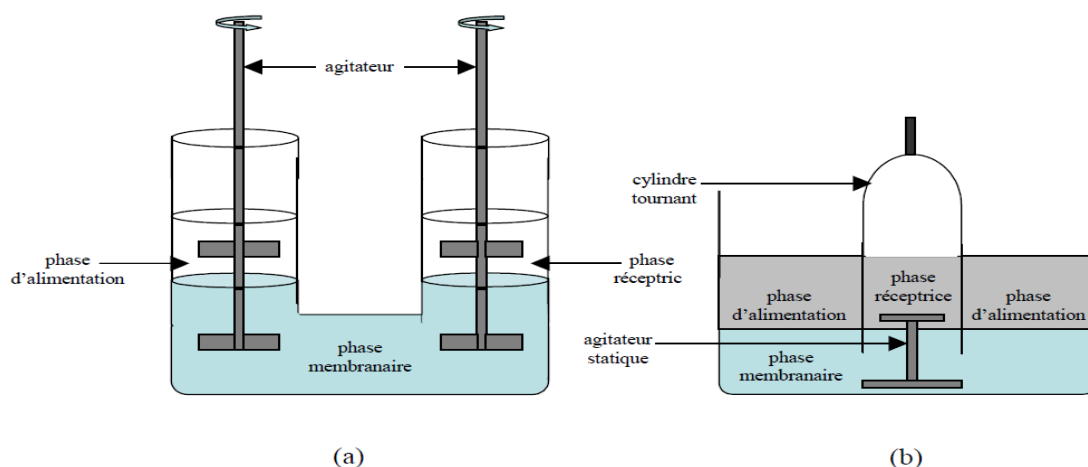


Figure I-7 : Schéma d'une membrane liquide volumique : (a) pont de Schulmann (tube en U), (b) cellule avec une cloche tournante [4].

I-7-3-2. Membranes liquides émulsionnées (MLE) (emulsion liquid membranes (ELM))

La méthode de préparation des MLE a été décrite initialement par Li à la fin des années soixante [6, 22, 23, 25, 80]. L'élaboration de ce type de membranes s'effectue par la mise en contact de deux phases non miscibles ; une phase aqueuse (la phase réceptrice) avec un solvant organique contenant un extractant. Un surfactant est ajouté afin de stabiliser les gouttelettes d'émulsion et est choisi de manière à obtenir une émulsion « eau dans huile » qui assure l'encapsulation de la phase aqueuse réceptrice dans la phase organique. Dans une deuxième étape, l'émulsion est mise en contact avec une phase aqueuse d'alimentation, qui constitue la phase externe miscible avec la phase interne, de telle manière qu'une émulsion « eau / huile / eau » soit formée (figure I-8). Dans ce concept, la phase huile forme d'innombrables gouttelettes et sert comme une véritable membrane liquide. Le transfert des constituants s'effectue de l'extérieur vers l'intérieur et s'arrête quand la phase interne est saturée. La vitesse de mélange dans l'étape de dispersion est un paramètre opératoire important [15, 26].

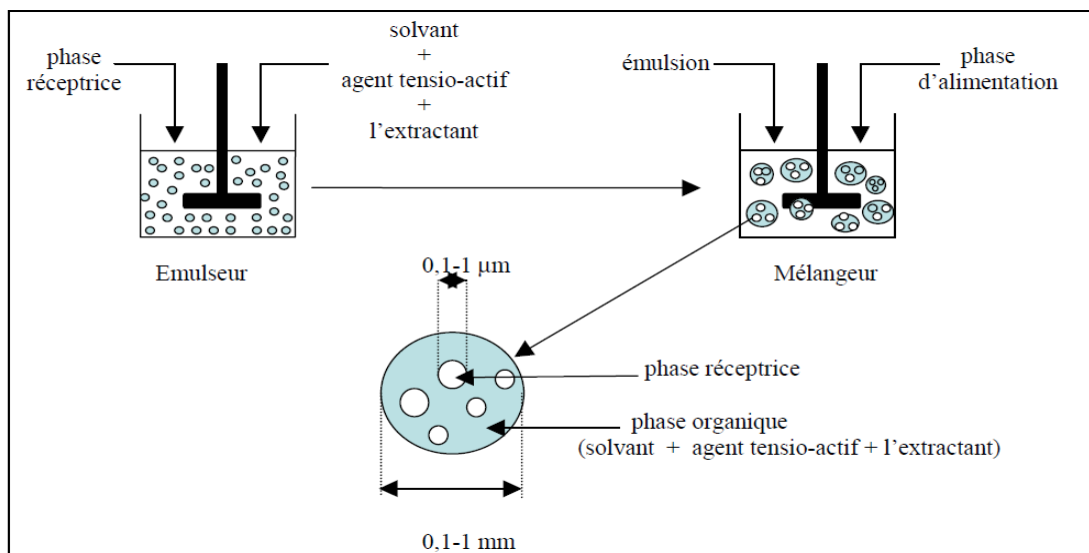


Figure I-8 : Mise en œuvre de la technique de membrane liquide émulsionnée [4].

Cette technique est utile pour l'enlèvement des espèces à partir de la solution d'alimentation, mais la récupération quantitative de l'extract est difficile et elle nécessite la déstabilisation de l'émulsion. Elle n'est donc pas employée dans la chimie analytique, mais utilisée intensivement dans des processus industriels et dans des études fondamentales d'extraction par membrane [5, 50].

I-7-3-3. Membranes liquides supportées (MLS) (supported liquid membranes (SLM))

Le terme de "membrane liquide supportée" définit les membranes solides poreuses dont les pores contiennent une phase liquide organique (figure I-9), liée par des forces capillaires et par la tension de surface [81, 82]. Afin de résister au liquide organique, le support doit être formé d'une matière inerte et stable chimiquement.

Ces membranes seraient destinées pour des applications dans divers domaines tel que la chimie analytique, la chimie organique et inorganique, le génie chimique, la biotechnologie et l'ingénierie biomédicale [62,25].

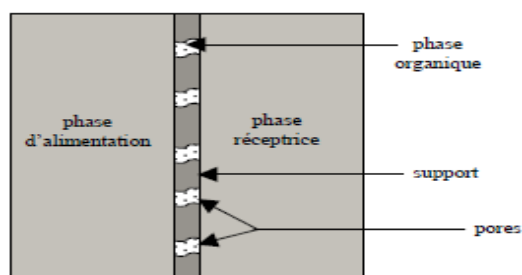


Figure I-9 : Schéma de la membrane liquide supportée [25].

I-7-4. Inconvénients des membranes liquides

Malgré leur efficacité, les membranes liquides posent encore de nombreux problèmes techniques, voire des caractéristiques indésirables qui ont limité leurs applications pratiques [19, 59]. En effet, cette technologie de membranes est un champ de recherche récent et progressif, qui n'a pas encore été sensiblement exploité dans des applications industrielles [83].

- Le principal inconvénient des membranes liquides volumiques traditionnelles, est les basses surfaces interfaciales et les faibles vitesses de transfert de masse par rapport aux MLS et MLE. Ceci ne les rend technologiquement pas très attrayantes [84]. En outre, l'utilisation de grandes quantités de solvants organiques augmente leur coût, et pose une sérieuse menace à l'environnement en cas de perte de ces solvants, en particulier, quand ils sont de nature toxique. Par conséquent, l'application de ce type de membranes est seulement limitée aux recherches de laboratoire telles que les études de la cinétique des procédés de transfert de masse et des mécanismes de réaction [16].

- Le principal problème associé aux membranes liquides émulsionnées, est la rupture de l'émulsion. Cette dernière doit être suffisamment stable pour permettre le transport, mais ne le doit pas être trop, afin de permettre la récupération des espèces transportées dans la phase aqueuse réceptrice [59, 75, 84]. En plus, les phénomènes de gonflement de la membrane entraînent, une diminution de la concentration du soluté dans les gouttelettes et donc un affaiblissement de la force motrice du transport [35].

- Dans le cas des MLS, où le support est une membrane solide poreuse, l'inconvénient primordial est le lessivage de la phase organique introduite dans les pores, qui affaiblit les propriétés de la membrane (flux et sélectivité) au cours du temps réduisant ainsi, sa durée de vie. Par conséquent, la faible stabilité de ce type de membranes est leur inconvénient majeur [70, 71, 77, 81, 84, 85]. Ceci a largement contribué aux difficultés de développement des MLS et les a rendues peu praticables surtout pour des applications à grande échelle [86].

I-7-5. Quelques solutions aux problèmes des ML

Le besoin essentiel pour la récupération des ions métalliques aussi bien que pour l'extraction de nombreux petits composés organiques dans divers domaines (l'hydrométallurgie, la biotechnologie et le traitement des eaux usées industrielles), a poussé

les scientifiques à faire des efforts pour comprendre et améliorer la stabilité des membranes liquides [19].

En effet, la mise en œuvre de MLS moyennant des modules à fibres creuses peut apporter une amélioration du système [4]. La phase organique qui est comprise entre deux supports solides poreux, s'écoule à l'extérieur des fibres creuses (calandre), alors que les deux phases aqueuses circulent à l'intérieur des fibres (figure I-10). Dans ce cas, la surface de contact entre les deux phases immiscibles est augmentée et le transfert de matière est amélioré [4, 28, 60].

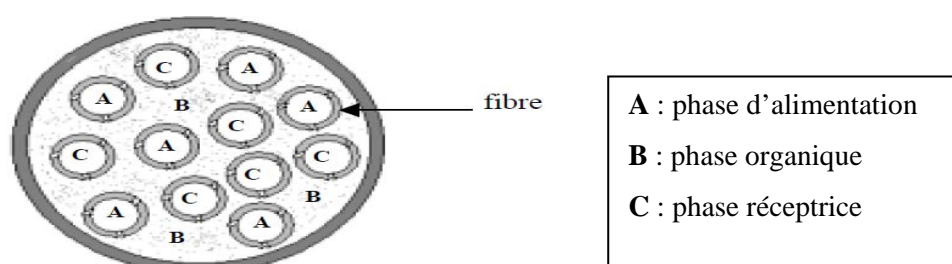


Figure I-10 : Coupe verticale du module à fibre creuse, proposé par Sengupta [4]

Les fibres creuses microporeuses peuvent être hydrophiles ou hydrophobes, mais afin d'éviter un contact direct entre les phases aqueuses, il est avantageux d'utiliser des fibres hydrophobes [60].

Plus récemment, d'autres types de membranes ont été développées, comme les membranes à transporteur à site fixe (fixed-site carrier membranes), appelées aussi les membranes polymères plastifiées (MPP). Ces dernières consistent à immobiliser l'extractant dans une matrice polymère, empêchant ainsi, la fuite de la solution organique vers les phases aqueuses adjacentes [9, 29, 31, 87].

En effet, les MPP sont récemment préparées et employées dans les procédés de séparation, dans le but d'éliminer les inconvénients des trois types de membranes liquides (BLM, SLM et ELM) [84]. Ces membranes montrent un grand potentiel pour des séparations industrielles par rapport aux autres types de membranes liquides [55].

I-8. Les membranes liquides supportées (MLS)

I-8-1. Mode d'élaboration des MLS

Les MLS sont obtenues par imprégnation des supports membranaires poreux (polymériques) par la solution organique d'extraction (un extractant dissous dans un solvant

organique) [78, 88]. Cette opération est réalisée par immersion de ces supports dans la solution, pendant une durée donnée. L'excès de solution organique mouillant la membrane est essuyé avec un papier absorbant. La quantité de la solution d'extractant incorporée dans le support microporeux peut être estimée par la pesée de la membrane avant et après imprégnation. C'est le procédé le plus utilisé car il assure le remplissage homogène des pores par la phase organique [2, 33, 51, 88, 89]. La pénétration du liquide organique s'effectue ainsi très facilement lorsque la tension superficielle du liquide d'imprégnation est inférieure à la tension critique du support polymère [35, 90]. Le principal avantage des MLS est la quantité insignifiante de liquide membranaire exigée pour l'imprégnation de la matrice support. Par exemple, 10 cm³ de liquide membranaire sont suffisants pour imprégner 1 m² d'une membrane d'épaisseur de 20 µm et de 50 % de porosité [25].

I-8-2. Composants des MLS

a) Polymère support

Le polymère de base, inerte, hydrophobe et microporeux, utilisé comme support, est souvent le polypropylène (PP), en raison de sa grande porosité, qui génère les meilleurs flux de transport à travers les MLS [16, 37]. Cependant, d'autres polymères comme le triacétate de cellulose (TAC) ont été également utilisés [91, 92]. Il est nécessaire de noter que les supports de MLS peuvent être de matériaux inorganiques, tels que le verre et l'acier inoxydable poreux [2].

b) Extractant et diluant

Les membranes liquides peuvent contenir un extractant, un diluant qui est généralement un solvant organique inerte pour ajuster la viscosité et parfois un modificateur afin d'éviter la formation d'une troisième phase [33, 58, 93].

I-8-3. Principe de fonctionnement des MLS

La séparation par les MLS est basée sur le principe du transport facilité par des transporteurs spécifiques qui forment des complexes avec les espèces à transporter [94]. Ces membranes sont une combinaison entre les membranes polymères conventionnelles et l'extraction par solvant. En effet, l'extraction par ce type de membranes, est chimiquement analogue à l'extraction liquide-liquide. La différence la plus importante est que l'extraction et

la désorption (stripping) sont exécutées en une seule opération avec les MLS (elles sont couplées) [62].

Le mécanisme de transport des espèces à travers des MLS consiste en un processus de diffusion facilitée, à travers la porosité de la membrane, combiné avec une réaction chimique.

I-8-4. Utilisation des MLS

Les MLS sont devenues importantes pour l'usage dans la séparation, la purification et les applications analytiques [94, 95]. Les techniques d'extraction par ces membranes ont été appliquées dans divers domaines tels que l'analyse environnementale permettant la détermination des polluants et des composés naturels dans les eaux naturelles (les métaux lourds), l'analyse biomédicale pour la détermination de divers composés comme les substances actives et d'autres composés dans les fluides biologiques (plasma sanguin, urine...etc.). Elles sont aussi appliquées dans l'analyse alimentaire ainsi celle des carburants et même dans la séparation des gaz et la capture des gaz à effet de serre [2, 50, 96].

Cette technologie offre la possibilité d'atteindre les valeurs limites tolérées des rejets contenant des ions métalliques (Ni(II), Cu(II), Zn(II), Co(II), etc.), ce qui n'est pas toujours le cas avec d'autres techniques disponibles. En plus, non seulement elle réduit et évite les déchets, mais vise également la récupération de produits précieux [60].

Tous les résultats de recherche indiquent clairement que les MLS peuvent être des outils potentiels pour plusieurs applications, en particulier l'extraction spécifique des composés des mélanges, ou l'extraction générale des métaux lourds toxiques des déchets industriels [63]. Plus récemment, ces membranes sont étudiées pour des applications dans l'industrie nucléaire pour le traitement de déchets radioactifs et le déplacement des actinides et des produits de fission à partir de déchets après retraitement du carburant nucléaire, par exemple uranium, plutonium, americium, césium, strontium, cerium et europium [70].

I-8-5. Paramètres influençant l'efficacité du transport à travers les MLS

La séparation des constituants d'un mélange par MLS résulte de la différence entre leurs vitesses de transport. Celles-ci sont déterminées par les forces motrices agissant sur ces constituants, par leur mobilité et leur concentration dans l'interphase membranaire. La mobilité et la concentration déterminent le flux induit par une force motrice donnée ; la mobilité est fonction des dimensions moléculaires du constituant et de la structure du matériau, tandis que sa concentration dépend de leur compatibilité chimique. Le transport sélectif à travers une membrane présente donc deux aspects : le premier, statique, fait

intervenir la structure de la membrane, sa nature chimique, et celle des espèces transportées ; le second, dynamique, est en rapport avec les variables externes qui traduisent le déséquilibre [20].

Les paramètres fondamentaux qui influencent le transport des espèces à travers des MLS ont été étudiés par un grand nombre de chercheurs, il s'agit en particulier de : la composition de la membrane et les caractéristiques de son support, la concentration de la phase d'alimentation en espèces à séparer, le pH de la solution d'alimentation et de réception, la température du système, etc. [19]. Ces paramètres peuvent être classés en deux types, à savoir : les paramètres internes qui sont liés aux propriétés du système lui-même, et les paramètres externes liés aux conditions opératoires qui sont imposées [35].

I-8-5-1. Les paramètres internes

Le type d'extractant, du solvant et du support polymérique détermine l'efficacité de transport d'un corps dissous à travers une MLS [60].

a. L'extractant (complexant ou transporteur)

L'efficacité des MLS est principalement liée à l'utilisation des transporteurs, réactifs complexants dissous dans la membrane organique [50]. Le choix de transporteur est un paramètre clé dans le transport facilité ; la structure moléculaire de ces substances et la chimie impliquées dans les procédés de complexation et de transport sont parmi les facteurs les plus importants régissant la sélectivité de la membrane [19].

Selon l'IUPAC, des transporteurs mobiles sont des espèces distinctes mouvant librement dans une membrane afin d'augmenter la sorption sélective et le flux d'un composant spécifique dans une phase d'alimentation relativement à tous les autres composants [38]. La nature sélective du transporteur fournit des séparations bien meilleures que celles basées seulement sur des différences relatives dans la solubilité et la diffusivité de divers composants dans une matrice de polymère [6].

Un transporteur idéal possède les caractéristiques suivantes: une affinité élevée pour les composants à retirer de la solution d'alimentation, formation d'un complexe soluté-transporteur soluble dans le solvant organique, basse hydro-solubilité, faible toxicité, basse viscosité, capacité d'être réutilisé ou régénéré, aucune réaction secondaire, aucune complexation avec l'eau, bonne stabilité chimique (bonne résistance aux produits chimiques tels que les acides, les bases, les agents oxydants) [26]. En plus, il doit avoir les propriétés de

coefficients de diffusion et de distribution élevés, de bonne stabilité à l'irradiation et être non volatil sur une large gamme de température [2].

b. Le solvant

Le choix du type de solvant organique dans les processus de MLS est aussi important, il doit remplir les conditions de base suivantes [37] :

- Une basse hydro-solubilité ; le solvant doit être fortement hydrophobe pour que sa miscibilité avec les phases aqueuses soit la plus faible possible ;
- Une bonne compatibilité avec l'extractant ; le liquide organique doit être un solvant pour le transporteur et pour le complexe transporteur-soluté ;
- Une basse volatilité ; point d'ébullition élevé (très supérieur à la température ambiante) afin d'éviter son évaporation au cours du transport.

Nous pouvons aussi retenir les conditions supplémentaires suivantes :

- Une basse toxicité et avoir un point d'inflammabilité élevé pour des raisons de sécurité [26] ;
- Une tension interfaciale solvant / eau élevée [6,97] ;
- Sa tension superficielle doit être inférieure à la tension superficielle critique du support membranaire [60] ;
- Peu coûteux et facilement disponible [26].

Les solvants les plus utilisés pour l'élaboration des MLS sont : le toluène, le n-heptane, le i-heptane, le méthyl-cyclohexane et le kérosène. Les hydrocarbures aliphatiques, de point d'ébullition plus élevé, sont convenables comme solvants de membranes. Ils ont l'avantage additionnel d'être chimiquement plus inertes aux polymères solides. Ces solvants sont généralement, préférés par rapport aux aromatiques en raison de plus faibles pertes [60].

Les diluants sont des solvants organiques non polaires, qui sont employés dans diverses proportions avec presque tous les transporteurs dans les MLS. La fonction du diluant est de diminuer la viscosité de la membrane liquide dans la MLS de sorte que le complexe métal-transporteur formé, puisse diffuser avec une vitesse supérieure. Pour cette raison, la concentration optimale du transporteur dans le diluant doit être déterminée afin d'obtenir des valeurs maximales de flux durant le transport d'ions métalliques. Les diluants généralement utilisés, sont : le n-butane, le kérosène, le cyclohexanone, etc. Le choix d'un diluant organique est également étroitement lié au type d'extractant. Il est non seulement un solvant pour

l'extractant et le complexe métallique extrait, mais peut également participer au processus d'extraction [60].

c. Le support solide

Le support polymérique microporeux agit comme une armature pour la solution d'extractant ; il renferme cette solution organique dans ses pores [16, 37].

Les deux configurations principales de MLS, décrites par la nature du support polymère utilisé, sont les MLS plates et les MLS à fibres creuses [16, 26]. Une géométrie plane ou plate de petite taille est souvent utilisée à l'échelle laboratoire. À l'échelle industrielle, des modules à fibres creuses et spiralés peuvent être utilisés afin de fournir un rapport surface / volume plus élevé [6, 60].

Les caractéristiques du support d'une MLS (nature, épaisseur, porosité et tortuosité) sont parmi les paramètres fondamentaux qui agissent sur sa stabilité, sur les flux et sur les perméabilités des espèces à séparer [97, 98]. Elles sont choisies de telle sorte que la perméabilité de l'espèce à transporter soit la plus élevée possible. En effet, le matériau du support doit être hydrophobe de manière qu'il puisse maintenir le solvant organique dans ses pores de la membrane par l'action capillaire, et repousser les phases aqueuses. Il doit aussi être thermiquement et chimiquement stable au contact des deux phases aqueuses (d'alimentation et de réception) et des solvants d'imprégnation [16].

La porosité des supports est très importante puisque le transporteur et le diluant sont supportés dans les pores de la membrane [2]. Le passage des espèces chimiques à travers les MLS est un phénomène interfacial. Par conséquent, l'utilisation d'un support avec une grande porosité est nécessaire, afin d'augmenter la surface de contact et d'assurer les meilleures conditions pour le transport, la séparation et la sélectivité pour les espèces transportées à travers ces membranes [11]. Le diamètre des pores de ces supports, est généralement compris entre 0,02 et 1 μm [94].

L'épaisseur des supports est généralement comprise entre 20 et 150 μm [37]. Le flux est également influencé par cette épaisseur. Plus elle est grande, plus la membrane liquide est stable car le support contient plus de la phase d'extractant. Cependant, une augmentation de l'épaisseur limite les flux des corps dissous [37, 60].

D'une façon générale, la perméabilité est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la membrane, mais proportionnelle à sa porosité [98].

Le tableau I-3 résume un certain nombre de travaux de recherche concernant les MLS.

Tableau I-3. Synthèse de travaux de recherche publiés sur les MLS.

Polymère de base (support)	Transporteur	Solvant	Soluté transporté	Référence
PP	D2EHPA	chloroforme	Ag(I), Cu(II)	[98]
PP	Lasalocide A	NPOE	Cr(III)	[90]
PP	5-nonsalicyl-aldoxime Acorga P-50	n-octane, mesitylene (1,3,5-trimethyl benzene)	Cu(II)	[97]
PVDF, Accurel PP-2E, PTFE	Aliquat 336	decane	Cd(II)	[96]
PP (Celgard)	TBP N et TEHP	solvants chlorés	Pb (II) et Cd (II)	[96]
PP (Accurel® PP 2E-HF)	HPBI	Chloroforme, NPOE, DNPE	Cu(II)	[78]
PP	Aliquat 336	NPOE, FPNPE, TEHP, DSB, BBPA et BEHP	Pt(IV)	[88]
PVDF	methyl cholate	toluène	Cr ₂ O ₇ ²⁻	[63]
PP	huiles végétales, kérosène	/	colorant de textile 4G rouge	[33]
PP	crown ethers and cryptands (MCE, BCE)	NPOE	Ag(I), Cu(II)	[32]
PP(Accurel_)	hybrides de DODA	NPOE	Li(I), Na(I), K(I)	[100]
PVDF	TOPO	Kérosène, (NPOE), decane, 2-octanol, hexane	phénol	[78]
PP (Accurel PP 50/280)	TOPO	DCM	phénol	[101]
TAC	TOPO, TBP	kerosene	Tb(III) , Dy(III)	[92]
PP	1-decyl-2-methylimidazol	dichloromethane	Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II)	[76]
PP	D2EHPA	n-heptane	L-phenylalanine	[29]
PVDF	D2EHPA	n-heptane	L-phenylalanine	[27]
PP	Acide boronique (+aliquat)	NPOE	Carbohydrate (fructose, glucose)	[81]
PP	crowned boronic acids	/	Catecholamine (dopamine)	[81]
PP	TOPO	/	U(VI), o(VI)	[102]
PP	Aliquat-336	xylène	l-Phenylalanine	[103]
PP glycol (PP-2E, et PTFE)	Polyol		Phénol	[89]
PP	TeOA, TOMA	decanol, DBP, DOA, O- NPOE	nitrate	[34]
PP	LIX 984N	kerosene	Cu(II)	[104]
PP	macrocylic polyethers	chloroforme	Ag(I) et Cu(II)	[29]
PP	TOPO	Di-hexylique éther (DHE)		[105]
PP	TOPO	NPOE, decane, 2-octanol, kérosène	phénol	[58]
PP Celgard 2500	polyethers macrocycliques	chloroforme	Cu(II), Ag(I), Au(III)	[106]
PP Accurel® PP 2E-HF et PVDF	Aliquat 336	BBPA, BEHP, TEHP, DBS, NPOE, FPNPE	Pt(IV)	[77]
PVDF	D2EHPA, TOPO	xylène	VO ₂ ⁺	[11]
Celgard 2500	DEHPA	kerosene	Cr(III)	[75]
PVDF	methyl cholate	cyclohexane acetone	sucres	[94]
CTA	TBP	methylene chloride	UO ₂ ⁺	[91]
PP	DBBP/TBP	/	As(V)	[57]

I-8-5-2. Les paramètres externes

En plus de l'influence des paramètres internes sur le flux de diffusion des espèces, ce dernier dépend aussi de la composition des deux phases aqueuses (source et réceptrice) et de conditions de mise en œuvre expérimentale, nous citons :

a. Composition de la phase source

La composition de la phase source concerne ses constituants, son pH et sa concentration en espèces à séparer. En général, une augmentation de la concentration en soluté entraîne une accélération de la vitesse de transport. Cependant une trop forte concentration en soluté dans la phase source peut conduire à une valeur limite du flux. Ceci traduit une saturation des sites de complexation à l'interface phase source / membrane [35].

b. Composition de la phase réceptrice

La dés extraction ou décomplexation peut avoir lieu soit en contrôlant le pH de la solution de dés extraction (stripping), généralement en utilisant une solution acide ou alcaline concentrée, soit par effet de sel par addition d'une solution saline fortement concentrée [93]. La dissociation du complexe à l'interface membrane / phase réceptrice peut être aussi facilitée en utilisant un agent extractant qui formera un complexe secondaire plus stable dans la phase réceptrice [35].

c. Force motrice

Le flux de diffusion des espèces transportées est proportionnel au gradient de la concentration à travers une membrane. Il s'annule dès que les concentrations sur les deux côtés de la membrane deviennent égales (1^{ère} loi de Fick, équation (3)) [60].

L'utilisation d'une simple différence de concentration en H^+ entre les deux phases aqueuses peut déplacer l'équilibre de l'échange d'ions métalliques dans ces deux phases, dans différentes directions. Ceci crée des gradients de concentration des complexes ion-transporteur dans la membrane et aboutit au transport dirigé d'un métal, par exemple d'une solution d'alimentation alcaline à une solution réceptrice plus acide. Après un échange ionique sur la deuxième interface de la membrane, l'extractant devient protonné et diffuse en sens inverse vers la phase source. Évidemment, ce simple mécanisme cyclique peut être utilisé pour le transport actif d'un ion métallique contre son gradient de concentration [62].

d. Température

Dans les processus d'extraction par MLS, des flux limités sont produits quand la phase organique montre une viscosité très grande par la diminution de la température. En plus, la durée de vie de la membrane est habituellement inférieure quand la température augmente [60]. En effet, Gherrou et *al.* [98] ont montré que l'augmentation de la température provoque une diminution considérable des flux. Cela peut être dû à l'évaporation du solvant de la membrane ou à sa libération et à sa solubilisation dans la phase aqueuse, ce qui provoque la dégradation de la membrane. Cela peut être aussi dû à un recul de la réaction de complexation aux températures élevées.

e. Agitation

Le maintien de l'agitation dans les deux phases aqueuses permet de limiter la résistance au transfert de masse dans la couche limite et d'éviter la polarisation de la concentration [2, 33, 58, 83]. Szpakowska et *al.* [97] ont constaté qu'une vitesse d'agitation très élevée décompose le système (support et liquide organique) et l'eau passe de la phase d'alimentation à la phase réceptrice à travers les pores libres, la vitesse d'agitation est maintenue à 100 t/min afin d'assurer un compromis entre l'efficacité (flux de transport élevé) et la stabilité (longue durée de vie) des membranes.

Dans le cas de membranes liquides supportées à fibres creuses (MLSFC) contenant le D2EHPA, Choi et *al.* [28] ont montré que la vitesse de transport de la L-phénylalanine augmente avec l'accroissement du débit de circulation des deux phases aqueuses. Au delà d'un débit de 1000 ml/min, la phase membranaire est relarguée, de manière significative, dans la phase aqueuse, par effet de cisaillement de l'écoulement. Dans cette étude, le débit est alors fixé à 300 ml/min.

I-8-6. Stabilité des membranes liquides supportées

L'instabilité relative des membranes liquides est l'un des inconvénients majeurs qui limite leur application industrielle. Malheureusement, cette instabilité affaiblit les propriétés de la membrane au cours du temps, ce qui se traduit par une diminution de flux, de la perméabilité de la membrane ou encore de sa sélectivité [9, 23, 97]. Ceci est généralement causé par l'évaporation de la phase liquide membranaire, le lessivage de la phase organique introduite dans les pores, la perte (dissolution / dispersion) des constituants de la membrane

(extractant et / ou solvant) dans les deux phases aqueuses adjacentes et / ou encore par la perte d'activité (fonction ou propriétés) d'un extractant lui-même durant l'opération.

La perte de liquide membranaire peut être vérifiée par la pesée de la MLS avant et après l'expérience de perméation [33, 89, 104].

L'étude de l'influence de différentes conditions expérimentales sur le taux de transport permet d'établir les divers facteurs déterminant la stabilité de la membrane, et trouver ainsi les solutions permettant de prolonger leur durée de vie [5,97].

L'instabilité des MLS a été observée, après leur utilisation, sur des périodes allant de quelques minutes à plusieurs mois, selon le système étudié (transporteur, solvant et polymère de base utilisés) [33, 34, 62].

I-8-6-1. Mécanisme de dégradation des MLS

La stabilité de la membrane liquide dépend du choix des trois composants des MLS (support, extractant et solvant) et des conditions opératoires [60, 97].

Les principaux mécanismes de dégradation des MLS, identifiés par plusieurs chercheurs, peuvent être résumés comme suit :

1- Mouillage progressif des pores du support de la membrane par les phases aqueuses adjacentes causant le déplacement de la phase organique remplissant les pores de la membrane [10, 33]. L'eau entre dans les pores du support et déplace la membrane liquide et la remplace. Ce mécanisme de dégradation des MLS, a été proposé pour la première fois par Danesi et *al.* [107] et a été développé par d'autres chercheurs.

Lorsque la tension interfaciale, entre la phase aqueuse et la phase organique, diminue au-dessous d'un certain niveau, les phases aqueuses pourraient entrer dans les pores de la membrane et remplacer la phase organique (LM). Il a été suggéré que la paroi hydrophobe des pores de la membrane pourrait être mouillée par la phase aqueuse suite à un changement de l'angle de contact θ entre la phase organique et l'eau.

2- Différence de pression sur la membrane : quand la différence de pression sur les deux faces de la membrane dépasse une valeur critique, la phase liquide membranaire est poussée en dehors des pores du support [6, 34, 60]. La pression critique de déplacement P_c pour une MLS peut être définie comme étant la pression transmembranaire minimale exigée pour faire déplacer la phase imprégnée en dehors du plus grand pore de la membrane [60].

3- Présence d'une différence de pression osmotique sur la membrane [34, 35] ; en effet, quand cette différence de pression augmente, le transport de l'eau à travers la membrane s'amplifie, ce qui a pour conséquence, l'entraînement de la phase organique en dehors des pores de la membrane [6, 22]. Le transport de l'eau à travers une membrane liquide est le résultat d'un gradient de pression osmotique ($\Delta\pi$) et ce transport augmente avec l'accroissement de $\Delta\pi$, et l'écoulement de l'eau à travers la membrane induit une expulsion de la phase LM hors des pores du support, ce qui fait dégrader la MLS [22, 34].

Néanmoins, d'autres travaux ont montré clairement qu'en absence d'une différence de pression osmotique, en employant des concentrations égales en sel dans les solutions d'alimentation et de réception, les MLS ont montré toujours une perte considérable du transporteur et du solvant. Lorsqu'une différence de pression osmotique à travers la membrane a été créée par une augmentation de la concentration en sel de la phase réceptrice, une augmentation de la stabilité des MLS a été constatée, qui est en contradiction avec la théorie proposée de l'effet de la pression osmotique.

En outre, le type de sel utilisé dans les phases aqueuses a montré une influence remarquable sur le déplacement du transporteur. Puisque la pression osmotique est une propriété colligative qui dépend du nombre de molécules de soluté plutôt que de leur type, le modèle de pression osmotique ne peut pas expliquer ces différences.

En conclusion, il s'avère que la pression osmotique n'est pas la seule cause de l'instabilité de MLS, mais pourrait être une raison additionnelle de cette instabilité et ceci dépend de la solubilité de l'eau dans la phase LM [6].

4- Solubilité mutuelle des espèces de la phase aqueuse et de la phase liquide membranaire ou seulement solubilité de la phase organique (extractant et solvant) dans les phases aqueuses adjacentes. Même si cette solubilité est très basse, la membrane devient instable après une période finie, puisque le solvant de la membrane est tenu dans la structure des pores seulement par des forces capillaires [10, 37, 104].

Il a été également montré que la solubilité de l'eau dans la phase organique augmente généralement quand le transporteur est présent. Cela est probablement provoqué par l'hydratation des molécules de ce dernier. Il s'avère que le transport de l'eau est une conséquence de l'instabilité des MLS et non pas la cause du déplacement du liquide membranaire [34].

5- Érosion progressive du liquide membranaire à partir du support polymérique due aux forces de cisaillement produites par la phase aqueuse circulant sur la membrane [101].

6- Formation d'émulsions dans la phase liquide membranaire, par émulsification de la phase organique due aux forces de cisaillement latérales. Une fois que le ménisque de la ML est déformé dans le pore du support, des gouttelettes d'émulsion se forment [6,22]. Ce qui provoque la fuite de gouttelettes de la phase membranaire vers les solutions aqueuses adjacentes et la couche membranaire liquide se trouve diminuée [19, 33, 104] (figure I-11).

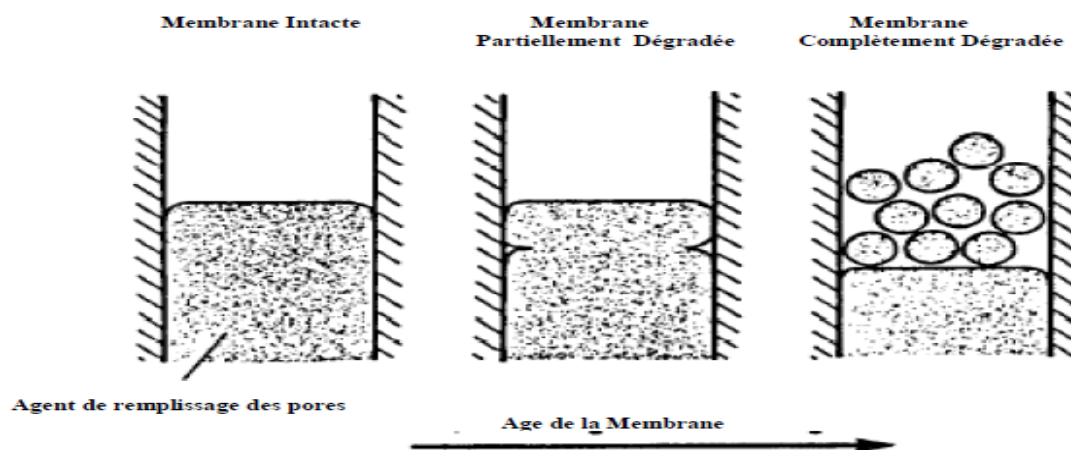


Figure I-11 : Schéma de la dégradation d'une MLS par formation d'émulsion interfaciale [6].

Ces déformations peuvent provenir de l'une des sources suivantes [6, 22] :

- Instabilités de Kelvin - Helmholtz ; ces instabilités se manifestent quand deux phases se déplacent avec différentes vitesses, parallèles à l'interphase.
- Vibration de la membrane ; puisque la membrane n'est pas soutenue par un support rigide, elle est déformée un peu à plusieurs reprises dû aux pulsations des phases aqueuses. Ces vibrations peuvent causer la formation d'ondulations sur la surface de la phase ML.
- Formation d'émulsion par développement d'ondulations capillaires sur le ménisque de la ML, en combinaison avec de petits gradients de pression, ce qui provoque l'arrachement de la phase ML du support.

7- Blocage des pores de la membrane par précipitation d'un complexe transporteur sur la surface du support ou de l'eau, ou encore par dépôt en surface de particules, de colloïdes, de macromolécules et de sels retenus, qui sont responsables de la diminution du flux de perméation [3,10, 74].

Parmi les causes de dégradation des MLS, citées ci-dessus, les deux principaux facteurs causant réellement l'instabilité de ces membranes sont : la solubilité de leur composants dans les solutions adjacentes, source ou réceptrice, et l'émulsification de la phase membranaire due aux forces latérales de cisaillement [62, 89]. La figure I- 12 illustre les différents mécanismes de dégradation des MLS.

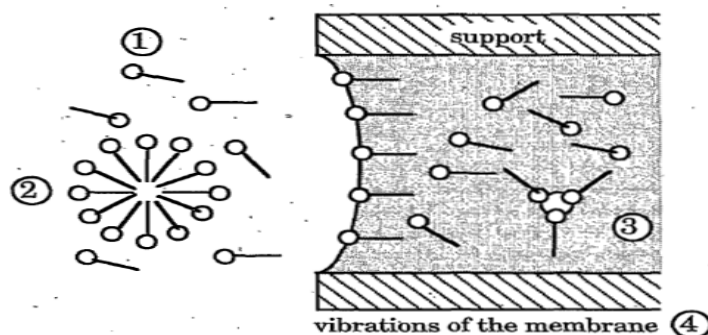


Figure I-12 : Différents mécanismes de dégradation des MLS. 1 : Dissolution de transporteur, 2 : Formation d'agrégats (micelles), 3 : Micelles renversées, 4 : Vibrations de la membrane [6].

I-8-6-2. Facteurs influençant la stabilité des MLS

La stabilité des MLS peut être affectée par la composition des membranes (le type de support polymérique et le rayon de ses pores, le solvant) et légèrement par la composition des phases aqueuses adjacentes. Elle dépend aussi de la tension interfaciale entre la phase aqueuse et la phase membranaire, la vitesse d'écoulement des phases aqueuses ainsi que de la méthode de préparation des membranes [33, 62, 108]. La lipophilie du transporteur et sa solubilité dans le solvant de la membrane ont aussi une influence sur cette stabilité [6].

En générale, plus l'épaisseur de la membrane est grande, plus la MLS est stable car le support contient une plus grande quantité de phase LM. Cependant, les solutions d'alimentation et de réception seront polluées avec plus de phase LM qui pourrait être inacceptable pour plusieurs applications (comme dans le domaine pharmaceutique, alimentaire...). La stabilité est aussi améliorée quand des fibres creuses sont employées au tant que support, vu leur plus grande épaisseur comparés aux supports plats.

La vitesse d'agitation influe aussi la stabilité des ML. De même, des travaux sur les MLS à fibres creuses, ont montré que la vitesse de pompage exerce le même effet sur le flux que celui de la vitesse d'agitation dans des membranes liquides plates [6].

Azzoug et *al.* [99] ont étudié l'effet de la durée d'imprégnation du support PP par la solution d'extraction (TBP (tributyl phosphate) ou TEHP (Tris ethyl hexyl phosphate) dissous

dans des solvants chlorés, sur la stabilité et l'efficacité de la MLS. Les résultats obtenus ont montré qu'un temps d'imprégnation d'une heure est largement suffisant pour réaliser un transport efficace des ions métalliques. Cependant, une immersion prolongée entraîne une dégradation de la membrane et une perte d'efficacité.

Il a été montré que la méthode de préparation des MLS a une influence sur leur stabilité. Deux types de MLS peuvent résulter, selon la nature de la surface de la membrane obtenue, après son imprégnation dans la solution d'extraction. Il s'agit des MLS à surfaces sèches, ne contenant pas une solution organique mouillante, et celles à surfaces humides ou mouillées avec un film de solution organique, comme le montre la figure I-13 [33, 89]. Il est important de préciser que le temps de préparation de MLS à surface sèche dépend des conditions atmosphériques telles que la température, la pression et l'humidité aussi bien que le degré de séchage nécessaire [104].

Évidemment, le degré d'instabilité de ces deux types de MLS est différent.

- Dans le cas de MLS à surface mouillée, le film liquide membranaire sur les surfaces externes du support serait plus facilement entraîné par les forces de cisaillement exercées à l'interface. Des molécules de transporteur enlevées de ce film extérieur mince seraient alors remplacées par celles qui viennent de l'intérieur des pores.
- Dans le cas de MLS à surface sèche, la formation d'émulsion est beaucoup plus réduite, car l'interface solution aqueuse / phase organique est juste à l'ouverture du pore, plutôt qu'étendue sur la surface de la membrane. Par conséquent, aux premières heures d'utilisation, le taux de perte de liquide membranaire est très réduit, la perte n'a lieu que bien après ; le mouillage progressif de la surface prend effet graduellement, la formation d'émulsion induite par cisaillement s'ensuit [89, 104].

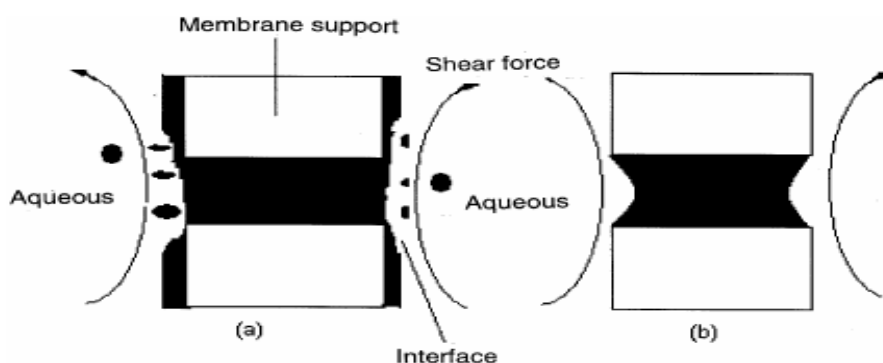


Figure I-13 : Schéma de MLS (a) à surface mouillée et (b) à surface sèche, sous l'influence des forces de cisaillement [33].

Waqar et Al Malack [89] ont fait une étude comparative de la stabilité de ces deux types de MLS à base de PP (Accural PP2E), pour le transport du phénol. Ils ont constaté que le déclin de flux coïncide avec la perte du liquide de la membrane. Au début, la MLS à surface sèche a montré un flux initial semblable à celui de MLS à surface mouillée. Cependant, après 50 h, ce flux est environ 2 fois plus important dans le cas de MLS à surface sèche. Durant cette période, la première membrane a perdu environ 10 % de son liquide membranaire, tandis que la seconde en a perdu environ 45 %.

Chakraborty et *al.* [33] ont comparé la stabilité des MLS de PP contenant l'huile de palme à surface sèche et à surface mouillée avec un film de solution organique. La diminution de l'efficacité et du flux de transport du colorant étudié, dans les deux types de membranes, indique qu'il y a une perte négligeable du liquide membranaire pour les MLS à surface externe sèche, alors qu'elle est significative avec l'autre type. Cette perte est confirmée en pesant les MLS avant et après utilisation ; elle est de l'ordre de 15 à 30 % dans le premier type et de 40 à 60 % dans le second. Ceci implique que la méthode de préparation de la MLS influe sa durée de vie. Elle limite la quantité de liquide membranaire évacué par les forces de cisaillement qui engendrent l'émulsification de la membrane.

La stabilité des MLS dépend du maintien de la concentration du transporteur immobilisé dans le support poreux. En effet, les résultats de l'étude de Chitra et *al.* [92] ont indiqué que le matériau du support poreux est tout à fait stable pendant 50 jours d'expérience. Cependant, le coefficient de perméabilité (P) diminue. Ce résultat montre la dissolution lente de la solution organique dans les phases aqueuses adjacentes.

Enfin, la température de fonctionnement pourrait aussi être d'une importance dans la détermination de la stabilité des membranes. La durée de vie des MLS décroît dans certain cas, de 60 à 20 h lorsque la température passe de 25 à 60 °C. Ceci a été expliqué par l'accroissement de la solubilité du solvant de la membrane et du transporteur dans les phases aqueuses à des températures élevées [6]. En général, la durée de vie des MLS est habituellement inférieure quand la température augmente.

I-8-6-3. Conséquences de l'instabilité des MLS

Quand la valeur du flux de perméation diminue au-dessous d'un certain pourcentage par rapport au flux initial d'une membrane fraîchement préparée, la membrane liquide peut être considérée comme étant instable. Le terme 'membrane stable' n'est pas utilisé dans sa

signification absolue, mais, il est seulement utilisé relativement à d'autres systèmes. Ceci signifie qu'une certaine membrane liquide peut être plus ou moins stable, mais il n'est pas exigé d'une MLS d'être « stable », en terme absolu [6].

Le résultat du mouillage progressif des pores du support de la membrane par les phases aqueuses, est la contamination de l'interface entre la phase organique et les phases aqueuses ou dissociation du transporteur, la tension interfaciale (entre la phase aqueuse et la phase organique) et l'angle de contact pourraient diminuer avec le temps [6].

La perte du liquide de la membrane provoque le changement de la surface et de l'épaisseur réelle de la MLS, conduisant à un changement de la capacité et de la résistance de la membrane [33]. Il y a un nombre raisonnable d'observations sur les conséquences résultantes du problème d'instabilité. Deux types d'effets d'instabilité des MLS peuvent être distingués.

En premier lieu, il y a le problème d'un déclin dans la perméabilité en fonction du temps, qui est généralement attribué à la perte de transporteur de la phase membranaire. En second lieu, la décomposition de la membrane liquide induisant un transport direct de l'eau entre les deux phases [94].

Après un certain temps d'utilisation des MLS, le liquide membranaire (soit le transporteur ou le solvant de la membrane ou les deux ensembles) quitte les pores du support. Dans le cas où le transporteur est perdu, le flux va diminuer avec le temps. Par contre, il va augmenter lorsque le solvant est perdu, dû à la diminution du trajet de diffusion vu que l'épaisseur de la membrane est réduite [97]. Lorsque la membrane se décompose à cause d'une perte importante du LM, un canal direct reliant les deux phases aqueuses (source et réceptrice), à travers la membrane, conduira à un transport non sélectif des constituants. En plus, les deux phases aqueuses seront polluées avec le LM [6, 22].

L'effet de la perte de solvant et de transporteur sur le flux est schématisé sur la figure I-14. Lorsque toute la phase LM est perdue, la membrane se décompose, et un transport direct entre les deux phases aqueuses a lieu avec une perte complète de la sélectivité.

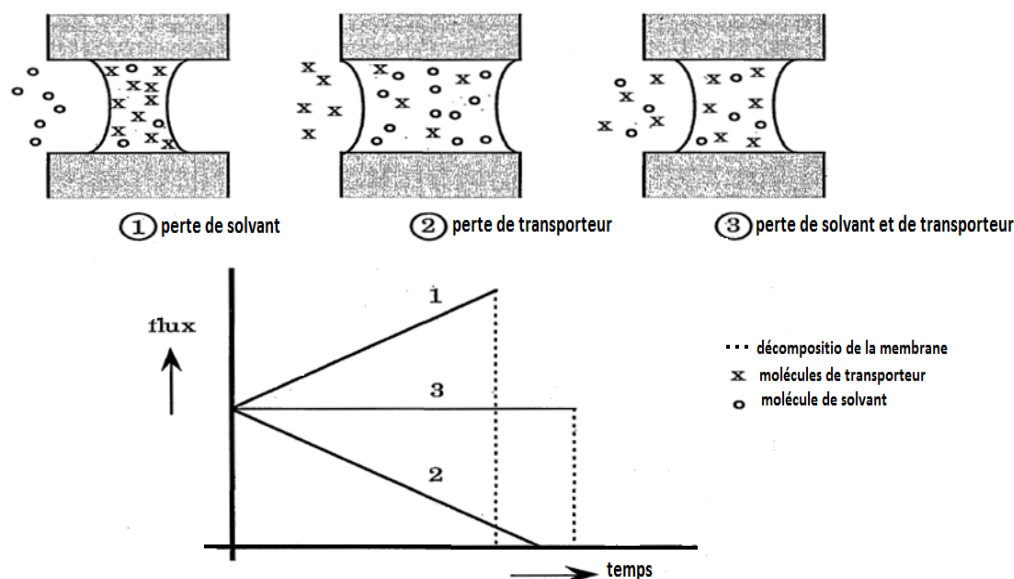


Figure I-14 : Dégradation de MLS et son influence sur le flux en fonction de temps pour trois cas extrêmes [6].

I-8-6-4. Remèdes à l'instabilité des MLS

Grâce aux grands avantages qu'offrent les MLS, beaucoup d'efforts sont consacrés pour l'amélioration de leur stabilité [19, 83, 109], car cette dernière est toute aussi importante que l'amplitude des flux de perméation, afin de satisfaire les exigences du procédé industriel [82, 109]. La membrane peut se trouver dans des milieux agressifs (acides, bases ou oxydants) et il ne faut donc pas qu'elle se dégrade au contact de ces milieux ; le polymère et les sites fonctionnels doivent alors résister aux conditions extrêmes. En effet, une membrane doit avoir de bonnes stabilités chimique et morphologique, de telle sorte qu'elle soit réutilisable [110]. Un choix approprié des composants de la membrane et des conditions opératoires peut prolonger sa durée de vie. Plusieurs propriétés physiques et physico-chimiques ont été corrélées avec la stabilité des MLS, telles que : le diamètre des pores, l'épaisseur du support, la constante diélectrique du solvant et sa viscosité, la tension interfaciale, l'angle de contact, la solubilité de l'eau dans la membrane et le gradient de pression osmotique [60].

Afin de minimiser ces problèmes, plusieurs approches ont été avancées et même appliquées, pour l'obtention de membranes liquides durables [73, 83]. Parmi les solutions proposées, on peut citer :

1- La bonne sélection des composants de la membrane et l'amélioration des conditions opératoires [6]. La phase organique de la membrane devrait avoir une tension superficielle inférieure à la tension superficielle critique du support afin d'éviter l'émulsification de la

phase organique, les différences de pression transmembranaires devraient être minimisées, la solubilité de la phase organique dans la phase aqueuse doit être la plus faible possible [34, 57]. Le transporteur doit être hydrophobe et doit avoir une petite surface active (diminution de flux à cause de l'augmentation de la viscosité et de la limitation de la solubilité de transporteur modifié dans le solvant de la membrane). La vitesse d'écoulement des phases aqueuses le long de la membrane (cas de MLSFC) et le gradient de pression hydrostatique sur la membrane doivent être abaissés..., etc. [22, 34]. Le support polymérique doit être hydrophobe et possédant des pores de rayons faibles mais aussi une porosité élevée et une grande épaisseur [6].

Toutefois, dans la pratique, il apparaît que les MLS demeurent encore instables, même en empêchant les composants de la ML de se dissoudre dans la phase aqueuse et en absence d'une différence de pression sur la membrane. Ceci est attribué à d'autres facteurs qui contribuent aussi à cette instabilité [22].

2- La bonne sélection du transporteur afin de minimiser le mouillage du support par les phases aqueuses, surtout dans le cas de l'utilisation de transporteurs hydrophiles comme les liquides ioniques [60]. La présence de complexants très lipophiles permet d'augmenter la durée de vie d'une MLS, en évitant leur lixiviation dans les phases aqueuses [81].

3- L'alimentation en liquide membranaire dans la disposition horizontale est favorable pour le maintien de cette phase sur le support polymère [35]. Tanikagi *et al.* ont développé un module liquide horizontal de membrane pour une régénération en continue du liquide membranaire, moyennant une différence de pression [6].

4- Le maintien d'une pression d'immobilisation interfaciale, à travers une membrane dans la direction opposée à une éventuelle fuite du liquide membranaire [2].

5- Réduction du temps de l'expérience, par exemple, Choi *et al.* [51] ont réalisé une séparation et une concentration importante de L-Phe durant seulement 2 h, sans réduction des performances de séparation de la membrane. Ceci est dû en partie, au temps court de l'opération.

6- Préparation des MLS avec des surfaces externes sèches (ne contenant pas une solution organique mouillante), qui sont plus stables que les MLS conventionnelles, préparées avec des surfaces externes mouillées avec un film de solution organique [89].

7- Substitution de la phase liquide organique de la membrane par des liquides ioniques qui sont stables chimiquement et thermiquement, non volatiles, et possédant une viscosité

relativement élevée. Ce sont de bons solvants aussi bien pour les composés organiques que pour les substances inorganiques et possèdent des propriétés physico-chimiques contrôlables [80, 82].

8- La ré-imprégnation en continu du support dans la phase liquide membranaire, présente sous forme d'émulsion dans l'une des solutions aqueuses [62]. Plusieurs auteurs ont utilisé cette technique de régénération, car elle permet de répéter l'immobilisation du transporteur dans les pores du film support (PP) [76]. Cette régénération des membranes liquides rappelle la biogénèse des cellules de membranes et elles fonctionnent bien. Néanmoins, les solutions d'alimentation et / ou de réception sont alors polluées avec le liquide membranaire [62]. Par la ré-imprégnation, les effets de perte de liquide membranaire sont traités, mais le problème de l'instabilité lui-même n'est pas résolu [60].

9- La pré-saturation des solutions d'alimentation et de réception par la phase organique [6]. Chitra et *al.* [24] ont montré que la pré-imprégnation des membranes MLS à fibres creuses, contenant le TOPO et le TBP comme extractants, avec le solvant organique utilisé (kérosène), et la saturation des phases aqueuses avec ce dernier, a comme conséquence une meilleure stabilité des membranes utilisées. Cette méthode a été appliquée aussi par Neplenbroek et *al.* [34] pour le transport des ions nitrates par des MLS, en utilisant comme solvants le décanal et le dibutylphthalate (DBP).

Cependant, beaucoup d'études sont orientées vers la mise en œuvre de nouvelles configurations de membranes liquides, afin de mieux remédier à ces problèmes d'instabilité [60].

a- Élaboration de MLS de type sandwich, dans lesquelles un petit réservoir de la solution organique est placé entre deux supports solides poreux, de même ou de différente nature [4, 5, 26].

Dans la figure I-15, sont schématisés les deux supports solides qui sont utilisés pour séparer la phase d'alimentation et la phase organique d'un côté et la phase réceptrice de la phase organique de l'autre côté. Les solutions des trois compartiments sont agitées afin d'homogénéiser les différentes solutions du système.

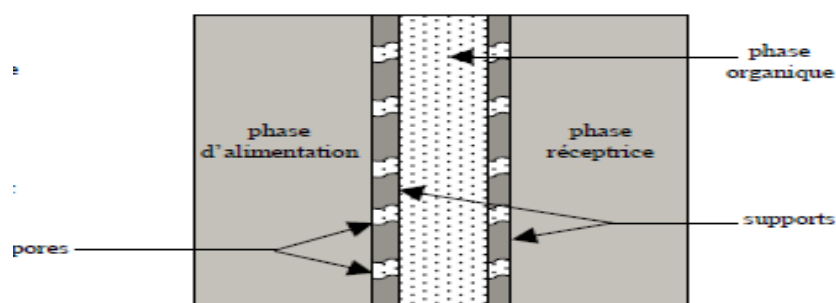


Figure I-15 : Schéma de membranes liquides supportées où la phase organique est comprise entre deux supports solides poreux [4].

b- Élaboration de MLS à double couche

Deux MLS recouvertes avec une couche supérieure de liquide membranaire, sont fixées ensemble de deux manières différentes, comme le montre la figure I-16. Pour obtenir un meilleur contact entre elles, les deux MLS sont fixées ensemble en utilisant une petite quantité du liquide membranaire. Puisque les membranes à double couche supérieure ont des épaisseurs deux fois plus grande que celle d'une membrane simple, il est attendu à ce que les flux soient divisés en deux, lorsque la résistance contre le transport est supposée complètement liée à la phase organique [6].

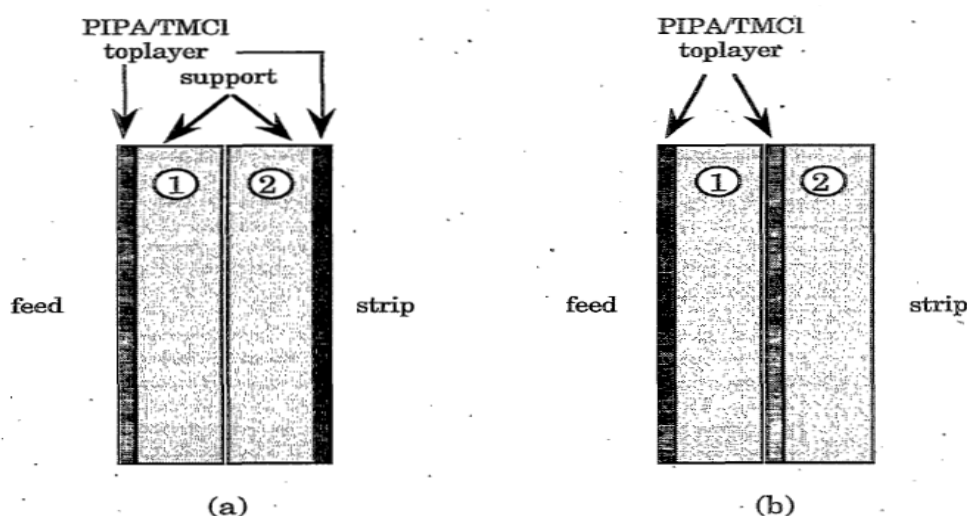


Figure I-16 : MLS à double couche (a) : une couche supérieure orientée vers la phase d'alimentation et une autre vers la phase la réception ; (b) : une couche supérieure orientée vers la phase d'alimentation et une autre au milieu de la MLS [6]. (PIPA : piperazine, TMCl : trimesoyl chloride).

c- Élaboration de membranes en module spiral. Les phases aqueuses d'alimentation et de réception sont dirigées à contre courant à travers des canaux usinés dans deux demi-cellules de surfaces plates qui étaient dans une spirale, comme le modèle du miroir-image. De cette façon, la différence de pression entre l'alimentation et la réception pourrait être

minimisée quand les viscosités des deux phases sont assez proches. En conséquence, la membrane est beaucoup plus stable que dans les autres configurations de cellules qui sont employées [6].

d- Application de la méthode de gélification de la phase liquide membranaire [5, 37, 86]. Le polymère est dissout dans un solvant approprié, puis le support est imprégné dans le mélange polymère / phase LM. Après évaporation de solvant, un gel est formé sur le support. Cette gélification peut être faite en créant un réseau homogène de gel dans les pores de support, ou en appliquant une couche mince ($< 2 \mu\text{m}$) du côté d'alimentation du support ou du côté opposé à la phase réceptrice [60, 22, 24] (figure I-17). En général, la nature pseudo-gel de la membrane augmente sa viscosité interne, ce qui permet d'améliorer la stabilité mécanique de la ML et inhibe le lessivage du transporteur. Par conséquent, la membrane devient plus stable. Cependant, l'augmentation de la viscosité diminue la diffusion des espèces à transporter, impliquant la diminution des flux de transport [24, 35, 37]. Dans plusieurs études, le PVC a été employé comme gélifiant de la phase liquide des MLS. La concentration en PVC dans la membrane est beaucoup plus inférieure que celle utilisée dans les membranes auto-supportées [19]. Des différences de pression considérablement plus grandes sont nécessaires pour enlever la phase LM qui est gélifiée dans les pores du support [22]. Toutefois, l'inconvénient majeur de cette technique est leur mauvaise reproductibilité. Ce comportement est expliqué par le fait qu'en augmentant la viscosité macroscopique de la phase LM (due à la formation de gel), la résistance contre la déformation de cette phase et contre l'écoulement à travers les pores augmente [22, 24].

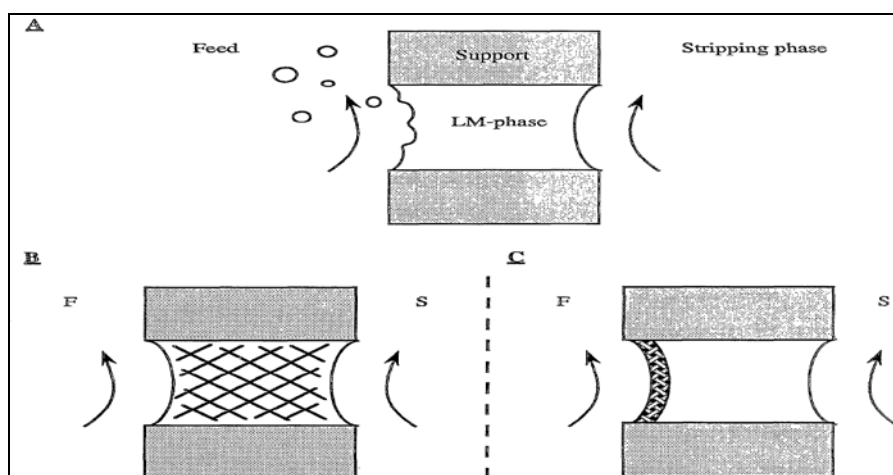


Figure I-17 : Influence de la gélification sur la stabilité de la MLS ; A : en absence du réseau de gel : dégradation de la MLS par formation d'émulsion, B et C : stabilisation de la MLS par la gélification ; B : un réseau de gel homogène dans la phase LM ; C : une mince et dense couche de gel à l'interface d'alimentation [22].

e- La formation des couches-barrières sur les surfaces des membranes, par une déposition physique ou par une polymérisation interfaciale [73, 62, 111]. Cette dernière technique consiste en la condensation polymérique à l'interface de deux phases non ou peu miscibles, contenant chacune un des polymères. Cette technique, limite l'émulsification du liquide membranaire dans les solutions aqueuses et minimise son déplacement à partir des pores du support (provoqué par la différence de pression sur la membrane). Cependant, la reproductibilité de la MLS couverte de film polymérisé est faible et l'adhérence au support n'est pas forte. En outre, la couche supplémentaire réduit aussi la taille des pores de la surface de la membrane et augmente la résistance au transfert de masse, ce qui engendre une diminution de la perméabilité de la membrane [62].

Schématiquement, la déposition d'une couche mince superficielle sur un support poreux est montrée sur la figure I-18. Le processus commence par l'immersion du support, qui est généralement une membrane de microfiltration ou d'ultra-filtration, dans une solution du réactif A dans le solvant 1, cette solution peut être aqueuse ou organique, selon l'hydrophilie du support. La membrane qui en résulte est immergée par la suite dans une solution d'un deuxième réactif B solubilisé dans le solvant 2. À l'interface des deux phases -sur la surface de support- la polymérisation interfaciale a lieu, formant une couche polymère dense. Parfois, un traitement thermique est appliqué après, pour compléter la réaction ou pour réticuler le pré-polymère ou les monomères hydrosolubles. Des couches minces d'épaisseur inférieure à 50 nm peuvent être ainsi obtenues [6].

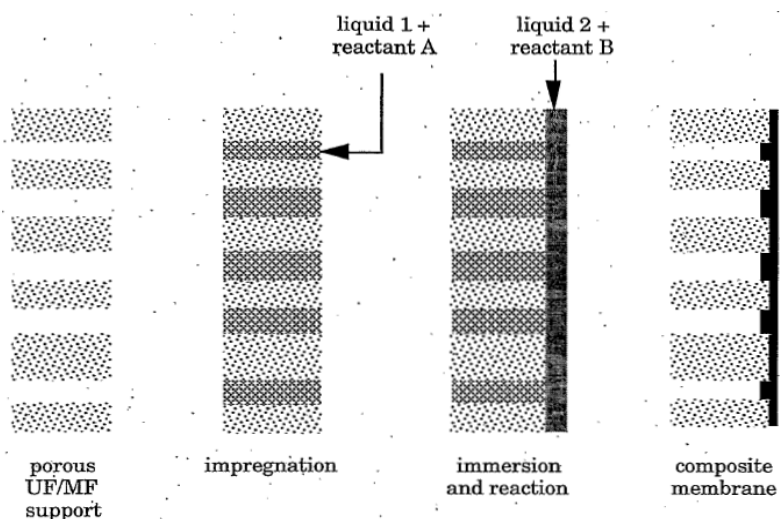


Figure I-18 : Schéma illustrant la préparation des films minces de membranes composites obtenus par la polymérisation interfaciale [6].

f- Élaboration des membranes polymères pseudo-liquides. Ce sont des membranes liquides composées de matériaux polymériques (matrices) de type caoutchouteux et d'un transporteur. La température de transition vitreuse de ces membranes est inférieure à zéro [73, 110].

g- Stabilisation de la MLS par polymérisation de surface par la technique plasma (formation de gel) [26, 108, 110].

h- Revêtement par des couches hydrophiles pour empêcher la fuite du liquide membranaire organique. He [108] a utilisé le poly (éther d'éther cétone) sulfoné (sulfonated poly (ether ether ketone)) (SPEEK) comme couche de revêtement de la surface extérieure des fibres de polysulfone ou de polypropylène (Accurel). Certains chercheurs ont prouvé que l'utilisation des MLS revêtues avec cette technique ne montrent aucune diminution de flux pour une opération continue d'environ 15 jours [2].

i- Application de la technique de la micro-encapsulation de la phase liquide membranaire. Ce concept a été introduit pour la première fois en 1994 [24]. Une solution de transporteur a été encapsulée dans une conformation de cellule fermée dans une couche supérieure sélective ultra-mince (de 0,1 - 0,5 μm d'épaisseur). La couche poreuse du support a donné de bonnes propriétés mécaniques à la membrane afin de résister à l'effet mécanique de pression. Afin de préparer les membranes liquides micro-encapsulées, les gouttelettes d'un solvant 1 contenant l'extractant sont dispersées dans un premier temps, dans un autre solvant 2, à l'aide d'une agitation mécanique (figure I-19 A), un polymère est ajouté par la suite pour former un polymère support, stable autour de ces gouttelettes (figure I-19 B). Pour préparer les membranes, les capsules sont dispersées dans une autre solution polymère (figure I-19 C) dans laquelle la membrane est moulée (figure I-19 D). Cette voie permet d'éviter la perte du solvant et du transporteur et de diminuer l'épaisseur des membranes jusqu'à 3 μm , améliorant ainsi, considérablement la perméabilité [24].

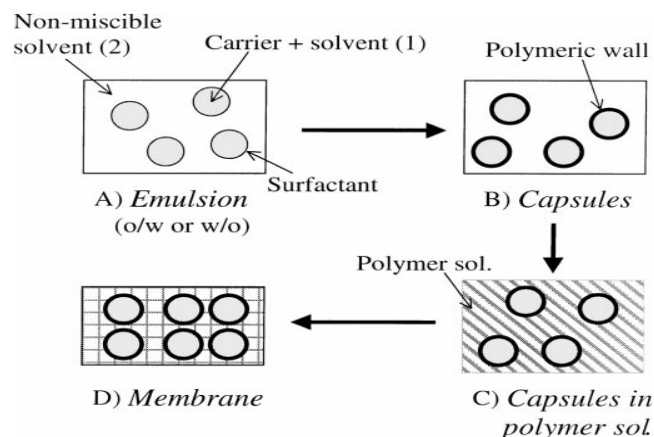


Figure I-19 : Étapes de formation d'une membrane liquide micro-encapsulée [24].

j- Combinaison du concept de MLS et de membranes liquides volumiques (BLM), dans le cas de membranes à fibres creuses, ce qui permet l'obtention de nouvelles configurations de membranes liquides. Le support n'est pas imprégné avec la solution d'extractant, mais la solution source est envoyée du côté interne du module, alors que la phase organique est pompée du côté externe. Les solutions aqueuse et organique entrent en contact par les pores de la paroi de la fibre. Cependant, dans ce mode, seulement c'est une seule opération de séparation qui est réalisée dans le contacteur à membrane liquide, à savoir l'extraction ou la réextraction [60].

k- Fixation des transporteurs (extractants) par des liaisons covalentes, sur le polymère. Les membranes ainsi obtenues sont appelées les membranes à sites fixés [60, 71]. Sandru et *al.* [71] ont étudié des membranes à transporteur fixe, de polyvinyl amine (PVAM) de haut poids moléculaire immobilisé sur un support de polysulfone (PSF) pour la capture de CO_2 à partir d'un mélange gazeux. Ils ont montré que ces membranes ont présenté une stabilité pendant 45 jours d'essais intensifs.

l- Enfin, durant ces dernières décennies, beaucoup de recherches sont consacrées à l'élaboration d'un nouveau type de membranes liquides, qui ont été développées rapidement. La technique de leur préparation est simple et consiste à immobiliser l'extractant additionné d'un plastifiant dans une matrice polymère. Les membranes ainsi obtenues sont appelées **membranes polymères à inclusion (MPI)** ou **membranes polymères plastifiées (MPP)**. La fuite de la solution organique vers les phases aqueuses est ainsi évitée, par conséquent, la stabilité est améliorée [112-114].

I-9. Membranes polymères plastifiées (MPP)

I-9-1. Introduction

Jusqu'à présent, les MLS ne sont pas vraiment employées à l'échelle industrielle, en raison de leur manque de stabilité aussi bien mécanique que chimique, leur durée de vie est donc imprévisible. Les efforts se sont concentrés sur la recherche de membranes plus stables, ayant des durées de vie plus longues. C'est ainsi que Sugiura et *al.* [17] ont réussi à développer des membranes dans lesquelles des extractants et des plastifiants sont immobilisés dans un polymère de base. Des **membranes polymères plastifiées (MPP)** sont ainsi obtenues. Le développement de ces membranes à transport facilité représente une alternative intéressante au problème d'instabilité des ML [115]. Un des aspects importants de ce type de membranes, est la distribution du transporteur organique dans la matrice de polymère, qui détermine leur efficacité de transport [40]. Dans les MPP, le support solide est élaboré avec la phase de transporteur incluse [10].

Les MPP ont, en plus de la majorité des avantages des MLS, une stabilité améliorée, donc, une durée de vie prolongée. Elles assurent la fixation de la phase organique (contenant l'extractant) dans la membrane, en protégeant l'extractant de la dégradation [82]. Par conséquent, elles empêchent sa lixiviation dans les phases aqueuses, sans avoir besoin de plus grande lipophilie du ligand ou d'addition d'un acide lipophile comme souvent utilisée dans les systèmes de membranes liquides volumiques [113]. La nature gel de la membrane augmente la viscosité et empêche ainsi, la lixiviation de l'extractant [116]. Mais d'autre part, une viscosité accrue ralentit la diffusion et diminue les flux de transport basé sur le mécanisme de diffusion du transporteur [81].

L'intérêt autour des MPP s'est développé considérablement ces dernières années et, en conséquence, le nombre de travaux de recherche a augmenté exponentiellement, comme le montre la figure I-20.

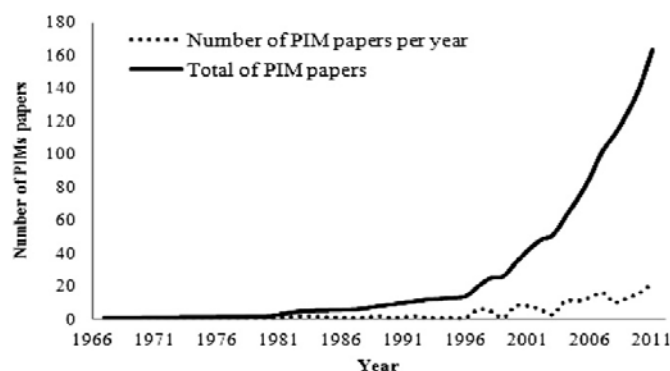


Figure I-20 : Évolution des articles publiés sur les membranes polymères à inclusion (y compris revues) de 1967 jusqu'à 2011 [36].

Ces membranes sont très expérimentées dans l'extraction et / ou de transport de diverses espèces chimiques, telles que les ions métalliques (métaux lourds), les petites molécules organiques et les anions inorganiques [75, 84, 95, 114].

I-9-2. Préparation des MPP

Souvent, les MPP sont préparées selon la procédure proposée par Sugiura *et al.* [17], en mélangeant le polymère de base (support) et le plastifiant dissous séparément dans des solvants appropriés, à température ambiante. Après une agitation vigoureuse, l'extractant (transporteur) est ajouté en maintenant l'agitation pour obtenir une solution homogène. Le mélange est coulé dans un récipient et le film est formé par la méthode d'évaporation-précipitation.

I-9-3. Composants des MPP

Une membrane polymère plastifiée est composée essentiellement : d'un polymère de base, d'un transporteur et d'un plastifiant [116-121]. Toutefois, un modificateur est parfois, ajouté à la composition de la membrane afin d'améliorer la solubilité des espèces extraites dans la phase liquide [36]. Les propriétés de ces membranes dépendent de leur composition [117]. Chaque composant gouverne, d'une certaine manière, les caractéristiques physico-chimiques des membranes ainsi que leur performance globale durant leurs utilisation dans l'extraction [95, 59].

Malgré les nombreuses investigations consacrées à la prospection de la relation entre ces composants, plus de travaux de recherche sont exigés afin d'élucider les relations complexes entre ces composants et les caractéristiques de la membrane [59].

Les MPP, qui sont convenables pour une investigation ultérieure dans les systèmes d'extraction et de transport, doivent être homogènes et transparentes, donc exhibant une bonne compatibilité entre le polymère de base et l'extractant. Elles doivent également avoir une flexibilité et une résistance mécanique suffisantes afin d'être auto-supportées et de résister à l'effort mécanique sans déchirure ou déformation visibles. Pour cela, un plastifiant doit souvent être ajouté à la composition, afin d'améliorer la compatibilité entre les composants de la membrane, ainsi que la stabilité mécanique de cette dernière [118]. Toutefois, certains extractants (tels que les sels d'ammonium quaternaire et les esters d'acide phosphorique) peuvent agir aussi comme des plastifiants, simplifiant ainsi la composition de la membrane

correspondante [116,118]. Les membranes paraissant visuellement homogènes, transparentes, flexibles et exemptes de gouttelettes d'extractant ou de couches sur la surface, sont considérées comme MPP réussies. Par conséquent, les polymères de base et les extractants correspondants sont considérés comme compatibles [118].

Le choix des différents constituants de la membrane est crucial afin d'assurer son efficacité de séparation. Il est donc important d'étudier l'effet des différents composants sur l'extraction et le transport des espèces cibles [116].

I-9-3-1. Le polymère de base

Les polymères de base utilisés pour la formation des MPP sont des thermoplastiques, de chaînes linéaires. En raison de l'absence des réticulations entre ces chaînes, ils peuvent être dissous dans un solvant organique approprié, où les chaînes de polymère deviennent séparées [49]. Ces polymères jouent un rôle déterminant pour fournir une force mécanique aux membranes, en agissant en tant que réseau support interconnecté [119]. Par conséquent, leurs propriétés internes sont un facteur important dans le gouvernement du transport d'analytes [19].

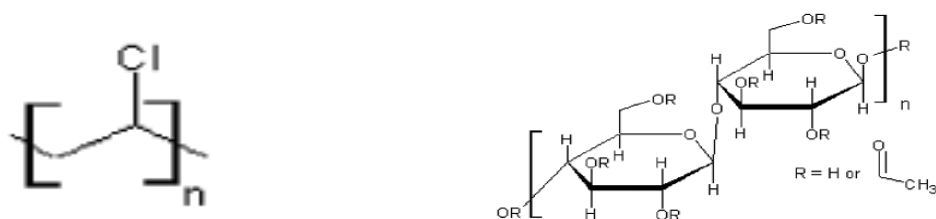
La force mécanique d'un film thermoplastique mince d'une membrane est une combinaison de forces intermoléculaires, qui déterminent la flexibilité du matériel (membrane rigide avec des forces intermoléculaires élevées), et de processus d'enchevêtrement qui est le résultat de la diffusion aléatoire des chaînes de polymère flexible dans un gel, quand le solvant s'évapore. En conséquence, un film mince et très stable peut être formé, en dépit de l'absence de toute liaison covalente intermoléculaire, quoiqu'il convient de noter qu'il y a un processus de démêlement se produisant sur une très longue période [19].

Le polychlorure de vinyle (PVC) et le triacétate de cellulose (TAC) sont les polymères de base les plus couramment employés pour l'élaboration des MPP, en raison de la disponibilité de ces deux matériaux, qui fournissent une haute résistance mécanique aux membranes, et de leurs excellentes caractéristiques concernant la compatibilité avec la plupart des transporteurs et des plastifiants. Cependant, quelques autres polymères de base ont été testés, comme le propionate acétate de cellulose, butyrate acétate de cellulose, l'hydrogène-phthalate d'acétate de cellulose ainsi que le difluoro polyvinylidène (PVDF) [36]. Initialement, le TAC est développé et considéré comme un type de MLS. Des études récentes de transport par des MPP dont la matrice polymère est le TAC ont montré des flux élevés et une bonne stabilité. Kozłowski et Walkowiak [121] ont montré dans leur étude que

les MPP contenant plus de polymère (TAC) présentent une stabilité et une résistance mécanique plus élevées.

Toutefois, l'effet des propriétés des deux polymères PVC et TAC sur la performance de ces membranes n'est pas encore clair. Ceci est dû au manque d'informations concernant le rôle des polymères de base comme support mécanique des membranes, en augmentant leur stabilité et en même temps, en créant un obstacle minimal au transport des espèces cibles à travers les membranes [19].

En effet, le TAC est un polymère polaire avec un certain nombre de groupes hydroxyles et acétyles, qui sont capables de former des liaisons hydrogènes fortement orientées (voir la figure I-21). En revanche, le groupe fonctionnel C-Cl du PVC est relativement polaire et des forces de dispersion non-spécifiques dominent les interactions intermoléculaires. En conséquence, le PVC est un polymère amorphe avec un petit degré de cristallinité, tandis que le TAC est souvent plus cristallin. Bien que le TAC puisse être légèrement hydraté, le PVC ne l'est pratiquement pas. La polarité et la nature cristalline du polymère TAC peuvent le rendre incompatible avec des concentrations élevées de transporteurs hydrophobes non polaires [19].



PVC

TAC avec $R = \text{COCH}_3$ (Acétate Cellulose)

Figure I-21 : Structure chimique des polymères de base des MPP (PVC et TAC) [118].

Gardner et *al.* [121] ont préparé un certain nombre de MPP employant divers dérivés de cellulose (propionate d'acétate de cellulose (PAC), butyrate d'acétate de cellulose (BAC) et tributyrat de cellulose (BTC)). La durabilité de ces membranes a augmenté avec la substitution du groupement acétyle sur le polymère de cellulose par le groupement propionyl ou butyryl. Lorsque de plus longues chaînes alkyles sont ajoutées aux unités glucoside de la cellulose, la résistance de ces membranes à l'hydrolyse augmente, mais le transport des ions (K^+) a diminué.

La masse molaire du même type de polymère de base des MPP influe aussi l'efficacité du transport [121].

La température de transition vitreuse (T_g) d'un polymère amorphe ou la température de fusion (T_f) d'un polymère cristallin, sont souvent utilisées pour caractériser la flexibilité inhérente d'un polymère et ses caractéristiques microstructurales. Au-dessous de la température de transition vitreuse, le polymère est rigide et vitreux, et les différentes chaînes de polymère ne peuvent pas changer leurs conformations. Des plastifiants sont souvent ajoutés au polymère de base pour abaisser la valeur de la T_g et améliorer la compatibilité des composants de la membrane, en créant des membranes plus flexibles et moins cassantes [60].

I-9-3-2. Le plastifiant

Un film mince, rigide et non flexible avec une structure tridimensionnelle dans sa matrice polymère, est défavorable pour un flux diffusif de matière et des plastifiants sont souvent employés pour améliorer cette diffusivité [116, 119]. Les plastifiants sont des composés bien connus, employés dans la transformation des polymères pour assurer la flexibilité et pour éviter la fragilité et la fissuration. L'addition du plastifiant au polymère de la membrane permet en plus, d'augmenter les flux de transport et d'améliorer la compatibilité du transporteur avec le polymère. Ces composés peuvent aussi agir comme solvant pour les transporteurs dans la phase membranaire [119].

La relation entre la performance d'une membrane et sa concentration en plastifiant est complexe et reste assez mal explorée. Ceci est encore compliqué par le grand nombre de propriétés essentielles souvent exigées d'un plastifiant, par exemple : bonne compatibilité avec le polymère de base, basse volatilité, basse toxicité, basse viscosité, grande constante diélectrique, bonne résistance à la migration à partir du polymère de base, et le faible coût. Néanmoins, des efforts considérables ont été déployés afin d'élucider l'influence du plastifiant sur les performances des membranes [19]. Le plastifiant est une partie intégrale de la membrane, agissant comme solvant dans lequel diffuse le transporteur. Ce qui donne une membrane facile à manipuler et améliore sa durabilité.

Le plastifiant le plus utilisé pour élaborer les MPP, le 2-nitrophényl octyl ether (2-NPOE) n'enregistre pratiquement aucune perte de la membrane dans les phases aqueuses adjacentes. Sa durabilité et sa polarité relativement haute permettent aux contre-ions d'être dissous dans la membrane en tant qu'ions libres. Il a les avantages supplémentaires qu'il est non-volatile, de haut point d'ébullition et insoluble dans l'eau [55]. Le 2-nitrophényl pentyl ether (2-NPPE) est le deuxième plastifiant employé dans la confection des MPP [30].

Tous les travaux rapportés dans la littérature indiquent que les MPP contiennent un certain type de plastifiants à moins que le transporteur puisse également agir comme plastifiant, c'est le cas par exemple de l'Aliquat 336 et l'acide di(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA). Dans ce cas, un plastifiant additionnel n'est pas toujours nécessaire [36]. Ceci simplifie la composition de la membrane, tout en maintenant les propriétés d'extraction des systèmes analogues. Les MPP avec des amines tertiaires et les sels d'ammonium quaternaire ont besoin seulement d'une petite quantité de plastifiant, en raison de leurs propriétés plastifiantes [123].

Les plastifiants sont généralement des composés organiques contenant une chaîne d'alkyl hydrophobe qui régit la compatibilité du plastifiant avec le polymère de base, et un ou plusieurs groupements polaires fortement solvatants [116]. Le rôle d'un plastifiant est de pénétrer entre les chaînes du polymère de base et essentiellement neutraliser leurs groupes polaires et / ou d'augmenter la distance entre les chaînes de polymère et réduire ainsi l'intensité des forces intermoléculaires agissant entre elles [118]. Pour cette raison, il est pressenti que dans les MPP, la présence de ces composés peut également influencer la mobilité des composants de la membrane. Cette influence dépendra du degré d'interaction entre les différents constituants de la membrane et les caractéristiques de la matrice polymère [116].

En général, le plastifiant permet d'obtenir une membrane homogène et flexible [118]. Un équilibre entre les parties polaires et non polaires de la molécule de plastifiant est un facteur important. Une augmentation de la longueur de la chaîne alkylique aboutit à un plastifiant plus hydrophobe et plus visqueux qui supprime, éventuellement, les propriétés polaires du plastifiant. En revanche, une augmentation du nombre de groupes polaires diminue la viscosité du plastifiant et augmente son hydrophilicité, ce qui le rend par la suite inutilisable [19]. Par conséquent, la polarité et la viscosité ont l'air d'être les caractéristiques principales du plastifiant, qui affectent le plus le transport par les MPP [124].

Fontas *et al.* [88] ont montré (grâce à l'utilisation de la DSC) que lorsque le plastifiant (NPOE) est ajouté au polymère de base TAC, la température de transition vitreuse de la membrane ($T_g = 123,8\text{ °C}$) est abaissée d'environ 12 °C par rapport à celle du TAC pur ($T_g = 136,4\text{ °C}$), ce qui confirme le rôle de ce plastifiant. Rodriguez de San Miguel *et al.* [115] ont montré que la variation de la T_g est fonction de la variation du contenu en plastifiant (TBEP). La diminution de la T_g du TAC est une conséquence directe de la modification de la

conformation structurale des MPP par le plastifiant qui transforme la membrane en un milieu favorable pour la mobilité du transporteur [115].

La teneur en plastifiant dans une MPP est un facteur important affectant la préparation de ces membranes, leur stabilité et les flux de transport d'ions [121]. Une basse concentration en plastifiant est indésirable puisqu'elle peut rendre la membrane plus rigide et plus fragile, due à un effet phénomène "d'anti-plastification" [119]. Cet effet de fragilisation a été décrit par Nghiêm et *al.* [119], où ils se sont référés à la constante diélectrique comme facteur primaire responsable de l'anti-plastification de cette dernière. Par contre, une concentration excessive en plastifiant est problématique car il pourrait migrer à l'interface membrane / solution aqueuse et former un film sur la surface de la membrane, ce qui crée une barrière additionnelle au transport des ions métalliques à travers la membrane [19]. Une autre conséquence de l'augmentation de la concentration du plastifiant est l'accroissement excessif de l'épaisseur de la membrane, qui affecte également le flux du transfert de masse [76].

La concentration minimale en plastifiant dépend largement de la nature du plastifiant lui-même et du polymère de base. Pour le PVC, par exemple, cette concentration peut atteindre 20 % (m/m) [19]. Avec le TAC, Ulewicz et *al.* [76] ont montré que 53,4 % du plastifiant 2-NPPE dans la membrane contenant le 1-decyl-2-methylimidazol comme extractant est une concentration optimale. Kozłowski et *al.* [122] ont constaté que le flux de transport de Cr(VI) augmente avec la quantité de plastifiant o-nitrophenyl pentyl ether (ONPPE), puis reste constant. Kusumocahyo et *al.* [125] ont constaté que le taux de transport de cérium Ce(III) a augmenté brusquement lorsque le rapport NPOE / TAC a augmenté de 1 à 3. Cependant, un accroissement plus élevé de ce rapport (> 3) n'a pas engendré une croissance significative du taux de transport. Par contre, Konczyk et *al.* [123] ont noté que le flux initial des ions de Cr(III) augmente par l'accroissement de la quantité de plastifiant dans la membrane jusqu'à une valeur limite, puis décroît.

Pont et *al.* [95] ont étudié le transport de Cd(II) à travers des MPP de TAC contenant l'Aliquat 336 comme extractant, en absence et en présence de plastifiant NPOE. Ces auteurs ont observé qu'avec des membranes préparées sans NPOE, le transport de Cd(II) n'était pas possible quand la membrane a inclus la plus basse concentration en transporteur. En revanche, avec des quantités élevées en Aliquat 336, le flux de Cd(II) est devenu appréciable.

En absence de plastifiant, une accumulation importante en métal dans la membrane a été observée, cependant, sa présence a permis le transport quantitatif du Cd(II) vers la phase de réception, ce qui montre que le plastifiant sert comme solvant et constitue un milieu de

mobilité de l'extractant dans le polymère de base. Ces résultats sont en accord avec un mécanisme de transport par diffusion [95].

Contrairement aux résultats cités ci-dessus, Güell et *al.* [116] ont constaté, dans leur étude, que la présence des plastifiants NPOE ou dibutyl sebacate (DBS) a une influence négative sur l'efficacité de transport de l'arsenic As(V) à travers les MPP Aliquat 336 / TAC. Le transport est meilleur en absence de plastifiant.

La nature chimique du plastifiant employé pour former une MPP, est un paramètre clé à considérer. Kebiche-Senhadji et *al.* [87] ont étudié l'effet de ce paramètre sur le transport du Cr(VI) à travers des MPP à base de TAC contenant l'Aliquat 336, en testant trois plastifiants (2-Nitrophényloctyléther (2-NPOE), Dibutylphthalate (DBP) et 2-Fluorophényl 2-nitrophényléther (2-FP2-NPE)), ayant des viscosités et des constantes diélectriques différentes. Ils ont trouvé que la meilleure efficacité de transport est obtenue avec le 2-NPOE, qui possède une viscosité relativement faible et une constante diélectrique moyenne. Ce qui confirme que l'effet du plastifiant dépend à la fois, de sa viscosité et de sa constante diélectrique. En effet, le premier paramètre a une influence sur la diffusion des complexes formés dans la membrane, tel qu'une viscosité élevée du plastifiant diminue le taux de transport, en ralentissant la diffusion. Néanmoins, la constante diélectrique a une influence sur le mécanisme d'association et de dissociation des espèces métalliques avec l'extractant, c.à.d. elle a un effet de balance entre l'efficacité d'association de l'ion métallique avec le transporteur et sa libération du complexe à l'interface de la phase réceptrice [87].

Dans une autre étude, Fontas et *al.* [88] ont testé l'influence d'une série de plastifiants (2-Nitrophényl octyl ether (NPOE), 2-Fluorophényl 2-nitrophényl ether (FPNPE), Tri(2-éthylhexyl)phosphate (TEHP), Dibutyl sebacate (DBS), Bis(1-butylpentyl)adipate (BBPA) et Bis(2-éthylhexyl)phthalate (BEHP)) sur le transport de Pt(IV) à travers une MPP de TAC contenant l'Aliquat 336 comme transporteur. Ils ont montré que le NPOE a produit un flux de transport le plus élevé. Les deux plastifiants TEHP et DBS ayant des viscosités et des constantes diélectriques comparables ont présenté des flux de transport identiques. Cependant, les trois plastifiants FPNPE, BBPA et BEHP ont présenté des flux de transport nuls, probablement en raison des propriétés évoquées ci-dessus.

I-9-3-3. Le transporteur

Le transport facilité dans les MPP comme dans les MLS, est accompli par un transporteur qui est essentiellement un agent complexant ou un échangeur ionique, qui se lie

avec les espèces cibles, et facilite leur transport à travers ces membranes [36]. La structure moléculaire du transporteur et le mécanisme impliqués dans les procédés de complexation et de transport des solutés à travers la membrane, sont parmi les facteurs les plus importants régissant la sélectivité de la membrane [19].

La concentration de la membrane en transporteur a un effet significatif sur le transport d'ions métalliques et de substances organiques à travers elle [94]. Les membranes avec des transporteurs immobilisés peuvent montrer un seuil de percolation, c'est-à-dire, la concentration doit être suffisante de telle façon, qu'une chaîne continue des molécules du transporteur, puisse être formée au cœur de la membrane [126]. Ce concept de seuil de percolation correspond à la concentration minimale du transporteur exigée pour avoir un flux mesurable [94]. Cependant, des quantités excessives de transporteur peuvent avoir comme conséquence, l'agrégation du transporteur dans certains cas et son exsudation dans d'autres.

L'existence d'un seuil de concentration supporte l'idée que les interactions moléculaires entre les chaînes de polymère et le plastifiant sont progressivement remplacées par des interactions de solvation préférentielle entre le transporteur et le plastifiant, puisque le plastifiant est connu pour être un bon solvant pour le transporteur. Une concentration explicite de transporteur est nécessaire pour induire la transition d'un système binaire stable (plastifiant et polymère) vers un autre système ternaire contenant en plus l'extractant.

Ceci a été constaté par Güell et *al.* [116], leurs résultats ont prouvé que le transport significatif de l'arsenic As(III) n'a commencé qu'à partir d'une concentration en transporteur (Aliquat 336) de 16 % (w/w). White et *al.* [94] ont montré que le seuil de percolation pour le transport de glucose, est compris entre 15 et 20 % selon le transporteur utilisé, et Nurul-Syazana et *al.* [126], ont trouvé qu'au-dessous d'une concentration de 30 % d'extractant, le transport des ions de Cd(II) et de Zn(II) par les MPP (PVC / Aliquat 336) était insignifiante. Ce comportement peut être interprété comme une évidence pour un mécanisme de transport facilité.

Dans l'étude de Pont et *al.* [124], le flux de transport de Cd(II) a augmenté linéairement avec le contenu de la membrane en Aliquat 336, et la valeur du seuil de percolation était juste de $0,1 \text{ mg.cm}^{-2}$. Bhattacharyya et *al.* [112] ont obtenu une augmentation non linéaire de la perméabilité au transport de l'americium Am(III), par des MPP en TAC contenant le Cyanex-301 et le TBP, avec l'accroissement de la concentration de Cyanex-301 mais le seuil de percolation n'est pas observé.

Cette différence dans la présence et l'absence du seuil de percolation peut être due à la différence dans la composition qualitative et quantitative des MPP étudiées dans chaque cas. En effet, contrairement aux cas cités ci-dessus, Rodriguez de San Miguel et *al.* [115] ont constaté que la valeur du seuil de percolation dépend de la concentration en plastifiant, et elle diminue progressivement avec l'augmentation de la quantité de plastifiant (TBEP) et devient nulle, lorsque sa concentration est supérieure à 40 % (w/w).

Il a été constaté d'une façon générale, qu'une augmentation de la perméabilité (flux), en fonction de la concentration en transporteur est enregistrée jusqu'à une valeur de concentration optimale. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la viscosité de la membrane, qui limite la diffusivité du complexe ion-transporteur dans la membrane, et / ou par l'augmentation de la quantité des complexes métal-transporteur formés, qui peut ralentir le transport limité par l'étape de la diffusion du complexe à travers la membrane [87].

Arous et *al.* [32], ont attribué ce comportement à la limite de solubilité du transporteur dans la phase organique. Yilmaz et *al.* [84] qui ont étudié le transport de Zn(II) par des membranes TAC / Cyanex 272, ont montré que le taux de transport de Zn(II) diminue en raison de l'effet de gêne stérique. D'un autre côté, Bayou et *al.* [102] ont justifié ce comportement par la saturation de la membrane avec les complexes d'ion métalliques, qui peut être expliquée par l'égalité des valeurs de potentiel chimique dans les deux compartiments d'alimentation et de stripping. Ils ont également attribué ça, à la limite de solubilité de l'extractant (TOPO) dans le plastifiant (2-NPOE). Gherrou et *al.* [106] ont prouvé que le flux de transport (de Cu(II), Ag(I) ou Au(III)) augmente avec la quantité de l'extractant (polyéther) puis atteint un maximum.

En conclusion, une membrane sans transporteur constitue une vraie barrière pour le transport (la perméation) des solutés et l'addition d'un transporteur est donc nécessaire pour la réalisation de l'extraction [87, 125].

Xu et *al.* [110] ont prouvé que l'état de distribution de l'Aliquat 336 dans la membrane polymère à base PVC dépend du niveau de chargement de l'extractant dans la membrane. En effet, ces auteurs ont montré que la distribution d'Aliquat 336 à l'intérieur de la membrane apparaît homogène quand le taux d'Aliquat 336 est inférieur à 30 %. Au delà de 40 %, l'Aliquat 336 commence à former des agrégats dans le volume de la membrane. De façon générale, la membrane chargée avec 30 % d'Aliquat 336 a montré une très bonne stabilité après avoir été exposée à une solution aqueuse.

Les résultats quantitatifs de la microscopie de photoélectron de rayon X (X-ray photoelectron microscopy (XPS)) de la membrane Aliquat 336 / PVC, ont montré que les abondances atomiques d'azote (N) et de chlore (Cl) sur les surfaces de la membrane ont été deux fois plus grandes que celles calculées dans le volume (à l'intérieur) de la membrane, suggérant que l'Aliquat 336 tend à se concentrer sur la surface de la membrane. Ce n'est pas étonnant, car cet extractant a une structure moléculaire d'un surfactant (agent tensio-actif). En plus, de plus petits rapports atomiques du chlore (PVC) sur les surfaces de la membrane, comparé à ceux du volume, confirme également la concentration élevée d'Aliquat 336 sur la surface de la membrane.

Pereira et al. [118] ont préparé un certain nombre de MPP, en utilisant une variété d'extractants (D2EHPA, Cyanex 923, Aliquat 336, P50 Oxime, tri-n-butyl phosphate (TBP), tri-iso-octylamine (TiOA), tris-(2-éthylhexyl) amine (TEHA), tri-n-octyl phosphine oxyde (TOPO) et Alamine 336), immobilisés dans divers polymères (le triacétate de cellulose (TAC), l'acétate de cellulose, le polychlorure de vinyle (PVC), le PVC carboxylé et le copolymère constitué de 91 % de chlorure de vinyle, 6 % d'alcool vinylique et 3 % d'acétate de vinyle). Ils ont étudié l'influence de la structure moléculaire et des propriétés physico-chimiques de ces extractants sur leurs capacités à former des MPP homogènes, flexibles et possédant une bonne résistance mécanique. Ils ont constaté que les propriétés physico-chimiques des extractants ont une grande importance, il s'agit en particulier de la lipophilie de l'extractant, la capacité à former des liaisons hydrogène et la participation aux interactions dipôle-dipôle ainsi que l'état liquide d'agrégation à la température ambiante. En effet, avec le PVC, les interactions dipôle-dipôle sont plus importantes, mais seulement si l'extractant comporte un atome avec une charge positive partielle. La lipophilie joue donc, un rôle plus important avec des membranes en PVC qu'avec celles en TAC. Les molécules non polaires et fortement lipophiles comme les amines tertiaires de hauts poids moléculaires ne forment pas des membranes avec le TAC et le PVC à moins que l'atome d'azote soit protonné, pour former un cation d'ammonium quaternaire. En conséquence, les extractants les plus polaires et, en particulier, ceux avec la plus forte capacité de former des liaisons hydrogène, forment des MPP homogènes et transparentes avec le TAC, tandis que ceux qui sont les moins polaires et les plus lipophiles seront plus compatibles avec le PVC.

Parfois, le phénomène de synergie est nécessaire pour le transport. Bhattacharyya et al. [121] ont montré que l'utilisation de Cyanex-301 ou du bipyridyl, chacun seul, comme transporteur dans des MPP en TAC contenant le NPOE comme plastifiant, ne donne aucun

transport des ions Am(III), par contre le mélange de ces deux extractants, dans les mêmes membranes, a conduit à un bon transport de ces ions.

De façon générale, l'inclusion d'un transporteur (hydrophobe) dans la membrane de TAC fournit une MPP homogène et hydrophobe dont les propriétés physiques, telles que l'épaisseur, la densité, et l'hydrophobicité, sont modifiées [32,102]. En effet, Arous et *al.* [32] et Bayou et *al.* [102] ont observé que l'inclusion des extractants dans la membrane de TAC a induit une augmentation remarquable de son épaisseur (de 10 μm à 36 μm). Comme les molécules des extractants sont hydrophobes, leur localisation sur la surface des membranes de TAC modifie l'angle de contact, qui est un paramètre indicatif du caractère de mouillage d'un matériau. Par conséquent, la mesure de ce dernier paramètre est employée pour étudier l'hydrophilicité des surfaces d'un matériau [75].

Yilmaz et *al.* [84] ont remarqué qu'une concentration plus élevée en transporteur (Cyanex 272), a eu comme conséquence l'augmentation de l'angle de contact des MPP de TAC étudiées. Cette augmentation signifie une diminution de la mouillabilité de la surface de membrane. Upitis et *al.* [59] ont indiqué que la nature hydrophile des membranes PVC / Aliquat 336 (sur la base des mesures des angles de contact), montre que l'Aliquat 336 peut agir non seulement en tant qu'extractant mais également comme un excellent plastifiant. Ils ont expliqué ce résultat par l'hypothèse que l'Aliquat 336 peut migrer et exposer son groupe fonctionnel polaire sur la surface, rendant ainsi la membrane très hydrophile.

Le tableau I-4 résume un certain nombre de travaux de recherche concernant les MPP.

Tableau I-4 : Synthèse de travaux de recherche publiés sur les MPP.

Polymère de base	Transporteur	Plastifiant	Solvant	Soluté	Réf
TAC, PVC	Aliquat 336	2-NPOE	THF	Cr(VI)	[87]
TAC, PVC	D2EHPA, Aliquat 336	2-NPOE	chloroforme	Pb(II), Cd(II) Zn(II)	[31]
TAC	macrocycles S3 et S4	/	/	Ag(I) (Co(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II), Ag(I), Cd(II), Pb(II))	[113]
PVC	Aliquat 336	/	THF	/	[114]
PVC	Aliquat 336	/	THF	Cd (II) et Cu (II)	[110]
TAC	HPBI	NPOE, DNPE	chloroforme	Cu(II)	[78]
TAC	Aliquat 336, Lasalocid A	/	chloroforme	Pt(IV) et Cd(II)	[88]
TAC	crown ethers, cryptands (MCE, BCE)	NPOE	chloroform	Ag(I), Cu(II)	[32]
TAC, PVC	Aliquat 336	TBEP DOS NPOE	DCM, THF	2,4dichlorophenoxy -acetic acid (2,4-D)	[119]
TAC	BMIMPF ₆	2 NPOE	/	Cr (VI)	[18]
TAC	1-decylimidazole	ONPOE	DCM	Ni (II), Co(II), Cd(II), Zn(II)	[56]
TAC	1-alkylimidazole	2 NPOE	DCM	Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II)	[64]
PVC	Aliquat 336	/	THF	Cu(II), Cd(II)	[59]
TAC	1-decyl-2-methylimidazol	<i>o</i> -NPPE	DCM	Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II)	[76]
TAC	Cyanex 272	2-NPOE	DCM	Zn(II)	[84]
TAC	aliquat 336	/	/	Carbohydrates, Acides aminés	[81]
TAC	D2EHPA	ONPOE	DCM	Fe(III), Mn(II), Ni(II), Cu(II), Co(II)	[85]
TAC	D2EHPA ou TOPO	NPOE, TEHP	chloroform	Pb(II), Cd(II)	[55]
TAC	TOPO	NPOE	chloroform	U(VI), Mo(VI)	[102]
TAC	TDPNO et TOA	ONPPE	DCM	Cr(VI), Cd(II) et Zn(II)	[86]
TAC	calix[4]resorcinarene s derivatives	2-NPOT et 2-NPOE	chloroform	Zn(II), Cd(II), et Pb(II)	[30]
TAC	polyéthers macrocycliques	NPOE	chloroform	Ag(I) et Cu(II)	[29]

TAC	DEHPA	Aliquat 336 ou ONPOE	DCM	Cr(III), Cr(VI)	[123]
PVC	Aliquat 336	/	THF	Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺	[95]
PVC et ses dérivés, AC, TAC	/	/	THF ,DCM	/	[127]
TAC	polyethers macrocycliques	2NPOE	chloroforme	Cu(II), Ag(I), Au(III)	[106]
TAC	Aliquat 336	NPOE, DBS	chloroforme	As(V), As(III)	[116]
TAC	Aliquat 336+	2NPOE	chloroforme	Saccharide (glucose et sucrose)	[120]
TAC	CMPO,TODGA	NPOE	chloroforme	Cerium Ce(III)	[125]
TAC	Aliquat 336	NPOE BBPA, BEHP, TEHP, DBS, FPNPE	chloroforme	Pt(IV)	[77]
TAC	Aliquat 336	NPOE, TEHP, DBS	chloroforme	Cd(II)	[124]
TAC, BAC, PAC, TBC	bis- <i>tert</i> -butylcyclohexano-18-crown-6	NPOE	Dichloro-méthane	K ⁺ , Li ⁺	[121]
TAC	Cyanex-301, 2,2'-bipyridyl	TBP, NPOE	chloroforme	Am ³⁺ , Eu ³⁺	[112]
TAC	TOA	<i>o</i> -NPPE	Dichloro-méthane	Cr(VI), Cd(II), Zn(II), Fe(III)	[86]
TAC	β -diketones (HBA, HBM, HBTA, HTTA, HFTA)	ONPOE, TBEP	Dichloro-méthane	Terres rares trivalents (Sc ³⁺ , Y ³⁺ , La ³⁺ , Pr ³⁺ , Sm ³⁺ , Tb ³⁺ , Er ³⁺ , Lu ³⁺)	[127]
TAC	DEHPA	ONPOE	Dichloro-méthane	Cr(III), Cu(II), Ni(II)	[75]
PVC	Aliquat 336	/	THF	Cd (II), Zn(II)	[126]
PVC	DEHPA	DOP	THF	Cu(II)	[117]
TAC	D2EHPA	TBEP	Dichloro-méthane	In(III)	[115]
PVC	chelating agent	PNPHE	THF	Zn ²⁺ , Cu(II), picrate-	[128]
PVC	Aliquat	/	THF	Au(III)	[129]
TAC	TOMAC	NPOE, TBEP	chloroforme	Carbohydrates (glucose fructose sucrose)	[130]

I-9-4. Mécanisme de transport dans les MPP

Malgré le progrès accompli avec les MPP, jusqu'ici les implications de leur structure dans le transport ont été seulement mises à jour de façon limitée, et il est encore difficile de comprendre les variables principales qui influencent le comportement de la membrane dans un problème de séparation spécifique. En plus, différents mécanismes de transport (la diffusion de transporteur, le saut à site fixe et à site mobile, la coalescence des micro-domaines de phase liquide et les divers types dépendant de plastifiant utilisé) ont été associées à ces membranes, mais peu d'études visent à clarifier les différences observées sur la base de la structure de la membrane [115].

D'une façon générale, le transport facilité global d'un soluté, d'une solution source vers une solution réceptrice, à travers une MPP est paraît semblable à celui de MLS. Il est caractérisé par les trois étapes principales suivantes :

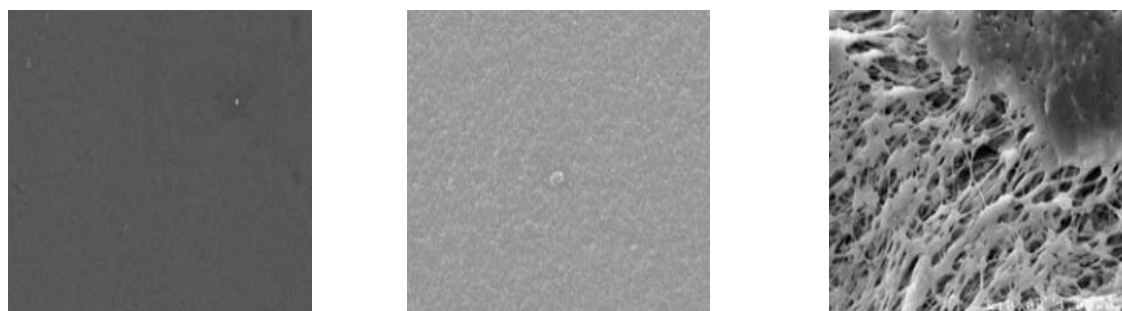
- Réaction du corps dissous à transporter avec le transporteur à l'interface solution d'alimentation / membrane pour former un complexe (complexation),
- Diffusion du complexe formé à travers la membrane vers la solution réceptrice,
- Dissociation ou décomplexation du complexe et libération de l'espèce transportée dans la solution réceptrice.

La première et la dernière étape sont semblables pour les deux types de membranes (MLS et MPP) [60]. Toutefois, les mécanismes réels de diffusion dans la membrane peuvent être très différents, puisque les MPP sont distinctement différentes des MLS dans leur composition interne [19, 35].

Contrairement aux MLS, les images de surface des MPP (à base de PVC ou de TAC), obtenues par le MEB (figure I-22), ont montré que les MPP ont une surface uniforme et paraissent denses et sans porosité apparente. En conséquent, le transport dans ce type de membranes ne peut pas être attribué à la diffusion à travers les pores remplis de la solution organique comme dans le cas des MLS [87]. En revanche, dans les MPP, il n'y a aucune évidence convaincante d'un réseau de micro-canaux dans lequel le transport d'un ion métallique peut avoir lieu, la membrane entière est donc disponible pour le transport [19].

Dans les MPP, il est plus probable que leurs composants, à savoir le transporteur, le plastifiant et le polymère de base, soient liés entre eux par une forme de liaisons secondaires comme les liaisons hydrophobes, de Van Der Waals ou hydrogène. Ces liaisons secondaires sont beaucoup plus fortes que la tension interfaciale ou les forces capillaires impliquées dans

les MLS, et sont favorables en raison d'une stabilité à long terme [60]. Par conséquent, le transporteur ne se déplace pas librement dans les MPP comme dans le cas des MLS, on dit qu'il est immobilisé. Selon certains auteurs, la diffusion du soluté s'effectue par des transferts successifs d'un site à un autre (transporteur en chaîne) [35]. Dans ce cas, les molécules de transporteur agissent comme des pierres de progression, et le corps dissous se déplace à travers la membrane en sautant d'un site fixe à l'autre [32].



PVC + NPOE + l'Aliquat 336

TAC + NPOE + Aliquat 336

PP pur

Figure I-22 : Exemples de Micrographies MEB de membranes MPP et du support Polypropylène (PP) (support des MLS) [87].

La figure I-23 illustre les deux types de transport facilité à travers des membranes, à transporteur mobile (diffusion libre dans la membrane liquide) et à transporteur en chaîne.

À la différence du mécanisme de diffusion du transporteur mobile, qui suppose que la complexation et la dissociation de complexe se produisent seulement à l'interface solution / membrane, le mécanisme de **saut de sites fixes** inclut explicitement la réaction de complexation entre le transporteur et le soluté cible comme une partie intégrale de transport à l'intérieur de la membrane [19].

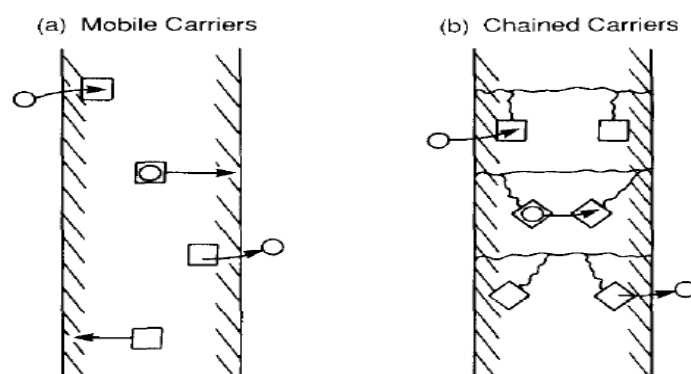


Figure I-23 : Représentation schématique de la diffusion d'un soluté à travers (a) une membrane liquide supportée, (b) une membrane à transporteur enchainé [35].

Sur la base d'un modèle qui indique que le transport facilité peut se produire seulement

quand les transporteurs eux-mêmes ont une certaine mobilité locale, Cussler *et al.* [131] ont avancé que le coefficient de diffusion apparent (ou le taux de transport apparent du soluté cible) dans des membranes à transporteur immobilisé ne reflète pas le processus de diffusion, mais plutôt la cinétique chimique de la réaction de complexation.

Jusqu'ici, le mécanisme de saut de sites fixes est postulé comme mécanisme de diffusion, sur la base d'un seuil de percolation. Cependant, une augmentation de la concentration en transporteur peut mener à une variation de la morphologie de la membrane, qui peut par la suite, influencer la nature du procédé de diffusion. En fait, puisque le transporteur n'est pas lié en covalence au polymère de base, il peut être supposé que le mécanisme réel de diffusion dans les MPP est intermédiaire entre une diffusion de transporteur mobile et un saut de site fixe [60].

Dans l'étude de Fontas *et al.* [88], les deux types de membranes étudiées (MLS et MPP) présentent plus ou moins des efficacités similaires pour le transport de Pt(IV) et de Cd(II). L'interprétation la plus plausible est que les deux systèmes ont un mécanisme de diffusion semblable, au moins pour des concentrations en transporteur élevées, comme le montre la figure I-24. En absence de transporteur ou à des concentrations inférieures à la concentration limite dans la MPP (figure I-24 (a-d)), les flux de transport d'espèces ioniques sont très bas ou même nuls. L'augmentation de la quantité de transporteur dans la matrice polymère (figure I-24 (e)) accroît les interactions entre le plastifiant et le transporteur et le résultat en est la favorisation du mouvement du plastifiant à l'intérieur des chaînes du polymère de base (TAC) et en l'occurrence la formation de micro-domaines liquides. Dans ce cas, le transporteur est solvato par le plastifiant. Une augmentation encore plus importante de la concentration de transporteur dans la MPP mène à la coalescence des micro-domaines liquides pour créer des voies continues connectées entre les deux interfaces de la membrane (figure I-24 (f)). Un flux significatif est obtenu seulement quand la voie de transport est bien organisée.

Rodriguez de San Miguel *et al.* [115] ont observé, dans le système étudié, une transition progressive d'un profil de transport de 'transporteur en chaîne' avec un type de mobilité réduite, à un type de 'diffusion de transporteur'. Ceci est justifié par la présence d'une valeur de seuil de percolation qui dépendait de la concentration en plastifiant. Ces auteurs ont déduit que la valeur critique de seuil de percolation précise le type de mécanisme de transport présent dans la MPP. Son absence suggère un mécanisme de diffusion de

transporteur, alors que sa présence prévoit un mécanisme de transporteur en chaîne, avec une mobilité réduite.

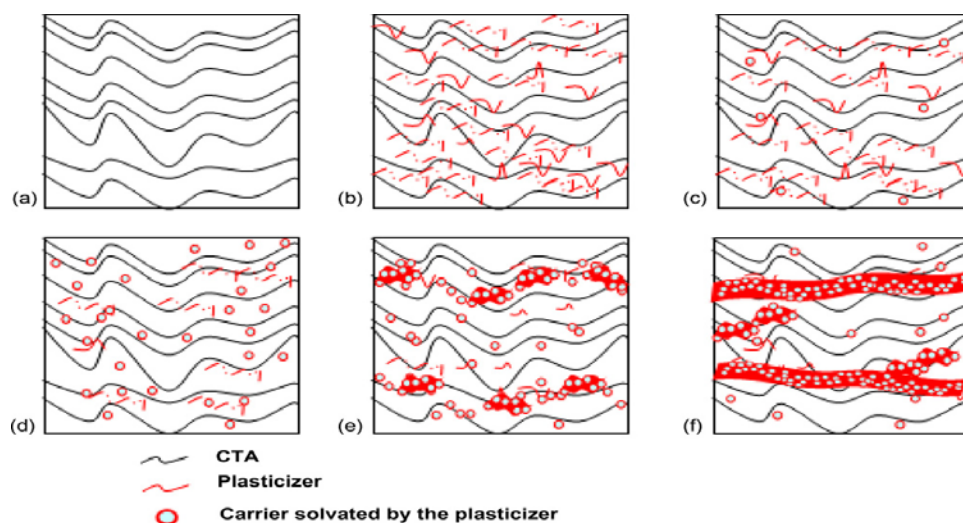


Figure I-24 : Organisation de la structure des MPP comme fonction de la concentration de transporteur, basée sur la coalescence des micro-domaines liquides de transporteur-plastifiant [88].

I-9-5. Facteurs influençant le transport à travers les MPP

L'étude des facteurs influençant l'efficacité et les mécanismes de transport dans les MPP est d'une importance significative [115]. En général, les facteurs qui contrôlent le taux de transport, la sélectivité et la stabilité des MPP et par conséquent leur performance, sont :

- La composition de la membrane et sa morphologie ;
- Les propriétés de ces composants (polymère de base, transporteur et plastifiant) ;
- La chimie des solutions aqueuses constituant les deux phases, source et réceptrice ;
- La température.

Il a été observé qu'il y a une relation complexe entre ces différents paramètres. Par conséquent, il est essentiel d'en tenir compte dans n'importe quelle approche relative aux mécanismes de transport dans ce type de membranes.

Dans l'étape de réextraction, l'extractant est régénéré et le soluté est libéré. Par conséquent, le type et la concentration des réactifs utilisés dans la phase de réception sont des paramètres influençant l'efficacité d'extraction [75]. En effet, dans l'étude d'Yilmaz *et al.* [84], la solution de HCl a été employée comme agent de décomplexation pour le transport des ions Zn(II). Quand la concentration en HCl augmente, le transport de Zn(II) augmente également. Ce comportement est bien lié au mécanisme de transport prévu des métaux à

travers des MPP. Ce résultat est comparable à celui rapporté par Tor et *al.* [75] pour le transport du chrome. Concernant le type des réactifs décomplexant, Bhattacharyya et *al.* [112] ont étudié le transport de l'Am(III) par des MPP en TAC contenant le Cyanex-301 comme transporteur et le TBP comme plastifiant. Ils ont remarqué que lorsque l'acide alpha-hydroxy iso-butyric (AHIBA) est employé dans la phase réceptrice (agent strippant), le transport inverse de cet ion a eu lieu. Cependant, ceci est évité en utilisant l'acide éthylène diamine tetraacétique (EDTA). Aucun transport inverse n'a été enregistré avec ces deux agents lorsque le NPOE a été employé comme plastifiant.

Comme montré dans diverses études, la température peut aussi être un facteur déterminant du transport à travers les MPP. Fontas et *al.* [88] ont testé le transport des ions PtCl_6^{2-} , à travers des membranes contenant l'Aliquat 336 et le NPOE, à différentes concentrations en transporteur et à des températures allant de 4 à 50 °C. Ils ont montré que les flux de transport augmentent avec la température, même à une faible concentration de transporteur (30 mM). Ce flux peut être le résultat d'une augmentation de la fluidité de la membrane, liée à une diminution de la viscosité du NPOE, et d'une augmentation du mouvement des chaînes polymères favorisant la migration du plastifiant à l'intérieur des chaînes du polymère (TAC). Cette migration des molécules de plastifiant vers les molécules d'Aliquat 336 peut être à l'origine de la formation de micro-domaines liquides de la solution de transporteur-plastifiant dans les chaînes du polymère.

Une relation linéaire entre la variation du flux métallique et l'inverse de la température ($1/T$), est observée. Ici, la dépendance de la température du flux de perméation peut être décrite par la relation d'Arrhenius [77]. L'énergie d'activation apparente (E_a) du procédé de transport a été déterminée selon l'équation de diffusion type Eyring suivante :

$$J(T) = J_f \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \dots\dots (16)$$

Où R est la constante des gaz parfaits exprimée en J.mol^{-1} , J_f et E_a sont, respectivement, le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation apparente de la diffusion.

I-9-6. Stabilité des MPP

Une membrane doit avoir de forte stabilité chimique et morphologique de telle sorte que la perte d'extractant (liquide membranaire) qu'elle contient puisse être réduite au maximum, et la membrane devrait être réutilisable [110]. Comparées aux MLS, le point fort des MPP est leur stabilité améliorée, car le taux de perte de la phase liquide membranaire

dans les phases aqueuses est réduit, comparé à d'autres types de membranes liquides [36, 85, 114].

Il est également souligné que le coefficient de diffusion inférieur, souvent rencontré dans les MPP peut être facilement compensé en créant une membrane plus mince comparées aux MLS traditionnelles [60, 78, 87].

Plusieurs auteurs ont étudié la stabilité de ce type de membranes et leur réutilisabilité en effectuant des expériences de transport répété avec la même membrane, avec le remplacement des deux solutions aqueuses, d'alimentation et de réception, pour chaque cycle d'utilisation. D'une façon générale, la stabilité des MPP s'est avérée assez bonne avec des valeurs de flux ou de la perméabilité variant légèrement dans les premiers cycles et sans signes d'affaiblissement structural de la membrane [36]. En effet, la plus grande stabilité des MPP, par rapport aux MLS, réside très probablement dans l'amélioration locale des forces capillaires dues aux différentes organisations tridimensionnelles et à la nature chimique de la matrice de ces membranes, améliorant les propriétés globales de leur mouillage [88].

Wang *et al.* [110] ont étudié la stabilité des MPP Aliquat 336 / PVC dans l'extraction de Cd(II) et de Cu(II). La microscopie de photoélectron de rayon X (XPS) et la microscopie de force atomique latérale (AFM), ont été employées pour caractériser les changements chimiques et morphologiques de la membrane avant et après utilisation. Les membranes ont montré des taux d'extraction et des stabilités chimiques et morphologiques différentes, dépendant des espèces métalliques extraites. En effet, une faible stabilité de la membrane est enregistrée, lors de l'extraction du Cd(II) (propriétés chimiques et morphologiques détériorées de la membrane après extraction), avec de bons taux d'extraction. Mais, une excellente stabilité est obtenue lors de l'extraction de Cu(II), avec une capacité d'extraction légèrement inférieure. Les résultats de ce travail suggèrent que la détérioration morphologique de la membrane est le résultat du relargage du complexe et de l'extractant en dehors de la surface de la membrane, menant à une déformation significative de la membrane après l'extraction du Cd(II).

Dans une autre étude, Kebiche-Senhadjji *et al.* [87] ont remarqué que les MPP à base de PVC contenant l'Aliquat 336 et le 2-NPOE, sont devenues plus ou moins colorées (jaune-orange) après le transport du Cr(VI), ce qui est attribué à une accumulation du complexe métal-transporteur à l'intérieur de la membrane. Cela a pour effet, la limitation de la réutilisation de ces membranes pour d'autres cycles d'extraction. Ce résultat est soutenu par

celui obtenu par Pospiech et *al.* [85] qui, eux aussi, ont exécuté des cycles de 72 h pour le transport de Fe(III) à travers des MPP de TAC contenant le D2EHPA et le NPOE et ils ont constaté que le flux de transport de ces ions a varié légèrement au début, mais après le troisième cycle, le flux a diminué considérablement. Cependant, dans une autre étude de Kebiche-Senhadj et *al.* [78], les MPP à base de TAC, contenant le D2EHPA et l'Aliquat 336 comme extractants, ont été utilisées 12 fois pour des cycles de 8 h. Le flux a varié légèrement et aucun affaiblissement des membranes n'est observé. Cela confirme la stabilité de ces membranes. Benosmane et *al.* [30] ont montré que les MPP étudiées (à base de TAC), avec le calix [4]resorcinarenes et NPOE ou nitrophenyl octanoate (NPOT), pour le transport de Pb(II), étaient stables durant trois cycles de 24 h. Ils ont attribué ceci au fait que les sites d'échange ionique sont liés aux chaînes de polymère par des interactions électrostatiques.

Dans un autre travail, Bhattacharyya et *al.* [121] ont étudié l'effet des radiations gamma sur la stabilité de MPP à base de TAC contenant le Cyanex-301 comme transporteur et le TBP comme plastifiant, utilisées pour le transport de l'Am(III). Après une expérience de 24 h de transport, la différence dans les perméabilités et les sélectivités des membranes irradiées et non irradiées est très légère. Ceci suggère que la structure ou la morphologie de la membrane n'a pas été beaucoup affectée par le rayonnement gamma. Ceci a été également soutenu par les résultats des analyses MEB, où aucun changement n'est observé dans la structure des MPP, après irradiation. Cependant, la stabilité des membranes irradiées a diminuée de manière significative après 10 jours d'utilisation. Cette détérioration (après irradiation) pourrait être due à la dégradation des composants de la membrane au niveau moléculaire qui n'est pas détectée par imagerie MEB.

CHAPITRE II

MISE EN ŒUVRE EXPÉRIMENTALE

Chapitre II

Mise en œuvre expérimentale

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord, les produits chimiques, le matériel, ainsi que les méthodes d'analyse et de caractérisation utilisés au cours de ce travail, pour étudier la stabilité des membranes à transport facilité du type MLS et MPP. Ensuite, nous présentons les protocoles expérimentaux.

Ce travail a été effectué au niveau du Laboratoire des Procédés Membranaires et des Techniques de Séparation et de Récupération (LPMTSR), à l'université de Bejaia. Diverses techniques d'analyse ont été exploitées afin de caractériser les échantillons élaborés, il s'agit de : la microscopie électronique à balayage (MEB), de l'infrarouge (IR) et de la diffraction des rayons X (DRX).

II-1. Matériel et réactifs utilisés

II-1-1. Produits chimiques

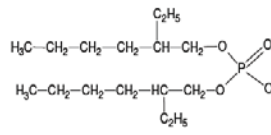
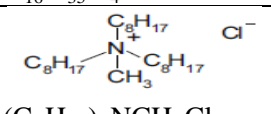
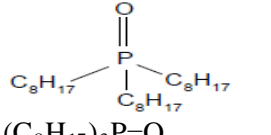
II-1-1-1. Transporteurs (extracteurs)

Nous avons choisi trois transporteurs de natures différentes :

- un acide qui est l'acide di (2-ethylhexyl) phosphorique, noté D2EHPA ;
- une base qui est le chlorure de trioctyl methylammonium, appelé l'Aliquat 336 et est noté seulement l'Aliquat dans ce manuscrit ;
- et un troisième neutre qui est l'oxyde trioctyl phosphine noté TOPO.

Quelques caractéristiques physico-chimiques de ces trois transporteurs sont résumées dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Les caractéristiques physico-chimiques des trois transporteurs utilisés

Transporteur	Structure chimique	MM (g/mole)	d	P(%)	État physique
D2EHPA (transporteur acide)	 $C_{16}H_{35}O_4P$	322,43	0,976	98	Liquide visqueux, transparent et incolore
Aliquat 336 (transporteur basique)	 $(C_8H_{17})_3NCH_3Cl$	404,16	0,884	98	Liquide visqueux jaunâtre
TOPO (transporteur neutre)	 $(C_8H_{17})_3P=O$	386,65	0,870	95	Solide (cristaux blancs)

II-1-1-2. Solvants et plastifiants

a) Plastifiant : 2-nitrophényl octyl éther (2-NPOE)

Le plastifiant que nous avons utilisé est le 2-nitrophényl octyl éther (1-(2-nitrophenoxy) octane) qui est noté 2-NPOE (ou encore NPOE). C'est un liquide jaunâtre qui est très utilisé pour la conception des membranes plastifiées (MPP). Il a une masse molaire de 251,32 g. mol⁻¹, une densité de 1,04 à 25°C et une température d'ébullition de l'ordre de 197 - 198 °C. Ce solvant présente une très bonne hydrophobie. Sa formule chimique est C₁₄H₂₁NO₃ et sa structure est donnée sur la figure II-1.

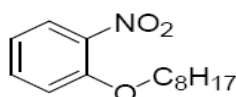


Figure II-1 : Structure chimique du 2-nitrophényl octyl éther (2-NPOE).

b) Solvants

Les solvants organiques utilisés pour la préparation des solutions organiques sont le chloroforme et le dichlorométhane.

- Le chloroforme

Le **chloroforme** ou **trichlorométhane** est un composé chimique organochloré de formule brute CHCl₃. Il a une masse molaire de 119,38 g.mol⁻¹, une densité de 1,47 (20°C), une température d'ébullition de 62 °C et une solubilité dans l'eau égale à 8 g/l à 20°C.

- Le dichlorométhane

De formule brute CH₂Cl₂, le **dichlorométhane** ou **chlorure de méthylène** est un composé chimique se présentant à température ambiante comme un liquide incolore et volatil. Il a une masse molaire de 84,93 g.mol⁻¹, une densité comprise entre 1,32 et 1,332 (20°C), une température d'ébullition de 40 °C et une solubilité dans l'eau égale à 13 g/l à 20°C. Il est noté DCM. C'est un réactif toxique.

c) Modificateur

Dans le cas des membranes contenant le TOPO comme transporteur, un modificateur (un alcool) peut être ajouté afin d'améliorer son aspect (améliorer la compatibilité des composants de la membrane). Pour cette raison, le dodécan-1-ol (l'alcool dodécylique ou

alcool laurylique) ($C_{12}H_{26}O$) est utilisé. C'est un solide transparent, insoluble dans l'eau avec une odeur florale. Il a une masse molaire de $186,34 \text{ g.mol}^{-1}$, une densité de 0,833, une température de fusion de 24°C , une température d'ébullition de 261°C et une solubilité dans l'eau égale à $0,004 \text{ g.l}^{-1}$ (à 25°C). Il est noté C_{12} dans ce manuscrit.

II-1-1-3. Supports Polymères

Deux types de matrices polymères ont été utilisés selon le type de membranes à réaliser, à savoir les MLS et les MPP.

a) Support polymère des MLS

Pour la préparation des MLS, le polypropylène (PP) de type Accurel et le polytetrafluoroethylene (PTFE) ont été utilisés. Ces deux supports sont fournis sous forme de disques ayant des diamètres de 25 et 46 mm, respectivement. Les paramètres physiques qui caractérisent ces polymères sont en général communiqués par le fournisseur sur les notices techniques d'utilisation et sont mentionnés dans le tableau II-2.

La structure chimique de PP est $-(CH_2-CH_2(CH_3))_n$ alors que celle de PTFE : $-(CF_2-CF_2)_n-$

La figure II-2 montre les photos de ces deux polymères.

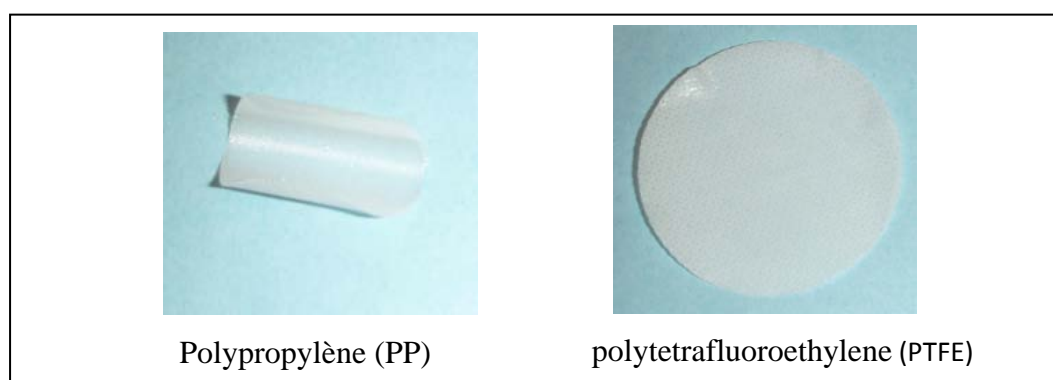


Figure II-2 : Photos des deux polymères (PP et PTFE) de base des MLS.

b) : Support polymère des MPP

Le polymère utilisé pour l'élaboration des MPP est le triacétate de cellulose (TAC) qui est un polymère synthétique obtenu de Fluka, présentant une solubilité de 0,1 g dans 10 ml de chloroforme et de masse molaire de 74 000 Dalton. Sa structure chimique est représentée sur la Figure I-22.

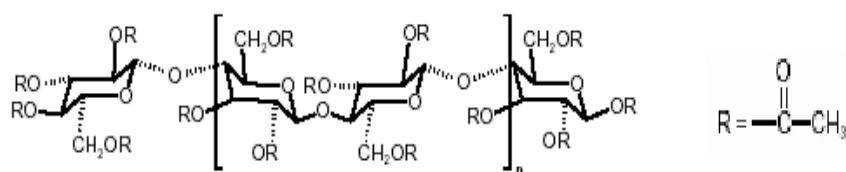


Figure II-3 : Formule chimique du triacétate de cellulose (TAC)

II-1-1-4. Solutions aqueuses

La stabilité des membranes élaborées, a été étudiée dans différents milieux aqueux. Pour cela, les produits suivants ont été utilisés : la soude caustique NaOH (97 %), l'acide nitrique HNO₃ (65 %), l'acide chlorhydrique HCl (36 %), l'acide sulfurique H₂SO₄ (98 %), l'acide acétique CH₃COOH (99,5 %), chlorure de sodium NaCl (99,5%), nitrate de sodium NaNO₃ (99 %), sulfate de sodium Na₂SO₄ (99 %) et la thiourée NH₂CONH₂ (TU).

Dans cette étude, le transport facilité de ces membranes a été réalisé avec le phénol (C₆H₅OH), pris comme molécule modèle. Le phénol est un produit de synthèse. Pur, il se présente à la température ordinaire comme un solide blanc cristallisé. C'est un composé toxique qui provoque des brûlures graves sur la peau. Il doit être manipulé en utilisant des gants et des lunettes de protection. Le phénol est largement utilisé dans la chimie organique et industrielle, pour produire des composés plus complexes, par exemple les alkylphénols, l'acide salicylique, les chlorophénols et les nitrophénols, qui sont eux-mêmes utilisés pour produire des plastifiants, des résines, des adhésifs, des durcisseurs, des dissolvants, des isolants, des explosifs, etc.

II-1-2. Matériels et appareillage

Dans ce travail, nous avons utilisé le matériel suivant :

- Une balance analytique de marque Sartorius et de précision $\pm 0,1$ mg ;
- Un pH-mètre de marque Martini Instruments ;
- Un conductimètre de marque inoLab;
- Un micromètre numérique (Mitutoyo) avec 0,1 μ m de précision ;
- Une plaque d'agitation magnétique multipostes (Variomag Telesystem);
- Un agitateur à plateau horizontal ;

- Un bain thermostaté (Memmert) ;
- Une micropipette ;
- Des boîtes de Pétri en verre de 9 cm de diamètre ;
- Une cellule à canaux à circulation de fluide (Pempdrive 5001, Heindolp) (pour l'étude du transport) ;
- Une cellule classique avec deux compartiments (sans circulation de fluide) ;
- Un spectrophotomètre UV-Visible : de marque Shimadzu;
- Un spectrophotomètre ATR (Réflectance Totale Atténuée) : de marque Shimadzu ;
- Un appareil de diffraction de rayons X (DRX) ;
- Un microscope électronique à balayage (MEB) ;
- Appareil de mesure de l'angle de contact.

II-2. Méthodes d'analyse et de caractérisation

Pour une meilleure compréhension des propriétés des membranes élaborées, ces dernières ont été caractérisées afin d'obtenir des renseignements concernant leur composition et les modifications qui peuvent avoir lieu après leur utilisation. Dans ce but, plusieurs techniques ont été étudiées, tel que FTIR, DRX, le MEB et l'angle de contact. D'autres méthodes d'analyses ont été exploitées comme la mesure de la masse et de l'épaisseur des membranes, ainsi que le pH et la conductivité des solutions aqueuses.

II-2-1. Méthodes d'analyse spectrales

II-2-1-1. Analyses de spectroscopie Infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques d'analyse qualitatives non destructives les plus courantes utilisées en chimie organique ou inorganique. Elle permet l'élucidation de la structure des composés et leur identification, en déterminant leurs groupements fonctionnels.

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé (informations qualitatives). L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption (informations quantitatives).

- La spectroscopie infrarouge ATR (Réflectance Totale Atténuée)

La caractérisation de la surface d'échantillon est réalisée par ATR. La technique consiste à soumettre la surface d'un échantillon qu'on dépose sur un cristal tel que le sulfure de zinc ZnS, à un rayonnement infrarouge et analyse le rayonnement réfléchi.

Des échantillons des membranes élaborées, ont été analysés par cette méthode avant et après leurs immersions dans les différents milieux étudiés. L'objectif étant de suivre les changements éventuels des bandes d'absorption (sur les spectres) caractéristiques des différents groupements fonctionnels des constituants des membranes en question.

Les spectres ont été enregistrés dans la gamme de nombre d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1} .

II-2-1-2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins. La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à observer leur intensité qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; c'est le phénomène de diffraction. L'intensité détectée est enregistrée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau ; le spectre obtenu s'appelle le diffractogramme.

Dans ce travail, des échantillons de membranes sont placés sur un support inerte pour être étudiés par un diffractomètre de rayons X type XPERT PRO.

L'objectif de ces analyses étant de détecter la cristallinité (s'il y a lieu) de ces films avant et après utilisation, et de suivre les variations de leurs structures cristallines.

II-2-1-3. Analyse par spectrophotométrie UV-Visible

Dans la présente étude, l'analyse par spectrophotométrie UV-Visible qualitative a été exploitée pour suivre les modifications des spectres caractéristiques des membranes étudiés, et aussi en analyse quantitative pour déterminer les concentrations du phénol utilisé comme molécule modèle dans les processus de transport.

II-2-2. Autres Méthodes d'analyse

II-2-2-1 Mesure de l'angle de contact

La mesure de l'angle de contact est employée pour étudier l'hydrophilie des surfaces des matériaux [75, 84].

Appelée angle de goutte, cette méthode consiste à déposer une goutte de liquide (eau) sur la surface du matériau à analyser et à mesurer l'angle de contact θ au point triple surface-liquide-air [14]. Au moins 10 mesures sont ramenées à une moyenne pour obtenir des données fiables [88].

La figure II-4 montre une photo d'un angle de contact entre une goutte d'eau et un support hydrophobe.

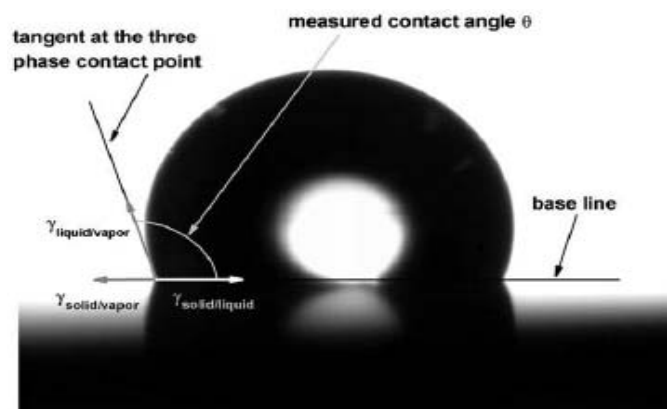


Figure II-4 : Photo montrant l'angle de contact entre une goutte d'eau et un support hydrophobe [14].

II-2-2-2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse d'un matériau par microscopie électronique à balayage (MEB), consiste à balayer la surface avec un faisceau d'électrons, point par point [132], ayant une tension d'accélération de quelques kV. Le matériau cible ainsi bombardé émet des électrons secondaires vrais (électrons de surface d'énergie inférieure à 50 eV) qui, une fois collectés et analysés, permettent d'étudier la morphologie de surface d'un échantillon, d'évaluer sa rugosité, de détecter la présence éventuelle de défauts et de macropores [14].

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident [132]. Afin d'éviter l'accumulation des charges au cours de l'analyse, les échantillons sont préalablement métallisés par pulvérisation cathodique d'une cible en platine (Pt) [14, 35].

II-2-2-3. Mesure de la masse des membranes (la pesée)

Les membranes à tester ont été pesées avant et après les essais d'immersion dans les différents milieux aqueux, en utilisant une balance analytique de marque Sartorius et de précision de 0,0001 g.

II-2-2-4. Mesure de l'épaisseur des membranes

Les épaisseurs des membranes ont été mesurées en différents points, avant et après leur immersion, à l'aide d'un micromètre numérique (Mitutoyo) avec 0,1 μm de précision.

II-2-2-5. Mesure de pH

Le pH des solutions aqueuses, où les différentes membranes à tester ont été immergées, a été mesuré avant et après leur immersion, à l'aide d'un pH-mètre de marque Martini Instruments.

II-2-2-6. Mesure de la conductivité

La conductivité des solutions aqueuses, où les différentes membranes à tester ont été immergées, a été mesurée avant et après leur immersion, à l'aide d'un conductimètre de marque inoLab.

II-3. Élaboration des MLS et des MPP

Dans ce travail, deux types de membranes ont été élaborées dans le but d'étudier leur stabilité ; les MLS et les MPP.

II-3-1. Élaboration des MLS

Tout d'abord, la phase membranaire liquide est préparée par dissolution du transporteur à utiliser (D2EHPA, Aliquat 336 ou TOPO) dans le solvant organique (chloroforme) (40% d'extractant). Ensuite, le support polymère microporeux hydrophobe, PP ou PTFE pesé auparavant, est immergé dans cette solution organique (**imprégnation par immersion**) durant une nuit, afin de laisser diffuser la solution organique dans les pores du matériau. Après récupération de la membrane (support imprégné), l'excès de la solution organique mouillant la membrane est essuyé avec un papier absorbant. La membrane est, ensuite, laissée séchée durant 24 h à température ambiante, afin de permettre l'évaporation de l'excès de solvant, puis laissée dans un dessiccateur jusqu'à ce que sa masse devienne constante. La quantité de la solution d'extractant incorporée dans le support microporeux est

estimée par la pesée de la membrane avant et après l'imprégnation, comme c'est décrit par W. M. Ashraf et H. Al Malack [89].

D'autres MLS ont été préparées par **déposition**, où quelques gouttes de transporteur (liquide) sont directement déposées sur la surface de support polymère poreux de PP déjà pesé, à l'aide d'une micropipette (**imprégnation par absorption** [90]). Le liquide organique peut diffuser dans la porosité du matériau au cours de cette étape d'imbibition.

II-3-2. Élaboration des MPP

Les MPP ont été formées par dissolution puis par précipitation après **évaporation de solvant** à partir de la solution du polymère dissout dans le dichlorométhane, additionné du transporteur et du plastifiant, selon la procédure proposée par Sugiura et *al.* [17]. Dans le but d'élaborer ce type de membranes, une masse de 0,2 g de TAC est dissoute dans 20 ml de solvant sous agitation magnétique pendant 4 h. Ensuite, une quantité adéquate d'un transporteur spécifique choisi, dissoute dans 2 ml de solvant, est ajoutée à la solution de TAC dans le solvant. Aussi, un volume donné de plastifiant (2-NPOE) est rajouté pour un certain nombre de préparations, le tout est laissé sous agitation magnétique pendant 1 h. La solution homogène ainsi obtenue est versée dans une boîte de Pétri en verre de 9 cm de diamètre, qui est déposée de façon à ce qu'elle soit parfaitement horizontale. Puis, elle est couverte partiellement afin de permettre au solvant de s'évaporer lentement à température ambiante, et ceci durant au moins 24 h. Après évaporation du solvant, le film est détaché délicatement à l'aide d'une pince. La membrane ainsi obtenue est laissée sécher à l'aire libre (à température ambiante), puis gardée dans un dessiccateur. Avant son découpage, l'épaisseur de la membrane est mesurée à l'aide d'un micromètre numérique.

Des membranes sans transporteur ont été préparées d'une façon semblable, pour servir de références.

II-4. Étude de la stabilité des membranes à transport facilité du type MPP et MLS

La perte du liquide membranaire (LM) est un indice important caractérisant la stabilité des MLS. La méthode de la pesée, avant et après utilisation, s'est avérée être une mesure commode pour l'évaluation de cette stabilité et a été adoptée par d'autres chercheurs [22, 89, 104]. Pour cela, nous avons exploité ceci pour l'appliquer aussi aux MPP.

Dans ce travail, l'étude de cette stabilité a été évaluée dans trois systèmes différents : dans un système batch (fermé), dans une cellule classique de transport et dans une cellule à circulation de fluide. Dans le premier cas d'étude (système batch), l'influence de différents

facteurs a été étudiée. Les paramètres testés sont : l'effet de la composition de la membrane, type de membrane (MLS ou MPP), type de transporteur, la teneur de la membrane en extractant, présence ou absence de plastifiant (pour MPP)), l'effet de la nature des phases aqueuses et de leurs concentrations en soluté, l'effet de la température, l'effet de la vitesse et de type d'agitation ainsi que la cinétique de libération de l'extractant.

II-4-1. Étude de la stabilité des membranes dans un système batch

II-4-1-1. Protocol expérimental

L'étude de la stabilité des MLS et des MPP a été réalisée par des tests d'immersion des portions de membranes dans 100 ml de solution aqueuse (eau distillée, acide, base, sel), pour une durée de 24 h (selon [58, 90, 106]) pour les MLS et 48 h pour les MPP [114]. Ces portions de MPP ont une surface de $4,9 \text{ cm}^2$ et une masse d'environ 40 mg et cette dernière dépend du type d'extractant et sa teneur dans la membrane. Toutes les expériences de stabilité ont été exécutées à la température ambiante, sauf dans le cas de l'étude de l'influence de la température. La mesure des masses des membranes avant et après immersion (perte en masse) est considérée comme une analyse quantitative, qui permet l'évaluation de la résistance de ces membranes au contact des différents milieux étudiés. D'autres analyses qualitatives et/ou quantitatives ont été exploitées pour confirmer et pouvoir expliquer ce comportement de stabilité, telles que la mesure des pH et des conductivités des milieux d'immersion, ainsi que d'autres analyses de caractérisation.

II-4-1-2. Effet des paramètres expérimentaux

II-4-1-2-1. Effet de la composition de la phase aqueuse

a) Effet du pH de la phase aqueuse

L'effet du pH sur la stabilité des membranes a été évalué par immersion des échantillons de la même membrane dans différentes solutions aqueuses ayant un pH variant de 1 jusqu'à 13. Ce type de paramètre a été étudié par l'utilisation de l'eau distillée, de la soude NaOH et de l'acide nitrique HNO_3 et/ou l'acide chlorhydrique HCl et/ou l'acide sulfurique H_2SO_4 .

b) Effet de la nature de l'acide contenu dans la phase aqueuse

Trois acides minéraux ont été utilisés pour ajuster le pH des solutions aqueuses d'immersion afin d'étudier l'effet de la nature de l'acide sur la stabilité des MPP élaborées. Il

s'agit des acides nitrique (HNO_3), chlorhydrique (HCl) et sulfurique (H_2SO_4). L'étude a été réalisée pour deux valeurs de pH acides : 3 et 1.

c) Effet de la nature de la phase aqueuse et de sa concentration en soluté

Les solutions aqueuses étudiées, sont soit l'eau distillée seule ou l'eau distillée contenant : l'acide nitrique HNO_3 , l'acide acétique CH_3COOH , nitrate de sodium NaNO_3 , sulfate de sodium Na_2SO_4 , chlorure de sodium NaCl et la thiourée (TU) NH_2CONH_2 . Des échantillons de la même membrane ont été immergés dans les différentes solutions dont les concentrations en chaque soluté varient de 0,05 M jusqu'à 1 M. Le choix de ces concentrations est fait selon des données bibliographiques [114].

II-4-1-2-2. Effet de la composition de la membrane

a) Effet du type de la membrane et du support (MLS ou MPP)

Deux types de membranes ont fait l'objet de l'étude de la stabilité dans les différents milieux aqueux ; les MLS à base de PP ou PTFE, et les MPP à base de TAC. Ces types de membranes contiennent les mêmes extractants.

b) Effet du type de transporteur

Trois transporteurs, de différentes natures, ont été utilisés pour élaborer les MLS et les MPP. Ce sont : le D2EHPA (transporteur acide ou cationique), l'Aliquat 336 (transporteur basique ou anionique) et le TOPO (transporteur neutre). Certaines membranes contenant le TOPO sont préparées en rajoutant aussi le dodécanol (C_{12}), dans le but d'améliorer la compatibilité des composants de cette membrane.

c) Effet de la teneur de la membrane en extractant

Afin d'étudier l'effet de la teneur de la membrane en extractant, différentes membranes (MPP) ont été élaborées. Cette teneur varie selon la nature de l'extractant utilisé et ne dépasse pas 80 % en masse de la membrane (inférieure à 30 environ $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$).

d) Effet de la présence de plastifiant (pour les MPP)

Pour définir l'influence de la présence de plastifiant (NPOE) sur la stabilité des MPP, quelques membranes ont été élaborées en rajoutant 0,2 ml de ce plastifiant.

II-4-1-2-3. Effet d'autres paramètres

a) Effet du type et de la vitesse de l'agitation

La stabilité des membranes a été étudiée sans et avec agitation des solutions aqueuses d'étude. La vitesse d'agitation varie de 100 et 1000 t/min, par agitation magnétique. Ce paramètre a été aussi étudié en utilisant un agitateur à plateau horizontal et la vitesse d'agitation ne dépasse pas 500 t/min.

b) Effet de la température

L'effet de la température des milieux aqueux, sur le comportement des membranes, a été suivi par sa variation dans le domaine allant de la température ambiante à 50 °C. Ceci a été réalisé en utilisant un bain thermostaté.

c) Effet du temps d'immersion

Plusieurs échantillons de la même membrane ont été testés, au même temps, dans différents béchers contenant la même solution. La récupération des échantillons immergés a été faite, l'un après l'autre, à des intervalles de temps distincts (allant jusqu'à 1 mois).

d) Effet du renouvellement de la phase aqueuse

L'étude de ce paramètre a été réalisée en immergeant la MPP dans une solution aqueuse (l'un des milieux optimisés) pendant 24 h. Ensuite, la même membrane récupérée et pesée est immergée à nouveau dans un nouveau milieu identique au premier. Ce cycle est répété 5 fois.

II-4-2. Étude de la stabilité des MPP dans une cellule classique de transport

La stabilité de certaines membranes (MPP) élaborées a été étudiée, en plaçant la membrane dans une cellule semblable à celle trouvée dans la littérature [55, 84, 86, 89, 102]. La cellule en question est composée de deux compartiments (en téflon) et la membrane est placée entre ces deux compartiments comme montré sur la figure II-4. La surface de la membrane en contact des solutions aqueuses est de $16,61 \text{ cm}^2$. Les solutions des deux compartiments peuvent être identiques ou différentes, alors que leurs volumes sont identiques et valent 250 cm^3 chacun. Les solutions des deux compartiments sont soumises à une agitation magnétique de 900 t/min, à température ambiante. Dans ce cas, le choix des MPP et des milieux d'étude est fait selon les paramètres optimisés dans le cas des systèmes batch.

II-4-3. Étude de la stabilité des MPP dans une cellule à circulation du fluide

Dans cette partie, la cellule de transport utilisée permet la circulation des phases

aqueuses sources et réceptrice (cellule fluïdique). C'est une cellule en plexiglas composée de deux plaques dans lesquelles sont creusés 11 canaux rectangulaires d'une dimension de l'ordre du millimètre avec une entrée et une sortie sur chacune. La membrane est insérée entre les deux plaques, comme le montre la figure II-5. Les canaux ont les dimensions de 1 mm de profondeur, 1 mm de largeur et de 31 mm de longueur. Par conséquent, la surface réelle de la membrane en contact avec les solutions aqueuses est $3,41 \text{ cm}^2$ et le volume de chaque solution est 117 ml. Ce volume est calculé en tenant compte de la surface des membranes utilisée dans le système batch, afin de pouvoir comparer les résultats.

La circulation des solutions aqueuses est assurée par l'utilisation d'une pompe péristaltique.



Figure II-5 : Photo de la cellule classique de transport.

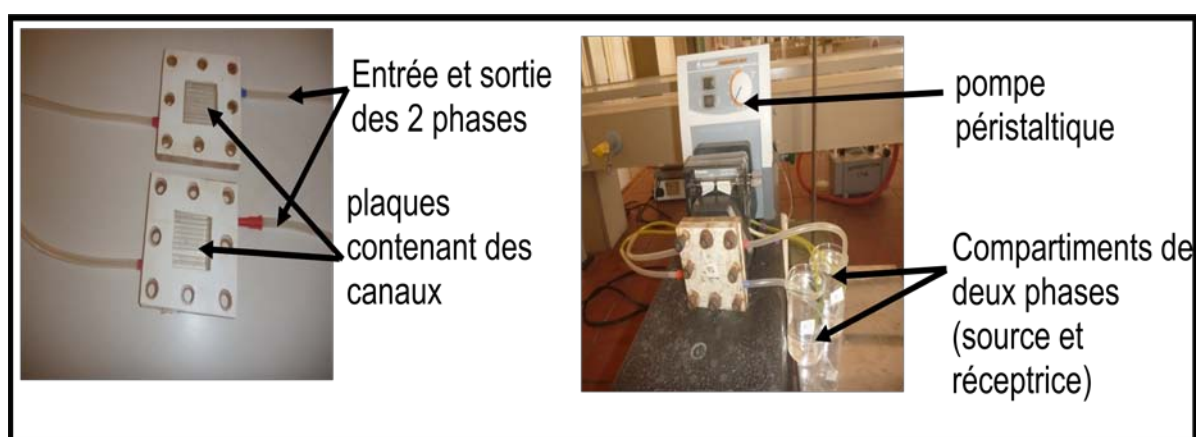


Figure II-6 : Photo de la cellule à circulation de fluïde

II-5. Mise en œuvre des expériences de transport par les MPP : transport du phénol

Dans cette partie, une application des MPP optimisées a été effectuée pour l'étude du transport facilité du phénol, pris comme molécule modèle de micropolluant organique, en utilisant la cellule classique décrite en figure II-5. La sélection des deux phases aqueuses, source et réceptrice, a été faite selon le type d'extractant inclus dans la membrane testée. Les expériences de transport ont été réalisées à la température ambiante ($\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$), la vitesse d'agitation des deux phases aqueuses est maintenue à 900 t/min et la durée de transport est fixée à 24 h.

Le pourcentage de transport du phénol est déterminé en appliquant la formule suivante :

$$T (\%) = (C_r / C_0) \times 100 \dots\dots (18)$$

C_r : la concentration du phénol dans la phase réceptrice, après 24 h de transport ;

C_0 : la concentration initiale du phénol dans la phase source.

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Chapitre III

Résultats et discussion

La stabilité des membranes élaborées est en premier lieu évaluée par le contrôle des pertes en masse, durant 24 h et 48 h pour les MLS et MPP, respectivement, sous l'effet de différents facteurs (pour les trois transporteurs étudiés). L'étude de cette stabilité est aussi suivie en utilisant des méthodes de caractérisation des membranes, ainsi que la mesure du pH et de la conductivité des milieux aqueux. La différence dans le choix de la durée d'immersion des membranes étudiées est attribuée au fait que les MPP sont plus stables que les MLS.

III-1. Étude de la stabilité des membranes dans un système batch

III-1-1. Membranes polymères plastifiées (MPP)

Les premières MPP testées contiennent toutes environ 60 % en extractant. Les trois types de MPP (avec les trois extractants) ont un très bon aspect (homogènes et transparentes). Elles sont notées Aliquat12, DEHPA16 et TOPO12+C₁₂, selon le type de transporteur. Les MPP notées Aliquat 8 contiennent 50,7 % en cet extractant et celles notées TOPO10 correspondent à 56,42 % en cet extractant, comme indiqué dans le tableau III-1. Le choix de ces concentrations en extractant est effectué de telle sorte à avoir des teneurs identiques en extractant dans chaque membrane et qui sont d'environ 60 % (en masse) et en tenant compte des teneurs généralement utilisées dans ce type de membranes.

Remarque : Les indices écrits après chaque nom d'extractant correspondent à la concentration de la membrane en extractant, exprimée en $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ de la membrane.

Tableau III-1 : Composition des MPP contenant les différents extractants.

[extractant] ($\mu\text{mol}/\text{cm}^2$)	1	4	8	12	15	16	20	24	30
%(m/m) DEPHA	9,302	29,09	45,063	55,172	60,605	62,135	67,226	71,11	75,471
%(m/m) Aliquat336	11,391	33,959	50,701	60,671	65,585	67,287	71,997	75,522	79,41
%(m/m) TOPO	11,462	34,117	50,876	60,838	64,447	67,441	72,139	75,651	79,524

III-1-1-1. Aspect visuel des MPP (avant utilisation)

Les MPP élaborées, avec les trois extractants étudiés (Aliquat 336, DEHPA et TOPO) doivent être homogènes, translucides et non cassantes. Les remarques suivantes ont été consignées lors de la préparation de ces membranes :

➤ Les membranes polymères ne contenant aucun extractant, c'est-à-dire élaborées par dissolution du TAC seul dans le solvant organique, sont transparentes, homogènes mais cassantes.

➤ Les membranes contenant l'Aliquat336 sont homogènes, transparentes et plastifiées. Cependant, elles commencent à devenir jaunes dès que la concentration en cet extractant dépasse $20 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ (67,29 % (m/m)).

➤ Les membranes contenant le DEHPA sont plus difficiles à récupérer de la boîte de pétri, mais sont homogènes, transparentes et plastifiées.

➤ La synthèse des membranes contenant le TOPO seul (en absence de dodécanol C_{12}) donne des membranes transparentes et homogènes, pour les très faibles concentrations en cet extractant (inférieure à $6 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ de membrane (43,718 % (m/m)). Après un certain temps de conservation (environ une semaine), une couche blanche (sous forme de poudre ou de fibres) apparaît sur la surface de ces membranes, et s'intensifie au fur et à mesure jusqu'à ce qu'elle occupe toute la surface de la membrane. Ceci peut être attribué au TOPO lui-même qui est relargué de la membrane, ce qui peut être confirmé par l'apparition de cette couche dans des membranes de teneur plus élevée en cet extractant, dès leur récupération ou même avant (dans la boîte à pétri, après évaporation de solvant). En effet, le TOPO est un solide de faible densité, ce qui implique qu'il peut occuper un large volume même à une faible concentration [101].

L'addition d'un alcool aux mélanges contenant cet extractant a été adoptée pour l'amélioration de l'aspect de ce type de membranes, comme proposé par Cho et *al.* [133]. Ceci a permis l'amélioration de la solubilité de la poudre de TOPO dans le solvant organique utilisé ainsi que sa compatibilité avec le polymère de base (TAC).

Il est à signaler que nous avons testé une série d'alcools (éthanol, glycérol, propanol, butanol, pentanol et dodécanol) et c'est le dodécanol (noté ici C_{12}) qui a donné des membranes transparentes et homogènes et qui se conservent durant une longue période (quelques mois) sans altération. En effet, l'ajout de cet alcool apporte une amélioration de l'aspect des MPP et ceci peut être attribué à sa chaîne alkyl qui est plus longue que celles des autres alcools étudiés, ce qu'il lui confère une solubilité dans l'eau inférieure à celles des autres alcools

(0,004 g·l⁻¹ à 25 ° C), comme montré par Cho et *al.* [133]. Toutefois les membranes contenant une quantité importante de TOPO sont devenues blanches après leur conservation. Pour cela, il a été nécessaire d'augmenter la quantité d'alcool selon la concentration de TOPO dans la membrane (voir tableau III-2). Néanmoins, l'utilisation d'une plus grande quantité de C₁₂ provoque l'apparition de l'alcool lui-même sur la surface de la membrane.

Tableau III-2 : Quantités de dodécanol (C₁₂) utilisées pour l'élaboration des MPP contenant le TOPO.

[TOPO] (μmol/cm ²)	≤ 8] 8 -12]	[14,18]
Volume de C ₁₂ (ml)	0,2	0,3	0,4

Bien que les membranes contenant le TOPO et C₁₂ soient de bon aspect (transparentes et homogènes), elles sont moins plastifiées que celles contenant l'Aliquat 336 ou le DEHPA.

Une autre façon d'améliorer l'aspect des membranes contenant le TOPO, est l'ajout d'un plastifiant (ici le 2NPOE), en absence de C₁₂. Ce qui a effectivement permis d'obtenir des membranes transparentes, homogènes et plastifiées, pouvant se conserver pendant quelques mois.

➤ L'épaisseur des trois types de MPP augmente avec l'augmentation de la concentration en extractant dans la membrane (contenant la même masse de TAC), comme le montre le tableau III-3. Les valeurs mentionnées sont les moyennes calculées de différentes mesures, prises dans divers endroits des membranes (centre ou extrémités), à l'aide d'un micromètre.

Tableau III-3 : Variation de l'épaisseur des MPP en fonction de leur teneur en extractant

	[Extractant] (μmol/cm ²)	0	4	6	8	10	12	14	16	18	20	24	30
Épaisseur des MPP de TAC (μm)	Aliquat 336	40	49	55	60	/	88	/	94	/	96	114	150
	D2EPHA	40	43	/	62	/	78	/	79	/	108	123	125
	TOPO +C ₁₂	40	78	88	95	126	146	149	168	198	/	/	/

III-1-1-2. Influence des différents paramètres étudiés

D'une façon générale, les MPP qui sont appropriés à une investigation ultérieure dans les systèmes d'extraction et de transport doivent présenter une bonne compatibilité entre le polymère de base et l'extractant. Les membranes devraient également avoir une flexibilité et une force mécanique suffisantes afin d'être autosupportées et de résister à l'effort mécanique

tel que le recourbement sans déchirure ou déformation visuelle. Ce sont les membranes homogènes, transparentes, flexibles, et exemptes de gouttelettes d'extractant ou d'une couche sur la surface qui sont considérées comme réussies et prêtes à l'emploi.

Par conséquent, l'optimisation des paramètres à étudier est basée sur le choix des conditions correspondant à une membrane ayant de forte stabilité chimique et morphologique de telle sorte que la perte d'extractant (liquide membranaire) qu'elle contient puisse être réduite au maximum et la membrane pourrait être réutilisable [110].

Plusieurs paramètres sont étudiés afin de déterminer leurs influences sur l'utilisation des membranes élaborées et pour optimiser les conditions de leurs utilisations. Ces paramètres sont donnés dans ce qui suit.

a) Effet du pH

a1) Cas des membranes sans plastifiant

L'étude de l'effet du pH sur les membranes étudiées, est réalisée en utilisant l'acide nitrique et la soude caustique pour la préparation des milieux d'immersion (acide ou basique). La figure III-1 présente la variation de la perte en masse (%) des MPP avec les différents extractants, en fonction du pH des milieux d'immersion (solutions aqueuses).

Nous avons constaté que les membranes testées ont tendance à être plus stables dans les milieux acides que dans les milieux basiques. En effet, les pertes en masse des membranes contenant l'Aliquat 336 ou le DEHPA augmentent considérablement avec l'augmentation du pH en passant de pH = 1 à pH = 3, puis restent presque constantes jusqu'au pH de 9 et enfin augmentent légèrement au-delà de cette valeur pour les MPP avec DEHPA, mais diminuent pour celles avec l'Aliquat 336. Les MPP contenant le TOPO+C₁₂ sont restées stables même dans les milieux basiques (pH = 9), et la perte en masse de ces membranes est inférieure à 5 %. Toutefois, ces membranes deviennent fripées et sont aussi rétrécies dans les milieux très basiques (pH 11 et 13).

En résumé, la perte en masse est plus importante pour les membranes contenant le DEHPA où elle dépasse la moitié à partir de pH = 3 et $\frac{3}{4}$ de son poids initial au pH = 13. De plus, la perte en masse est supérieure à 60 % dans les milieux très basiques (pH > 11) ce qui implique que non seulement tout le transporteur est libéré de la membrane mais aussi qu'une certaine quantité de polymère de base est dissoute dans ces milieux. Ceci peut être attribué à la faible solubilité (inférieure à 3.10^{-4} mol.l⁻¹ à 25 ° C) du DEHPA dans l'eau. Celle-ci diminue encore lorsque l'acidité de la phase aqueuse augmente. Le DEHPA se comporte

comme un surfactant, son groupement polaire (OH), très hydrophile baigne dans les milieux aqueux ; quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe), elle se maintient à l'extérieur de cette phase aqueuse [134]. Dans les solutions aqueuses acides, la solubilité du DEHPA est inférieure à 30 ppm et varie peu avec le pH de celles-ci [70].

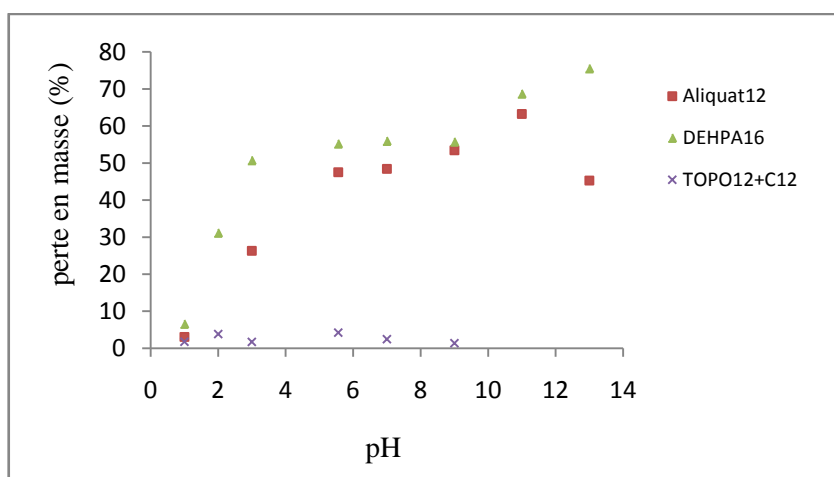


Figure III-1 : Effet du pH sur la perte en masse des MPP élaborées avec trois différents extractants.

La perte en masse des MPP contenant le TOPO12+C₁₂ ne dépasse pas 5 % pour la gamme de pH étudié excepté pour les pH = 11 et pH = 13. Le TOPO est une substance stable qui ne subit aucune dégradation dans les milieux habituels d'extraction. Aucune décomposition chimique du TOPO n'est observée à température ambiante et cela même pour des temps de contact assez prolongés, et son recyclage est rarement requis. Cette stabilité est directement liée à la structure même de la molécule [50].

Aucune perte de masse n'a été constatée avec les membranes polymères de TAC ne contenant aucun extractant. Nous avons même enregistré une très légère augmentation de masse des membranes. Ceci peut être dû au phénomène de gonflement de ces membranes. Nous pouvons déduire que la libération de transporteur à partir de la matrice polymère affaiblit la résistance chimique de la membrane, conduisant à une membrane fragile qui a tendance à se dissoudre.

À partir de ces résultats, nous pouvons dire que la perte en masse des membranes testées, est due à la présence de l'extractant, du fait qu'aucune perte de masse n'est enregistrée en son absence. Elle dépend du pH du milieu d'immersion, et de la nature de l'extractant incorporé dans la membrane. En effet, puisque les MPP sont à utiliser dans les

procédés de transport et de séparation à différents pH c'est à dire, des milieux agressifs (des valeurs très acides jusqu'aux valeurs très basiques), elles doivent d'abord résister à l'agressivité de ces milieux où elles seront appliquées.

La perte en masse des trois types de membranes élaborées, est presque négligeable à pH = 1, ces MPP sont donc plus stables à ce pH. Cette valeur de pH sera fixée (comme valeur optimale) pour l'étude d'autres paramètres influençant la stabilité de ces membranes. Notons qu'une bonne partie des travaux publiés sur l'application de ces membranes ont expérimenté des milieux d'immersion, qui sont souvent de nature acides. Gherrou et *al.* [98] ont fixé le pH de la solution source à 1 et celui de la solution réceptrice à 0 (HNO_3 à 1 M), Tayeb et *al.* [90] ont utilisé la solution de HNO_3 à pH = 0 comme phase réceptrice, Senhadji et *al.* [87] ont montré qu'un pH de 1,2 de la phase source (avec H_2SO_4) est recommandé pour la réalisation d'une extraction optimale du Cr(VI), Yilmaz et *al.* [84] ont opté pour une phase réceptrice contenant l'acide HCl de concentration variant entre 0,1 et 1 M et une phase source de HCl à 2,5 M a été employée dans l'étude d'Argiropoulos et *al.* [129], etc.

a2) Cas des membranes avec plastifiant

Le 2NPOE a été choisi comme plastifiant que nous avons rajouté à la composition des MPP élaborées afin d'examiner son effet sur la stabilité de ces dernières. Rappelons que c'est le 2NPOE qui est le plus souvent utilisé, dans la confection des MPP vu les nombreux avantages qu'il présente tel que sa non-volatilité, son insolubilité dans l'eau, sa constante diélectrique et son point d'ébullition élevés ainsi que sa faible viscosité [30,55].

La figure III-2 montre l'effet de l'addition du plastifiant sur la perte en masse des différentes MPP étudiées :

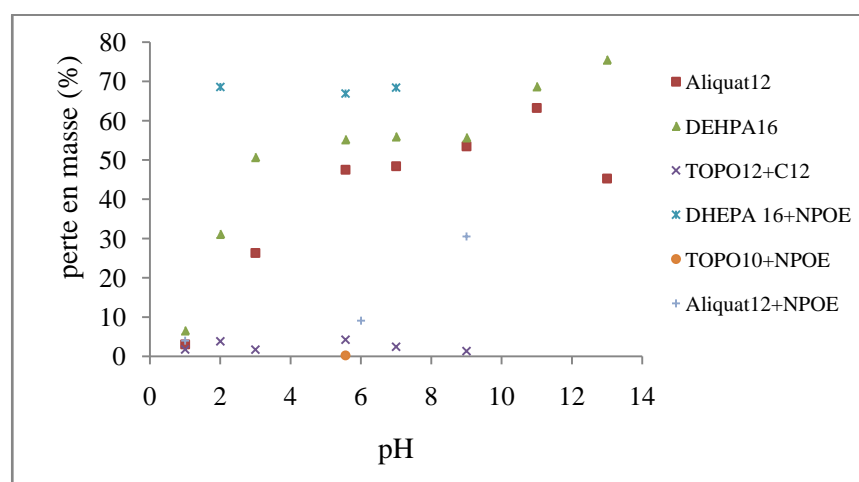


Figure III-2 : Effet de la présence de plastifiant sur la perte en masse des MPP

La perte en masse des MPP contenant le DEHPA comme extractant et le NPOE comme plastifiant est plus importante que celles contenant le DEHPA seul et est indépendante du pH, dans la gamme étudiée. Cette perte de masse supplémentaire est attribuée à la présence du plastifiant, car les membranes contenant le DEHPA avec 0,2 ml de NPOE présentent une couche huileuse sur leurs surfaces et leur immersion dans les solutions aqueuses provoque l'apparition d'émulsions dans ces solutions. Cette perte facile de ce liquide membranaire peut être attribuée à sa migration à l'interface membrane/solution aqueuse [4].

Nous pouvons donc déduire, que malgré l'importance attribuée à la présence du plastifiant dans les MPP, ceci peut ne pas être utile, car le DEHPA peut jouer aussi le rôle de plastifiant, dans ce cas [19, 60,118].

Contrairement à l'effet du plastifiant dans les membranes contenant le DEHPA, la présence du NPOE dans celles élaborées avec l'Aliquat a montré une réduction importante de la perte en masse de ces MPP atteignant environ 40 % à pH = 6.

La présence du NPOE dans les membranes avec le TOPO10 (sans ajout de modifiant C_{12}) a amélioré leur stabilité, telle que la perte en masse peut être considérée comme négligeable (inférieure à 5 %). Le dodécanol (C_{12}) a amélioré l'aspect des MPP de TAC contenant le TOPO et même leur stabilité, mais le NPOE paraît plus efficace car il peut jouer le rôle de comptabilisant et de plastifiant.

b) Effet de la nature de l'acide contenu dans la phase aqueuse

Afin d'examiner l'effet de la nature de l'acide contenu dans la solution d'immersion, sur la perte en masse des MPP étudiées, les acides HNO_3 , HCl et H_2SO_4 ont été testés. L'étude a été réalisée pour deux valeurs de pH acides : 3 et 1 et les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux III-4 et III-5.

Tableau III-4 : Effet de la nature de l'acide contenu dans la solution d'immersion sur la perte en masse des MPP (à pH = 3)

Acide	HNO_3	H_2SO_4	HCl
Perte en masse des MPP TAC/Aliquat 12 (%)	20,97	27,19	36,41
Perte en masse des MPP TAC/DEHPA 16 (%)	50,7	56,56	61,16
Perte en masse des MPP TAC/TOPO12 + C_{12} (%)	1,71	2,6	3,59

Tableau III-5 : Effet du type d'acide (pH=1) sur la perte en masse des MPP

Acide	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄
Perte en masse des MPP TAC/ Aliquat (%)	4,359	12,234	16,48
Perte en masse des MPP TAC/ DEHPA (%)	2,371	2,724	3,485
Perte en masse des MPP TAC/ TOPO +C ₁₂ (%)	1,646	1,99	2,168

Ces résultats montrent que la nature de l'acide utilisé, influe sur la stabilité des MPP puisque la perte en masse des trois types de ces membranes élaborées n'est pas la même, malgré que le pH des trois milieux est fixé à une seule valeur (pH = 3). En effet, la diminution de la masse est plus importante avec l'acide HCl puis H₂SO₄ et enfin HNO₃. Les travaux de recherche publiés dans ce domaine [11, 63, 78, 112, 115...], indiquent que cet acide (HNO₃) est largement employé pour la préparation des phases aqueuses, d'alimentation ou de réception, durant les expériences de transport par ces membranes.

Pour le pH = 1, la perte en masse des trois types de MPP élaborées est plus importante avec l'acide H₂SO₄ puis HCl et enfin HNO₃. Ce résultat est semblable à celui obtenu dans l'étude de Gherrou et *al.* [98] qui ont testé des solutions d'alimentation contenant chacune un des acides suivants ; H₂SO₄, HCl et HNO₃ (à pH = 1), et la solution réceptrice contenant HNO₃ à 1 M. Ces auteurs ont trouvé que les flux de transport de Cu et d'Ag à travers des MLS contenant le DEHPA suit l'ordre : NO₃⁻ > Cl⁻ > SO₄²⁻.

De plus, dans ce cas (pH = 1), les membranes contenant le TOPO+C₁₂ sont plus stables quelque soit l'acide utilisé, puis viennent celles contenant le DEHPA et enfin celles contenant l'Aliquat qui sont les moins stables. Une amélioration considérable de la stabilité des MPP contenant le DEHPA a été constatée en diminuant le pH (de 3 à 1) et en augmentant la concentration de l'extractant (de 16 à 24 µmol/cm² de membrane).

Il est nécessaire de signaler que la perte en masse des membranes polymères ne contenant aucun extractant (à pH = 3) est quasiment nulle avec les trois acides testés. Le polymère seul résiste à ce pH quelque soit l'acide utilisé pour la préparation de la solution aqueuse.

En conclusion, HNO₃ est choisi pour préparer les milieux d'immersion pour la suite de ce travail.

c) Effet de la composition de la phase aqueuse d'immersion

L'étude de l'influence de la nature (sel, acide ou base) et de la concentration du soluté (qui varie de 0,05 M à 1 M) utilisé pour la préparation de la solution d'immersion, est réalisée avec les MPP optimisées et les résultats sont donnés sur les figures III-3, III-4 et III-5. Nous constatons que d'une façon générale, la perte en masse des membranes testées, dépend de la nature du soluté utilisé ainsi que de sa concentration, nous pouvons retenir ce qui suit :

➤ Pour les MPP contenant l'Aliquat

Comme le montre la figure III-3, la perte en masse des membranes contenant l'Aliquat immergées dans les différents solutions étudiées est donnée comme suit : $\text{CH}_3\text{COOH} \sim \text{TU} \gg \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{NaNO}_3$. Dans les cinq milieux testés, les MPP expérimentées ont tendance à être plus stables dans les solutions les plus concentrées. En général, la perte en masse diminue avec l'augmentation de la concentration en soluté. Cette variation dépend aussi de la nature du soluté se trouvant dans le milieu d'immersion.

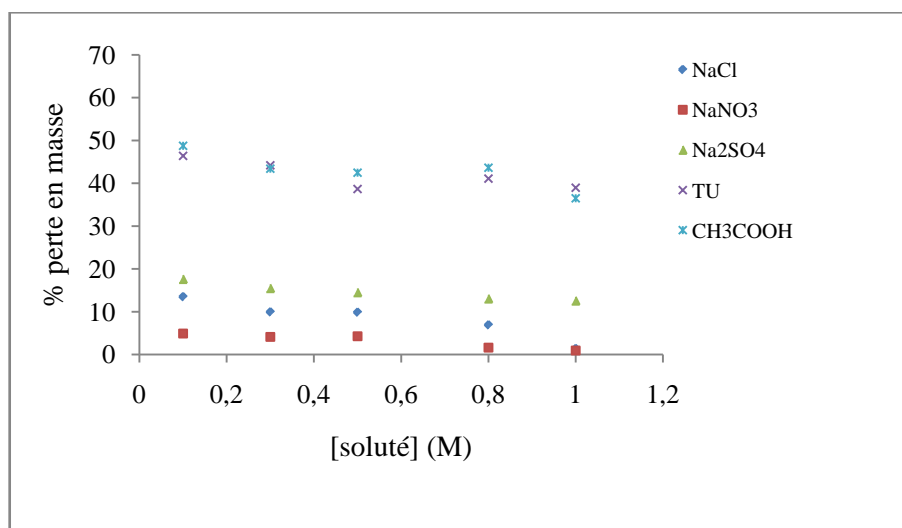


Figure III-3 : Effet de la nature du soluté et de sa concentration sur la perte en masse des MPP contenant l'Aliquat

Ces MPP, sont très stables dans la solution de NaNO_3 , où la perte en masse est négligeable (ne dépasse pas 5 %). Cependant, elles sont très instables en contact des solutions de CH_3COOH et de thiourée (TU), les membranes perdent dans ce cas presque la moitié de leurs poids initiaux. Dans les solutions de NaCl et de Na_2SO_4 , les MPP sont relativement stables et la perte en masse dans ces milieux ne dépasse pas 15 % et 20 %, respectivement, en milieux dilués. Une réduction remarquable de cette perte de masse a été constatée dans les

milieux concentrés. Les résultats obtenus avec les trois derniers sels, où ces membranes semblent plus stables, sont en accord avec ceux obtenus par Kagaya et *al.* [114]. Ces auteurs ont attribué la diminution considérable de la perte en masse des MPP étudiées (PVC/Aliquat 336) avec l'augmentation de la concentration de certains sels (CH_3COONa , Na_2SO_4 et NaCl) à l'effet de l'ion commun.

➤ Pour les MPP contenant le DEHPA

La perte en masse des MPP contenant le DEHPA dans les différents milieux d'immersion suit l'ordre suivant : $\text{NaNO}_3 \sim \text{NaCl} > (\text{CH}_3\text{COOH et TU}) > \text{Na}_2\text{SO}_4$. Cette perte diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration en NaCl et en NaNO_3 . Cependant, avec le Na_2SO_4 , la perte est d'environ 60 % et diminue jusqu'à atteindre 8 %, lorsque la concentration en ce sel, passe de 0,1 M à 1 M. Ceci peut être dû à la solubilité du DEHPA qui diminue généralement avec une augmentation importante de la concentration des sels [134].

Dans le cas des solutions contenant la TU et le CH_3COOH , la perte en masse des membranes augmente respectivement de 48 % à 53 % et de 21 % à 46 % quand la concentration des deux milieux, passe de 0,1 M à 0,3 M.

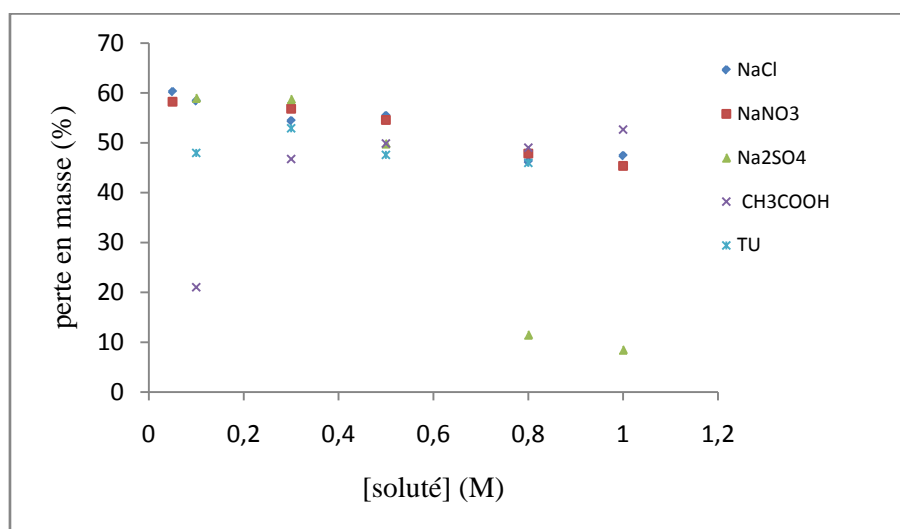


Figure III-4 : Effet de nature du soluté et de sa concentration sur la perte en masse des MPP contenant le DHEPA

➤ Pour les MPP contenant le TOPO + C_{12}

Les MPP contenant le TOPO+ C_{12} sont stables dans les différents milieux testés, pour toutes les concentrations étudiées et la perte en masse ne dépasse pas 5 %, sauf pour les

solutions contenant CH_3COOH et NaCl à la concentration de 0,1 M, comme le montre la figure III-5.

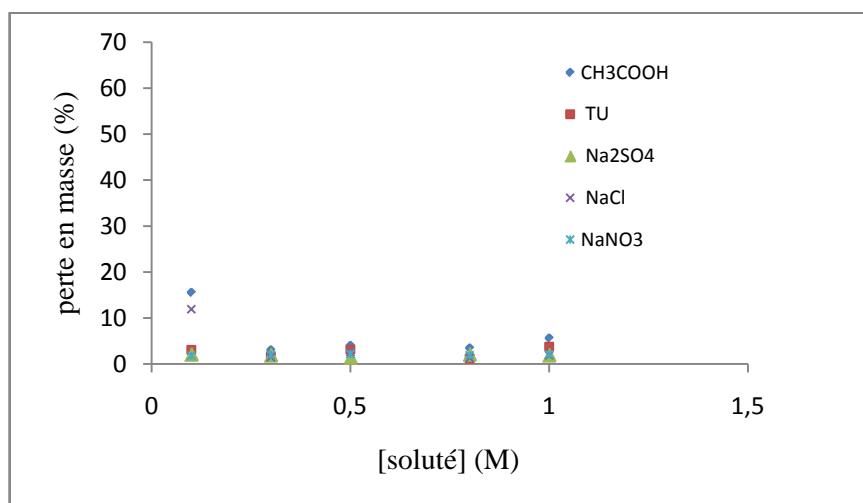


Figure III-5 : Effet de nature du soluté et de sa concentration sur la perte en masse des MPP contenant le TOPO12 + C_{12}

En conclusion, les membranes contenant le TOPO+ C_{12} sont plus stables que les MPP avec l'Aliquat qui sont à leur tour, plus stables que celles contenant le DEHPA. Après leur immersion dans les différentes solutions aqueuses, leurs pertes en masse peuvent être réduites par l'augmentation de la concentration en soluté. Elles tendent à se stabiliser dans les milieux les plus concentrés (1 M), notamment avec le sel NaNO_3 (pour les deux premiers extractants).

À partir de ces résultats, nous retenons la solution contenant NaNO_3 à la concentration 1M comme milieu optimisé pour poursuivre cette étude.

d) Effet de la teneur des MPP en extractant

Le suivi de l'influence de la teneur des membranes en extractant sur leur perte en masse est réalisé en immergeant les différentes MPP élaborées avec des concentrations variables en extractants (allant de 4 à 44 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ de la membrane contenant le DEHPA, de 4 à 30 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ de la membrane contenant l'Aliquat 336 et de 4 à 24 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ de la membrane contenant le TOPO + C_{12}), dans les milieux aqueux où elles ont montré le plus de stabilité. Ces derniers milieux sont les solutions aqueuses contenant l'acide nitrique HNO_3 à $\text{pH} = 1$ ou le nitrate de sodium NaNO_3 1 M.

Remarque : Les teneurs maximales en extractants utilisés dans l'élaboration des membranes ne sont pas identiques car nous étions limités par l'aspect de chaque type de MPP, comme déjà indiqué en III-1-1-1.

➤ **Cas des solutions aqueuses de HNO_3 à $\text{pH} = 1$**

Les variations des pertes en masse des différentes membranes élaborées, après leur immersion dans la solution aqueuse contenant le HNO_3 à $\text{pH} = 1$, sont montrées sur la figure III-6. Ces résultats indiquent que les trois types de MPP étudiés, sont pratiquement stables dans ce milieu (HNO_3 à $\text{pH} = 1$) quelque soit la concentration utilisée en extractant (dans la gamme étudiée).

➤ **Cas des solutions aqueuses de NaNO_3 à 1 M**

La figure III-7 montre les variations des pertes en masse des différentes membranes élaborées, après leur immersion dans la solution aqueuse contenant NaNO_3 à 1 M.

Cette figure montre que la concentration du transporteur a une influence significative dans le cas du DEHPA, où la perte en masse de ces membranes s'accroît considérablement avec l'augmentation de la teneur en extractant pour atteindre environ 40 % pour la membrane à $15 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$, puis elle diminue jusqu'à 3 % pour la membrane à $30 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$.

Concernant les MPP contenant l'Aliquat 336 ou le TOPO+C₁₂, la perte en masse peut être considérée comme négligeable, elle n'atteint même pas 3,5 % et ceci avec toutes les teneurs testées. L'instabilité relative des membranes contenant le DEHPA comparées à celles contenant l'Aliquat 336 et le TOPO+C₁₂ peut être attribuée à l'ionisation relative du DEHPA dans ce milieu (NaNO_3 1 M). En effet, ces membranes sont plus stables dans le milieu de Na_2SO_4 .

Rappelons que des quantités excessives de transporteur peuvent avoir comme conséquence, l'agrégation du transporteur dans certains cas et son exsudation dans d'autres.

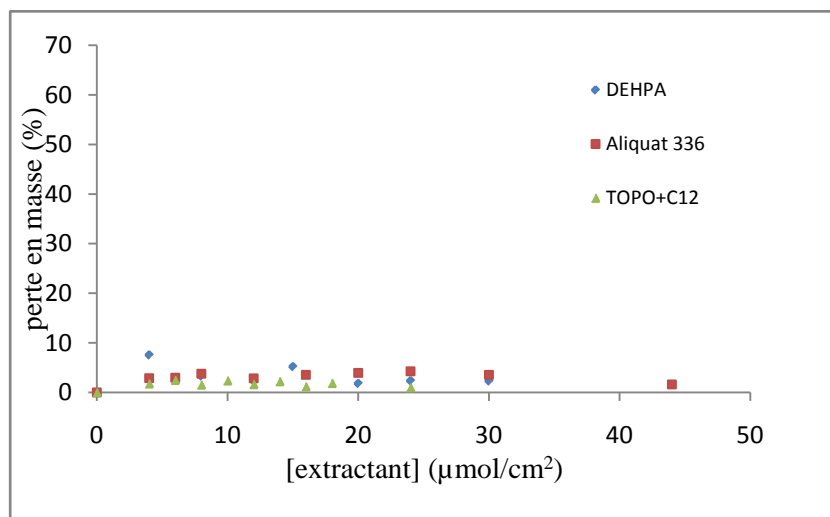


Figure III-6 : Effet de la concentration de l'extractant sur la perte en masse des MPP immergées dans la solution aqueuse de HNO_3 à $\text{pH}=1$

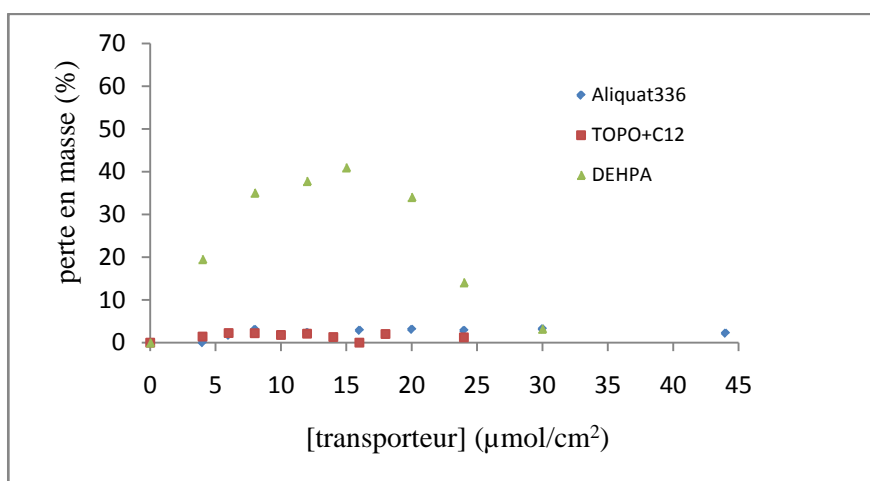


Figure III-7 : Effet de la concentration de l'extractant sur la perte en masse des MPP immergées dans la solution aqueuse de NaNO_3 à 1 M

En se basant sur l'influence des deux milieux étudiés, nous avons fixé les concentrations en D2EHPA, Aliquat 336 et TOPO (dans les MPP) à $24 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$, $20 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ et $12 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$, respectivement (équivalent à 71,11 %, 72 % et 60,84 %, respectivement). Cette optimisation est basée sur la faible perte en masse et l'absence d'émulsion après immersion dans les solutions aqueuses définies. Les concentrations sont légèrement plus élevées que celles rapportées dans la littérature et ceci peut être justifié par la non utilisation de plastifiant dans notre cas.

Il est à noter, également que malgré la grande stabilité (faible perte en masse) des MPP contenant le TOPO + C₁₂, il est utile de prendre en considération la résistance mécanique de ces membranes, en plus de leur résistance chimique, car ce facteur est très important dans l'application de ces membranes dans les systèmes de transport. Par conséquent, le meilleur choix est celui des MPP contenant le TOPO à 12 µmol/cm² et 0,3 ml de C₁₂.

Suivi de l'évolution du pH et de la conductivité des solutions aqueuses

Le suivi de l'évolution du pH et de la conductivité des solutions aqueuses utilisées pour l'immersion des MPP étudiées, a montré que cette variation dépend non seulement de la nature du milieu étudié et de sa concentration, mais aussi de la nature du transporteur et de sa concentration dans la membrane.

➤ Généralement, après immersion, il y a une diminution de pH pour les MPP contenant le D2EHPA (pour les pH > 5) et une légère augmentation de pH pour celles contenant l'Aliquat 336. Cependant, cette variation est plus importante avec le D2EHPA, en raison de la libération de ce transporteur qui est de nature acide. Le pH et la conductivité des solutions aqueuses récupérées après immersion des membranes sans extractant et celles contenant le TOPO+C₁₂, restent presque inchangés. Le tableau III-6 indique les variations du pH et de la conductivité des deux types de solutions aqueuses, après contact (immersion) avec les MPP aux teneurs optimisées en extractants.

Tableau III-6 : Variations du pH et de la conductivité des deux types de solutions aqueuses

milieu	HNO ₃ (pH ≈ 1, σ ≈ 42,8 mS/cm)				NaNO ₃ 1M (pH≈5,73, σ ≈ 73,3 mS/cm)			
	TAC seul	TAC + Aliquat	TAC + TOPO + C ₁₂	TAC + DEHPA	TAC seul	TAC + Aliquat	TAC + TOPO + C ₁₂	TAC + DEHPA
Δ pH	0,02	0,18	0,17	0,17	0,14	0,22	0,07	-2,06
Δσ (µS/cm)	0	100	200	200	0	500	800	200

Le signe (-) indique une diminution.

➤ La variation du pH des milieux d'immersion, dépend aussi du pH initial de la solution. D'une façon générale, le pH a augmenté légèrement dans les milieux salins à faibles concentrations et dans le milieu acide de pH = 1 (~ 1,3). Ceci peut être attribué à la perte de l'Aliquat 336, qui est de nature basique. Cependant, le pH des solutions contenant la TU et NaOH à pH = 11, a diminué légèrement. Aucun changement de pH n'est observé pour les solutions de CH₃COOH et de NaNO₃ 1 M.

➤ La conductivité des solutions aqueuses est restée presque constante dans certains cas, mais elle a augmenté de $500\mu\text{S}/\text{cm}$ dans d'autres cas. Cette variation peut être due à la lixiviation de l'ion Cl^- de l'Aliquat 336 dans les milieux aqueux du fait que ce transporteur est une paire d'ions (ammonium quaternaire + Cl^-).

➤ Pour les MPP contenant le TOPO+C₁₂, le pH est resté presque constant, hormis dans la solution acide à pH = 1 où il a augmenté légèrement (jusqu'à 1,22) et dans les milieux de pH 7 et 9 où il a diminué considérablement. La conductivité des solutions aqueuses a subi un léger changement.

➤ Une variation importante de pH a été constatée avec ce type de MPP contenant le DEHPA. En effet, dans les milieux où ces membranes sont plus ou moins instables, cette variation était toujours dans le sens de la diminution, ce qui peut être attribué à la lixiviation de cet extractant qui est de nature acide. Cependant, à pH = 1, la variation de pH était quasiment nulle. Ceci peut être expliqué par la non dissociation du DEHPA à ce pH, il reste donc sous forme moléculaire, ce qui est défavorable à sa solubilisation dans l'eau ; l'extractant aura tendance à rester dans la membrane. La conductivité des solutions aqueuses reste presque inchangée.

e) Effet de la vitesse d'agitation

➤ Agitation magnétique

L'étude de l'effet de la vitesse d'agitation sur la perte en masse des MPP a été effectuée avec les membranes aux concentrations optimisées pour les trois transporteurs, en faisant varier la vitesse d'agitation des solutions aqueuses, de 100 à 1000 tr/min. Les figures III-8 (a, b et c) montrent les résultats de perte en masse de ces membranes.

Nous remarquons que les variations en masse des MPP contenant l'Aliquat augmentent légèrement avec l'accroissement de la vitesse d'agitation, puis tend à se stabiliser. Cette légère perte ($\leq 10\%$) peut être attribuée à l'augmentation de la surface de contact de la membrane avec la solution d'immersion. Par contre, les MPP contenant le TOPO +C₁₂ ne sont presque pas influencées par l'agitation, car la perte en masse est toujours aux alentours de 5 %. Donc, elles sont très stables.

Avec les MPP contenant le D2EHPA, la perte en masse varie très peu avec l'agitation, dans la solution de HNO_3 , et est très inférieure à celle enregistrée dans la solution de NaNO_3 .

Dans ce dernier cas la perte augmente considérablement avec la vitesse d'agitation et atteint la moitié de la masse de la membrane à la vitesse de 1000 t/min. Ceci ne peut être que le résultat de la perte intensive de cet extractant (DEHPA) dans ce milieu, ce qui est confirmée par l'apparition d'émulsion de plus en plus importante. En effet, l'agitation permet d'augmenter la surface de contact de la membrane avec la solution d'immersion et de renouveler la solution au contact de la surface.

La formation d'émulsions dans la phase liquide membranaire, par émulsification de la phase organique est due aux forces de cisaillement latérales, ce phénomène provoque la fuite de gouttelettes de la phase membranaire vers la solution aqueuse et la couche membranaire liquide se trouve diminuée (voir la figure I-12) [19, 33, 104].

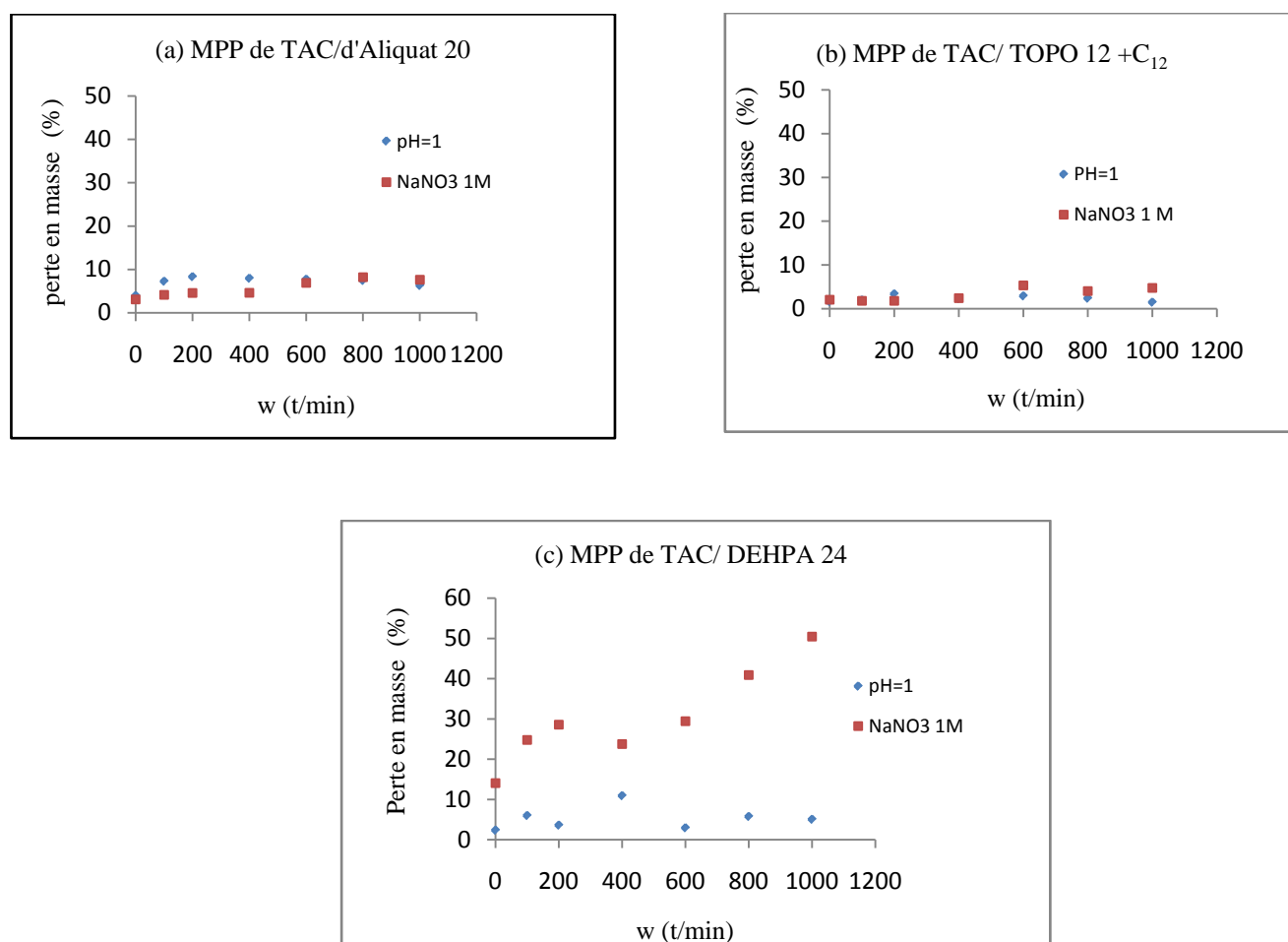


Figure III-8 : Effet de la vitesse d'agitation magnétique sur la perte en masse des MPP : (a) TAC/d'Aliquat 20, (b) TAC/ TOPO 12 +C₁₂ et (c) TAC/ DEHPA 24

➤ **Agitation mécanique (agitateur à plateau horizontal)**

Afin de définir l'effet de l'outil d'agitation (ici le barreau magnétique) sur la lixiviation de l'extractant de la MPP, nous avons réalisé des expériences semblables à celles décrites ci-dessus mais en utilisant un agitateur à plateau horizontal. La vitesse d'agitation varie dans l'intervalle de 100 à 500 tr/min et les résultats obtenus sont représentés sur les figures III-9 (a, b et c).

La variation de la perte en masse des trois types de MPP étudiées, en fonction de la vitesse d'agitation, est semblable à celle obtenue avec l'agitation magnétique. Cela nous révèle que le type d'agitation n'a pas d'influence sur la stabilité (perte en masse) de ces membranes.

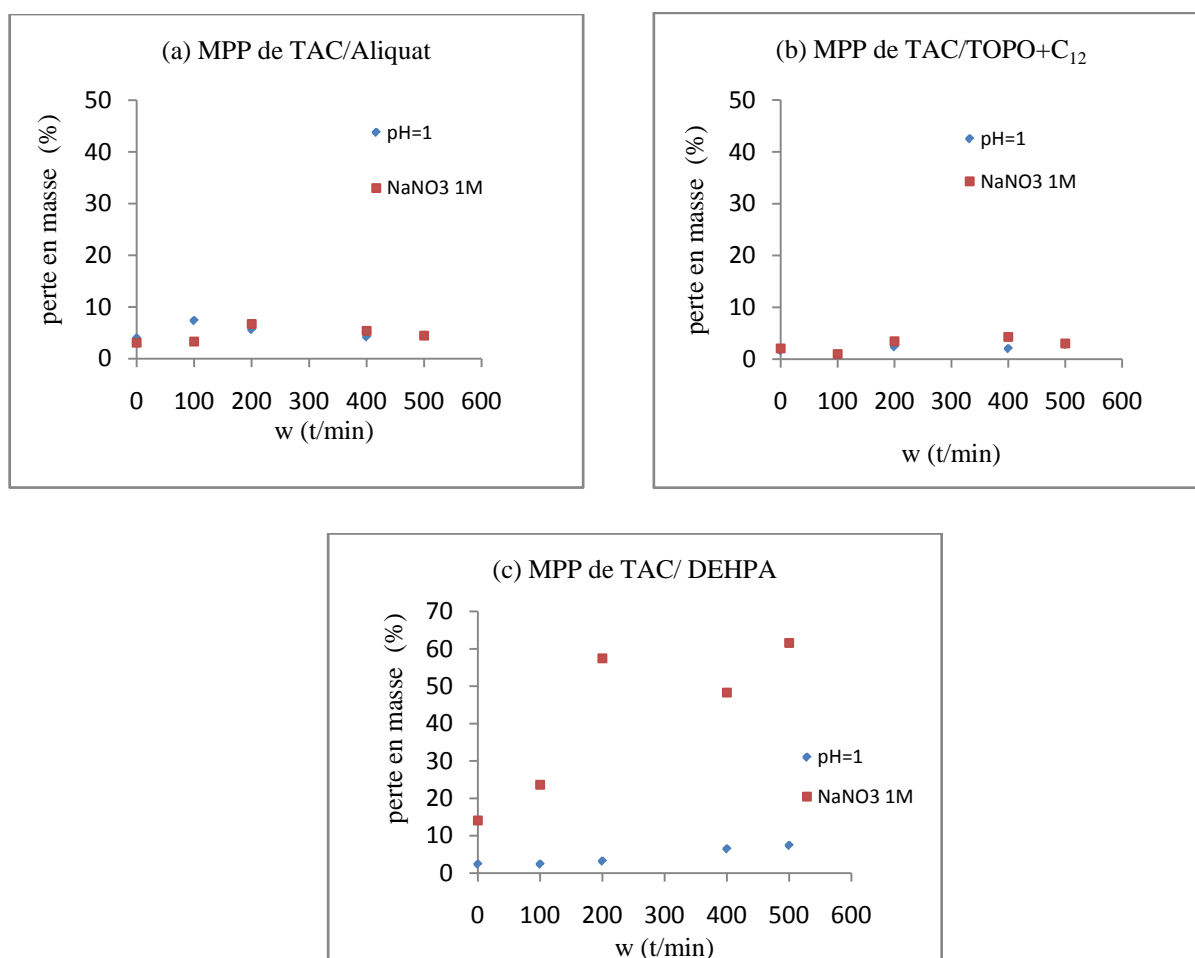


Figure III-9 : Effet de la vitesse d'agitation (agitateur à plateau horizontal) sur la perte en masse des MPP : (a) TAC/Aliquat, (b) TAC/TOPO+C₁₂ et (c) TAC/ DEHPA

f) Effet de la température

L'effet de la température sur le relargage des constituants des MPP, a été étudié en immergeant des coupures des différentes membranes, dans les deux milieux d'immersion optimisés, durant 48 h et en faisant varier la température de la solution dans l'intervalle allant de 17 °C (température ambiante) à 50 °C. Ceci a été réalisé à l'aide d'un bain thermostaté. Notons que cette gamme de température est la plus étudiée par les chercheurs [73, 78, 88, 98]. Les résultats de l'étude sont présentés sur la figure III-10. Les pertes en masse des MPP contenant l'Aliquat ou le TOPO +C₁₂ augmentent très peu avec l'élévation de la température des solutions aqueuses dans lesquelles elles sont immergées. Cependant, celles relatives aux membranes contenant le DEHPA augmentent considérablement avec la température et atteignent 70,4 et 50,6 % dans les solutions aqueuses de HNO₃ et NaNO₃, respectivement, à la température de 50 °C. Cette différence peut être attribuée à la libération de l'extractant inclus dans la MPP, à sa solubilisation et à sa dissociation dans la phase aqueuse. Cela dépend donc des propriétés physico-chimiques des extractants utilisés. Le DEHPA est un agent très stable à des températures ≤ 60 °C, et peut être utilisé pendant plusieurs mois dans des opérations d'extraction par solvant sans risque de décomposition [50], mais sa solubilité croît avec l'augmentation de la température [134]. Dans ce cas, la température peut modifier les propriétés intrinsèques de la membrane et la structure des molécules, ce qui influence directement la sélectivité et l'efficacité du procédé de transport [39].

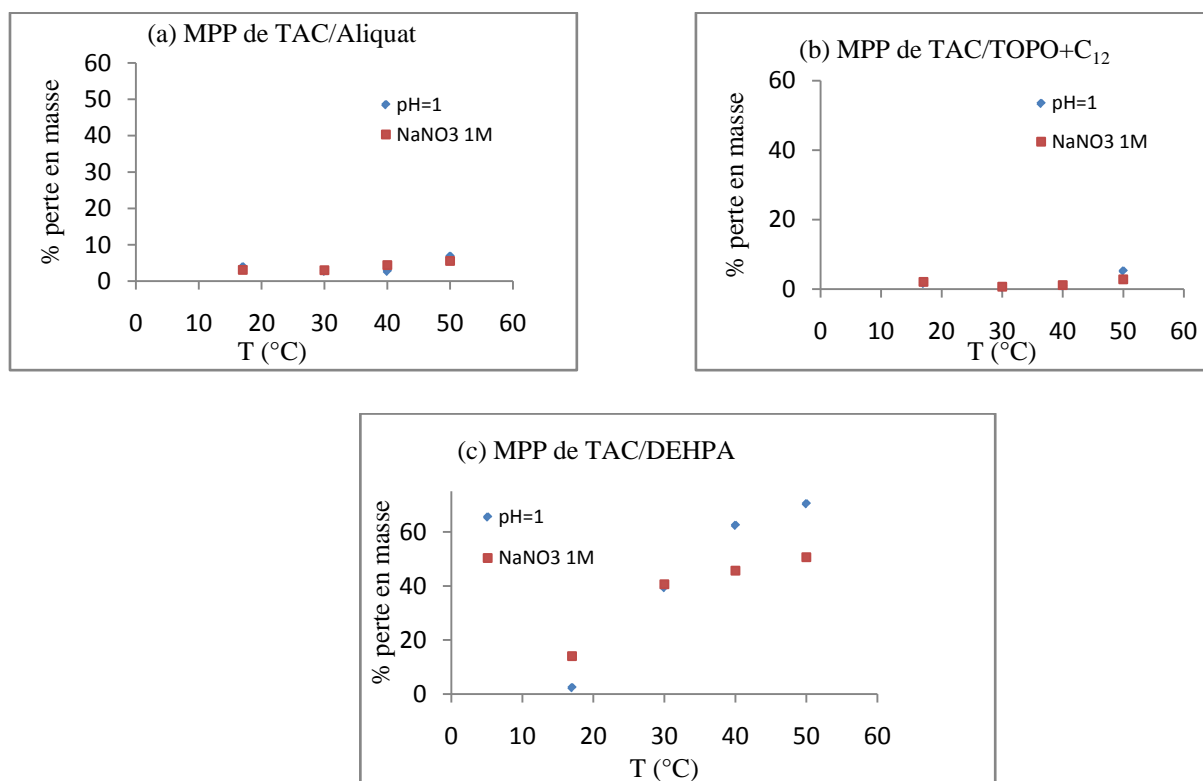


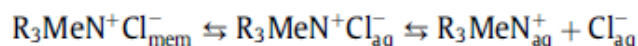
Figure III-10 : Effet de la température sur la perte en masse des MPP : (a) TAC/Aliquat, (b) TAC/TOPO+C₁₂ et (c) TAC/DEHPA.

g) Étude de la cinétique de libération de l'extractant

L'étude de la cinétique de libération de l'extractant a été réalisée en immergeant des échantillons de membranes (aux concentrations optimisées), dans les deux milieux d'étude optimisés (HNO_3 à $\text{pH} = 1$ et NaNO_3 1 M). Le temps de contact (membrane/solution aqueuse) a été varié de quelques minutes jusqu'à 30 jours. Les résultats de perte en masse de ces membranes, sont représentés sur les figures III-11 (a, b, c, d, e et f).

Nous remarquons que les MPP contenant l'Aliquat 336 ou le TOPO + C_{12} demeurent stables même après 1 mois d'immersion, dans les deux milieux étudiés. Leur perte en masse augmente très légèrement avec la durée d'immersion mais elle ne dépasse pas 7 %. Une très faible diminution ($\sim 2\%$) de la masse de la MPP TAC/Aliquat est observée dès son contact avec la solution aqueuse (dès la première minute) (figure III-11 d), puis reste presque inchangée, au cours du temps pour atteindre environ 6 %, après 1 mois d'immersion. Pour les MPP TAC/TOPO+ C_{12} , la perte en masse peut être considérée comme négligeable, elle atteint environ 3% après 1 mois d'immersion. Dans de nombreux cas, les MPP atteignent un équilibre avec la solution aqueuse, après quoi la composition reste stable. Un résultat similaire a été obtenu par Kagaya et *al.* [114] en utilisant des MPP à base de PVC contenant l'Aliquat 336 et le 2NPOE.

Ces chercheurs ont aussi montré que la quantité de Cl^- dans la solution d'immersion (l'eau déionisée) correspond à la perte en masse de la membrane PVC/Aliquat 336. Ce résultat indique que cette perte est due à la lixiviation de l'Aliquat 336 de la membrane, et que la paire d'ions de l'Aliquat336 ($\text{R}_3\text{MeN}^+\text{Cl}_{\text{aq}}^-$) est complètement dissociée une fois dissoute dans l'eau, selon l'équation suivante :



Toutefois, la perte en masse des MPP TAC/DEHPA augmente légèrement (5 %) durant la première semaine d'immersion dans HNO_3 , puis elle augmente considérablement pour atteindre 65 % au bout de 15 jours, et devient presque constante, au-delà de cette période. Ceci signifie que la totalité d'extractant inclus dans la membrane est relarguée dans la solution aqueuse acide. De même dans la solution aqueuse de NaNO_3 , la perte en masse de ces membranes, augmente pour atteindre 30 % durant la première semaine et 45 % après deux semaines et se stabilise après. Nous pouvons donc conclure que ces MPP peuvent être considérées comme instables puisque leur perte en masse est très importante.

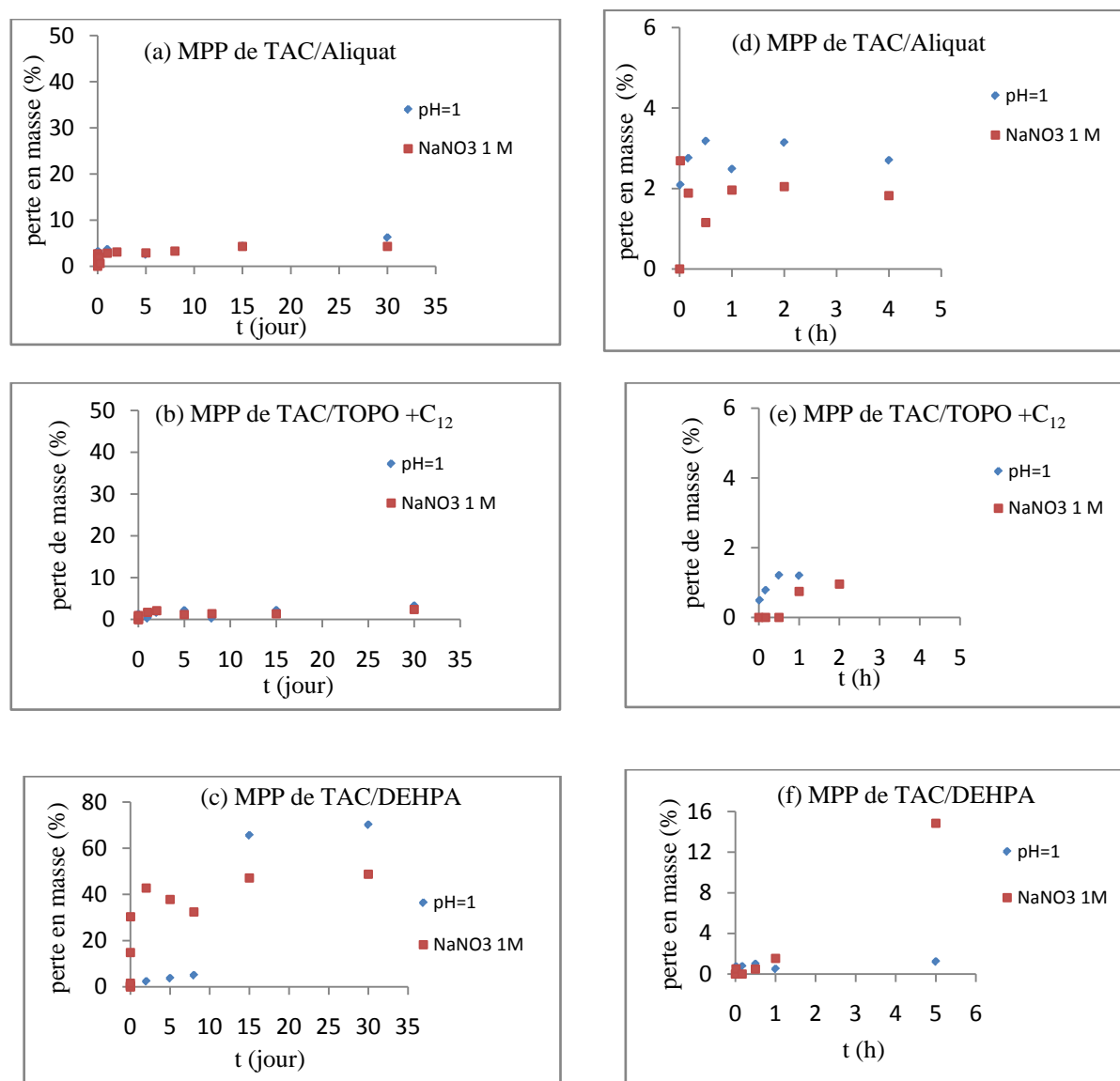


Figure III-11 : Variation de la perte en masse des MPP en fonction de la durée d’immersion. Durant quelques jours :(a) MPP de TAC/Aliquat, (b) MPP de TAC/TOPO +C₁₂, (c) MPP de TAC/DEHPA, et durant quelques heures : (d) MPP de TAC/Aliquat, (f) MPP de TAC/DEHPA

h) Effet du renouvellement de la phase aqueuse

Plusieurs auteurs ont étudié la stabilité des MPP et leur réutilisation, en effectuant des expériences d’immersion répétées en utilisant la même membrane, avec le remplacement des solutions aqueuses, pour chaque cycle d’utilisation. D’une façon générale, la stabilité de ces membranes s’est avérée assez bonne avec des valeurs de flux ou de perméabilité variant légèrement durant les premiers cycles d’utilisation et sans signes d’affaiblissement structural de la membrane [36].

Dans notre étude nous avons effectué des expériences pour le suivi de la stabilité en se basant sur la perte en masse des membranes utilisées durant 5 cycles (de 24 h) d'immersion. Le choix de cette durée est basé sur les résultats de travaux déjà publiés dans ce domaine [30, 32, 102, 106].

La figure III-12 montre les résultats de perte en masse des MPP pour chaque cycle d'immersion. Pour les membranes contenant l'Aliquat ou le TOPO +C₁₂, ces pertes ne sont pas influencées par le renouvellement de la phase aqueuse dans laquelle elles sont immergées (HNO₃ ou NaNO₃), et ceci même après 5 cycles d'immersion. En revanche, avec celles contenant le DEHPA, cette perte diminue au fur et à mesure que la solution de NaNO₃ est renouvelée, mais augmente avec le nombre de cycle, dans le cas de la solution de HNO₃ à pH = 1. Ces résultats indiquent que les deux premiers types de MPP restent stables dans les deux milieux étudiés, par contre le dernier type est stable dans NaNO₃ mais instable dans HNO₃. Dans ce dernier cas, la perte de l'extractant DEHPA se fait en continu jusqu'à son épuisement total. Les membranes contenant le DEHPA présentent des irrégularités à la surface et sont devenues blanches (NaNO₃) avec apparition d'émulsion dans la solution aqueuse.

Remarque : Les résultats représentés ici sont obtenus lors de récupération des MPP après chaque cycle, sans séchage. Les résultats des pertes en masse totales de ces membranes sèches, obtenus après le dernier cycle, sont représentés sur le tableau III-7.

Tableau III-7 : Perte en masse des MPP séchées après le 5^{ème} cycle d'immersion

Membrane	TAC/Aliquat	TAC/TOPO+C ₁₂	TAC/DEHPA
Perte en masse (%) (solution aqueuse de HNO ₃ (pH = 1))	0,555	0,750	11,616
Perte en masse (%) (solution aqueuse de NaNO ₃ 1 M)	0,800	0,995	23,171

En comparant les résultats présentés dans la figure III-12 et ceux donnés dans le tableau III-7, nous constatons qu'après séchage des MPP utilisées (dans le dessiccateur à température ambiante durant 48 h), il y a une perte en masse moindre. Cette légère différence est due à l'évaporation de l'eau absorbée par la membrane.

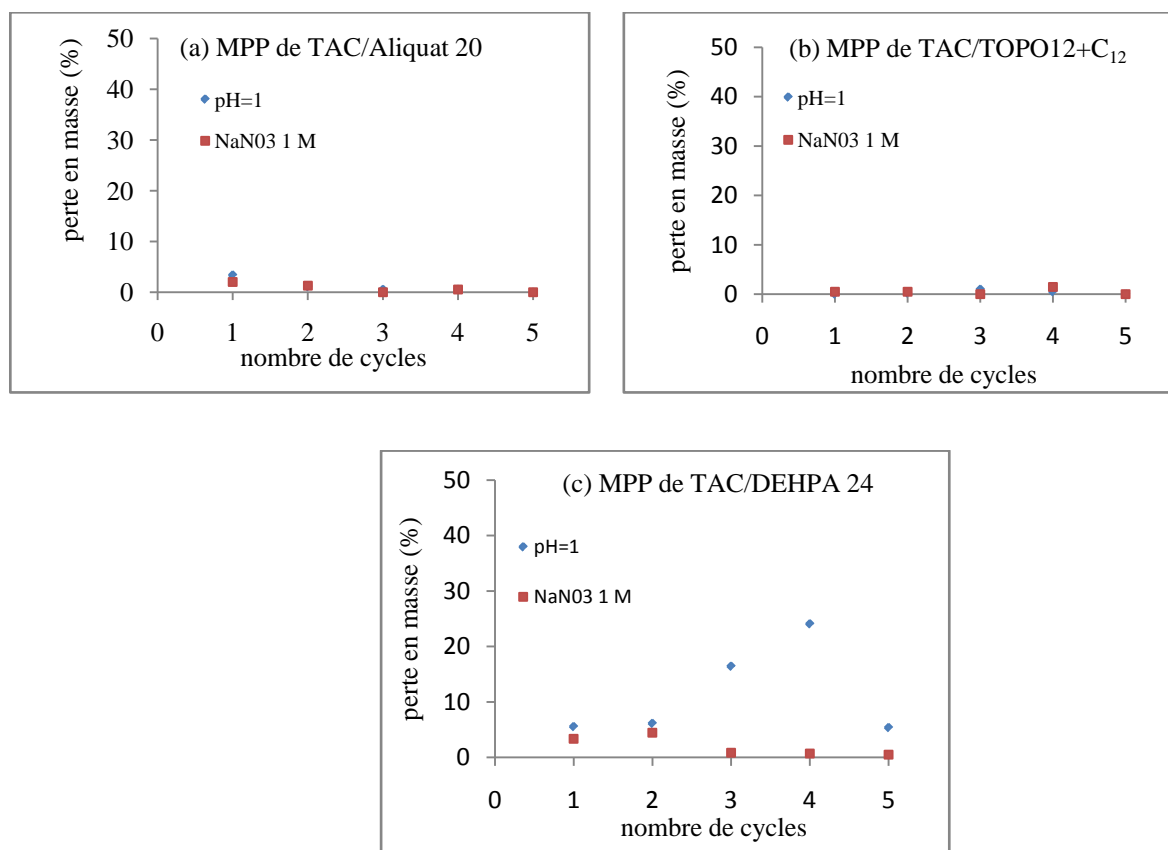


Figure III-12 : Effet du renouvellement de la phase aqueuse sur la perte en masse des MPP : (a) MPP de TAC/Aliquat 20, (b) MPP de TAC/TOPO12+C₁₂, (c) MPP de TAC/DEHPA 24

Dans le but de comparer l'influence du renouvellement de la phase aqueuse sur la perte en masse de ces membranes, nous avons représenté les résultats obtenus, avec et sans le renouvellement de cette phase d'immersion, avec les histogrammes de la figure III-13.

Les résultats de cette comparaison montrent que pour les MPP de TAC/Aliquat et TAC/TOPO+C₁₂, la perte en masse est légèrement plus importante dans le cas du renouvellement de la phase aqueuse. Par contre, cette perte est très supérieure pour les MPP de TAC/DEHPA, avec les deux solutions HNO₃ et NaNO₃.

Cela peut être expliqué par le fait que dans le cas du non renouvellement de la solution d'immersion, il y aura une certaine saturation qui va empêcher (ou freiner) la dissolution continue de l'extractant. Un équilibre est établi entre l'extractant restant dans la membrane et celui qui passe dans la phase aqueuse. Cependant, quand la solution aqueuse est renouvelée, cette dernière ne contient pas d'extractant (de la membrane) et peut donc mieux le solubiliser par sa diffusion vers cette phase aqueuse.

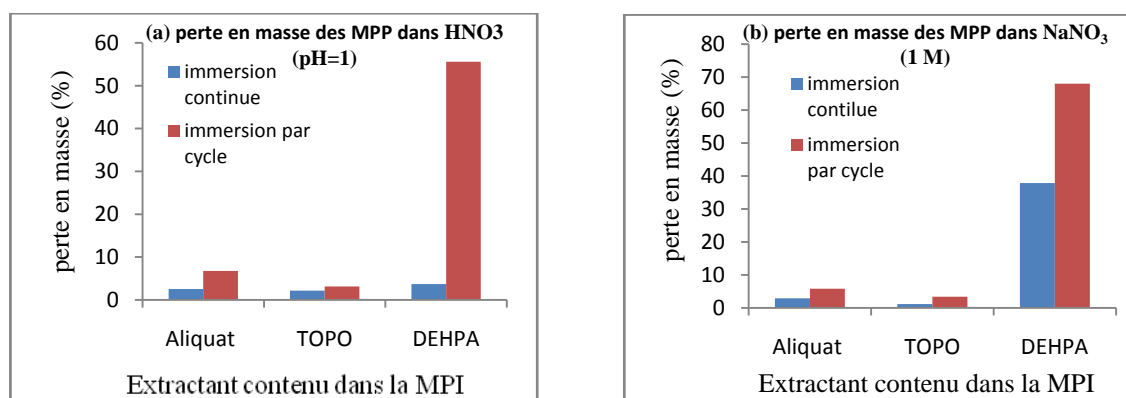


Figure III-13 : Comparaison de la perte en masse des MPP immergées dans les deux milieux aqueux (HNO₃ et NaNO₃), avec et sans le renouvellement de la phase aqueuse.

III-1-2. Membranes liquides supportées (MLS)

L'étude de la stabilité des MLS a été réalisée avec des membranes contenant les mêmes extractants, utilisés dans l'élaboration des MPP, et ceci en émergeant ces membranes durant 24 h dans différentes solutions aqueuses.

Les supports polymères utilisés pour la préparation de ces MLS, sont le polypropylène PP et le polytetrafluoroéthylène PTFE. Certaines MLS ont été préparées par déposition directe de l'extractant sur la surface du support (sur PP) (imprégnation par absorption) et d'autres par imprégnation par immersion du support polymère (PP ou PTFE) dans la solution d'extractant dissous dans le solvant organique (chloroforme).

Les MLS contenant le TOPO sont préparées seulement par la méthode d'immersion car cet extractant est solide à température ambiante. L'utilisation du TOPO seul fait apparaître une couche blanche sur les surfaces du polymère de base, après évaporation du solvant, comme dans le cas de MPP. Pour cela, nous avons là aussi procéder à l'addition du dodécanol C₁₂ comme dans le cas des MPP.

III-1-2-1. Membranes liquides supportées à base de Polypropylène (PP)

Le tableau III-8 indique la quantité de la phase organique retenue par unité de surface du support, dans le cas des MLS préparées par la méthode d'imprégnation et par la méthode de déposition.

Tableau III-8 : Quantité de la phase organique imprégnée dans le support en PP

Méthode de préparation	Extractant	Aliquat 336	DEHPA	TOPO+C ₁₂
Imprégnation par immersion	m _{retenue} /unité de surface (mg/cm ²)	1 ,868	1 ,753	1, 800
Imprégnation par déposition	m _{retenue} /unité de surface (mg/cm ²)	2,086	1,379	/

Dans le cas de la méthode d'imprégnation par immersion, la masse de la phase organique retenue par le support en PP est presque la même quelque soit l'extractant utilisé. Par contre, dans le cas de la méthode de déposition, cette masse est relativement plus importante avec l'Aliquat 336 comparée à celle du DEHPA, cela est éventuellement lié à la différence de leurs viscosités. La préparation des MLS contenant le TOPO, par la méthode de déposition n'est pas possible, en raison de son état solide.

L'immersion du support PP dans le solvant seul (sans extractant) n'a conduit à aucune rétention de la phase organique (solvant). Nous pouvons donc conclure que le solvant utilisé s'est évaporée complètement et la masse de la phase organique imprégnée dans le support polymère présente celle de l'extractant seul.

III-1-2-2. Influence des différents paramètres étudiés sur la stabilité des MLS à base de Polypropylène (PP)

a) Effet du pH

L'étude de l'effet du pH est réalisée en utilisant l'acide nitrique et la soude caustique pour la préparation des milieux d'immersion (acide ou basique). Le tableau III-9 présente la variation de la perte en masse (%) des MLS avec les différents extractants, en fonction du pH des milieux d'immersion (solutions aqueuses).

Tableau III-9 : Effet du pH sur la stabilité des MLS à base de PP

Méthode de préparation des MLS	Milieu d'immersion des MLS	perte en masse des MLS PP/ Aliquat 336 (%)	perte en masse des MLS PP/ DEHPA (%)	perte en masse des MLS PP/ TOPO+C ₁₂ (%)
Imprégnation par immersion	pH = 9 (NaOH)	87,407	98,650	28,090
	pH = 3 (HNO ₃)	47,480	42,657	3,268
Imprégnation par déposition	pH = 9 (NaOH)	78,620	97,037	/
	pH = 3 (HNO ₃)	49,645	41,860	/

Les résultats du tableau III-9 montrent que la perte en masse des MLS contenant l'Aliquat 336 ou le DEHPA est importante notamment dans les milieux basiques ($\text{pH} = 9$) et elle dépasse 97 % et 78 % dans le cas des MLS contenant le DEHPA et l'Aliquat 336, respectivement. Cependant, elle a tendance à diminuer dans les milieux acides ($\text{pH} = 3$), même si leur perte est toujours considérable (supérieure à 40 %). Danesi *et al.* [6] ont montré que la durée de vie des MLS contenant des transporteurs acides comme le DEHPA diminue lorsqu'elles sont mises en contact avec des solutions aqueuses à un pH élevé. Les MLS contenant le $\text{TOPO}+\text{C}_{12}$ sont plus stables et notamment dans le milieu acide (HNO_3 à $\text{pH} = 3$), dans lequel leur perte en masse est seulement d'environ 3,3 %.

b) Effet de la composition de la phase aqueuse d'immersion

L'étude de l'influence de la nature (sel, acide ou base) du soluté, utilisé pour la préparation de la solution d'immersion, est réalisée avec les MLS précédentes et les résultats sont donnés dans le tableau III-10.

Tableau III-10 : Effet de la composition des milieux d'immersion sur la stabilité des MLS

Méthode de préparation	Milieu d'immersion des MLS	Perte en masse des MLS de PP/Aliquat 336 (%)	Perte en masse des MLS de PP/DEHPA (%)
Imprégnation par immersion	NaCl 0,05 M	83,562	95,833
	NaNO_3 0,05 M	79,592	86,458
	CH_3COOH 0,05 M	97,115	64,368
Imprégnation par dépôt	NaCl 1 M	51,219	72,477
	NaNO_3 1 M	13,274	58,873
	Na_2SO_4 0,05 M	83,00	95,946
	Na_2SO_4 1 M	dépôt	dépôt
	HCl à $\text{pH} = 3$	84,694	63,934
	H_2SO_4 à $\text{pH} = 3$	79,208	64,710

Ces résultats montrent que la perte en masse de ces MLS dépend de la composition ionique du milieu aqueux, et elle est considérable quelque soit le soluté utilisé, aux faibles concentrations. Cependant, elle diminue lorsque la concentration du milieu augmente notamment avec la MLS PP/Aliquat 336 immergée dans NaNO_3 1M. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par Neplenbroek *et al.* qui ont observé une diminution de la durée de vie des

MLS lorsque la concentration de soluté dans les phases aqueuses est diminuée [6]. Un dépôt blanc a été observé lorsque ces MLS ont été immergées dans Na_2SO_4 1M.

Notons aussi que pour la même valeur de $\text{pH} = 3$, cette perte en masse est plus faible lorsque l'acide nitrique HNO_3 est utilisé, comparé aux acides HCl ou H_2SO_4 . Ce résultat est semblable à celui obtenu avec les MPP.

Dans les mêmes milieux d'immersion, les pertes en masse des MLS préparées par les deux méthodes sont presque semblables. Par conséquent, la méthode d'imprégnation par immersion sera choisie (pour le second support). En plus, cette dernière méthode donne une répartition plus ou moins homogène de l'extractant sur la surface du support polymère.

Aucune perte en masse n'a été constatée après immersion du support polymère sans extractant (imprégnée auparavant dans le solvant seul) dans la solution aqueuse. Ceci confirme que cette perte en masse obtenue avec les diverses MLS étudiées ne peut être attribué qu'à la lixiviation de l'extractant.

Bien que la durée d'immersion de ces MLS est seulement 24 h, inférieure à celle adoptée pour les MPP (48 h), ces membranes sont très instables et leur utilisation pour le transport est donc déconseillée, car elle peut provoquer la pollution des solutions aqueuses par le transporteur. En effet, dans le cas des MLS, la phase organique n'est retenue par le support solide que par des forces capillaires, qui sont relativement faibles.

III-1-2-3. Membranes liquides supportées à base de PTFE

Pour la préparation des MLS à base de PTFE, nous avons adopté la méthode d'immersion, car cette dernière assure une répartition plus homogène de l'extractant sur toute la surface du support polymère.

Le tableau III-11 présente la quantité de la phase organique retenue par le support polymère PTFE. Les valeurs indiquées montrent que la masse de la phase organique immobilisée dans le support (exprimée par unité de surface du support) est presque la même quelque soit le transporteur utilisé. Ce résultat peut être attribué à l'absence d'affinité particulière du support pour les différents extractants, ces derniers sont maintenus dans le support par des forces capillaires non sélectives.

La comparaison des données du tableau III-11 et celles du tableau III-8 (ci-dessus), indique que le support PTFE s'apprête mieux à l'imprégnation que le PP. La masse d'extractant retenue avec le PTFE est d'environ 3,2 fois plus importante que celle fixée par le PP.

Tableau III-11 : Quantité de la phase organique imprégnée dans le support PTFE par unité de surface.

Extractant	Aliquat 336	DEHPA	TOPO+C ₁₂
m_{retenue}/unité de surface (mg/cm²)	5,746	5 ,554	5,295

L'étude de la stabilité de ces MLS à base de PTFE a été réalisée seulement dans les milieux aqueux où les MPP ont montré le plus de stabilité, à savoir l'acide nitrique HNO₃ à pH = 1 et le nitrate de sodium NaNO₃ à 1 M. Le tableau III-12 présente les résultats obtenus de perte en masse de ces membranes. Ces pertes sont très inférieures à celles des membranes élaborées à base de PP. Ceci est obtenu avec les trois types d'extractants utilisés et ces pertes sont inférieures à 10 %. Cette différence peut être attribuée à la nature et aux propriétés physiques des deux supports utilisés (porosité et diamètre des pores, épaisseur) et aussi à la quantité de LM retenu par le PTFE qui plus importante.

Tableau III-12 : Perte en masse des MLS à base de PTFE dans les solutions aqueuses de HNO₃ (pH = 1) et de NaNO₃ (1 M)

MLS	PTFE + Aliquat 336	PTFE + DEHPA	PTFE + TOPO + C ₁₂
Δm (%) (dans HNO₃ à pH=1)	2,564	5,125	1,902
Δm (%) (dans NaNO₃ 1M)	8,772	9,189	Dépôt

Dans les deux milieux étudiés, les pertes en masse des MLS contenant le DEHPA sont légèrement supérieures à celles des membranes contenant l'Aliquat 336 qui sont aussi légèrement supérieures à celles des membranes contenant le TOPO+C₁₂. Ceci est lié à la nature de l'extractant incorporé dans le support polymère et à leur solubilité dans l'eau [58], et ce résultat est en accord avec celui obtenu avec les MPP et les MLS à base de PP étudiées. Les pertes en masse obtenues sont un peu plus élevées dans le NaNO₃ que dans le HNO₃. Avec les MLS contenant le TOPO+C₁₂ immergée dans la solution de NaNO₃ (1 M), nous avons constaté un léger gain de masse (2,697 %), et l'apparition d'une couche blanche sur la surface de la MLS. Ceci peut être attribué à un dépôt du sel NaNO₃ sur la surface du support.

En conclusion, la stabilité des MLS peut être affectée par la composition des membranes (le type du support polymérique et le rayon de ses pores, le transporteur) et à un degré moindre, par la composition de la phase aqueuse [33, 62, 108].

Comparaison de la stabilité des MLS et MPP

D'une façon générale, les MPP sont plus stables que les MLS, en raison d'une perte en masse supérieure des membranes du second type. En effet, la plus grande stabilité des MPP, par rapport aux MLS, réside très probablement dans l'amélioration locale des forces capillaires dues aux différentes organisations tridimensionnelles et à la nature chimique de la matrice des MPP, améliorant les propriétés globales de mouillage [88].

Dans le cas de MLS (à base de PP), une quantité importante de la phase organique est libérée du support polymère durant le premier cycle de l'opération et sa réutilisation n'est possible qu'après une immobilisation répétée du transporteur dans les pores du polymère. Par contre, les membranes polymères (MPP) peuvent être réutilisées [76].

III-2. Étude de la stabilité des MPP dans une cellule classique de transport

Après avoir optimisé les paramètres de stabilité des différentes MPP étudiés dans ce travail, nous sommes passés au suivi de cette stabilité (des MPP aux teneurs optimisées en transporteurs (20, 24 et 12 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ en Aliquat 336, DEHPA et TOPO, respectivement) dans la partie III-1 de ce chapitre), dans une cellule de transport. Le dispositif en question est décrit au chapitre II de ce manuscrit. Une solution aqueuse contenant l'acide HNO_3 à $\text{pH} = 1$ (comme déjà optimisé dans le cas de système batch), est utilisée pour le remplissage des deux compartiments, d'alimentation et de réception, de la cellule.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III-13. La perte en masse des membranes étudiées dans ce cas, est très importante avec les membranes TAC/DEHPA 24, tel qu'elle atteint environ 71 % de la masse initiale. De plus, ces membranes sont devenues fripées et il y a apparition d'émulsion dans les deux phases aqueuses. Par contre, la perte en masse des MPP TAC/Aliquat20 et TAC/TOPO12+C₁₂ est relativement faible, et leur aspect n'a pas changé (membranes transparentes et non fripées).

Tableau III-13 : Perte en masse des MPP testées dans une cellule classique de transport

MPP	TAC/Aliquat	TAC/DEHPA	TAC/TOPO+C₁₂	TAC seul
Δm dans HNO_3 à $\text{pH} = 1$ (%)	12,071	70,428	5,145	0

En comparant ces résultats à ceux obtenus dans le cas de système batch, les MPP TAC/DEHPA 24 sont devenues très instables devant celles contenant les deux autres transporteurs. D'une façon générale, les MPP testées ont suivi le même ordre de stabilité que celui obtenu dans le cas de système batch (MPP de TAC/TOPO12+C₁₂ sont plus stables que les MPP de TAC/Aliquat 20 qui sont à leur tour, plus stables que celles de TAC/DEHPA 24).

L'augmentation de la perte en masse constatée dans ce cas, comparé au système batch peut être attribuée à :

- L'accroissement de la surface de contact des MPP étudiées avec la solution aqueuse, ce qui favorise la libération d'une quantité de l'extractant.
- L'utilisation d'un volume plus important de la solution aqueuse (presque cinq fois supérieur), ce qui augmente la solubilité de transporteur dans le milieu aqueux.
- Le maintien de l'agitation dans les deux compartiments à une vitesse élevée (900 tr/min), cela permet le renouvellement de la phase aqueuse en contact avec la membrane et par conséquent, favorise la perte d'extractant comme déjà montré en système batch.

III-3. Étude de la stabilité des MPP dans un dispositif à circulation de fluide

Dans le cas **un dispositif à circulation de fluide**, nous avons testé les MPP précédentes (à teneurs optimisées en transporteurs). Les solutions aqueuses des deux phases, source et réceptrice, sont choisies selon le type d'extractant utilisé et sont données dans le tableau III-14.

Les résultats obtenus nous indiquent que la perte en masse des MPP étudiées, dépend du type d'extractant et de la composition des deux solutions aqueuses trouvant dans les deux compartiments. Comparés aux résultats obtenus en système batch, la perte en masse est légèrement supérieure dans la cellule fluide de transport (cas des MPP contenant l'Aliquat 336 et le TOPO et les deux solutions aqueuses sont identiques), mais elle est très importante avec les MPP de TAC/DEHPA. La combinaison des deux solutions aqueuses diminue la perte en masse des MPP qui ont été relativement instables dans le cas de système batch, par exemple, NaOH à pH = 7.

Les membranes composées de TAC seul sont restées intactes et aucune perte de leur masse n'a été enregistrée.

Par rapport aux résultats obtenus en cellule classique de transport (HNO_3 à $\text{pH} = 1$), la perte en masse est semblable pour les MPP contenant l'Aliquat 336 et le TOPO, mais elle est très inférieure avec les MPP contenant le DEHPA.

Tableau III-14 : Perte en masse des MPP testées dans la cellule à circulation de fluide.

MPP	Phase source	Phase réceptrice	Perte en masse (%)
TAC/Aliquat 20	HNO_3 ($\text{pH} = 1$)	HNO_3 ($\text{pH} = 1$)	14,220
	NaNO_3 1 M	NaNO_3 1 M	7,11
	NaCl (1 M)	NaOH ($\text{pH} = 9$)	17,248
TAC/DEHPA 24	HNO_3 ($\text{pH} = 1$)	HNO_3 ($\text{pH} = 1$)	9,789
	NaNO_3 1 M	NaNO_3 1 M	65,288
	NaOH ($\text{pH} = 7$)	HNO_3 ($\text{pH} = 1$)	35,050
TAC /TOPO+C ₁₂	HNO_3 ($\text{pH} = 1$)	HNO_3 ($\text{pH} = 1$)	5,273
	NaNO_3 1 M	NaNO_3 1 M	8,589
TAC seul	HNO_3 ($\text{pH} = 1$)	HNO_3 ($\text{pH} = 1$)	0

III-4. Exemple d'application dans une opération de transport par les MPP : transport facilité du phénol

L'étude du transport facilité du phénol a été réalisée dans la cellule classique de transport (figure II-4) en utilisant les MPP optimisées. Pour cela, le phénol a été choisi comme molécule modèle et une solution aqueuse à une concentration de 100 ppm, a été préparée.

La méthode d'analyse qualitative UV-Visible est utilisée pour le suivi de l'évolution des concentrations du phénol dans les phases source et réceptrice.

Afin de déterminer la longueur d'onde caractéristique (λ_{\max}) du phénol, son spectre d'absorption (figure III-14) a été enregistré en effectuant un balayage en longueur d'onde allant de 200 nm à 350 nm. À partir de ce spectre, nous retiendrons la valeur $\lambda_{\max} = 269,4$, cette valeur est presque la même que celle donnée dans la littérature (270 nm) [58].

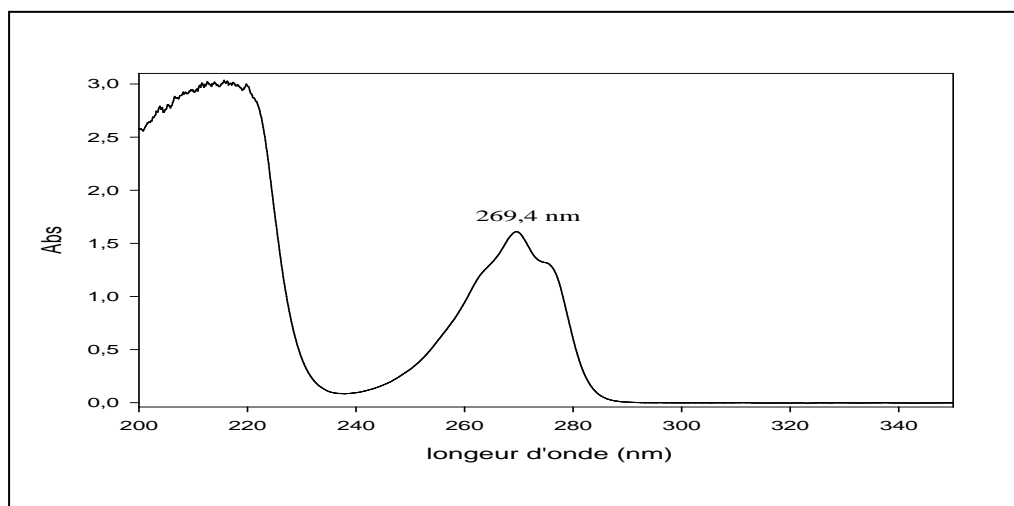


Figure III-14 : Spectre d'absorption du phénol.

La mesure des absorbances des étalons préparés de la solution de phénol à la longueur d'onde maximale $\lambda_{\max} = 269,4$ nm a donné les valeurs présentées sur la courbe d'étalonnage suivante (figure III-15).

L'équation de cette courbe permet de calculer la concentration des deux phases aqueuses, source et réceptrice, après une durée de 24 h.

Les conditions expérimentales et les résultats obtenus des expériences de transport de phénol sont résumés dans le tableau III-15.

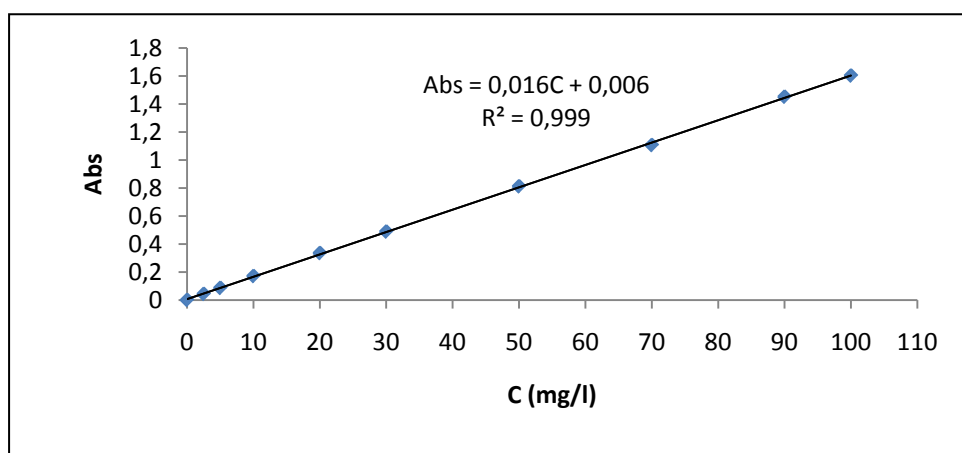


Figure III-15 : Courbe d'étalonnage du phénol établie à $\lambda_{\max} = 269,4$ nm.

Tableau III-15 : Résultats de transport du phénol par les MPP dans la cellule classique de transport.

MPP	TAC/Aliquat	TAC/DEHPA	TA C/TOPO+C₁₂
Phase source	Phénol à 100 ppm (pH = 5,8)	Phénol à 100 ppm (pH = 5,8)	Phénol à 100 ppm + HNO ₃ (pH = 1,8)
Phase réceptrice	NaOH (pH = 9)	HNO ₃ (pH = 1)	NaOH (pH = 9)
% de transport	15,9	17,85	54,407
Perte en masse (%)	45,133	18,097	8,096

Ces résultats indiquent que la MPP contenant le TOPO donne le meilleur rendement pour le transport du phénol. Ceci peut bien être justifié par la nature de l'extractant (neutre) et qui assure donc le plus d'affinité avec le phénol qui est une molécule neutre aussi (se dissocie peu).

Les pertes en masses sont aussi en faveur de l'utilisation du TOPO comme extractant. Cependant, les MPP contenant l'Aliquat se montrent les moins stables et cela peut être justifié par les milieux d'immersion (ici les phases source et réceptrice) qui ne correspondent pas aux milieux optimisés dans l'étude de la stabilité.

- Conclusion

La stabilité des différentes MPP élaborées dépend des paramètres internes étudiés à savoir le type de transporteur (l'Aliquat 336 (basique), le D2EHPA (acide) et le TOPO (neutre)), la teneur des membranes en ces extractants, la présence ou l'absence de plastifiant (NPOE). Elle dépend aussi des paramètres externes tels que la nature de la phase aqueuse d'immersion, sa concentration en soluté, sa température, le type et la vitesse d'agitation, la durée d'immersion et le renouvellement de la phase aqueuse. Ces membranes ont tendance à être plus stables (perte en masse moindre) dans les milieux aqueux de HNO₃ à pH =1 ou de NaNO₃ à 1 M. Celles contenant le TOPO +C₁₂ sont plus stables. De plus, les MLS sont très instables devant les MPP, et leur stabilité dépend du type de support polymère.

Comparée au système batch, la perte en masse des MPP (avec les trois extractants) est plus importante quand elles sont testées dans les deux cellules de transport, classique et à circulation de fluide, en raison d'une surface de contact plus élevée. L'application de ces MPP dans le transport facilité du phénol, indique que l'utilisation du TOPO comme extractant, donne les meilleurs rendements et que les pertes en masses sont moindres.

III-5. Caractérisation des membranes

La caractérisation des membranes étudiées (MPP et MLS) a été effectuée afin de mieux comprendre leur comportement. Pour cela, nous avons utilisé les méthodes d'analyse suivantes :

- La microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'analyse morphologique ;
- La mesure de l'angle de contact pour déterminer le caractère hydrophile ou hydrophobe des membranes étudiées ;
- La spectrométrie infrarouge (IR) pour le suivi de l'évolution des spectres des membranes, avant et après utilisation ;
- La diffraction des rayons X (DRX) pour repérer l'existence, l'apparition ou encore la disparition de formes cristallines.

III-5-1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure III-16 montre les micrographies MEB de la surface des différentes membranes élaborées, avec les concentrations optimisées en transporteurs (Aliquat20, DEHPA 24 et TOPO 12 + C₁₂).

Avec les différents extractants utilisés, les MPP élaborées ont une surface uniforme et paraissent denses et sans porosité apparente. Ce résultat est en parfait accord avec les résultats obtenus dans plusieurs recherches déjà publiées [30, 31, 35].

La différence relative dans l'aspect des surfaces de ces MPP peut être attribuée à la nature des différents types d'extractants inclus dans le polymère de base TAC. Cependant, nous pouvons rendre compte d'une distribution homogène de ces extractants dans les différentes MPP. Ceci indique une compatibilité de ces extractants avec le polymère de base

(TAC). L'utilisation de plastifiant ne paraît pas nécessaire pour l'amélioration de cette affinité. Pereira et al. [118] ont indiqué que ces trois extractants peuvent jouer le rôle de plastifiants. Ces auteurs ont montré qu'il y a trois propriétés d'importance particulière, des extractants, qui assurent la compatibilité avec les polymères étudiés (TAC et PVC). Ce sont la lipophilie, la capacité de former des liaisons hydrogènes et la capacité à participer aux interactions dipôle-dipôle. Une quatrième condition concernant la capacité d'un extractant d'agir en tant que plastifiant est son état d'agrégation à la température ambiante. Si l'extractant est un solide (TOPO) à la température ambiante, il se cristallisera hors de la membrane avec l'évaporation du solvant. En effet, ce dernier cas a été constaté dans notre étude, mais après un certains temps de conservation des MPP à basse teneur de TOPO (seul). Ce problème a été heureusement, résolu par l'addition de dodécanol C_{12} .

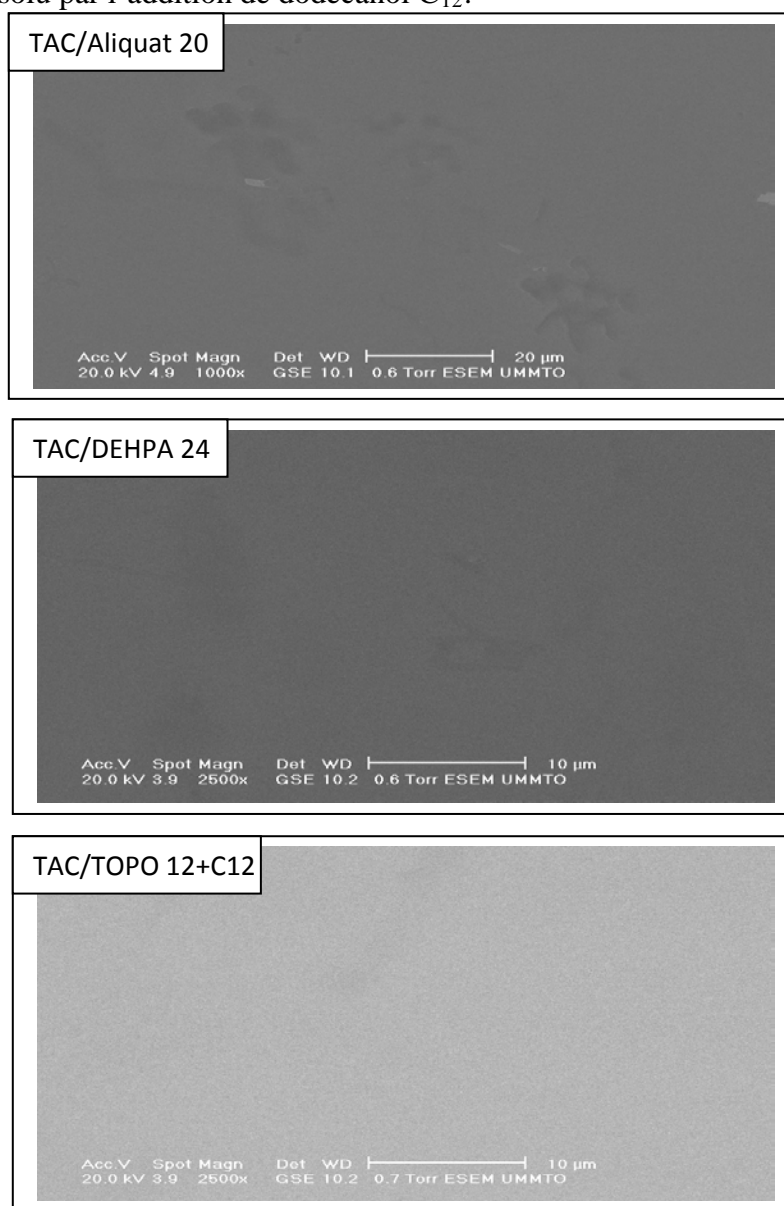


Figure III-16 : Micrographies MEB des différentes MPP à base de TAC.

Les images de MEB des différentes MLS à base de PTFE sont montrées sur la figure III-17. Dans ce cas aussi, la distribution des trois extractants paraît homogène sur toute la surface du polymère support en PTFE. Contrairement aux résultats obtenus par Praveen et Loh [101] concernant les MLS à base de PP et contenant le TOPO, dans notre cas, aucun dépôt blanc n'a été observé sur la surface de ces MLS. Ce problème de dépôt a été écarté grâce à l'addition de l'alcool C_{12} qui joue le rôle de modifiant (compatibilisant).

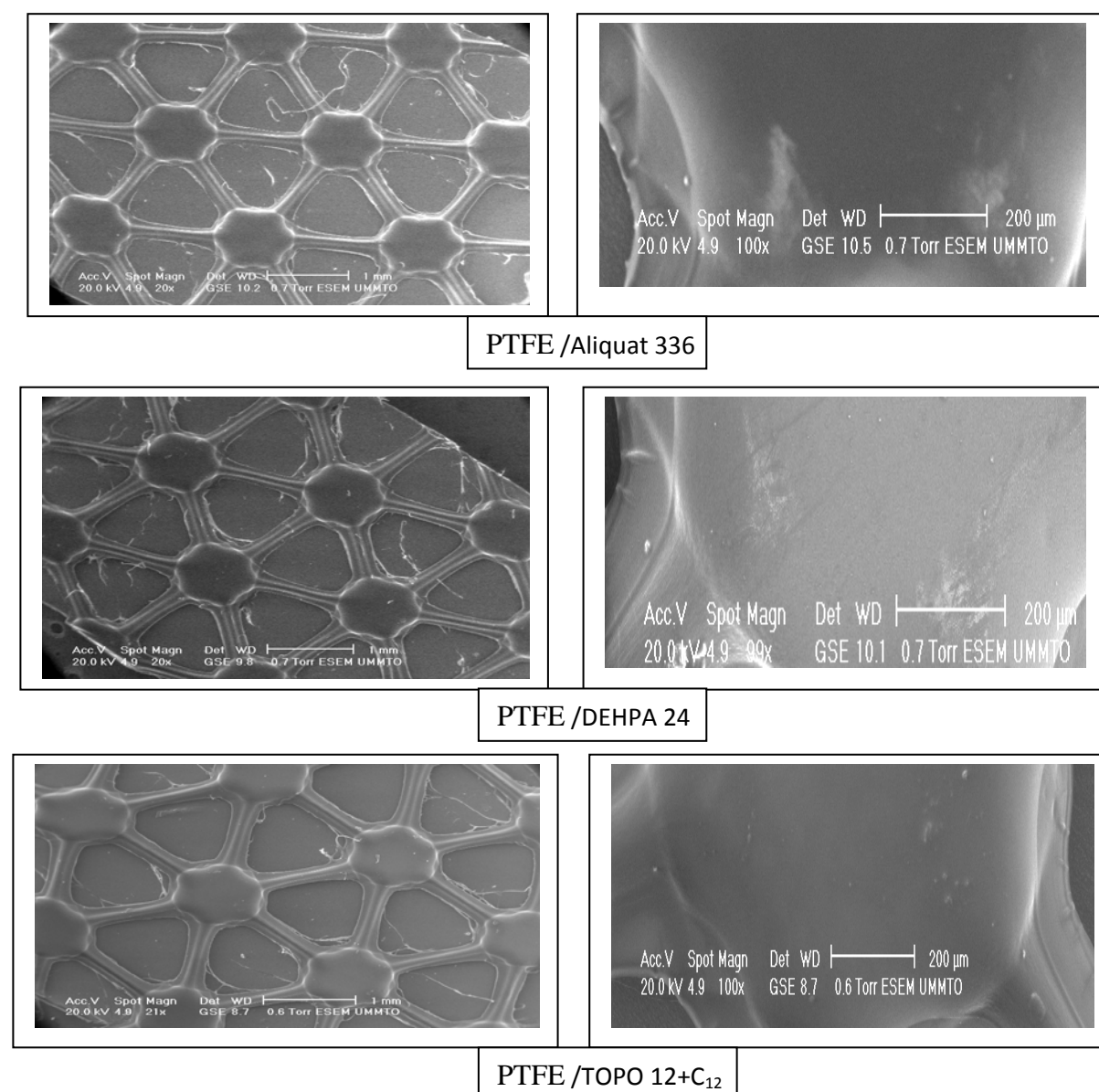


Figure III-17 : Micrographies MEB des différentes MLS à base de PTFE.

III-5-2. Mesure de l'angle de contact

L'inclusion des molécules de transporteurs dans les matrices membranaires de TAC élaborées avec différents transporteurs peut modifier l'angle de contact qui est un paramètre indicatif du caractère de mouillage d'un matériau [29, 32, 55]. La mesure de l'angle de contact nous permet d'évaluer l'hydrophobicité de la surface des membranes [59, 84].

Dans notre travail, nous avons évalué les angles de contact des membranes élaborées avec les trois extractants étudiés et nous les avons comparés à l'angle de contact de la membrane de référence (en TAC seul). Les photos obtenues de la goutte d'eau sur la surface des différentes membranes élaborées sont présentées sur la figure III-18, et les valeurs correspondantes de l'angle de contact sont consignées dans le tableau III-16.

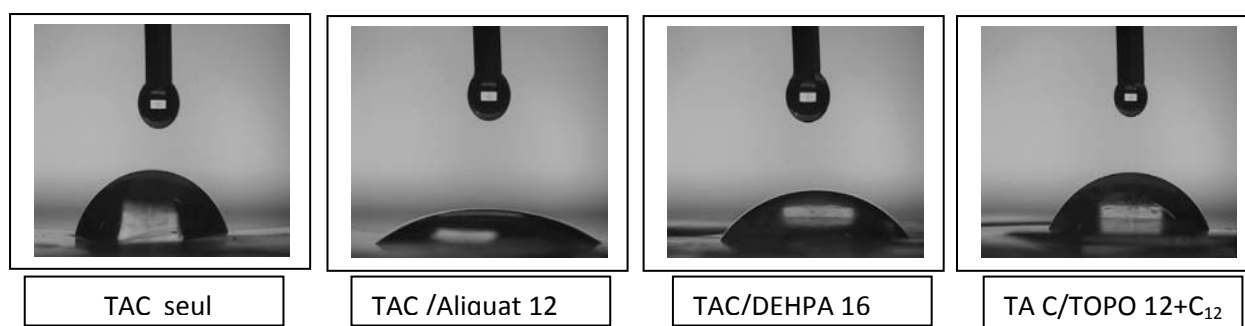


Figure III-18 : Photos de l'étalement de la goutte d'eau sur la surface des membranes sans et avec les différents extractants.

Ces résultats montrent bien que l'inclusion des différents extractants dans le polymère de base TAC engendre une diminution de l'angle de contact, qui dépend du type d'extractant utilisé. Ce résultat n'est pas en accord avec la plupart des résultats d'autres études [29, 32, 75, 55, 102] qui ont montré que les angles de contact des MPP contenant des extractants, de différents types, sont supérieurs à ceux de la membrane contenant seulement le polymère de base. Mais cette différence peut être attribuée, au plastifiant qui est additionné aux membranes élaborées dans ces travaux et qui n'est pas été utilisé dans notre étude.

Tableau III-16 : Angles de contact de différentes membranes élaborées sans et avec les différents extractants.

MPP	Angle de contact (°)
TAC seul	69,84
TAC/Aliquat 12	28 ,68
TAC/DEHPA 16	46,85
TAC/TOPO12+C ₁₂	61,06

Les résultats rapportés dans le tableau III-16 indiquent que toutes les membranes sont relativement hydrophiles, car l'angle de contact obtenu pour chacune est inférieur à 90 °. Mis à part quelques résultats publiés comme dans le cas de l'étude d'Arous et *al.* (94 °) [29], les angles de contact obtenus ne dépassent pas généralement la valeur de 90 ° [29, 84].

Il est aussi utile de signaler que cette caractéristique dépend aussi de la teneur en extractant dans la MPP et ceci selon le transporteur utilisé [84, 88, 102, 106]. Fontas et *al.* [88] ont enregistré un caractère hydrophile croissant de la surface de la MPP (diminution de l'angle de contact) lorsque la concentration de transporteur (Lasalocid A ou Aliquat 336) est augmentée dans la membrane à base de TAC. Ils ont attribué ce résultat à l'adsorption en monocouche, des molécules de transporteur à l'interface air/domaines liquides organique, la partie hydrophile de l'ionophore étant orientée vers l'interface de la MPP.

Cette interprétation explique pourquoi, dans notre travail, les MPP contenant l'Aliquat 336 sont très hydrophiles (angle de contact le plus bas) par rapport aux autres MPP. Cette explication a aussi été donnée par d'Upitis et *al.* [59] qui ont postulé que l'Aliquat 336 peut migrer et exposer son groupement fonctionnel polaire vers la surface, rendant de ce fait, la membrane très hydrophile. Cette hypothèse est également en accord avec les données rapportées dans une étude de Wang et Shen [110] qui ont trouvé une abondance atomique sensiblement plus élevée de l'azote (N) et de chlore (Cl) (de l'Aliquat 336) sur la surface qu'au cœur des membranes d'Aliquat 336/PVC.

III-5-3. Spectrométrie infrarouge (IR)

Les spectres d'adsorption dans l'infrarouge moyen des MPP étudiées nous permettent d'attribuer les groupements chimiques fonctionnels présents dans chaque membrane et d'accéder aux informations relatives à la formation éventuelle de nouvelles liaisons chimiques entre les différents constituants. Cette technique nous renseigne sur la fixation et la perte de l'extractant dans la membrane avant et après utilisation.

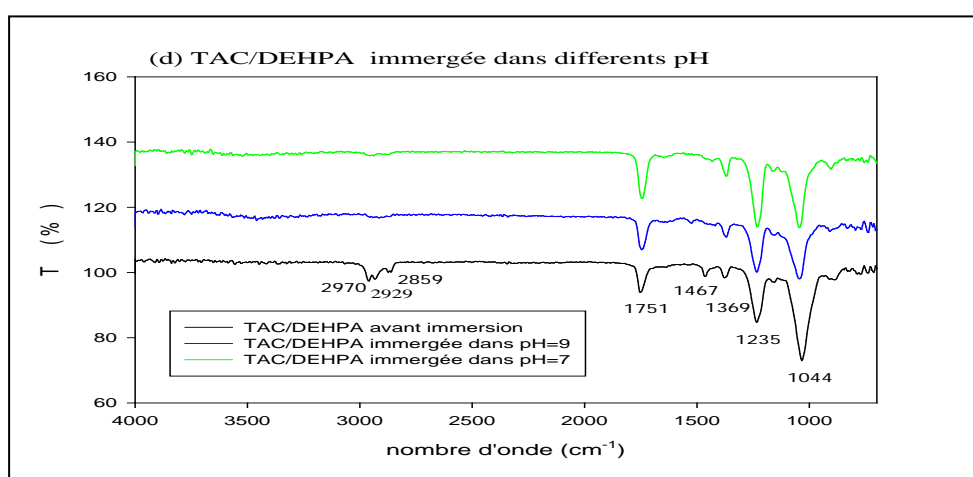
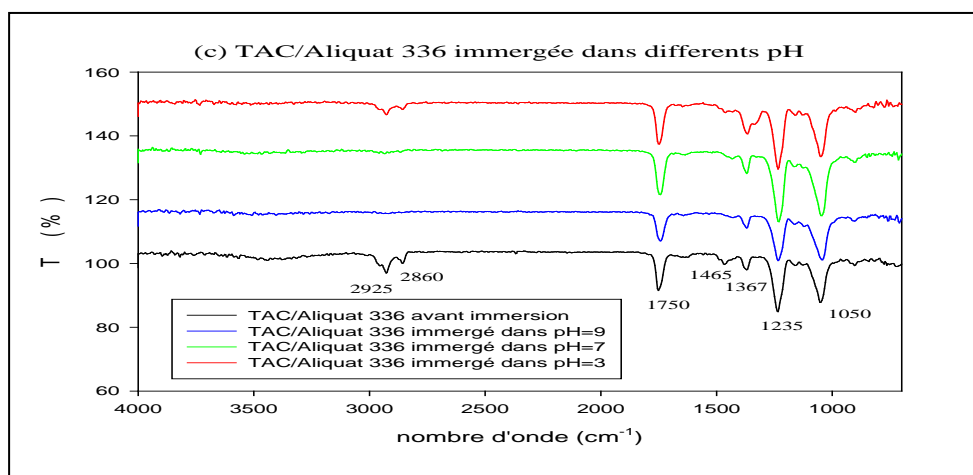
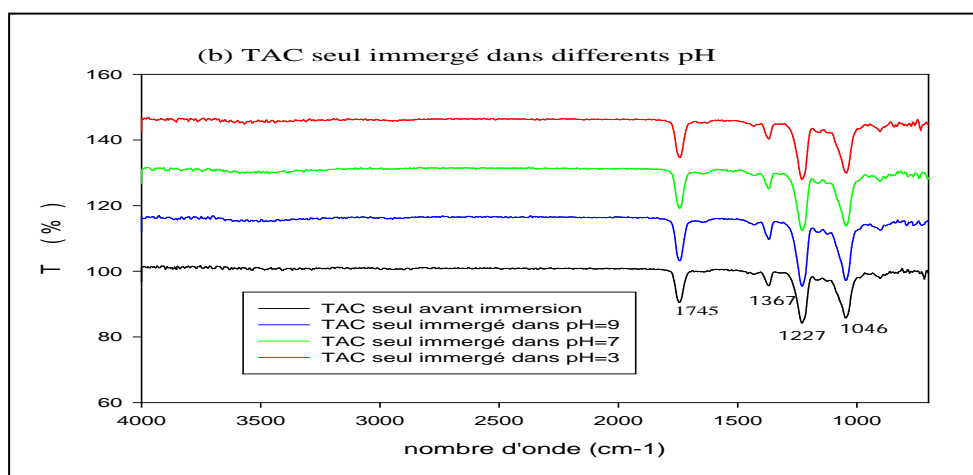
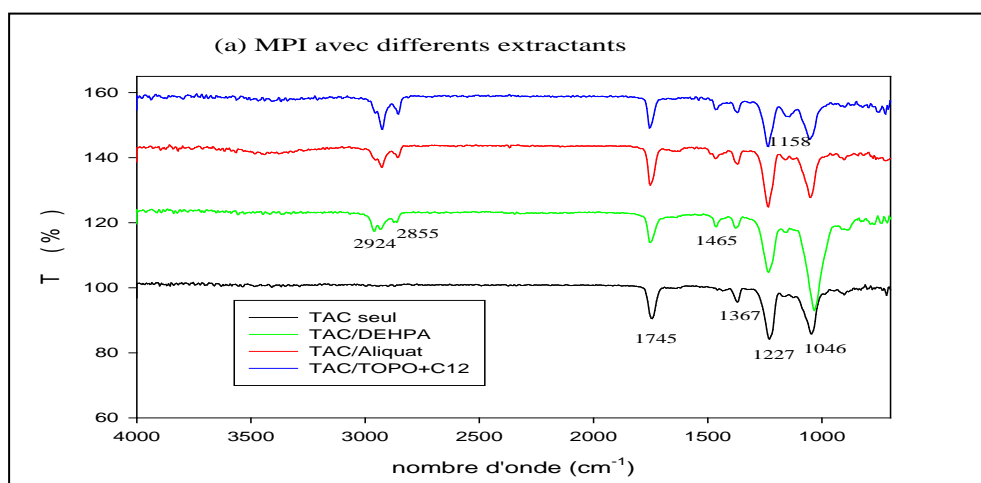
Les spectres des MPP contenant l'Aliquat12, le DEHPA 16 et le TOPO 12+C₁₂, avant et après leurs immersions dans des différents milieux étudiés, sont représentés sur la figure III-19. Afin de faciliter l'interprétation de ces spectres, nous donnons les principales bandes d'absorption des groupements fonctionnels caractérisant les composées TAC, DEHPA, Aliquat 336 et le TOPO, dans le tableau III-17.

L'analyse et la comparaison des spectres d'absorption IR des membranes de TAC seul et ceux des MPP élaborées avec les trois extractants (DEHPA, Aliquat 336 et TOPO) (figure III-19 (a)) révèlent que les spectres des MPP contiennent les bandes caractéristiques relevées sur le spectre de TAC seul, en plus de celles caractérisant chaque extractant. Ce résultat confirme bien la présence de transporteur dans la matrice polymère [55].

Le pic à 1465 cm⁻¹, repéré dans le spectre de la membrane avec le DEHPA correspond à la liaison P-C et l'augmentation de l'intensité des deux pics situés à 1240 et 1025 cm⁻¹ peut être attribuée aux groupements P=O et P-O, respectivement. Avec les MPP contenant le TOPO+C₁₂, deux autres pics à 1150 et 1465 cm⁻¹ permettent de repérer les groupements P=O et P-C, respectivement. Des bandes caractéristiques semblables ont été communiquées par Bayou et *al.* [102] et d'Arous et *al.* [55] dans leurs travaux sur les membranes contenant le TOPO, et celles caractéristiques de DEHPA ont été rapportées dans les études de Tor et *al.* [75], de Senhadji et *al.*[31] et aussi d'Arous et *al.* [55]. Pour les MPP TAC/Aliquat 336, nous repérons une bande à 1235 cm⁻¹ qui peut être attribuée au groupement (R)₃-N⁺ de l'Aliquat 336, et qui a été aussi donnée dans l'étude Senhadji et *al.*[31].

Tableau III-17 : Bandes d'absorption des groupements fonctionnels caractérisant les MPP.

Membrane	Bande caractéristique (cm ⁻¹)	Vibrations correspondant aux groupements chimiques
TAC seul	1745 1367 1210 - 1030 1046	ν C=O δ C-H ν C-O-C asym ν C-O-C sym
TAC/DEHPA	En plus des bandes du TAC seul 2924 2855 1465 1240 1025	ν C-H asym ν C-H sym ν P-C ν P=O ν P-O-C
TAC/Aliquat 336	En plus des bandes du TAC seul 2924 2855 1235 1465	ν C-H asym ν C-H sym ν (R) ₃ - N ⁺ δ C-H de -CH ₃
TAC/TOPO+C ₁₂	Bandes apparues dans TAC seul 2924 2855 1465 1150	ν C-H asym ν C-H sym ν P-C ν P=O



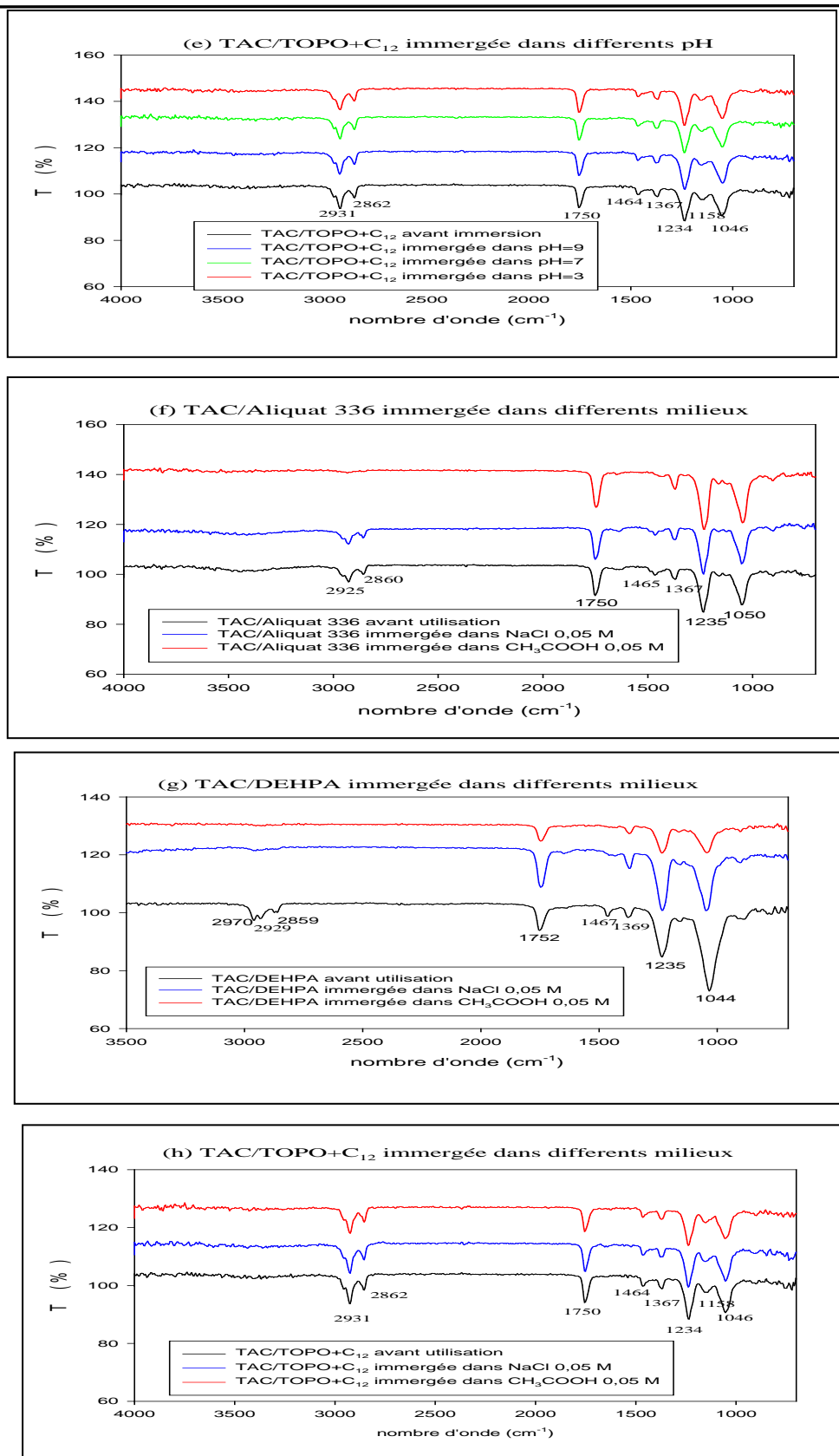


Figure III-19 : Spectres IR des MPP avant et après leur immersion (utilisation) dans différents milieux aqueux. (a) MPP avec différents extractants, (b) TAC seul immergé dans différents pH, (c) TAC/Aliquat 336 immergée dans différents pH, (d) TAC/DEHPA immergée dans différents pH, (e) TAC/TOPO+C₁₂ immergée dans différents pH, (f) TAC/Aliquat 336 immergée dans différents milieux, (g) TAC/DEHPA immergée dans différents milieux, (h) TAC/TOPO+C₁₂ immergée dans différents milieux. La ligne de base de la T (%) se trouve décalée pour comparaison.

L'immersion des membranes de TAC seul dans des milieux aqueux à différents pH (acide, neutre et basique) n'a pas engendré de modification sur le spectre de base, les bandes d'absorptions caractéristiques sans restées inchangées. Ceci confirme la résistance chimique de ces films polymères aux différents milieux testés. Le même constat est fait pour les MPP contenant le TOPO+C₁₂ et qui sont testées dans les mêmes milieux. Cela confirme les résultats de l'étude de la perte en masse de ces membranes et qui ont montré une très bonne stabilité.

Le comportement des MPP contenant l'Aliquat 336 dépend du pH de la solution aqueuse où elles sont immergées. Le spectre obtenu avec les membranes immergées dans la solution à pH = 3 est semblable à celui de ces membranes avant immersion et aucun changement n'a été constaté. Par contre, aux pH 7 et 9, nous enregistrons la disparition des trois bandes situées aux nombres d'onde : 2925, 2855 et 1467 cm⁻¹. Ces dernières sont les bandes caractéristiques de l'extractant. Ceci est donc attribué à la perte de l'Aliquat 336 de la MPP, puisque les spectres obtenus dans ces deux derniers cas sont identiques à celui de TAC seul. Ce résultat est compatible avec la variation de la perte en masse de ces membranes immergées dans des solutions à différents pH, tel que cette perte est très inférieure dans le milieu le plus acide. Néanmoins, en basant sur les résultats quantitatifs de perte en masse obtenus (figure III-1), cet extractant ne peut pas être libéré totalement de la MPP aux pH neutre ou basique sauf si un phénomène de gonflement de ces MPP a eu lieu. Kagaya et al. [114] ont rapporté que l'absorption IR des MPP PVC/Aliquat 336 immergées dans des solutions aqueuses de différentes compositions est plus faible que celle des MPP fraîchement préparées. Cette dernière observation est compatible avec la lixiviation d'Aliquat 336 à partir de la membrane.

Les résultats obtenus avec les MPP contenant le DEHPA sont comparables à ceux des MPP contenant l'Aliquat 336 (pH = 7 et 9), quoi que l'intensité des autres bandes qui existent ait légèrement diminuée. Ceci peut être dû à la perte d'une quantité plus importante de DEHPA (instabilité relative de ces MPP dans ces milieux d'étude). Les deux spectres correspondant à ces deux milieux étudiés sont semblables, probablement en raison d'une perte en masse de ces MPP semblable dans ces milieux (figure III-1).

Les résultats d'analyse IR des MPP immergées dans deux milieux, de composition différente (NaCl et CH₃COOH à 0,05 M), ont montré que les MPP TAC/Aliquat 336 sont plus stables dans le milieu de chlorure de sodium. Néanmoins, elles sont instables dans l'acide

acétique dans lequel il y a disparition des trois bandes apparues lors de l'inclusion de l'extractant (Aliquat 336) dans le polymère de base, ceci implique la perte de cet extractant dans ce dernier milieu. Un résultat similaire a été obtenu avec les MPP TAC/DEHPA dans les deux milieux étudiés. En ce qui concerne les MPP TAC/TOPO+C₁₂, aucun changement n'est observé sur les spectres caractéristiques de ces MPP après leur utilisation dans les différents milieux étudiés. Ceci confirme la stabilité de ces dernières membranes, déjà démontrée par les résultats obtenus dans l'étude de la perte en masse de ces membranes (figures III-3, III-4 et III-5).

III-5-4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les résultats des analyses DRX des différentes MPP (aux concentrations optimisées) avant et après immersion dans les milieux aqueux optimisés sont présentés sur la figure III-20.

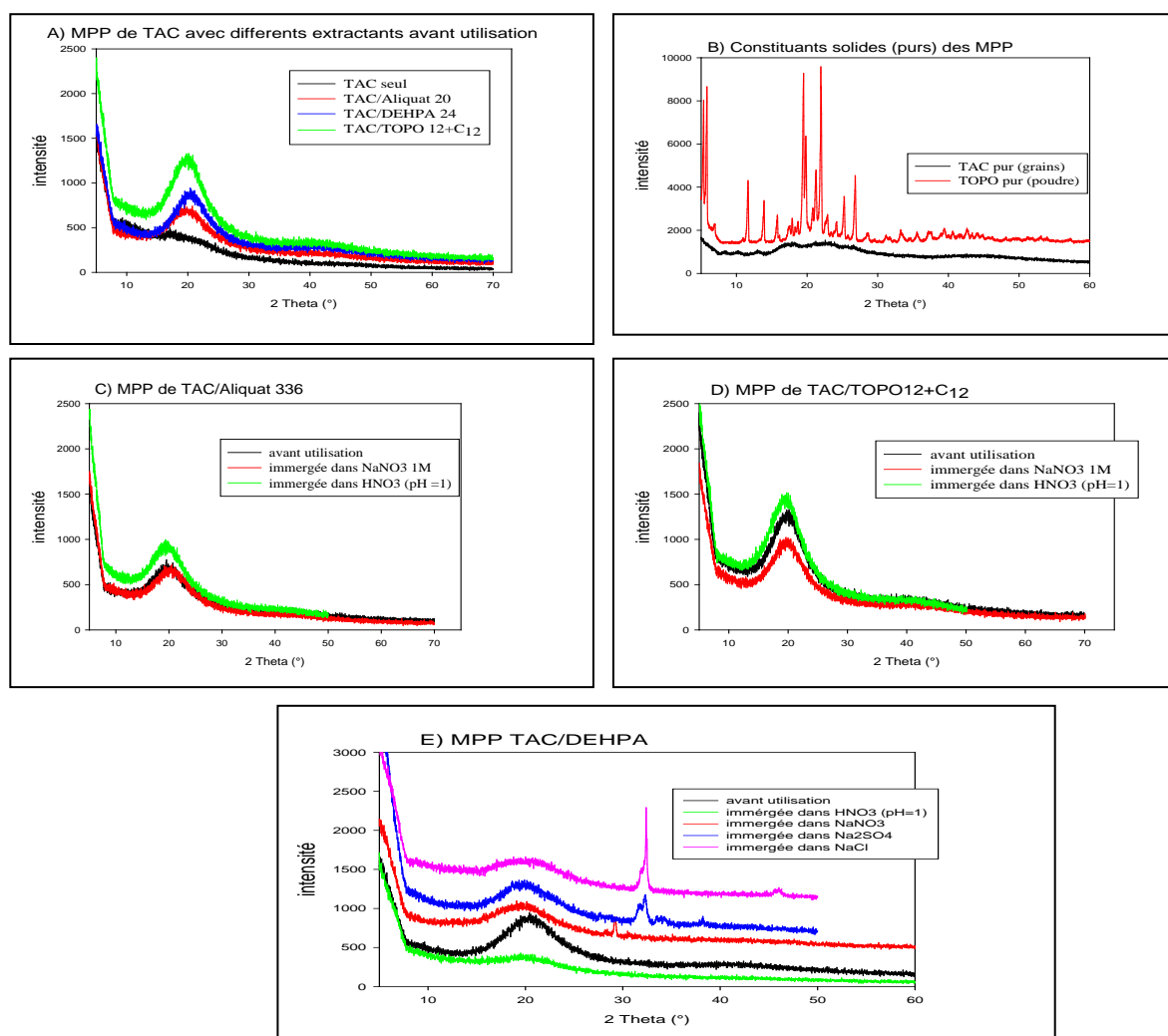


Figure III-20 : Spectres DRX des MPP élaborées, avant et après immersion dans différents milieux aqueux. Les valeurs d'intensité des spectres sont décalées pour comparaison.

Les spectres DRX montrés sur la figure III-20 (A) sont tous semblables et indiquent un seul maximum situé approximativement à un angle $2\theta = 20^\circ$, cette bande est caractéristique des polymères amorphes [29, 32, 55, 102]. Ce qui signifie qu'aucune espèce cristalline n'est formée dans les membranes contenant les trois extractants étudiés et cela malgré que le diffractogramme du TOPO pur (poudre) (figure III-20 (B)) montre plusieurs pics cristallins. Gherrou et *al.* [106] ont obtenu des résultats semblables, en utilisant des MPP de TAC/ éthers couronnes /NPOE et ont déduit que le polymère TAC ne réagit pas avec l'extractant utilisé pour produire de nouvelles espèces cristallisées.

Les diffractogrammes des MPP après immersion dans les deux milieux aqueux étudiés sont représentés sur les figures III-20 (C, D et E). Ils sont aussi semblables à ceux obtenus avec ces membranes, avant immersion et présentent un seul maximum situé à 20° .

Le spectre de la membrane (de DEHPA 24) immergée dans la solution de NaNO_3 (1 M) fait exception et montre l'apparition d'un pic cristallin à un angle 2θ d'environ 30° . Cela implique la formation d'une espèce cristalline dans cette membrane. Ce dernier pic peut être attribué au complexe Na^+ -DEHPA qui s'est formé sur la surface de la membrane. Ce résultat explique la couleur blanche prise par ces membranes dans ce milieu d'immersion ainsi que la couche blanche apparue sur leurs surfaces.

Afin de confirmer ce résultat, nous avons effectué d'autres analyses DRX à ce même type de MPP mais immergées cette fois-ci dans deux solutions contenant d'autres sels de Na, il s'agit de NaCl et de Na_2SO_4 à 1 M. Les spectres de la figure III-20 (E), révèlent aussi l'apparition d'un nouveau pic cristallin à environ 30° , avec ces membranes testées dans ces deux milieux.

Un résultat semblable a été obtenu par Senhadji-Kebiche [35], avec des MPP de TAC+ 2NPOE + DEHPA, après leur utilisation pour le transport de Cd(II) . Cet auteur a attribué ce pic au résultat de la formation du complexe Cd-DEHPA.

La figure III-21 montre les résultats d'analyse par DRX des MLS à base de PTFE avec les différents extractants, avant et après leur immersion dans les deux milieux aqueux optimisés.

Le diffractogramme de PTFE seul (figure III-21-A) montre trois pics situés aux alentours de l'angle de diffraction de 20° , ceci indique que ce polymère de base est de nature

cristalline. L'immobilisation des trois types d'extractants étudiés ne provoque pas de modification du spectre relatif au PTFE seul (figure III-21-A).

La comparaison des deux figures B (de la figure III-20) et A (de la figure III-21) montre l'absence des pics cristallins caractéristiques de TOPO (surtout ceux situés entre 10° et 20°) dans le spectre la MLS contenant cet extractant. Ceci, peut être attribué au rapport de masse entre l'extractant et le polymère ; la quantité d'extractant est faible devant celle du polymère, ce qui implique que les pics caractéristiques de l'extractant soient masqués par le spectre global du polymère en question. Nous pouvons conclure que la structure de la membrane élaborée dépend de la structure du polymère de base et non pas de l'extractant (à partir des résultats des figures III-20-A, III-20-B et III-21-A) tel que les MPP élaborées sont amorphes puisque le TAC est amorphe, et les MLS préparées sont cristallines puisque le PTFE l'est aussi.

L'immersion des MLS de PTFE/Aliquat 336 a provoqué une légère augmentation des intensités des pics lorsqu'elles sont testées dans HNO_3 , mais très importante lorsqu'elles sont testées dans NaNO_3 . Les spectres DRX des MLS de PTFE/TOPO+C₁₂ immergée dans les solutions aqueuses testées sont presque semblables à celui de ces MLS avant utilisation. Avec les MLS de PTFE/DEHPA, l'intensité des pics du spectre obtenu avec les membranes immergées dans la solution aqueuse de pH = 1 a augmenté. Dans tous ces cas, nous pouvons dire que la cristallinité de ces matériaux n'est pas modifiée, après leur utilisation.

Cependant, le spectre correspondant à la membrane immergée dans la solution de NaNO_3 indique l'apparition de nouveaux pics d'intensités importantes aux environ de 20° . Ce constat est bien en accord avec la précédente étude, concernant les membranes immergées dans les solutions aqueuses contenant le sel NaNO_3 , ou il a été proposé la formation du complexe DEHPA-Na.

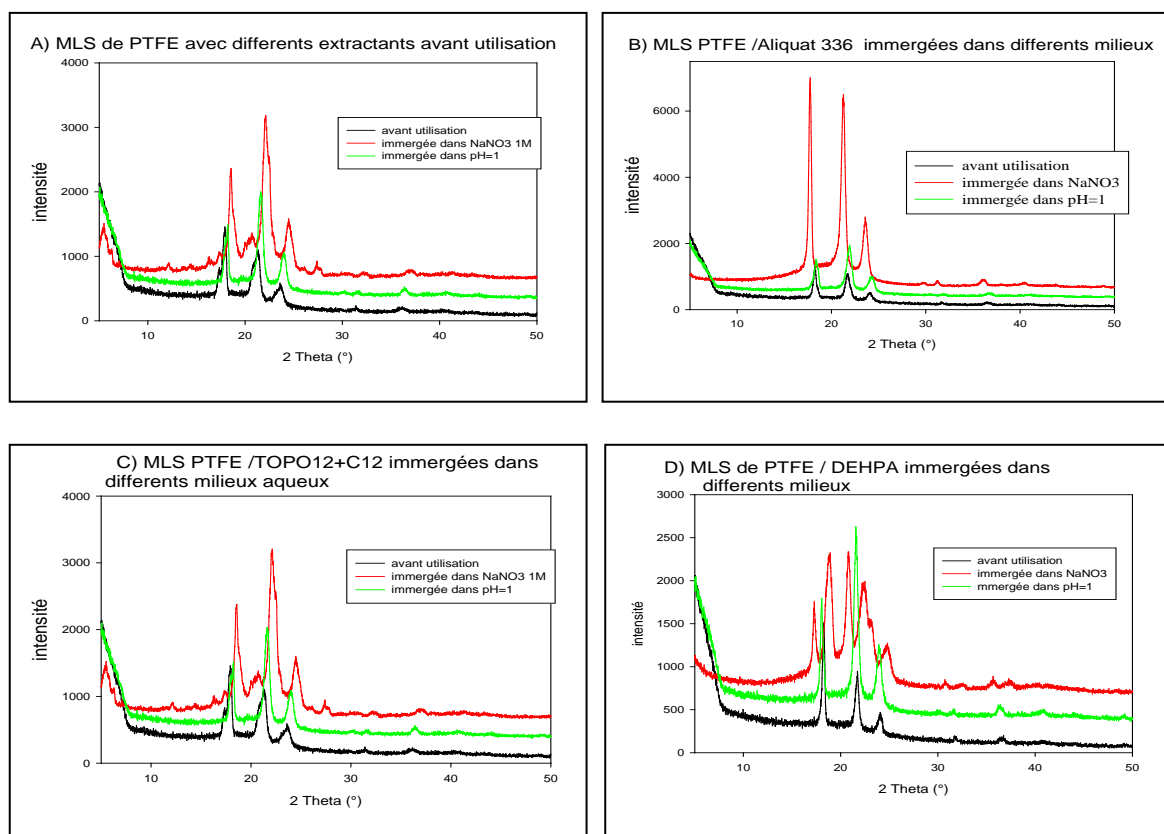


Figure III-21 : Diffractogrammes X des MLS avant et après immersion dans différents milieux aqueux. Les valeurs d'intensité des spectres sont décalées pour comparaison.

- Conclusion

Les résultats obtenus de la caractérisation des différentes membranes par diverses méthodes de caractérisation (citées ci-dessus) ont montré que les MPP élaborées sont denses et ont une surface uniforme. Elles sont aussi hydrophiles et amorphes.

L'analyse d'absorption IR a révélé que les spectres de ces membranes avant et après immersion sont identiques dans le cas des MPP paraissant stables (TAC seul ou celles TAC/TOPO+C₁₂). Cependant, des changements sont enregistrés sur les spectres IR des MPP contenant l'Aliquat ou le D2EHPA, immergées dans des milieux d'immersion où elles sont instables. Concernant l'analyse par DRX, le seul changement des spectres des MPP est obtenu avec la membrane TAC/ DEHPA immergée dans la solution de NaNO₃ où il y a l'apparition de nouveaux pics aux environs de $2\theta = 20^\circ$, ce qui peut être attribué au complexe DEHPA-Na.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Durant cette étude, notre recherche a été axée sur l'élaboration de membranes d'affinité du type membranes liquides supportées (MLS) et membranes polymères plastifiées (MPP). L'objectif principal de ce travail de magister en est l'étude de leurs stabilités relatives.

Les MPP élaborées sont à base de triacétate de cellulose (TAC) et les supports polymères utilisés pour l'élaboration des MLS sont le polypropylène (PP) et le polytetrafluoroéthylène (PTFE). Les transporteurs sélectionnés pour la préparation de ces membranes sont de différentes natures ; l'Aliquat 336 (transporteur basique), le D2EHPA (transporteur acide) et le TOPO (transporteur neutre).

L'étude de la stabilité des MPP a été réalisée dans trois systèmes différents ; un système batch, une cellule classique de transport et une cellule à circulation de fluide.

L'optimisation des paramètres internes (type de membrane (MLS ou MPP), type de transporteur, la teneur de la membrane en extractant, présence ou absence de plastifiant), et externes (nature de la phase aqueuse d'immersion, sa concentration en soluté, sa température, sa vitesse...) qui affectent la stabilité de ces membranes, était conduite en système batch.

L'évaluation de la stabilité des différentes membranes élaborées, a été réalisée par le calcul du pourcentage de leur perte en masse après leur immersion dans les différents milieux d'étude. Des durées d'immersion de 24 h et de 48 h ont été choisies pour les MLS et les MPP, respectivement. Et pour mieux comprendre les différents comportements de ces membranes, nous avons exploité différentes méthodes de caractérisation comme la MEB, la mesure de l'angle de contact, l'IR et la DRX.

Les résultats de cette étude ont montré que la stabilité des MPP est très influencée par les différents paramètres étudiés et que ces membranes ont tendance à être plus stables dans les milieux aqueux acides ainsi que dans les milieux les plus concentrés en soluté. Les deux milieux qui sont les plus favorables (perte de masse minimale) sont : les solutions aqueuses d'acide nitrique HNO_3 à $\text{pH} = 1$ et celles de nitrate de sodium NaNO_3 à 1 M.

Par rapport aux trois extractants, les MPP contenant le TOPO+C₁₂ sont plus stables que celles contenant l'Aliquat 336 qui sont à leur tour plus stables que celles contenant le D2EHPA. Les concentrations optimisées pour ces trois extractants sont de 24, 20 et 12 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ de membrane (correspondant à des teneurs en masse de 71,11 %, 72 % et 60,84 %), pour le D2EHPA, l'Aliquat et le TOPO, respectivement.

Les résultats du suivi de la perte de masse après l'immersion prolongée des MPP élaborées (optimisées), dans les deux milieux étudiés (HNO_3 à $\text{pH} = 1$ et NaNO_3 1 M), ont montré que les membranes contenant l'Aliquat 336 ou le TOPO + C_{12} demeurent stables même après 1 mois d'immersion. Cette perte en masse ne dépasse pas 7 %. Toutefois, les MPP contenant le D2HEPA sont instables et leur perte en masse est importante, atteignant 65 % et après juste 15 jours d'immersion dans la solution de HNO_3 de $\text{pH} = 1$.

La vitesse d'agitation (variant de 100 à 1000 t/min) de la phase aqueuse n'affecte pas, d'une façon significative, la stabilité des MPP testées, excepté dans le cas des membranes contenant le D2EHPA immergées dans la solution de NaNO_3 .

Les pertes en masse des MPP contenant l'Aliquat ou le TOPO + C_{12} augmentent très peu avec l'élévation de la température des solutions aqueuses dans lesquelles elles sont immergées. Cependant, celles relatives aux membranes contenant le D2EHPA augmentent considérablement avec la température et atteignent à la température de 50 °C, 70,4 et 50,6 % dans les solutions aqueuses de HNO_3 et NaNO_3 , respectivement. Cette différence est attribuée à la libération de l'extractant inclus dans la MPP, sa solubilisation et sa dissociation.

Les membranes contenant l'Aliquat ou le TOPO + C_{12} ne sont pas influencées par le renouvellement de la phase aqueuse, après 5 cycles d'immersion. En revanche, celles contenant le D2EHPA sont instables lorsque la solution d'immersion de HNO_3 est renouvelée.

La comparaison de la stabilité des deux types de membranes étudiées, révèle que les MLS (à base de PP) sont très instables comparées aux MPP. Le type de support polymère des MLS, joue un rôle très important dans cette stabilité. Comparé aux résultats obtenus avec le PP, le PTFE donne des MLS relativement, stables avec les trois types d'extractants utilisés. Cette différence peut être attribuée à la nature et aux propriétés physiques des deux supports utilisés.

La perte en masse des MPP (avec les trois extractants) est plus importante quand elles sont testées dans les cellules de transport, classique et à circulation de fluide, comparées au système batch, en raison d'une surface de contact plus élevée.

L'application de ces MPP dans le transport facilité du phénol, indique que l'utilisation du TOPO comme extractant, donne les meilleurs rendements et que les pertes en masses sont minimales.

Les résultats obtenus de la caractérisation sont résumés comme suit :

- Les analyses par MEB montrent que les MPP élaborées sont denses et ont une surface uniforme. La distribution homogène des extractants dans les différentes MPP indique une compatibilité de ces extractants avec le polymère de base (TAC). L'utilisation de plastifiant ne paraît donc pas nécessaire pour l'amélioration de cette affinité.
- Les résultats des mesures de l'angle de contact montrent que l'inclusion des extractants dans le polymère de base, engendre une diminution de cet angle, qui dépend du type d'extractant utilisé. Ils indiquent aussi que ces membranes deviennent plus hydrophiles.
- L'analyse et la comparaison des spectres d'absorption IR des membranes de TAC seul et ceux des MPP élaborées avec les trois extractants (D2EHPA, Aliquat 336 et TOPO) révèlent que l'immersion des membranes de TAC seul ou celles contenant le TOPO+C₁₂ dans des milieux aqueux à différents pH (acide, neutre et basique) n'engendrent pas de modification sur le spectre de base. Ceci confirme la résistance chimique de ces films polymères, aux différents milieux testés. Cependant, des changements sont enregistrés sur les spectres IR des MPP contenant l'Aliquat ou le D2EHPA, qui dépendent des milieux d'immersion, et la disparition de certaines bandes d'absorption, caractéristiques de l'extractant indiquent sa lixiviation de la membrane. Ce résultat est compatible avec la variation de la perte en masse de ces membranes.
- Avec la méthode DRX, les diffractogrammes enregistrés n'ont pas montré de changements au niveau de la structure de ces derniers, pour les différentes membranes étudiées. La seule exception est la membrane contenant le DEHPA immergée dans la solution de NaNO₃ ou nous avons enregistré l'apparition de nouveaux pics d'intensités importantes aux environs de $2\theta = 20^\circ$. Ce constat est bien en accord avec étude de la perte en masse, et la formation du complexe DEHPA-Na peut donc être confirmée.

En perspective, il est indiqué de compléter l'étude par :

- L'application des MPP optimisées, pour le transport d'autres espèces en solution (cations, anions ou neutres).
- L'étude de l'effet des paramètres hydrodynamiques sur la stabilité de ces membranes, dans le système à circulation de fluide.
- L'essai d'autres méthodes de stabilisation des membranes liquides.
- Caractérisation des membranes par des techniques plus appropriées afin de mieux comprendre leur comportement, en contact des solutions aqueuses.

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] A. Kaur, D. K Vohra, *Study of bulk liquid membrane as a separation technique to recover acetic and propionic acids from dilute solutions*, Indian Journal of Chemical Technology, Vol. 17, 2010 (133-138).
- [2] G. Akhtar, *Extraction of metal ions by coupled transport mechanism using supported liquid membranes*, thèse de doctorat, institut de chimie, université de PESHAWAR PAKISTAN, 2012.
- [3] V. Jacquet Violleau, *Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant. Application au lactosérum*, thèse de doctorat à l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 1999.
- [4] J. Haddaoui, *Propriétés complexantes, extractantes et de transport des calix[4]arènes couronnes diamides en conformation cône vis-à-vis des cations alcalins*, thèse de doctorat à l'université de Louis Pasteur de Strasbourg, 2004.
- [5] C. Petra, B-B Katalin, *Application of Ionic Liquids in Membrane Separation Processes, Ionic Liquids: Applications and Perspectives*, Prof. Alexander Kokorin (Ed.), ISBN: 978-953-307-248-7, InTech.
- [6] A. J. Bernardus, Kemperman, *Stabilization of supported liquid membranes*, thèse de doctorat de l'université de Twente, 1995.
- [7] A. Bouchoux, *Étude de la nano-filtration pour son intégration dans les procédés de production d'acides organiques*, thèse de doctorat de l'université de PAUL SABATIER, TOULOUSE III, 2004.
- [8] Z.F. Cui et H.S. Muralidhara, *Membrane Technology: A Practical Guide to Membrane Technology and Applications in Food and Bioprocessin*, 1^{ère} édition, 2010. Elsevier, ISBN: 978-1-85617-632-3.
- [9] E. Drioli, E. Curcio, G. DI Profio, *State of the art and recent progresses in membrane contactors*, Trans IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design, 2005, 83(A3): 223–233.
- [10] D. de Agreda, I. Garcia-Diaz, F.A. López, F.J. Alguacil, *Supported liquid membranes technologies in metals removal from liquid effluents*, rev. metal. 47 (2), MARzo-ABRil, 146-168, 2011.
- [11] M. Hor, A. Riad, A. Benjjar, L. Lebrun, M. Hlaïbi, *Technique of supported liquid membranes (SLMs) for the facilitated transport of vanadium ions (VO_2^+) Parameters and mechanism on the transport process*, Desalination 255 (2010) 188–195.
- [12] M. Ulbricht, *Advanced functional polymer membranes*, Feature article Polymer 47 (2006) 2217–2262.

- [13] Y. Lanteri, *Transport à travers des membranes de nanofiltration : caractérisation des propriétés électriques et diélectriques*, thèse de doctorat de l'université de FRANCHE-COMTE, 2009.
- [14] W. Kafrouni, *Membranes α -SiC_xN_y:H déposées par CVD-plasma Tamis moléculaire pour la perméation de l'hélium*, thèse de doctorat de l'université Montpellier 2, 2009.
- [15] R.S. Juang, Y.Y. Wang, *Amino acid separation with D2EHPA by solvent extraction and liquid surfactant membranes*, Journal of Membrane Science 207 (2002) 241–252.
- [16] P. K. Parhi, *Supported Liquid Membrane Principle and Its Practices: A Short Review*, Journal of Chemistry, Volume 2013, Article ID 618236.
- [17] M. Sugiura, M. Masayoh-Kikkawa, S. Urita, *Effect of plasticizer on carrier-mediated transport of zinc ion through cellulose triacetate membranes*. Sep. Sci. Technol., 22 (1987) 2263.
- [18] L. Saidi-Mansouri, A. Kachbi, O. Kebiche-Senhadj, M. Benamor, *Characterization and Stability Of CTA-Based Polymer Inclusion Membranes Using 2-NPOE as Plasticizer and BMIMPF₆ as Ionic Liquid*, CMA4CH 2012, Mediterranean Meeting Use of Multivariate Analysis and Chemometrics in Cultural Heritage and Environment 4th ed., Rome, Italy, Europe, 2012.
- [19] L. D. Nghiem, P. Mornane, I. D. Potter, J. M. Perera, R. W. Cattrall, S. D. Kolev, *Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs)*, Journal of Membrane Science 281 (2006) 7–41.
- [20] J-P. Brun, *Procédés de séparation par membranes. Transport, techniques membranaires et applications*, Masson, Paris, 1989.
- [21] B. Espinasse, *Approche théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïdes : flux critique et colmatage*, thèse de doctorat de l'université PAUL SABATIER, TOULOUSE III, 2003.
- [22] A. M. Neplenbroek, *Stability of supported liquid membrane*, thèse de doctorat de l'université de Twente, 1989.
- [23] R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, 2nd edition, Membrane Technology and Research, Inc., Menlo Park, California, 2004. John Wiley & Sons, Ltd ISBN: 0-470-85445-6
- [24] A. Figoli, W.F.C. Sager, M.H.V. Mulder, *Facilitated oxygen transport in liquid membranes: review and new concepts*, Journal of Membrane Science 181 (2001) 97–110

- [25] R.D. Noble, S. A. Stern, *Membrane Separations Technology: Principles and Applications*, Membrane Science and Technology Series, 2, 1995. USA, ELSEVIER
- [26] M. E. Vilt, B.S, *Supported Liquid Membranes with Strip Dispersion for Recovery of Cephalexin*, thèse de doctorat de l'université de The Ohio State University, 2010.
- [27] J. W. Choi, K. S. Cho, S. K. Ko, I. J. Youn, W. H. Lee, *Separation and Concentration of L-Phenylalanine using a Supported Liquid Membrane*, Biotechnol. Bioprocess Eng. 1998, 3, 24-31.
- [28] J. W. Choi, K. S. Cho, B.K. Oh, Y.K. Kim, I. J. Youn, W. H. Lee, *Separation and Concentration of L-Phenylalanine using Hollow Fiber Supported Liquid Membrane*, J. Ind. Eng. Chem., vol. 9, N° 3, (2003) 294-300.
- [29] 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*, Journal of Membrane Science 241 (2004) 177–185.
- [30] N. Benosmane, S. M. Hamdi, M. Hamdi, B. Boutemur, *Selective transport of metal ions across polymer inclusion membranes (PIMs) containing calix[4]resorcinarenes*, Separation and Purification Technology (2009) 211–219 .
- [31] O. Kebiche-Senhadji, L. Mansouri, S. Tingry, P. Seta, M. Benamor, *Facilitated Cd(II) transport across CTA polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) and cation (D2EHPA) metal carriers*, Journal of Membrane Science 310 (2008) 438–445.
- [32] O. Arous, M. Amara, H. Kerdjoudj, *Selective transport of metal ions using polymer inclusion membranes containing crown ethers and cryptands*, The Arabian Journal for Science and Engineering, Volume 35, Number 2A, 2010.
- [33] M. Chakraborty, D. Dobarra, P. A Parikh, *Performance and stability study of vegetable oil based Supported Liquid Membrane*, Indian Journal of Chemical Technology Vol.17, March 2010, pp. 126-132.
- [34] A.M. Neplenbroek, D. Bargeman, C.A. Smolders, *Supported liquid membranes: instability effects*, Journal of Membrane Science, 67 (1992) 121-132.
- [35] O. Senhadji-Kebiche, *Transport des Métaux par Membranes d’Affinité. Étude et Application*, thèse de doctorat de l'université de A. MIRA- BEJAIA, 2008.
- [36] M. Inês G.S. Almeida, R. W. Cattrall, S. D. Kolev, *Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs)*, Journal of Membrane Science 415–416 (2012) 9–23.
- [37] M.I Mulder. *Basic Principles of Membrane Technology*. KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS. LONDON. 1991.

- [38] W. J. KOROS, Y. H. MA, T. SHIMIDZU, *Terminology for membranes and membrane processes*, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 68, No. 7, pp. 1479-1489, 1996.
- [39] D. Colas, *Étude de la bioraffinerie des plantes vertes : Application au fractionnement des protéines de luzerne par extrusion bi-vis et chromatographie hydrophobe*, thèse de doctorat de l'université de Toulouse (INP Toulouse), 2012.
- [40] A. Maurel, *Techniques séparatives à membranes Considérations théoriques*, *Techniques de l'Ingénieur*, J 2 790.
- [41] M. Chikhi, *Étude de la complexation des cations métalliques en vue de leur séparation par un procédé membranaire*, thèse de doctorat de l'université Mentouri Constantine, 2008.
- [42] P-J Remize, *Étude des rétrolavages assistés par l'air et contrôle du colmatage résiduel. Application à la production d'eau potable en filtration frontale*, thèse de doctorat à l'Institut National des Sciences Appliquées INSA de Toulouse, 2006.
- [43] F. Gallucci, E. Fernandez, P. Corengia, M. S. Annaland, *Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production*, *Chemical Engineering Science* 92 (2013) 40–66.
- [44] E. koller, *Génie Chimique*, Aide-mémoire, Dunod, Paris, 2001.
- [45] H. BOULEHDID, *Élaboration et caractérisation d'une membrane cationique mono-sélective par modification chimique d'un film ETFE*, thèse de doctorat à l'université LIBRE DE BRUXELLES, 2007-2008.
- [46] Y. Bessiere, *Filtration frontale sur membrane : mise en évidence du volume filtre critique pour l'anticipation et le contrôle du colmatage*, thèse de doctorat de l'université PAUL SABATIER, TOULOUSE III, 2005.
- [47] M. Awkal, *Nouvelles membranes polyuréthaneimides cationomères à hautes performances pour la séparation de mélanges organiques par pervaporation*, thèse de doctorat à L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, 2005.
- [48] A. Arzate, Ph. D, *Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire*, Centre de recherche, de développement et de transfert technologique acéricole inc, 2008.
- [49] C. Charcosset, *Membrane Systems and Technology*, Downstream Processing and Product Recovery France, 2011 Elsevier.
- [50] A. Kadous, *Extraction de l'ion Uranyle par procédés d'extractions Solide- Liquide & membrane liquide supportée*, thèse de doctorat en chimie à l'université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, 2011.

- [51] S. BEY, *Préparation et caractérisation des membranes polymériques modifiées. Étude et application*, thèse de doctorat de l'université d'A. MIRA- BEJAIA, 2011.
- [52] F. S. Sarr, *Modélisation du mécanisme de diffusion d'une série de statines à travers la membrane cellulaire : Approche biochromatographique et thermodynamique*, thèse de doctorat de l'université de Franche Comté, 2010.
- [53] F. Heymes, *Traitement d'air chargé en COV hydrophobes par un procédé hybride : absorption - pervaporation*, thèse de doctorat de l'université de MONTPELLIER II, 2005.
- [54] P. Bacchin, *Principes de bases de la filtration membranaire*, Author manuscript, published in 2^{ème} Ecole d'Été Franco-Maghrébine« Sciences et Technologies à Membranes », Monastir : Tunisia (2005), Email : bacchin@chimie.ups-tlse.fr
- [55] O. Arous, F. S. Saoud, M. Amara, H. Kerdjoudj, *Efficient Facilitated Transport of Lead and Cadmium across a Plasticized Triacetate Membrane Mediated by D2EHPA and TOPO*, Materials Sciences and Applications, 2011, 2, 615-623.
- [56] B. Gajda, M.B. Bogacki, *The application of polymer inclusive membranes for removal of heavy metal ions from waste solutions*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 55/2 (2012) 673-678.
- [57] K. Hylton, S. Mitra, *A microfluidic hollow fiber membrane extractor for arsenic(V) detection*, analytica chimica acta 607 (2008) 45–49.
- [58] C. Zidi, R. Tayeb, M. Dhahbi, *Extraction of phenol from aqueous solutions by means of supported liquid membrane (MLS) containing tri-n-octyl phosphine oxide (TOPO)*, Journal of Hazardous Materials, 194 (2011) 62–68.
- [59] A. Upitis, J. Peterson, C. Lukey, L. D. Nghiem, *Metallic ion extraction using polymer inclusion membranes (PIMs): Optimising physical strength and extraction rate*, Desalination and Water Treatment 6 (2009) 41–47
- [60] I.V. de Voorde, *Studies of the complexation behaviour of transition metals applicable in membrane technologies*, thèse de doctorat de l'université GHENT Doctor in de Wetenschappen, richting scheikunde, 2008.
- [61] G. Gésan-Guiziou, M. Van Audenhæge, S. Omont, D.Froelich, *Séparations à membrane et fonctionnalités ciblées de fractions protéiques : vers une approche d'éco-conception*, Innovations Agronomiques 13 (2011), 101-115.
- [62] N.M. Kocherginsky, Q. Yang, L. S., *Recent advances in supported liquid membrane technology*, Separation and Purification Technology 53 (2007) 171–177.
- [63] A. Benjjar, M. Hor, M. Riri, T. Eljaddi, O. Kamal, L. Lebrun, M. Hlaïbi, *New supported*

liquid membrane (SLM) with methyl cholate for facilitated transport of dichromate ions from mineral acids: parameters and mechanism relating to the transport, J. Environ. Sci. 3 (5) (2012) 826-839.

[64] M. Ulewicz, E. Radzimska-Lenarcik, *Transport of metal ions across polymer inclusion membrane with 1-alkylimidazole*, Physicochem. Probl. Miner. Process. 46 (2011) 119-130.

[65] R. Van Kaam, *Bioréacteur à membranes immergées pour le traitement d'eaux usées domestiques. Influence des conditions de filtration et de l'hydrodynamique sur les performances du procédé*, thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse, 2005.

[66] S. Bouranene, *Étude de la rétention de solutés neutres et ioniques par des membranes de nanofiltration*, thèse de doctorat de l'université de Franche-Comté École Doctorale Louis Pasteur, 2008.

[67] S. Ben Ameer Villain, *Conception et étude d'un réacteur enzymatique a membrane fonctionnant en milieu supercritique : application à la synthèse enzymatique d'esters*, Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 2012.

[68] F. Gallucci, E. Fernandez, P. Corengia, M. SintAnnaland, *Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production*, Chemical Engineering Science 92 (2013) 40–66.

[69] C. Charcosset, *Procédés membranaires à application pharmaceutique et biotechnologique*, ITBM-RBM 27 (2006) 1–7.

[70] G. Zakrzewska-Trznadel, *Advances in membrane technologies for the treatment of liquid radioactive waste*, Desalination 321 (2013) 119–130.

[71] M. Sandru, T.J. Kim, M.B. Hägg, *High molecular fixed-site-carrier PVAm membrane for CO₂ capture*, Desalination 240 (2009) 298-300.

[72] X. He, M.B. Hägg, *Hybride Fixed-site carrier membranes for CO₂ / CH₄ separation*, Procedia Engineering 44 (2012) 118-119.

[73] H. Tsujimoto, M. Yoshikawa, *Polymeric pseudo-liquid membranes from poly(octadecyl methacrylate)*, Journal of Membrane Science 445 (2013) 8–14.

[74] M. S. R. Susa, *Étude d'un bioréacteur anaérobie à membranes immergées pour le traitement des eaux résiduaires*, thèse de doctorat à L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES DE TOULOUSE, 2005.

[75] A. Tor, G. Arslan, H. Muslu, A. Celiktas, Y. Cengeloglu, M. Ersoz, *Facilitated transport of Cr(III) through polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA)*, Journal of Membrane Science 329 (2009) 169–174.

- [76] M. Ulewicz, E. Radzimska-Lenarcik, *Application of supported and polymer membrane with 1 decyl-2-methylimidazole for separation of transition metal ions*, Physicochem. Probl. Miner. Process. 48(1), 2012, 91–102.
- [77] C. Fontas, R. Tayeb, S. Tingry, M. Hidalgo, P. Seta, *Transport of platinum(IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM)*, Journal of Membrane Science 263 (2005) 96–102.
- [78] L. Mitiche, S. Tingry, P. Seta, A. Sahmoune, *Facilitated transport of copper(II) across supported liquid membrane*.
- [79] P. GIRARD, *Membranes hors d'équilibre : échanges et transport actif*, thèse de doctorat de l'université de Paris 7 - Denis Diderot, 2004.
- [80] S. Schlosser, J. Martak, *Separation of mixtures by pertraction or membrane-based solvent extraction and new extractants*, Institute of Chemical and Environmental Engineering, Slovakia, 2009.
- [81] B. D. Smith, S. J. Gardiner, T. A. Munro, M.F. Paugam, J. A. Riggs, *Facilitated Transport of Carbohydrates, Catecholamines, and Amino Acids Through Liquid and Plasticized Organic Membranes*, Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry 32 : 121–131, 1998.
- [82] K. Okabe, N. Matsumiya, H. Mano, *Stability of gel-supported facilitated transport membrane for carbon dioxide separation from model flue gas*, Separation and Purification Technology, 57 (2007) 242–249.
- [83] M. Maqsood Ahmad, H. Mohd Ali, F. Nabi, *Ionic liquids in supported liquid membrane technology*, Chemical Engineering Journal 171 (2011) 242–254.
- [84] A. Yilmaz, G. Arslan, A. Tor, I. Akin, *Selectively facilitated transport of Zn(II) through a novel polymer inclusion membrane containing Cyanex 272 as a carrier reagent*, Desalination 277 (2011) 301–307.
- [85] B. Pospiech, W. Walkowiak, *Studies on iron(III) removal from chloride aqueous solutions by solvent extraction and transport through polymer inclusion membranes with D2EHPA*, Physicochem. Probl. Miner. Process. 44 (2010) 195–204.
- [86] C. Kozłowski, W. Apostoluk, W. Walkowiak, A. Kita, *Removal of Cr(VI), Zn(II) and Cd(II) ions by transport across polymer inclusion membranes with basic ion carriers*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 36 (2002) 115–122.
- [87] O. Kebiche Senhadji, S. Sahi, N. Kahloul, S. Tingry, M. Benamor, P. Seta, *Extraction du Cr(VI) par membrane polymère à inclusion*, Sciences & Technologie A – N°27 Volume-B, (2008) 43 – 50.

- [88] C. Fontas, R. Tayeb, M. Dhahbi, E. Gaudichet, F. Thominette, P. Roy, K. Steenkeste, M.P Fontaine-Aupart, S. Tingry, E. Tronel-Peyroz, P. Seta, *Polymer inclusion membranes: The concept of fixed sites membrane revised*, Journal of Membrane Science 290 (2007) 62–72.
- [89] W. M. Ashraf, H. Al Malack, *Effect of Membrane Preparation Method on Performance of Polyol Supported Membrane Used for Separation of Phenol*, Transport in Porous Media (2005) 61: 307–314.
- [90] R. Tayeb, S. Tingry, M. Dhahbi, P. Seta, *Application de la membrane liquide supportée à l'extraction du Cr(III) par le LASALOCIDE A*, Journal de la Société Chimique de Tunisie, 2005, 7, 187-194 187.
- [91] H. Matsuoka, M. Aizawa, S. Suzuki, *Uphill transport of uranium across a liquid membrane*, Journal of Membrane Science, 7 (1980) 11-19.
- [92] K.R. Chitra, A.G. Gaikwad, G.D. Surender, A.D. Damodaran, *Studies on ion transport of some rare earth elements through solvating extractants immobilised on supported liquid membrane*, Journal of Membrane Science 125 (1997) 257-268.
- [93] A. Chagnes, G. Cote, *Séparation du cobalt et du nickel à l'aide du Cyanex® 272 par extraction liquide-liquide*, l'actualité chimique - 2010 - n° 346.
- [94] H. Hassoune, T. Rhlalou et J.F. Verchère, *Mechanism of transport of sugars across a supported liquid membrane using methyl cholate as mobile carrier*, Desalination 242 (2009) 84–95.
- [95] S. Adelung, B. Lohrengel, L. D. Nghiem, *Selective transport of Cadmium by PVC/Aliquat 336 polymer inclusion membranes (PIMs): the role of membrane composition and solution chemistry*. Membrane Water Treatment, 3 (2), 123-131 (2012).
- [96] C. Fontàs, N. Pont, M. Hidalgo, V. Salvadó, *Separation and preconcentration of Cd(II) from chloride solutions using supported liquid membranes systems*, Desalination 200 (2006) 114–116.
- [97] M. Szpakowska, O.B. Nagy, *Stability of supported liquid membranes containing Acorga P-50 as carrier*, Journal of Membrane Science 129
- [98] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, E. Drioli, *Removal of silver and copper ions from acidic thiourée solutions with a supported liquid membrane containing D2EHPA as carrier*, Separation and Purification Technology 28 (2002) 235–244.
- [99] S. Azzoug, O. Arous, H. Kerdjoudj, *Extraction liquide-liquide et transport facilité du plomb (II) et du cadmium (II) par le tribytyl-phosphate et le tris-ethyl-hexyl phosphate*, J.Soc.Alger.Chim., 2010, 20(2), 73-82.

- [100] A. Gilles, S. Mihai, G. Nasr, E. Mahon, S. Garai, A. Müller, M. Barboiu, *Highly Selective Li^+ Ion Transport by Porous Molybdenum-Oxide Keplerate-Type Nanocapsules Integrated in a Supported Liquid Membrane*, *Isr. J. Chem.* 2013, 53, 102 – 107.
- [101] P. Praveen, K.C. Loh, *Trioctylphosphineoxide-impregnated hollow fiber membranes for removal of phenol from waste water*, *Journal of Membrane Science* 437 (2013) 1–6.
- [102] N. Bayou, O. Arous, M. Amara, H. Kerdjoudj, *Elaboration and characterization of a plasticized cellulose triacetate membrane containing trioctylphosphine oxyde (TOPO): application to the transport of uranium and molybdenum ions*, *C.R. Chim.* 13 (2010) 1370–1376.
- [103] B. Saikia, N.N. Dutta, N.N. Dass, *Extraction of l-phenylalanine in hollow fiber membrane*, *Journal of Membrane Science* 225 (2003) 1–13.
- [104] X.J. Yang, T. Fane, *Effect of membrane preparation on the lifetime of supported liquid membranes*, *Journal of Membrane Science* 133 (1997) 269-273.
- [105] X. Wang, C. Saridara, S. Mitra, *Microfluidic supported liquid membrane extraction*, *Analytica Chimica Acta* 543 (2005) 92–98.
- [106] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, E. Drioli, *Fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver(I), copper(II) and gold(III) ions transport*, *Journal of Membrane Science* 228 (2004) 149–157.
- [107] P.R. Danesi, L. Reichley-Yinger, P.G. Rickert, *Lifetime of supported liquid membranes: the influence of interfacial properties, chemical composition and water transport on the longterm stability of the membranes*, *Journal of Membrane Science*, 31 (1987) 117-145.
- [108] T. He, *Composite hollow fiber membranes for ion separation and removal*, thèse de doctorat de l'université de Twente, 2001.
- [109] G. Etchegoyen, *Développement d'une membrane céramique conductrice mixte pour la production de gaz de synthèse*, thèse de doctorat de l'université de LIMOGES, 2005.
- [110] L. Wang, W. Shen, *Chemical and morphological stability of Aliquat 336/PVC membranes in membrane extraction: A preliminary study*, *Separation and Purification Technology* 46 (2005) 51–62.
- [111] Y. Murai, S. Asaoka, M. Yoshikawa, *Polymeric pseudo-liquid membrane as a stable liquid membrane—Evidence for carrier-diffusion mechanism*, *Journal of Membrane Science* 380 (2011) 216– 222.
- [112] A. Bhattacharyya, P.K. Mohapatra, P.A. Hassan, V.K. Manchanda, *Studies on the selective Am^{3+} transport, irradiation stability and surface morphology of polymer inclusion*

membranes containing Cyanex-301 as carrier extractant, Journal of Hazardous Materials 192 (2011) 116– 123.

[113] A. Nezhadali, M. Akbarpour, *Selective Transport of Silver(I) Ion Through Polymer Membranes Containing Thioether Donor Macrocycles as Carriers*, E-Journal of Chemistry Vol. 5, No. 2, pp. 271-274, April 2008.

[114] S. Kagaya, Y. Ryokan, R. W. Cattrall, S. D. Kolev, *Stability studies of poly(vinyl chloride)-based polymer inclusion membranes containing Aliquat 336 as a carrier*, Separation and Purification Technology 101 (2012) 69–75.

[115] E. R. de San Miguel, M. Monroy-Barreto, J. C. Aguilar, A. L. Ocampo, J. de Gyves, *Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes : Dependence of membrane properties and transport profiles on the weight and volume fractions of the components*, Journal of Membrane Science 379 (2011) 416– 425.

[116] R. Güell, E. Anticó, S.D. Kolev, J. Benavente, V. Salvadó, C. Fontàs, *Development and characterization of polymer inclusion membranes for the separation and speciation of inorganic As species*, Journal of Membrane Science 383 (2011) 88– 95.

[117] B. M. Jayawardane, L. dI. Coo, R. W. Cattrall, S. D. Kolev, *The use of a polymer inclusion membrane in a paper-based sensor for the selective determination of Cu(II)*, Analytica Chimica Acta 803 (2013) 106– 112.

[118] N. Pereira, A. St John, R. W. Cattrall, J. M. Perera, S. D. Kolev, *Influence of the composition of polymer inclusion membranes on their homogeneity and flexibility*, Desalination 236 (2009) 327–333.

[119] M. O'Rourke, N. Duffy, R. De Marco, I. Potter, *Electrochemical Impedance Spectroscopy - A Simple Method for the Characterization of Polymer Inclusion Membranes Containing Aliquat 336*, Membranes 2011, 1, 132-148.

[120] K. M. White, B. D. Smith, P. J. Duggan, S. L. Sheahan, E. M. Tyndall, *Mechanism of facilitated saccharide transport through plasticized cellulose triacetate membranes*, Journal of Membrane Science 194 (2001) 165–175.

[122] C. A. Kozłowski, W. Walkowiak, *Removal of chromium (VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes*, Water Research 36 (2002) 4870–4876.

[123] J. Konczyk, C. Kozłowski, W. Walkowiak, *Removal of chromium(III) from acidic aqueous solution by polymer inclusion membranes with D2EHPA and Aliquat 336*, Desalination 263 (2010) 211–216.

- [124] N. Pont, V. Salvado, C. Fontas, *Selective transport and removal of Cd from chloride solutions by polymer inclusion membranes*, Journal of Membrane Science 318 (2008) 340–345.
- [125] S. P. Kusumocahyo, T. Kanamori, K. Sumaru, S. Aomatsu, H. Matsuyama, M. Teramoto, T. Shinbo, *Development of polymer inclusion membranes based on cellulose triacetate: carrier-mediated transport of cerium(III)*, Journal of Membrane Science 244 (2004) 251–257.
- [126] N.S. Abdul-Halim, P. G. Whitten, L. D. Nghiem, *Characterising poly (vinyl chloride)/Aliquat 336 polymer inclusion membranes: Evidence of phase separation and its role in metal extraction*, Separation and Purification Technology 119 (2013) 14–18.
- [127] M. SUGIURA, M. KIKKAWA, S. URITA, *Carrier-mediated transport of rare earth ions through cellulose triacetate membranes*, Journal of Membrane Science, 42 (1989) 47-55.
- [128] M. SUGIURA, *Coupled-Ion Transport through a Solvent Polymeric Membrane*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 81, No. 2, 1981.
- [129] G. Argiropoulos, R. W. Cattrall, I. C. Hamilton, S. D. Kolev, R. Paimin, *The study of a membrane for extracting gold(III) from hydrochloric acid solutions*. Journal of Membrane Science 138 (1998) 279-285.
- [130] J.A. Riggs, B.D. Smith, *Facilitated transport of small carbohydrates through plasticized cellulose triacetate membranes. Evidence for fixed-site jumping transport mechanism*, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 2765–2766.
- [131] E.L. Cussler, R. Aris, A. Bhown, *On the limits of facilitated diffusion*, J. Membr. Sci. 43 (1989) 149–164.
- [132] R. Mermillod-Blondin, *Minéralogie quantitative au microscope électronique à balayage et analyse d'images : Application à la caractérisation minéralogique de résidus miniers*, Montréal, 2003.
- [133] Y. Cho, C. Xu, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, *A polymer inclusion membrane for extracting thiocyanate from weakly alkaline solutions*, Journal of Membrane Science 367 (2011) 85–90.
- [134] A. Buch, *Étude thermodynamique et cinétique de l'extraction liquide-liquide du nickel(II) par la 2 ethylhexanal oxime et un mélange de 2-ethylhexanal oxime et d'acide di-2-(ethylhexyl) phosphorique*, thèse de doctorat à l'université PARIS 6, 2001.

Résumé

Des Membranes Polymères Plastifiées (MPP) à base de triacétate de cellulose (TAC) ont été élaborées, par immobilisation physique de trois extractants : l'Aliquat 336 (basique), le D2EHPA (acide) et le TOPO (neutre), et leur stabilité chimique a été évaluée. Cette étude a été réalisée en suivant l'évolution de quelques caractéristiques de ces matériaux, et en particulier, leur perte en masse, lors de leur mise en contact avec des solutions aqueuses. Afin de mieux comprendre les différents comportements de ces membranes, différentes méthodes de caractérisation comme la MEB, la mesure de l'angle de contact, l'IR et la DRX ont été exploitées.

L'influence de plusieurs paramètres a été étudiée, il s'agit de : la composition de la membrane (type de transporteur et sa teneur dans la membrane), la composition chimique des phases aqueuses, la nature et la vitesse d'agitation, la température, la cinétique de libération de transporteur et le renouvellement de la phase aqueuse. Les MPP ont montré une meilleure stabilité dans les solutions aqueuses contenant NaNO_3 à 1 M et HNO_3 à pH = 1. Les concentrations optimisées en transporteurs sont 20, 24 et 12 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ (correspondent respectivement, aux pourcentages massiques 72 %, 71,11 % et 60,84 %) pour les trois extractants : Aliquat 336, DEHPA, et TOPO, respectivement.

Certains tests de stabilité ont été aussi réalisés avec les Membranes Liquides Supportées (MLS) à base de PP ou PTFE contenant les mêmes extractants. Les résultats ont montré que les MLS à base de PP sont très instables comparées aux MPP ou aux MLS à base de PTFE.

Ensuite, une comparaison de la stabilité des MPP a été réalisée avec celle obtenue en cellules classique de transport et à circulation de fluide. Les résultats obtenus ont montré que ces pertes en masse sont plus importantes quand ces membranes sont testées avec ces deux cellules, comparées au système batch, en raison d'une surface de contact plus élevée.

Enfin, une application des MPP optimisées a été effectuée pour l'étude du transport facilité du phénol, pris comme molécule modèle. Les MPP contenant le TOPO comme extractant, montrent les meilleurs rendements et que les pertes en masses sont minimales.

Mots clés : Membranes Polymères Plastifiées (MPP), extractants, stabilité, Membranes Liquides Supportées (MLS), transport facilité.

Summary

Plasticized Polymers Membranes (PPM) based on cellulose triacetate (CTA) were developed by physical immobilization of three extractants: Aliquat 336 (basic), D2EHPA (acid) and TOPO (neutral), and their chemical stability was evaluated. This study was conducted by following the evolution of some characteristics of these materials, and in particular, the loss in mass, when placed in contact with aqueous solutions. For better understanding of the different conducts of these membranes, different methods of characterization like MEB, contact angle, IR and the DRX were exploited.

The influence of several parameters was investigated, it is about : the composition of the membrane (type of carrier and its content in the membrane), the chemical composition of the aqueous phases, the nature and the stirring speed, the temperature, release kinetic of carrier and the renewal of the aqueous phase. The PPM showed better stability in aqueous solutions containing NaNO_3 at 1M and HNO_3 at pH = 1. Optimized carriers concentrations are 20, 24 and 12 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ (mass percentages correspond to 72, 71.11 and 60.84 %, respectively) for the three extractants: Aliquat 336, DEHPA and TOPO, respectively.

Some stability tests were also performed with Supported Liquid Membrane (SLM) made of PP or PTFE containing the same extractants. The results showed that MLS of PP are unstable.

After, a comparison of PPM stability was carried out with that of the classical cell of transport and that of the flow-through cell. The obtained results showed that these losses in mass are more important when these PPM are tested with these two cells, compared with the batch system, because of a higher surface of contact.

Finally, an optimized application of the PPM was performed to study the facilitated transport of phenol as a model molecule. The PPM containing TOPO like extractant, show the best outputs moreover the losses in masses are minim.

Keywords: Plasticized Polymer Membranes (PPM), extractants, stability, Supported Liquid Membranes (SLM), facilitated transport.