



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

MEMOIRE

Présenté à

L'UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID- TLEMCEN

FACULTE DES SCIENCES

-Département de Chimie-

Pour l'obtention du diplôme de

Master en chimie

Option : Sciences Séparatives et Environnement

Présenté par :

M^{elle}. SEKKAL Zineb

Etude paramétrique de la séparation de Co(II) et Ni(II) par la nanofiltration

Soutenu, le 09/ 06 /2016

Devant le jury composé de :

Mr. Abderrahim Omar	Président	Professeur à l'Université de Tlemcen
Mr. Didi Mohamed Amine	Examineur	Professeur à l'Université de Tlemcen
Mme. Rekkab Amara Afaf	Examinatrice	MAB à l'Université de Tlemcen
Mr. Belkhouche Nasr-Eddine	Encadreur	Professeur à l'Université de Tlemcen

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (L.T.S.P) de l'Université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen.

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur **BELKHOUCHE Nasr-Eddine**, Professeur, à l'Université de Tlemcen pour avoir dirigé ce mémoire, pour la confiance qu'il m'a apportée tout au long de ce travail, pour son soutien et son aide dans les difficultés de ce mémoire, et aussi surtout pour ses qualités humaines.*

*Que Monsieur **ABDERRAHIM Omar**, Professeur à l'Université de Tlemcen, trouve mes meilleurs remerciements d'avoir accepté de présider le jury de la soutenance.*

*Mes sincères remerciements vont à Monsieur **DIDI Mohamed Amine**, Professeur, à l'université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.*

*Que madame **REKKAB AMARA Afaf**, maître Assistant « B », trouve mes remerciements d'avoir accepté d'examiner mon travail.*

Je remercie également tous les collègues et amis du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) pour leur sympathie et leur aide tout le long de ce travail.

*Mes remerciements s'adressent également à **Mlle. BENAOUA Wafaâ** pour son aide technique et son témoignage de sympathie durant toute la période de réalisation de ce travail.*

Dédicaces

*A Mon Dieu et je le remercie infiniment de m'avoir aidé, soutenu et de
m'avoir renforcé durant cette période de mémoire
et durant toute ma vie.*

*Et afin d'être reconnaissante envers ceux qui m'ont appuyé et
encouragé à réaliser ce modeste travail, je dédie ce mémoire :*

A mes parents qui ont toujours veillé sur moi

A mon très cher frère qui était toujours présent

A mon fiancé qui m'a toujours soutenu

A ma tante Nadjia et sa fille Hidayet

A mes très chers Ali, Mohamed, Hillel, Assia, Majda...

A mes oncles et tantes

A mes très chers cousins et cousines

A tous mes amis ainsi qu'à tous mes camarades de "master"

et de laboratoire

Et à tous ceux que ma réussite leur tient à cœur.

Merci beaucoup ma famille.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
------------------------------------	---

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I : Les métaux

I. Les métaux.....	3
II. Utilisations et comportements de certains métaux.....	3
III. Nickel.....	4
III.1. Aspects théoriques sur le nickel.....	4
III.2. Applications.....	6
III.3. Toxicité.....	6
III.4. Métallurgie du Nickel.....	7
IV. Cobalt.....	8
IV.1. Aspects théoriques sur le cobalt.....	9
IV.2. Applications.....	10
IV.3. Toxicité.....	11
IV.4. Métallurgie du cobalt.....	11

Chapitre II : Séparation membranaire

I. Introduction.....	13
II. Procédés membranaires.....	13
II.1. Mécanismes de transfert.....	14
II.2. Modes de fonctionnement.....	14
III. Généralités sur les membranes.....	16
III.1. Définition de la membrane.....	16
III.2. Classification des membranes.....	17
III.2.1. Classification d'après le mécanisme de séparation.....	17
III.2.2. Classification d'après la géométrie de préparation des membranes.....	18
III.2.3. Classification d'après la nature chimique.....	18
III.2.4. Classification d'après la morphologie.....	18
IV.3. Performances des membranes.....	20

VI.3.1. Perméabilité hydraulique de la membrane : L_p	20
VI.3.2. Résistance.....	21
VI.3.3. Durée de vie.....	21
VI.3.4. Taux de conversion.....	21
VI.3.5. Sélectivité.....	21
IV. Polarisation de la concentration.....	22
V. Phénomène de colmatage.....	23
VI. Nanofiltration.....	24
VI.1. Historique.....	24
VI.2. Les membranes de nanofiltration.....	25
VI.2.1. Membranes organiques.....	25
VI.2.2. Membranes minérale.....	26
VI.3. Les applications de la nanofiltration.....	27

Chapitre III: Technique d'analyse

I. Introduction	28
II. Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique(SAA)	28
II.1. Principe.....	28
II.2. Linéarité de Beer-Lambert.....	29
II.3. Appareillage.....	30
a) Lampe à cathode creuse.....	31
b) Nébuliseur.....	31
c) Atomisation.....	31

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Réactifs.....	32
II. Appareils et instruments analytiques.....	32
III. Procédure de nanofiltration.....	32
III.1. Montage utilisé.....	32
III.2. Expériences de nanofiltration.....	35
III.2.1. Fonctionnement général.....	35
III.2.2. Description de la membrane de nanofiltration.....	35

III.3. Mode opératoire.....	36
III.3.1. Manipulation du pilote de nanofiltration.....	37
IV. Réponse analytique.....	39
V. Etude Paramétrique de la nanofiltration des ions de Ni(II) et Co(II).....	39
V.1. Courbe d'étalonnage du cobalt et du nickel.....	39
V.2. Etude de la prédominance des espèces métallique.....	39
V.3. Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane à l'eau pure.....	39
V.4. Effet de la pression transmembranaire et la concentration sur la nanofiltration.....	40
V.5. Effet du pH de la solution métallique sur la rétention	40
V.6. Etude de la sélectivité lors de la nanofiltration des ions de Co(II) et Ni(II).....	40
V.7. Effet du contre-ion sur la nanofiltration.....	40

RESULAT ET DISCUSSION

I. Courbes d'étalonnage du cobalt et du nickel.....	41
II. Étude de la prédominance des espèces métalliques.....	41
III. Étude paramétrique du procédé de nanofiltration des ions de Co(II) et Ni(II).....	44
III.1. Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane à l'eau pur.....	44
III.2. Effet de la pression transmembranaire sur la nanofiltration.....	45
III.2.1. Evolution du flux volumique en fonction de la pression pour différentes concentrations.....	45
III.2.2. Effet de la pression sur la rétention (R).....	46
III.3. Effet de la concentration de la solution métallique sur la rétention.....	48
III.4. Effet du pH de la solution métallique sur la rétention.....	49
III.5. Etude de la sélectivité dans la séparation des ions de Ni(II) et Co(II).....	51
III.6. Effet du contre-ion sur la rétention des ions métalliques.....	52
III.7. Récapitulation des résultats de la séparation de Co(II) et Ni(II)	54
IV. Etude du paramètre de conversion.....	55
V. Etude de la nanofiltration de Co(II) et Ni(II) en fonction de la pression effective.....	55
CONCLUSION	57

Références bibliographiques

Actuellement l'appauvrissement des minerais contenant les métaux de haute valeur marchande prendra de l'ampleur ce qui va conduire à ce que ces métaux peuvent devenir plus chers à d'autres métaux nobles. Les métaux de cobalt et nickel, à propriétés physico-chimiques voisines, ont des utilisations industrielles très similaires, principalement liées à leur résistance à la corrosion et à l'oxydation à haute température. Dans l'industrie métallurgique fine, le cobalt est utilisé dans les aciers spéciaux et les superalliages. Tandis que le nickel est utilisé dans les abrasifs, les aciers aimantés et les carbures cémentés. De ce fait, beaucoup de rejets sous forme d'effluents métalliques se produisent dont la nécessité de récupérer le métal et recycler l'eau pour des utilisations ultérieures.

Dans le domaine d'hydrométallurgie, l'extraction et la récupération de métaux constituent un défi et un enjeu économique important. Devant ces soucis, plusieurs efforts sont engagés par les communautés industrielle et scientifique tant sur le plan de récupération que sur le plan de la préservation de l'environnement, conformément à la législation en vigueur qui devient de plus en plus étroite

Les techniques conventionnelles d'extraction d'ions métalliques à partir de matrices environnementales incluent les procédés suivants: Précipitation, extraction par solvant, échange ionique, adsorption et la récupération électrochimique. Ces derniers, qui sont actuellement les plus employés dans les techniques de traitement, peuvent être inefficaces en vue des contraintes d'ordres législatives, techniques ou économiques. Pour palier ce souci, des techniques de membranes solides ont été développées afin de promouvoir le transfert de masse.

La technique nanofiltration (NF) est une bonne alternative afin de palier ces contraintes. C'est une technique écologique qui n'utilise pas de solvant organique ni production de boue. Elle repose sur la séparation de sels et molécules basant sur leurs tailles (l'ordre de 0.001 μm) en utilisant la pression comme force motrice (de 10 à 25 bars). Aujourd'hui, elle est principalement utilisée dans les procédés de purification d'eau, tels que l'adoucissement, la décolorisation, l'élimination de micro-polluants et les ions polyvalents.

L'intérêt de cette présente étude est d'optimiser le procédé de séparation des ions de Ni(II) et Co(II), à partir de leur mélange synthétique, par la technique de nanofiltration. Pour cela, plusieurs facteurs expérimentaux sont étudiés. Notre mémoire comportera trois chapitres théoriques, suivis d'une partie expérimentale, puis une exploitation des résultats obtenus, couronnée par une conclusion.

Ce mémoire se subdivise en trois grandes parties :

- ❖ Partie théorique englobant trois grands chapitres: Métaux, Séparation membranaire, et technique d'analyse.
- ❖ Partie expérimentale est consacré à la description de l'ensemble des expériences menées pour la rétention du Co(II) et Ni(II) par nanofiltration.
- ❖ Partie résultats et discussions est consacré à la présentation et à l'interprétation des résultats.

Nous terminerons notre étude par une conclusion.

I. Les métaux

La propagation de métaux dans notre environnement ne cesse de s'accroître à cause de développement industrielle et l'amélioration du cadre de vie de l'être humain. Lorsque ces métaux dépassent les normes prescrites peuvent constituer un danger pour la faune et flore. Les métaux, en général, ne sont pas biodégradables notamment les métaux lourds dont leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement est très différent [1,2]. En effet, le recours au stockage contrôlé de déchets liquide ou solide contenant des métaux ne justifie pas l'absence de tout risque de contamination du sol et par conséquent les eaux superficielles et souterraines. Devant cette situation, plusieurs efforts sont engagés par la communauté scientifique et industrielle afin de répondre à des soucis d'ordres économiques et écologiques. Leur récupération peut constituer un volet économique important quand il s'agit de métaux de valeur [3]. D'autre part, actuellement l'appauvrissement des minerais contenant ces métaux de valeur prendra de l'ampleur ce qui va conduire à ce que ces métaux peuvent devenir plus chers à d'autres métaux nobles. Le nickel et le cobalt sont des métaux qui sont très utilisés à l'échelle industrielle donc beaucoup de rejets sous forme d'effluents métalliques se produisent dont la nécessité de récupérer le métal et recycler l'eau pour des utilisations ultérieures.

II. Utilisations et comportements de certains métaux

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie. D'autre part, on appelle en général métaux lourds ; les éléments métalliques naturels, de densité supérieure à 5 g/cm^3 et tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ($Z=11$).

Un métal est une matière conductrice d'électricité et de chaleur, en général malléable et ductile et réfléchit la lumière (éclat métallique). Les atomes d'un métal sont liés entre eux par des liaisons métalliques. L'atome d'un métal peut perdre des électrons pour former des cations et former des liaisons ioniques dans le cas des métaux alcalins. Les métaux sont un des trois groupes d'élément de tableau périodique, distingués par leurs propriétés d'ionisation et de liaison chimique ; les deux autres sont les métalloïdes et les non-métaux. On distingue les métaux alcalins et alcalino-terreux, les métaux de transition (éléments dont la couche d est partiellement remplie), les lanthanides ou terres rares (dont la couche 4f est partiellement remplie) et les actinides (la couche 5f partiellement remplie) [4].

III. Nickel

Le nickel est connu depuis des millénaires. Dans la préhistoire, ils se servaient déjà du nickel contenu dans les météorites pour réaliser des objets usuels. Il a été ensuite utilisé pour la fabrication de pièces de monnaies au début de notre ère (sous forme de cupronickel). Longtemps confondu avec l'oxyde de cuivre, il n'a été réellement identifié et isolé qu'en 1751 par le chimiste suédois Alex Cronstedt.

Bien que le nickel soit un des éléments les plus abondants dans l'univers, il n'est que peu présent sur terre. Il figure en 28^{ème} position des éléments les plus répandus, et sa teneur ne représente que 0,008 % en poids de la croûte terrestre (le noyau est la partie de la planète où l'on rencontre les plus fortes concentrations en nickel). Le nickel élémentaire n'existe pas à l'état naturel, mis à part celui provenant des météorites.

III.1. Aspects théoriques sur le nickel

Le nickel est un élément métallique de symbole Ni ; il appartient au groupe (VIII B) de la classification périodique des éléments. Il fait parti des éléments du bloc "d" appelés couramment les éléments de transition. Associé au fer, il constitue le noyau de la terre. On le trouve dans un certain nombre de minéraux arséniés et sulfures. On le trouve aussi dans de nombreuses météorites.

Il possède 5 isotopes stables : ^{58}Ni (68,25 %), ^{60}Ni (26,10 %), ^{61}Ni (1,15 %), ^{62}Ni (3,60 %) , ^{64}Ni (0,90 %) et 7 isotopes radioactifs identifiés [5]. Le nickel est le 22^{ème} élément le plus courant dans la croûte terrestre. C'est un métal de couleur blanche argentée, très brillant par polissage, dur, malléable et ductile. Il a des propriétés mécaniques voisines de celles du fer et sert à la préparation de nombreux alliages, en particulier des aciers au nickel et au chrome. Quelques propriétés physico-chimiques du nickel sont données dans le tableau 1. C'est un composé qui n'est présent dans l'environnement qu'à des concentrations très faibles. On peut le trouver dans des produits à base de métaux comme les bijoux. Les aliments contiennent naturellement de petites quantités de nickel. Il est le cofacteur de quelques enzymes et intervient entre autre dans la formation de la structure membranaire. En outre, le nickel est un métal fortement allergisant, responsable de nombreuses dermatoses chez les sujets exposés [6].

Débuts de la métallurgie moderne du nickel remontent en 1865, date où les français *Garnier* et *Heurtaux* découvrirent les ressources minières de la nouvelle Calédonie. Les premiers procédés thermiques de raffinage du nickel ont été mis au point dans les

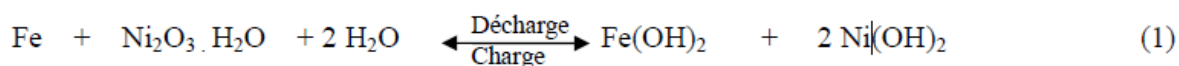
années 1900, notamment le procédé Mond et le procédé INCO. Vers 1950, de nouveaux procédés furent utilisés : les procédés d'hydrométallurgies (lixiviations acides ou basiques).

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques du nickel

Métal	Ni
Nombre atomique	28
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Masse atomique (g/mole)	58.71
Point de fusion (°C)	1453
Point d'ébullition à 1 atm (°C)	2732
Electronégativité (v)	1,8
Potentiel normal M ⁿ⁺ /M (v)	-0,25
Rayon atomique (Å)	1,24
Rayon ionique (Å)	0.69/0.6
Masse volumique à 20°C (g. cm ⁻³)	8.9
Energie de 1 ^{ère} ionisation (KJ .mol ⁻¹)	735
Energie de 2 ^{ème} ionisation (KJ .mol ⁻¹)	1753
Energie de 3 ^{ème} ionisation (KJ .mol ⁻¹)	3387

La chimie divalente du nickel est la plus prédominante de toutes. Jusqu'à un certain degré, le nickel est ferromagnétique [6]. Le nickel est un excellent catalyseur de réduction, d'hydrogénation en milieu liquide ou gazeux (à température inférieure à 300°C), de déshydrogénation et de déshydratation (au-dessus de 300 °C).

Son seul état d'oxydation important en solution aqueuse est +2, il forme de nombreux ions complexes. Il ne présente pas de propriétés amphotères. L'oxyde NiO, comme FeO et CoO, à la structure du sel gemme, le Ni₂O₃ obtenu après oxydation de Ni(OH)₂ sert dans la pile d'Edison [28], qui fonctionne suivant la réaction 1.



Et donne environ 1.3 Volt. Tandis que les états +3 et +4 n'apparaissent que dans quelques composés. Le nickel +2 est dans un état de haut spin d8, qui est fortement stabilisé dans un champ octaédrique [7]. On peut contraindre l'ion Ni^{+2} dans une géométrie tétraédrique en l'entourant de coordinats assez volumineux, comme dans $[NiEt_4]^{+2}$, $[NiCl_4]^{-2}$ et $[Ni(PPh_3)_2Cl_2]$ mais ici pour les champs tétraédrique et le plan carré, la stabilité est moindre. En solution aqueuse, l'ion hydraté Ni^{+2} est vert et ses sels sont verts ou bleus. Les complexes tétraédriques sont le plus souvent, fortement colorés, bleu ou vert. Pour des ligands Halogènes tels que Cl^- , Br^- et I^- , les bandes d'absorption sont respectivement situées à 4090, 3790 et 3820 cm^{-1} . Les complexes de géométrie plane carrée sont, quant à eux, généralement de couleur jaune, rouge ou marron. La coordinence 5 se rencontre souvent avec des ligands de type donneur tel que N- ou P-, formant ainsi des polychélates. La coordinence 6 est la plus commune des géométries pour le nickel à l'état d'oxydation II. La valeur de l'énergie, entre les orbitales t_{2g} et e_g , due à la dégénérescence des orbitales d varie en fonction du type de ligand associé. Pour $Ni(H_2O)_6^{2+}$ la fréquence correspondant à la transition d-d est de 8500 cm^{-1} et passe à 10750 cm^{-1} pour $Ni(NH_3)_6^{2+}$.

III.2. Applications

Le nickel est utilisé dans la fabrication de beaucoup de produits répartis entre les secteurs industriels, militaires, des transports, de la marine, de l'architecture et des produits destinés au public. Le nickel est l'un des métaux de transition le plus étudié actuellement et ceci grâce à ses propriétés spécifiques (catalytiques). Il forme avec les ligands organiques des centres actifs, très utilisés en synthèse organique. Il sert souvent dans la fabrication de creusets ou d'électrodes, destinés à venir en contact avec des solutions basiques. Le nickel entre également dans la composition de nombreux alliages en raison de ses caractéristiques de dureté et de résistance à la corrosion. Les autres formes d'utilisation sont les traitements de surfaces. Pour cela, on l'utilise dans les revêtements protecteurs: nickelage, plaquage [5].

III.3. Toxicité

L'exposition chronique au nickel est un facteur de risque du cancer des poumons, inscrit à ce titre dans les tableaux de maladies professionnelles [8,9]. Le nickel est le plus allergisant de tous les métaux. La réaction la plus fréquente est une dermatite de contact provoquée par un bracelet de montre, des bijoux fantaisie, des accessoires vestimentaires (boucles, boutons, fermetures éclair, etc.). Pour cette raison, le nickel a été exclu de l'alliage utilisé pour les

nouvelles pièces de monnaie européennes. Il y a des polémiques sur l'utilisation du nickel dans les amalgames dentaires.

III.4. Métallurgie du Nickel

Les débuts de la métallurgie moderne du nickel remontent en 1865, date où les français Garnier et Heurtaux découvrirent les ressources minières de la nouvelle Calédonie. Les premiers procédés thermiques de raffinage du nickel ont été mis au point dans les années 1900, notamment le procédé Mond et le procédé INCO. Vers 1950, de nouveaux procédés furent utilisés : les procédés hydrométallurgiques (lixiviations acides ou basiques) pour aboutir de nos jours à une part de marché égale pour ces 2 types de traitements.

Les minéraux et minerais qui contiennent du nickel en faible quantité (< 0,5%) sont très répandus. Par contre les gisements exploitables sont plus rares : la production de nickel vient essentiellement de deux types de minerais : les minerais sulfurés et oxydés.

On estime qu'approximativement 200 millions de tonnes de nickel sont disponibles dans le monde, se répartissant entre 30% en minerais sulfurés et 70% en minerais oxydés.

Cependant bien que les réserves de minerais sulfurés soient inférieures, leur exploitation est très développée puisque 55% des gisements en exploitation sont des minerais sulfurés. La pentlandite (34% de nickel : $(\text{Ni, Fe})_9\text{S}_8$), qui renferme le nickel est généralement associée à d'autres minerais comme : la pyrrhotite (Fe_7S_8), la pyrite (FeS_2) et la chalcopyrite (CuFeS_2).

Il existe une grande différence entre les gisements de minerais sulfurés et oxydés : les minerais sulfurés sont exploités dans des mines souterraines s'enfonçant jusqu'à 2000 mètres de profondeurs alors que les minerais oxydés sont formés en surface et sont donc exploités à ciel ouvert.

Comme nous l'avons mis en évidence, les gisements et minerais du nickel sont très différents et inégalement répartis dans le monde.

Pour cette raison il existe une grande diversité de procédés d'obtention de nickel. Ils dépendent principalement :

- du type de minerai,
- des teneurs en nickel (qui déterminent la voie de traitement hydrométallurgique pour minerais pauvres et pyrométallurgique pour minerais riches)
- de la forme sous laquelle se présentent le Ni.

Il faut rappeler que le processus d'élaboration du nickel de haute pureté n'est qu'une étape d'une longue chaîne de travail qui commence par l'extraction des minerais puis par la

formation des ferronickels et de la matte à 75% de Ni dans l'usine de Doniambo en Nouvelle Calédonie (voir schéma ci-dessous). Cette matte est transportée en France puis traitée à Sandouville.

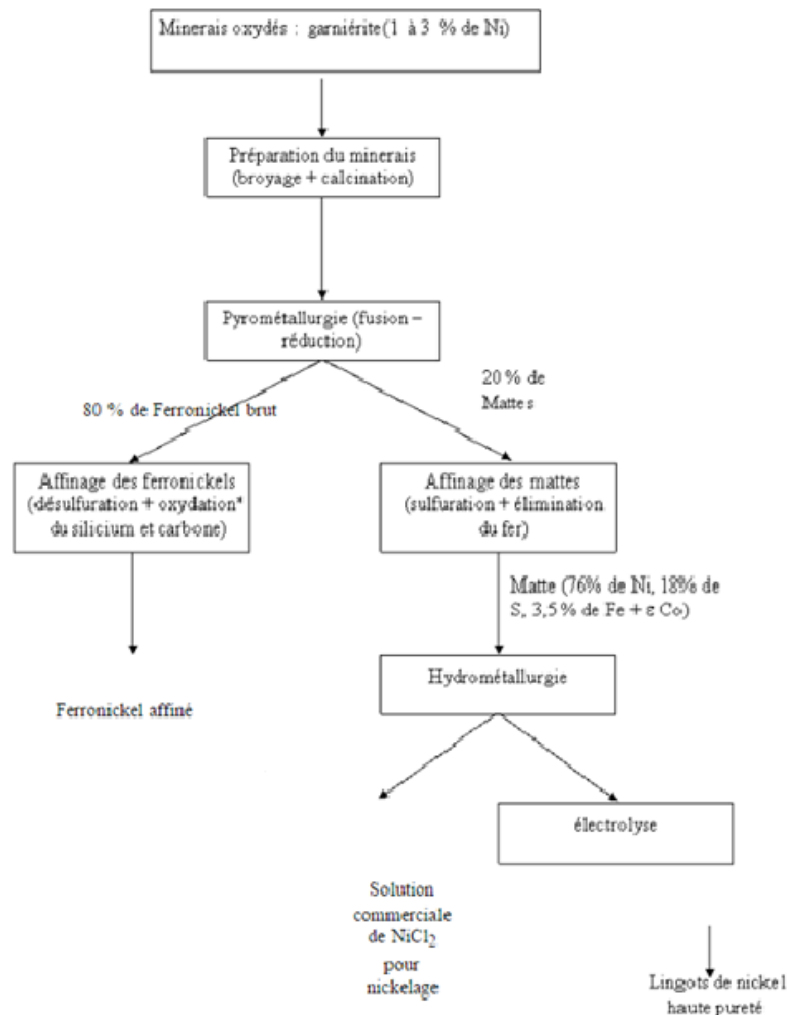


Figure.1. Schéma par bloc des étapes d'extraction du nickel de garniérîte pour la fabrication de nickel haute pureté pour nickelage

IV. Cobalt

L'origine du nom cobalt de symbole (Co) est de l'allemand "Kobold", petit diable maléfique des légendes des mineurs allemands (Nickel and Kobold). Le métal aurait été nommé ainsi par les mineurs qui en éprouaient sa toxicité. Kobold désignait auparavant le minerai. Le cobalt a été isolé en 1735 par le chimiste Suédois Georg Brandt. Le bleu de cobalt est utilisé depuis l'antiquité sur la porcelaine de Chine ou le verre en Egypte et en tant que pigment bleu dès le Moyen Age (*bleu de smalt*) comme par exemple pour les vitraux de

Chartres. C'est en réalité l'aluminate de cobalt CoAl_2O_4 de structure spinelle, isolé en 1777, mais synthétisé par Louis Jacques Thénard en 1802 et commercialisé en 1804 sous le nom de « bleu de Thénard ». On le trouve aussi sous d'autres noms : bleu outre-mer, bleu de Saxe. (<http://www.societechimiquedefrance.fr/cobalt>).

IV. 1. Aspects théoriques sur le cobalt

Le cobalt est un élément métallique de symbole Co ; il appartient au groupe (VIII B) de la classification périodique des éléments. Il a été découvert par **Georg Brandt** vers 1735. C'est un métal gris qui cristallise dans un système cubique ou hexagonal.

Le cobalt est un élément présent naturellement dans l'environnement dans : l'air, l'eau, la terre, les roches, les plantes et les animaux. Il présente certains bienfaits pour l'homme, c'est un des composants de la vitamine B12. Il est utilisé aussi pour traiter l'anémie chez les femmes enceintes car il stimule la production des globules rouges. Cependant, des concentrations trop importantes de cobalt peuvent être nocives. La respiration de concentrations trop importantes de cobalt peut provoquer des problèmes pulmonaires, tels l'asthme ou la pneumonie.

La chimie de coordination est née des travaux du chimiste **Alfred Werner** portant sur l'étude de complexes de cobalt. C'est à leur sujet que la célèbre compétition avec **Jorgensen** intervint, aux dépens de ce dernier. Bien qu'il existe des composés de coordination du cobalt à ou les degrés d'oxydation entre (-I) et (+V), la plupart des complexes sont aux degrés II et III. De par son nombre impair d'électrons, les complexes mononucléaires au degré (II) sont forcément paramagnétiques. Les états d'oxydation communs du Co incluent +2 et +3, l'état +1 est aussi observé. Dû à ces états oxydation, il possède un nombre abondant de composés.

Les oxydes sont antiferromagnétiques à basse température (CoO ; 291 K, Co_3O_4 ; 40 K). De nombreux ligands donnent des complexes octaédriques (eau, ammoniac, éthylène diamine, cyanure ...).

Les isotopes radioactifs du cobalt ne sont pas présents naturellement dans l'environnement, mais ils sont rejetés lors d'opérations dans les centrales nucléaires et lors d'accidents nucléaires. Etant donné qu'ils ont des temps de demi-vie relativement court, ils ne sont pas particulièrement dangereux, mais leurs effets sur la santé peuvent entraîner la stérilité, la chute de cheveux, des vomissements, des saignements, des diarrhées, le coma et même la mort. Ces radiations sont parfois utilisées chez les patients souffrant d'un cancer pour détruire la tumeur. Il possède 35 isotopes, parmi eux il y a un qui est stable, c'est le ^{59}Co . Quelques propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau 2 [10].

Tableau 2. Propriétés physico-chimiques du cobalt

Métal	Co
Nombre atomique	27
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁷ 4s ²
Masse atomique (g/mole)	58.93
Point de fusion (°C)	1495
Point d'ébullition à 1 atm (°C)	2900
Electronégativité (v)	1,8
Potentiel normal M ⁿ⁺ /M (v)	-0,28 / 1.84
Rayon atomique (Å)	1,25
Rayon ionique (Å)	0.78 /0.63
Masse volumique à 20°C (g. cm ⁻³)	8.9
Energie de 1 ^{ère} ionisation (KJ .mol ⁻¹)	757
Energie de 2 ^{ème} ionisation (KJ .mol ⁻¹)	1666.3
Energie de 3 ^{ème} ionisation (KJ .mol ⁻¹)	3226

IV.2. Applications

La principale utilisation du cobalt à l'heure actuelle est dans les accumulateurs du type accumulateur lithium-ion, une des deux électrodes est constituée de LiCoO₂. Cette utilisation représente environ 30 % de l'utilisation du cobalt.

Dans les alliages, tels que :

- Les super-alliages, pour certaines pièces dans les turbines à gaz.
- Les alliages résistants à la corrosion
- Les carbures
- Les aciers rapides (pour la réalisation des outils de coupe)
- Alliage prothèse dentaire (couronne par exemple)
- Les aimants et médias d'enregistrement magnétique
- Comme catalyseur dans l'industrie chimique et pétrolière

- Comme agent séchant dans les peintures et les encres.
- Comme additif alimentaire pour les animaux d'élevage, principalement les ruminants (bovins, ovins et caprins) et les lapins, pour permettre la production par leur flore digestive de vitamine B12.
- Comme matière première pour la production par fermentation bactérienne de vitamine B12 destinée à servir d'additif alimentaire pour animaux d'élevage ou pour l'alimentation humaine.
- En radiothérapie (Le cobalt 60 a de nombreuses utilisations comme source de rayons gamma, en raison de sa demi-vie relativement courte (5,27 ans), donc plus facile à éliminer en comparaison d'autres isotopes émetteurs de telles particules).

IV.3. Toxicité

Sa toxicité est supposée depuis longtemps ; le mot cobalt provenant d'ailleurs de l'allemand cobalt ou kobold ; un esprit maléfique qui hantait les mines dans la tradition germanique. Le métal aurait été ainsi nommé par les mineurs qui en éprouvaient la toxicité (de plus, il dévalorisait ou dégradait les autres éléments minés comme le nickel). Cette toxicité peut être triple, due :

1. à ses propriétés chimiques ;
2. à la radiotoxicité de certains de ses isotopes radioactifs dont le cobalt 60, utilisés pour la recherche et en médecine nucléaire, par exemple sous forme d'aiguilles pour tuer des cellules cancéreuses ;
3. à des actions synergiques avec d'autres métaux qui l'accompagnent souvent dans la nature (arsenic, et moindrement cuivre, nickel et manganèse).
4. Génotoxicité : principalement en raison des dommages oxydatifs de l'ADN par des espèces réactives de l'oxygène [11].
5. Cancérogénicité : il provoque un cancer lorsqu'il est introduit dans un muscle ou sous la peau.
6. Métabolisme : il est encore incomplètement cerné, mais on comprend mieux ses liens avec la carence en oxygène (hypoxie) dans les cellules animales.

IV.4. Métallurgie du cobalt

La teneur de l'écorce terrestre est comprise entre 25 et 29 ppm de cobalt. Les principaux minerais sont des arséniures la smaltite (appelé aussi skutterudite) CoAs_2 et la cobaltite CoAsS . L'érythrine $\text{Co}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, la linnaeite Co_2S_4 , le glaucodot sont d'autres

minerais. L'homme rejette de faible quantité de cobalt dans l'atmosphère lors de la combustion du charbon et de l'exploitation minière de minerais contenant du cobalt et, lors de la production et l'utilisation de produits chimiques à base de cobalt.

- Dans des gisements exploités, le cobalt est, en général, associé au cuivre ou au nickel et est co-produit lors des transformations métallurgiques de ces métaux.
- Le cobalt est co-produit de l'extraction de minerais de cuivre en République Démocratique du Congo et en Zambie, de l'extraction de minerais sulfurés de nickel en Russie, Canada, Australie, de minerai latéritiques de nickel en Nouvelle Calédonie, Cuba, Indonésie, Australie, Philippines, Madagascar. En Afrique du Sud, le cobalt est, en partie, co-produit de l'exploitation de métaux précieux. La seule mine exploitant exclusivement un minerai de cobalt, de la smaltite (CoAs_2), est celle de Bou Azzer au Maroc.
- En 2012, 69% du cobalt extrait provient de mines de cuivre, 24% de minerais latéritiques de nickel et 7% de minerais sulfurés de nickel-cuivre. Lorsque le minerai de nickel est destiné à la fabrication de ferronickel, le cobalt contenu n'est pas récupéré.

Il existe plusieurs méthodes pour séparer le cobalt du cuivre et du nickel. Elles dépendent de la concentration du cobalt et la composition exacte du minerai utilisé.

- Récupération à partir de concentrés de sulfure de cuivre-cobalt
- Récupération à partir de concentrés de sulfure de nickel-cobalt (processus Sherritt)
- Récupération à partir de concentrés d'oxyde de cuivre-cobalt
- Récupération de minerais latéritiques
- Récupération à partir de minerais d'arséniure
- Electro-raffinage

I. Introduction

Le transport sélectif des substances à travers des membranes a été la première fois abordée par les "naturalistes" [12]. Au cours de ses leçons sur l'endosmose, l'abbé **NOLLET** (1700-1770) a été le premier physicien à suggérer l'existence de forces de part et d'autre des membranes pour expliquer le transfert du solvant par osmose.

Cent ans après, le chimiste écossais Graham (1905-1969) se sert de membranes pour distinguer les cristalloïdes des colloïdes, mettant ainsi en évidence le rôle du milieu traité. Et ce n'est qu'un siècle plus tard que **COLLANDER** (1924) montre que le passage des substances au travers des membranes poreuses dépend de leur masse moléculaire [12].

Mais les progrès des technologies utilisant des membranes n'ont réellement eu lieu qu'au début des années 1960 avec les études sur le dessalement menées par à l'université de Californie et qui ont abouti à la réalisation des premières membranes asymétriques [37].

L'utilisation des membranes a permis ces dernières années de revoir certaines technologies classiques afin d'essayer de les remplacer par les membranes, et de tenter d'améliorer certains facteurs majeurs comme la qualité des produits, l'énergie consommée ou encore la récupération des composés toxiques pour les recycler afin de résoudre les problèmes économiques et écologiques [16].

II. Procédés membranaires

Les procédés membranaires font partie de nouvelles technologies qui peuvent jouer un rôle important dans le domaine de purification. Ces procédés peuvent être utilisés pour le traitement des eaux usées et pour la production de l'eau potable. Actuellement les procédés membranaires ouvrent de nouvelles possibilités dans l'exploitation de sources. Avant ils étaient difficilement utilisables pour des raisons techniques ou économiques [13].

Ces procédés à membranes peuvent fournir des avantages clairs et importants par rapport aux autres techniques d'extraction telle que l'extraction liquide-liquide (ELL) ou l'extraction en phase solide (EPS), en particulier ; la sélectivité, la puissance d'enrichissement et le potentiel d'automation [15].

L'élément le plus important est bien sûr la membrane elle-même. Au sens large, une membrane permselective est une interface séparant deux milieux, et contrôlant le transport des constituants d'une manière sélective (schéma 1). Elle peut être homogène ou composite, dense ou poreuse, isotope ou anisotrope, ionique ou neutre. Son épaisseur peut aller d'une centaine de nanomètres à plusieurs millimètres et le transport peut y avoir lieu par diffusion induite par des gradients de

concentration, de pression, de potentiel électrique, ou de température. Le terme membrane inclut de ce fait une grande variété de matériaux et de structure [14].

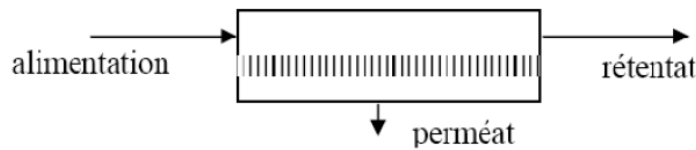


Figure 2. Représentation schématique d'un procédé de séparation membranaire

II.1. Mécanismes de transfert

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation physique dans lesquels la membrane est une barrière avec une épaisseur allant de plusieurs micromètres jusqu'à quelques millimètres, sélective sous l'effet d'une force motrice permettant l'arrêt ou le passage de certains composés entre les deux phases à séparer.

Ces procédés peuvent être classés d'après le transfert sélectif de matière à travers les membranes. Le transfert se fait sous l'action d'un gradient de potentiel chimique, un gradient de potentiel électrique ou un gradient de pression qui est représenté par la force motrice du procédé (voir tableau 3) [16].

Tableau 3. Classification des techniques utilisant des membranes (conditions isothermes).

	Ionophores	Poreuses	Denses
Gradient de potentiel chimique ($\Delta\mu$)	Dialyse Ionique	Dialyse Moléculaire (Hémodialyse)	Osmose
Gradient de potentiel électrique ($\Delta\phi$)	Electrodialyse	Electro-Ultrafiltration	Electro-osmose
Gradient de pression (ΔP)	Piézodialyse	Micro-, Ultra-, Nano- filtration	Osmose inverse

II.2. Modes de fonctionnement

Pour tout procédé impliquant un gradient de pression (ΔP), deux modes de fonctionnement sont envisageables; la filtration frontale, pour laquelle le fluide circule perpendiculairement à la membrane, et la filtration tangentielle, pour laquelle la circulation du fluide se fait tangentiellement au plan de la membrane.

En filtration frontale (figure 3), l'alimentation est placée perpendiculairement à la membrane ce qui se traduit par le parallélisme du flux d'alimentation, du gradient de pression entre les deux faces de la membrane et du flux de perméat. Ce mode de filtration, provoque la formation d'un dépôt en surface amont de la membrane qui réduit le flux de perméat au cours du temps et donc du volume filtré. Toutefois, des systèmes de recyclage de l'alimentation permettant son homogénéisation, ou de vibrations du module frontal réduisent cette formation et permettent d'atteindre un régime stationnaire et par conséquent de considérer ce mode de fonctionnement comme continu.

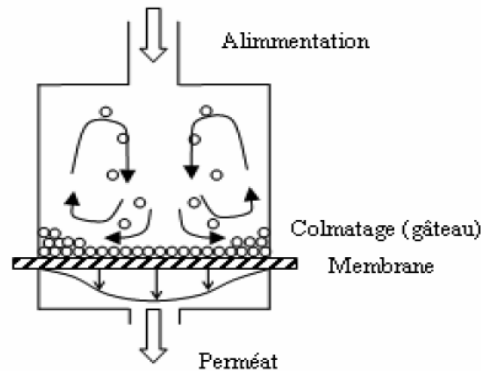


Figure 3.Cellule de Filtration Frontale

En filtration tangentielle (figure 4), le flux d'alimentation est parallèle à la surface amont de la membrane et permet de diminuer, par cisaillement, la formation de dépôt de matière à la surface. Le régime stationnaire est rapidement atteint et permet de mener un régime continu. Toutefois, le rétentat n'étant que partiellement traité à chaque passage, ce mode de filtration nécessite l'utilisation de grande surface de membrane ou d'un recyclage[16].

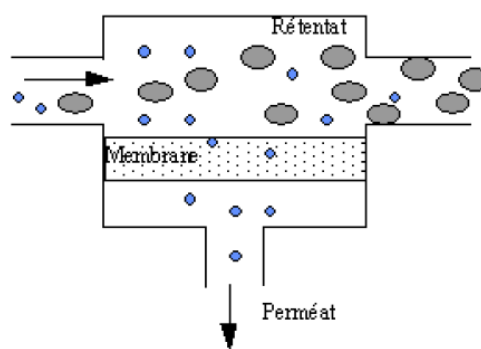


Figure 4.Filtration tangentielle.

Plusieurs types de fonctionnement peuvent être étudiés :

- Un recyclage total : on recycle le perméat et le rétentat dans le bac d'alimentation. Cette option permet de travailler en circuit fermé et d'orienter le travail pratique vers une étude théorique de vérification des lois de l'osmose inverse et leur application à la réalité industrielle.

- Un recyclage partiel : on recycle en partie le rétentat dans la cuve d'alimentation. Le perméat est stocké dans le bac prévu à cet effet. Cette option permet le traitement en continu de l'eau à traiter et se rapproche des nécessités industrielles.
- Un traitement sans recyclage : on rejette le rétentat et on stocke le perméat. Cette option est peu intéressante économiquement compte tenu du faible taux de conversion des membranes (débit de perméat / débit d'entrée en %). Le taux de rejet est trop important.

III. Généralités sur les membranes

Les procédés à membranes, industrialisés à partir des années soixante, se développent à un rythme rapide. Il existe maintenant une grande variété de membranes adaptées à divers procédés de séparation. Cette diversité est à l'origine des applications dans des domaines très différents. Les membranes peuvent être solides ou liquides.

III.1. Définition de la membrane

Une membrane peut être définie comme étant une couche mince de matière, permet tant l'arrêt ou le passage sélectif de substances dissoutes, sous l'action d'une force motrice de transfert (figure 1). Les critères de séparation des particules, des molécules et/ou des ions peuvent être [17] :

- La dimension et la forme ;
- La nature chimique ;
- L'état physique ;
- La charge électrique, etc.

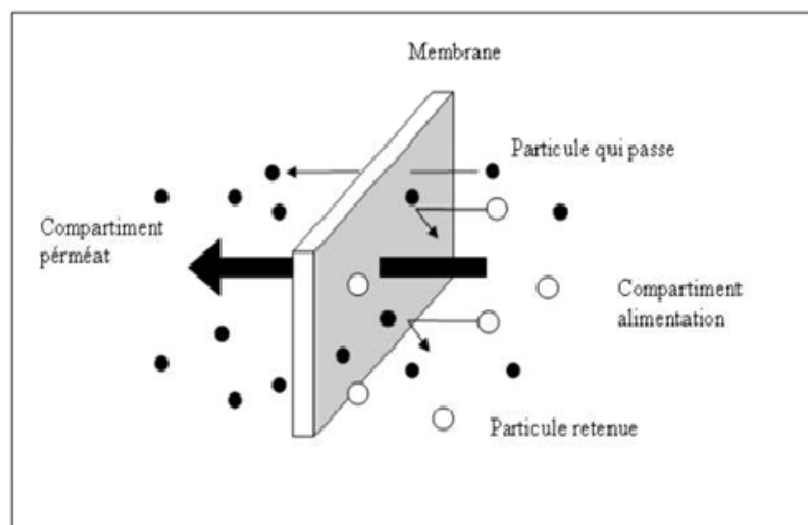


Figure 5. Schéma d'une membrane sélective.

III.2. Classification des membranes

Insistons d'abord sur le fait que la comparaison des membranes, en vue d'un type de séparation donné, repose essentiellement sur la mesure de leurs performances (perméabilité au solvant, sélectivité ou rétention, et durée de vie) dans les conditions réelles. On peut cependant estimer qu'une membrane est plus apte qu'une autre à séparer, grâce à certains critères tels que la sélectivité, la perméabilité et la durée de vie [14]. Les fabricants de membranes donnent généralement très peu d'informations sur leurs produits et les rares données disponibles ne permettent pas de comparer une membrane à une autre. Pour maîtriser ces membranes, l'obtention de ces informations est primordiale afin de comprendre les mécanismes de transfert mis en jeu et améliorer leurs performances.

Deux catégories de paramètres sont souvent recherchées:

- Les paramètres concernant les performances : perméabilité, rétention, facteur de concentration.
- Les paramètres concernant la morphologie : tailles des pores, distribution des tailles des pores, épaisseur membranaire, densité de charge, hydrophobicité et capacité d'adsorption et d'absorption.

III.2.1. Classification d'après le mécanisme de séparation

Les mécanismes de séparation dans les membranes sont complexes et encore partiellement compris. Les processus qui jouent un rôle dans la séparation membranaire sont : le tamisage, la friction sur les parois des pores des membranes, la diffusion dans le matériau membranaire ou dans les pores des membranes, les forces de surface répulsives ou attractives, notamment la répulsion électrostatique. La classification la plus répandue des membranes d'après le mécanisme de séparation est la suivante :

- Membranes poreuses (MF, UF, NF), où les effets de tamisage et de friction jouent des rôles importants mais aussi les forces de surface peuvent jouer un rôle important comme en NF; où les pores peuvent être subdivisés en plusieurs catégories :
 - plus grands que 50 nm (MF, UF);
 - 2 à 50 nm (UF);
 - plus petits que 2 nm (NF).
- Membranes non poreuses (perméation de gaz, pervaporation, osmose inverse (OI)); ces membranes peuvent être considérées comme des milieux denses où la diffusion des espèces a lieu dans les volumes libres situés entre les chaînes moléculaires du matériel de la membrane;
- Membranes échangeuses d'ions ; ces membranes sont considérées comme un type spécial de membranes non poreuses. Elles sont constituées de gels denses ayant une charge positive (échangeuses d'anions) ou négative (échangeuses des cations).

III.2.2. Classification d'après la géométrie de préparation des membranes

Les membranes peuvent être classées en fonction de la forme sous laquelle elles sont fabriquées:

- Membranes planes;
- Membranes cylindriques :
 - tubulaires (ayant le diamètre interne plus grand que 3 mm);
 - Creuses (ayant le diamètre plus petit que 3 mm).

La forme des membranes conditionne la manière dont elles sont assemblées pour fabriquer des modules.

III.2.3. Classification d'après la nature chimique

Les membranes sont fabriquées à partir de polymères organiques et de matières inorganiques. Bien qu'il existe des membranes mixtes faites de polymères et de matériaux inorganiques (membranes polymériques avec des zéolites par exemple) [18], la plupart des membranes disponibles commercialement sont faites soit à partir de polymères ou de matériaux inorganiques.

Les principaux polymères utilisés pour la fabrication de membranes sont :

- Dérivés de la cellulose : ces polymères considérés généralement comme plus hydrophiles sont peu coûteux et ont une faible tendance à l'adsorption;
- Polyamides ayant des propriétés thermiques et chimiques supérieures à celles des dérivées de la cellulose (quoique ces polymères sont très sensibles à certains oxydants comme le chlore);
- Polysulfone (PS) et polyethersulfone (PES), qui ont une tendance à l'adsorption plus élevée que les membranes ci-dessus, avec une meilleure stabilité chimique, mécanique et thermique. Les membranes inorganiques sont faites de céramique (oxydes d'aluminium, de zirconium ou de titane).

Ces membranes ont une stabilité chimique, mécanique et thermique supérieure aux membranes polymériques, mais, par contre, elles sont friables et beaucoup plus coûteuses que les membranes organiques [18].

III.2.4. Classification d'après la morphologie

Les membranes peuvent être classées en fonction de leur structure :

- Membranes à structure symétrique : ces membranes denses ou poreuses ont la même structure sur toute leur épaisseur (structure isotrope);
- Membranes à structure asymétrique : La mise au point et l'utilisation de membranes asymétriques, constituées d'une fine couche active déposée sur une paroi plus épaisse et beaucoup plus poreuse, permet de donner à l'ensemble une plus grande résistance mécanique à la pression,

tout en conservant une perméabilité importante. En effet, le débit de perméat étant proportionnel à la pression et inversement proportionnel à l'épaisseur de la couche active de la membrane, ce type de membrane permet d'augmenter considérablement la perméabilité de la membrane. La réalisation de membranes de type asymétrique a, sans aucun doute, permis le développement des techniques de filtration à l'échelle industrielle. La structure de la membrane varie d'une couche à une autre (membranes anisotropes); on peut distinguer deux sous-types de membranes asymétriques :

- Membranes préparées à partir du même matériau (membrane polymérique préparée par inversion de phase par exemple);
- Membranes composites : ce sont des membranes constituées principalement de deux couches :
 - peau : une couche de très faible épaisseur en contact direct avec l'eau à traiter. Cette couche donne à la membrane sa sélectivité;
 - couche support : une couche plus épaisse, d'une perméabilité beaucoup plus grande, qui supporte la peau et confère à la membrane sa résistance mécanique.

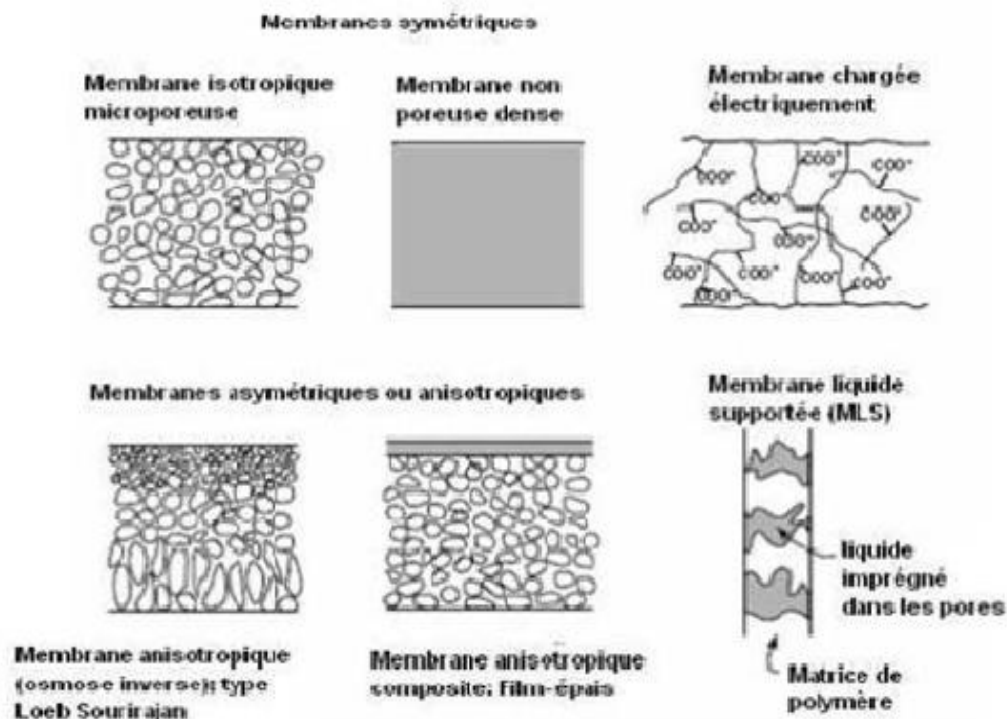


Figure 6. Différents type de membranes.

La plupart des membranes commerciales de MF, UF et de NF sont des membranes à structure asymétrique car ce type de structure permet d'avoir des perméabilités plus élevées.

IV.3. Performances des membranes

VI.3.1. Perméabilité hydraulique de la membrane : L_p

Elle représente le flux volumique ou massique traversant la membrane par unité de surface membranaire. Nous notons que la perméabilité dépend directement de la pression et de la température.

Afin de ne pas rentrer dans les détails de la structure de la membrane et sous l'action de la PTM, le solvant entraîne sélectivement les solutés à travers la membrane. Le flux de solvant J_v , qui traverse la membrane est proportionnel à la pression transmembranaire selon la loi de Darcy :

On définit la perméabilité hydraulique L_p (Equation 1) qui est valable pour toutes les membranes.

$$J_v = L_p (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (1)$$

Avec

L_p : perméabilité hydraulique de la membrane ($m \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ ou $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$).

Δp : pression transmembranaire (Pa).

$\Delta \pi$: pression osmotique (Pa).

σ : coefficient de réflexion de la membrane.

La perméabilité d'une membrane à l'eau, est déterminée comme la pente de la droite du flux de perméation J_w en fonction de la pression transmembranaire ΔP .

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

$$R_m = \frac{1}{\mu L_p} \quad (2)$$

μ est la viscosité du perméat (eau).

Cette relation nous permet de calculer de façon pratique la résistance hydraulique d'une membrane à partir des mesures de flux de perméation en fonction de la pression transmembranaire.

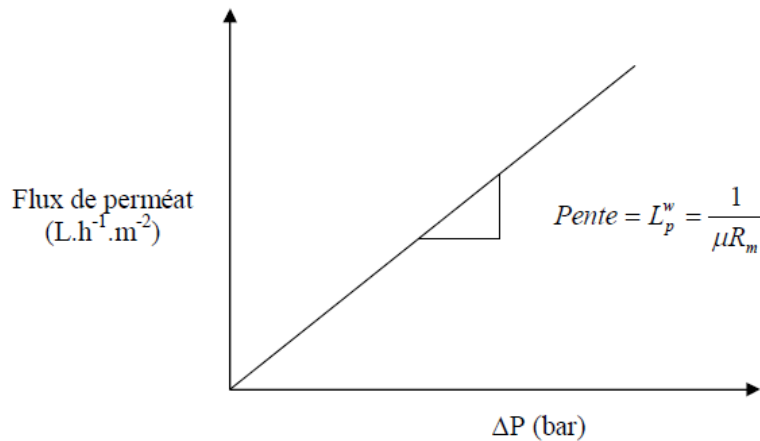


Figure 7. Flux de perméat de l'eau en fonction de la pression transmembranaire.

VI.3.2. Resistance

Elle est en fonction de la pression, la température et les agents chimiques. Une membrane, est utilisée toujours dans les limites bien définies de P, T et pH.

VI.3.3 Durée de vie

Chaque membrane a une durée de vie, au delà de laquelle, la membrane ne sera pas performante (Chute de rendement et de performances, dégradation de l'état, usures...).

VI.3.4. Taux de conversion

Dans le cas des techniques à membrane, l'écoulement du fluide à filtrer peut être continu frontal ou tangentiel. La fraction de débit du liquide qui traverse la membrane est appelée taux de conversion de l'opération de séparation, donné par l'équation 3.

$$Y = \frac{Q_p}{Q_a} \quad (3)$$

Avec Q_p et Q_a sont les débits volumiques respectivement pour le perméat et l'alimentation.

VI.3.5. Sélectivité

La sélectivité d'une membrane est, en général, définie par le taux de rejet (S_p) ou par la rétention (R) de l'espèce (sel, macromolécule, particule) que la membrane est censée retenir, donnés par les équations suivantes (5 et 6) :

$$R = \frac{c_0 - c_p}{c_0} = 1 - \frac{c_p}{c_0} \quad (4)$$

$$Sp = \frac{C_p}{C_0} \quad (5)$$

Dans le cas de l'ultrafiltration, l'efficacité de la membrane est, en général, caractérisée par le seuil de coupure (Cut-off). Il s'agit de la masse molaire (g/mol) correspondant à une rétention pratiquement totale (90 % le plus souvent) d'une macromolécule déterminée. Cette notion de seuil de coupure n'a pas de sens dans le cas de l'osmose inverse ni de la microfiltration [19]. En effet, la sélectivité dépend aussi de la pression et de la température.

IV. Polarisation de la concentration

Lors de la filtration, les espèces retenues (ions, macromolécules, colloïdes, particules) s'accumulent progressivement à la surface de la membrane sous l'effet de la pression. Le gradient de pression mis en jeu entraîne le solvant et le soluté par convection de la solution d'alimentation vers la membrane. Elle représente une barrière physique qui provoque une surconcentration dans le rétentat à la paroi de la membrane. Il s'établit alors un gradient de concentration entre la surface membranaire et le sein de la solution d'alimentation. Cette différence de concentration induit un flux diffusionnel dans le sens opposé au flux convectif (Figure 8). Ce phénomène appelé polarisation de concentration est réversible et disparaît lors de l'annulation de la pression transmembranaire [73]. La première conséquence de ce phénomène est l'augmentation de la différence de la pression osmotique $\Delta\pi_m$ de part et d'autre de la membrane et donc la réduction de la force motrice de perméation de l'eau à travers la membrane. La différence de pression osmotique est en fait la pression minimale qu'il faut dépasser pour qu'il y ait perméation d'eau au travers des pores dans le cas d'une membrane d'osmose inverse et des petites molécules (lactose et ions) dans le cas de la nanofiltration.

Une conséquence de l'augmentation de $\Delta\pi_m$ due à la polarisation de la concentration, est la diminution du flux de solvant ce qui mènera à augmenter la pression transmembranaire pour conserver un flux de perméation constant. Cela se traduit par une augmentation de la consommation d'énergie et donc en une hausse des coûts d'opération. Les conséquences de la polarisation de concentration sur les différentes techniques de filtration membranaire sont récapitulées dans le tableau 4.

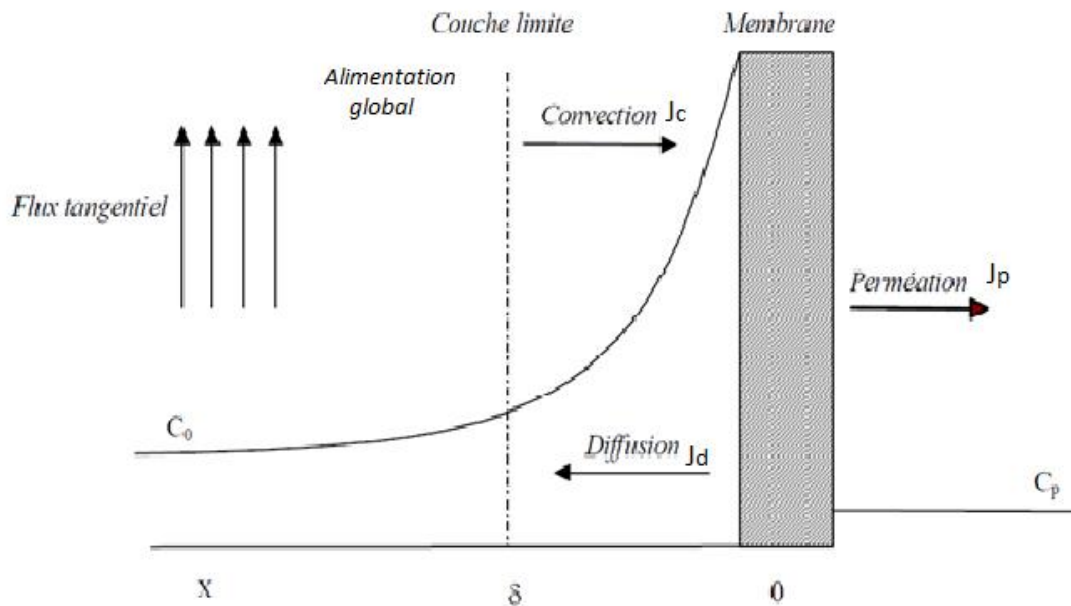


Figure 8. Représentation schématique du phénomène de polarisation de concentration.

Tableau 4. Conséquences de la polarisation de concentration.

Techniques membranaires	Influence	Origine
Hyperfiltration	modérée	k grand
Ultrafiltration	fort	K petit / J grand
Microfiltration	fort	K petit / J grand
Gaz séparation	(très) faible	K grand / J petit
Pervaporation	faible	K grand / J petit
Electrodialyse	fort	
Dialyse	faible	J petit

Avec K ; Coefficient de transfert de masse

V. Phénomène de colmatage

Le colmatage des membranes est un des verrous rencontrés en filtration membranaire. Il s'agit d'un problème majeur lié à l'utilisation des techniques membranaires qu'il convient de maîtriser le procédé afin d'optimiser ces performances et répondre au compromis entre les critères de sélectivité, de flux et de la durée de vie des membranes.

Le colmatage résulte de l'accumulation de solutés à la surface des membranes. L'accumulation de matière peut se faire à la surface d'une membrane, les particules peuvent bloquer ses pores, et, dans le cas d'une membrane ayant des pores suffisamment grands, il peut y avoir une adsorption et/ou dépôt de substances colmatantes dans la paroi interne de pores. Des phénomènes physiques, chimiques, biologiques peuvent se produire à l'interface membrane-soluté et conduire à l'obstruction des pores de façon parfois irréversible. Ces effets, entraînent des variations de perméabilité et de sélectivité [74]. C'est un état extrême de la polarisation de concentration. Le colmatage équivaut à une résistance supplémentaire (R_f) à l'écoulement à travers la membrane. Le

colmatage peut aussi influencer le pouvoir de séparation d'une membrane en agissant, par exemple, comme une deuxième membrane dynamique qui se superpose à la membrane originale.

Différents mécanismes de colmatage peuvent être différenciés : l'adsorption ; le dépôt de matière par convection ; le dépôt de matière par gélification, dénaturation, agrégation, réaction. Dans la pratique, le contrôle du colmatage d'un procédé en fonctionnement est optimisé en agissant sur l'hydrodynamique du système : filtration tangentielle, vitesse de circulation, ajout de promoteurs de turbulence au voisinage de la membrane.

VI. Nanofiltration

VI.1. Historique

La première membrane de nanofiltration provient d'une membrane d'osmose inverse en acétate de cellulose. Celle-ci présentait un seuil de coupure supérieur à celui d'une membrane "loose Reverse osmosis membrane" ce qui signifie "membrane d'osmose inverse à pertes". Ainsi, dans les années 70, un nouveau procédé est apparu concernant le domaine compris entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration : la filtration hybride [20]. En 1976 cette technique fut utilisée par la société Fluid System en Floride pour l'adoucissement des eaux souterraines. Le procédé correspondant à ce type de membrane a eu par la suite diverses appellations comme "hyperfiltration", "osmose inverse à basse pression" ou bien encore "ultraosmose"[21]. Les termes "nanofiltres" et "nanofiltration" sont des désignations déposées finalement par la société FilmTec (filiale de Dow Chemical) et retenues en 1992 par la fédération internationale des industries laitières. Le préfixe "nano" représente l'ordre de grandeur des dimensions présumées des pores de ces membranes : 10^{-9} m.

La nanofiltration est une technique de séparation membranaire mettant en jeu un gradient de pression comme force motrice. Elle se caractérise par une faible rétention des ions monovalents et une rétention importante des ions divalents (Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-}) et multivalents, ainsi que des substances organiques de faible poids moléculaire [22]. C'est un excellent procédé d'adoucissement et de désulfatation des eaux, ainsi qu'un très bon traitement d'affinage après une étape de clarification de l'eau.

La nanofiltration présente un seuil de coupure de l'ordre de 300 daltons. Les membranes utilisées possèdent des pores de la taille du nanomètre [23]. La nanofiltration permet de séparer les solutés pour une pression transmembranaire variant entre 5 et 40 bars.

Pour la définir, on pourrait aussi bien utiliser l'expression "entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration" [24], étant donné que la nanofiltration est à la fois sélective par rapport aux sels dissociés (Comme l'osmose inverse) et aux molécules (comme l'ultrafiltration).

VI.2. Les membranes de nanofiltration

Les membranes utilisées en nanofiltration peuvent être de nature organique ou minérale et présentent le plus souvent une structure asymétrique. Généralement, elles sont constituées de trois parties [25] :

- Un support macroporeux (couche MF, $dp > 50\text{nm}$),
- Une ou plusieurs couches macro ou mésoporeuses (couche UF, $2 < dp < 50\text{nm}$),
- Une couche active microporeuse de faible épaisseur (couche NF, $2 < dp < 2\text{nm}$).

VI.2.1. Membranes organiques

La couche active des membranes organiques de NF peut être constituée de :

- membranes d'acétate de cellulose, qui sont des membranes asymétriques intégrales, sensibles au pH, à durée de vie plutôt limitée. Ces membranes sont peu coûteuses.
- membranes polyamides, de polyéthers ou de polysulfones, plus résistantes, plus perméables mais plus chères (Wittmann(1998)). Quelques exemples de groupements fonctionnels constituant la couche active des membranes de NF sont présentés par la Figure 9.

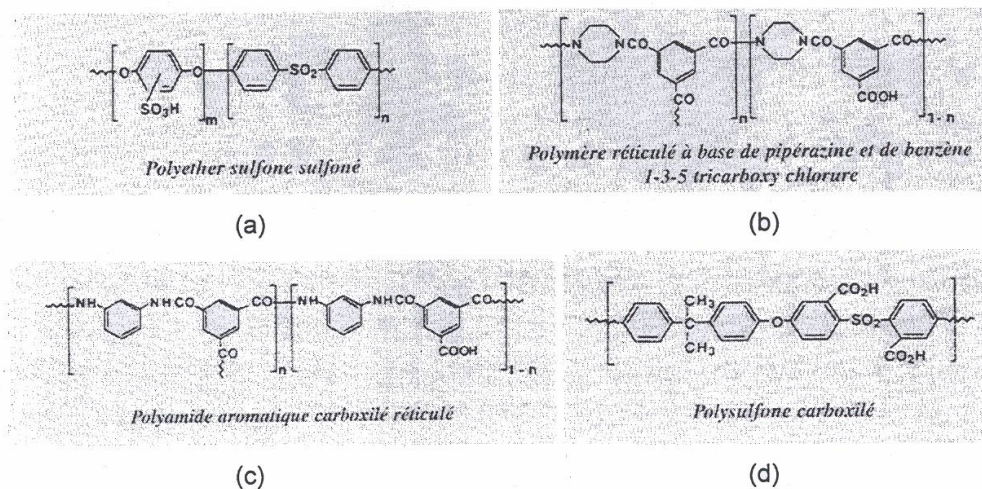


Figure 9. Exemples de groupements fonctionnels des couches actives de membranes de nanofiltration.

Ces membranes sont disponibles en module plane et spiralé, quelques membranes sont sous forme tubulaire, très peu de membranes de NF se présentent sous forme de fibres creuses. Ainsi, dans le traitement d'eau potable, les membranes utilisées sont exclusivement sous forme de modules spiralés (Figure 10). En traitement des eaux industrielles, d'autres modules peuvent être

utilisés, malgré leur coût plus élevé. Leur utilisation peut se justifier par la possibilité d'un traitement direct sans prétraitement sophistiqué en amont, en utilisant des modules tubulaires ou vibrants par exemple. Ceci simplifie la filière de traitement et peut ainsi permettre de réduire les coûts d'investissement dans le cas où le débit d'eau à traiter est faible.

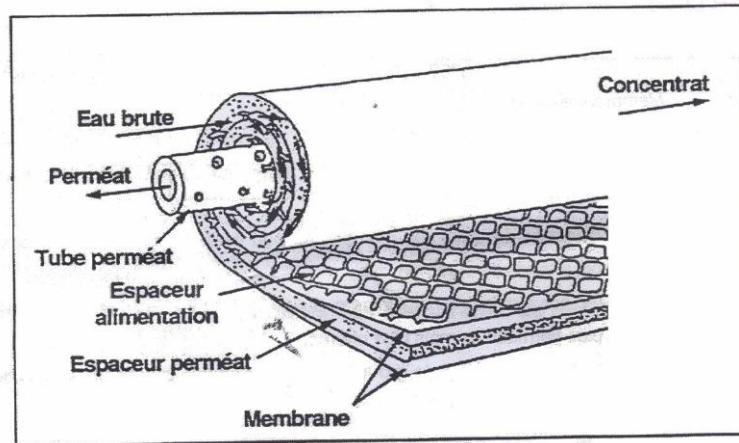


Figure 10. Membrane sous forme spiralee.

VI.2.2. Membranes minérales

Ce type de membrane est commercialisé depuis 1995 (SCT TiO₂ [26], OrelisZrO₂ [28]). Ces nanofiltres permettent de travailler dans des conditions extrêmes car ils présentent des résistances physique et chimique supérieures à leurs homologues organiques, ce qui permet de traiter des solutions à température élevée, à des pH soit très acides soit très basiques, ou encore des solutions oxydantes ou organiques. En contrepartie, le diamètre des pores des membranes inorganiques est souvent supérieur à celles des nanofiltres polymères (≈ 1000 Da). La couche active de ces nanofiltres minéraux, à base d'oxydes métalliques dans la majorité des cas, est généralement obtenue par le procédé sol-gel lequel est bien adapté au dépôt de couches minces à porosité contrôlée [28,25]. Les interstices qui se forment entre les grains confèrent aux membranes leur porosité [29].

Le caractère amphotère de ces oxydes métalliques constitue une priorité importante de ce type de membranes. En effet, la mise en contact du matériau avec une solution aqueuse induit la formation de charges électriques à la surface et sur les parois des pores de la membrane. Les fonctions hydroxydes sont capables d'échanger des protons avec le milieu ce qui donne naissance à des sites positifs ou négatifs selon l'équilibre suivant (James et Parks (1981)) :



VI.3. Les applications de la nanofiltration

La littérature fait essentiellement état d'un large domaine d'applications [29]:

- a) Traitement des eaux; contenant des ions indésirables ou toxiques : nitrates, cuivre, cadmium, zinc, uranium, nickel, plomb et étain, l'adoucissement par rétention de sels d'anions ou de cations divalents afin de réduire la dureté totale (Ca^{2+} et Mg^{2+}) et sulfatée (SO_4^{2-}) jusqu'à 100%
- b) Traitement d'effluents ; recyclage et l'épuration des rejets industriels.
 - i) *Industrie du papier*, des effluents contenant de grandes quantités de matières organiques et inorganiques. Ils peuvent être acides ou basiques mais ils sont toujours riches en chlore. Leur couleur et leur DBO/DCO sont également très élevées.
 - ii) *Industrie métallurgique ou minière* ; des effluents de lavage du minerai de fer, le lessivage des métaux ou dans la régénération des résines extractives (métaux lourds, agents oxydants ou réducteurs et des solides en suspension).
 - iii) *Industrie alimentaire* ; recyclage des saumures d'un procédé de raffinage du sucre de canne [38], purification du sucre (élimination des polysaccharides ainsi que des colorants) et des effluents vinicoles.
 - iv) *Autres*: Séparation des gaz, décoloration des effluents de rinçage de cuves de fabrication d'encre pour stylo, récupération des eaux de lavage du traitement de filtres photographiques, effluents riches en métaux lourds et lessive de soude.
- d) Valorisation de produits à haute valeur ajoutée.
 - i) *Industrie laitière* dans le traitement du lactosérum, la préconcentration du lait.
 - ii) *Industrie pharmaceutique* dans la purification et la concentration des acides aminés comme l'acide aspartique, séparation des antibiotiques du bain de fermentation, récupération de molécules à faibles poids moléculaire comme l'acide acétique, détermination de divers médicaments dans les fluides biologiques (plasma sanguin, urine...etc.).
 - iii) *Industrie métallurgique ou minière* : récupération de métaux de haute valeur marchande.

I. Introduction

Les métaux peuvent être analysés par des méthodes chimiques classiques (volumétriques et gravimétriques) et/ou par des méthodes instrumentales (méthodes spectroscopiques,). Les méthodes spectroscopiques sont des techniques d'analyse qui permettent de connaître la composition chimique beaucoup plus rapidement que les dosages classiques. Elles permettent des analyses simultanées de divers composants avec une grande rapidité, sur une faible quantité d'échantillon, récupérable si nécessaire, et avec un coût relativement faible[30]. Les plus utilisées actuellement sont: UV/Visible, spectrométrie d'émission atomique à plasma induit (ICP), spectrométrie de masse (SM), spectrophotométries d'absorption atomique à flamme (SAA) et électrothermique (SAAE),...etc.[31].

De nouvelles techniques basées sur la spectroscopie d'absorption ont commencé à se développer depuis une dizaine d'année, et subissent aujourd'hui un regain d'intérêt grâce aux riches possibilités qu'elles offrent. La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) constitue un outil privilégié d'analyse en sciences environnementales. Elle peut être couplée à un four graphite, la spectrométrie SAA autorise le dosage d'éléments majeurs et traces dans divers types de substrats : végétaux, sols, sédiments, roches, aliments, déchets solides, effluents liquides, eaux souterraines, eaux de surface, eaux usées,... etc.

II. Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique(SAA)

II.1. Principe

Dans son principe, la spectrométrie SAA consiste à *vaporiser l'échantillon* liquide et à le chauffer à l'aide d'une flamme ou d'un four. En mode flamme, l'équipement peut être utilisé en spectrométrie d'absorption et d'émission. La flamme est dirigée vers une lumière émise par une lampe appropriée émettant les longueurs d'onde caractéristiques de l'élément recherché. En traversant la flamme, les ondes lumineuses dont les longueurs d'onde correspondent à l'élément dosé sont absorbées par les ions excités présents dans la flamme. L'absorption est mesurée à l'aide d'un prisme dispersif et d'une cellule photoélectrique. Elle est directement proportionnelle à la concentration de l'élément. Lorsque les atomes d'un élément sont excités, leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission de lumière d'une fréquence bien définie (ν) et propre à cet élément. Le même élément dispersé dans la flamme possède la propriété d'absorber tout rayonnement de même fréquence (ν). Il en résulte une absorption du rayonnement incident lié à la concentration de l'élément considéré.

En mode flamme, la limite de détection est de l'ordre de la ppm. La sensibilité des dosages en mode flamme est limitée par des réactions secondaires (évaporation) et par le temps très

court de passage dans la flamme. Pour accroître la sensibilité du dosage, il est nécessaire de réduire ou d'éliminer ces deux facteurs par atomisation. Celle-ci est réalisée dans un four graphite d'un volume réduit sous atmosphère inerte. La limite de détection est alors de l'ordre du ppb.

II.2. Linéarité de Beer-Lambert

Les techniques d'absorption atomique sont basées sur une loi toute simple appelée loi de Beer-Lambert qui lie linéairement le taux d'absorption à la concentration de l'espèce absorbante. Cependant, cette linéarité est conditionnée en pratique par la résolution du spectromètre ainsi que par le produit de la concentration par la longueur d'absorption. L'écart par rapport à certaines valeurs de ces deux paramètres conduit à la déviation de la loi d'absorption par rapport à sa linéarité.

Si un faisceau de photon d'intensité initiale I_0 traverse une cuve de longueur L (généralement 1 cm) contenant une solution de concentration C (mol.L^{-1}), l'intensité I une fois la cuve traversée aura comme relation [32].

$$I = I_0 e^{-\epsilon LC} \dots \dots \dots (6)$$

ϵ est appelé le coefficient d'extinction molaire ou coefficient d'absorption. C'est une grandeur intrinsèque d'un composé dans des conditions données, dépend de la nature du corps absorbant, de la longueur d'onde, de la température et indépendant du solvant, il s'exprime en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

L'intensité lumineuse n'est pas toujours l'information la plus intéressante à traiter, c'est pourquoi on définit la transmittance (T), souvent exprimée en pourcentage est définie comme suit (équation 7):

$$T = \frac{I}{I_0} \dots \dots \dots (7)$$

C'est la grandeur que l'on retrouve en ordonnée des spectres IR. On rencontre aussi l'absorbance, définie par la relation 8 :

$$A = \log (I_0/I) = -\log T \dots \dots \dots (8)$$

L'absorbance peut donc s'écrire sous la forme (équation 9):

$$A = \epsilon. L.C \dots \dots \dots (9)$$

Où A est l'extinction, l'absorbance ou densité optique,

- Si ϵ et L sont donnés, l'absorbance est en principe proportionnelle à la concentration. Deux facteurs peuvent modifier cette proportionnalité: la concentration et la sensibilité du détecteur,
- Si la solution est trop concentrée, il peut y avoir des interactions soluté-solvant voire soluté-soluté,
- La loi n'est vérifiée que dans un domaine limité de l'absorbance, entre 0 et 2,
- Utilisée pour de nombreux dosages d'espèces chimiques colorés. Pour des composés incolores, il est parfois possible de préparer des complexes colorés.

A une longueur d'onde donnée, et en faisant la mesure avec des cuvettes de même épaisseur (l), on aura une proportionnalité entre l'absorbance mesurée et la concentration du corps absorbant.

La loi de Beer- Lambert n'est vérifiée rigoureusement que sous les conditions suivantes:

- La lumière utilisée doit être monochromatique,
- La concentration de la substance absorbante ne doit pas être trop élevée (risque d'avoir réflexion de lumière),
- Solutions sans troubles et non fluorescentes,
- La dilution ne déplace pas l'équilibre de la réaction (un échantillon coloré est un complexe et sa réaction est réversible),
- L'analyse est déterminée par comparaison à une courbe d'étalonnage déterminée expérimentalement.

On choisira toujours la longueur d'onde qui correspond à une absorption maximale. Tous les corps en solution absorbent la lumière, aussi bien que le verre des cuves. Il est donc nécessaire de déterminer cette absorption parasite par un essai à blanc dans lequel on mesure l'absorption d'une solution contenant tous les constituants sauf le corps à analyser. Les conditions d'analyse doivent être les mêmes (température, pH, manipulateur,.....) [4].

II.3. Appareillage

Le dispositif expérimental simplifié utilisé en absorption atomique à flamme (figure 11) se compose d'une source (1), (la lampe à cathode creuse), d'un brûleur et d'un nébuliseur (2), d'un monochromateur (3) et d'un détecteur (4) relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.

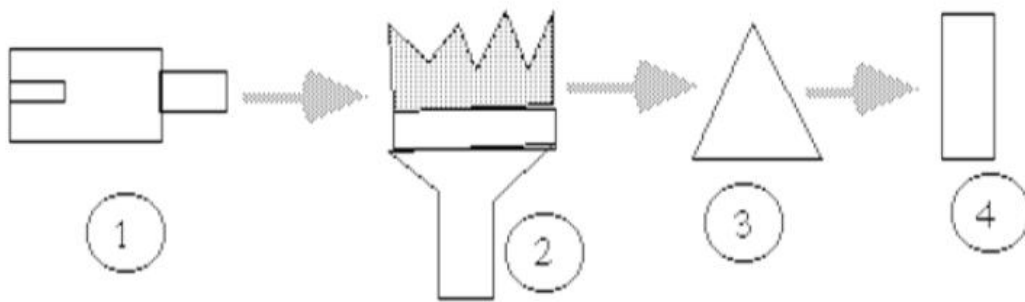


Figure11. Schéma simplifié d'un spectrophotomètre d'absorption atomique.

a) Lampe à cathode creuse

Elle est constituée par une enveloppe de verre scellée et pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques mm d'Hg.

Lorsqu'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ses ions bombardent la cathode, arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et excités par chocs : il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse. La particularité du rayonnement ainsi émis est qu'il est constitué de raies très intenses et très fines.

b) Nébuliseur

La solution à analyser est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur et à la sortie elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur.

c) Atomisation

L'aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant est éliminé, il reste les sels ou les particules solides, qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés. La flamme air acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de plusieurs éléments. Sa température est de 2500°C environ [33].

I. Réactifs

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons utilisé les réactifs suivants :

- les sels de chlorures et nitrates en cobalt et nickel six fois hydraté, ainsi que la soude, fournis par Carlo Erba, France.
- L'acide chlorhydrique (38%) fourni par Sigma-Aldrich.

II. Appareils et instruments analytiques

- Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre type ADWA AD 1030 muni d'une électrode combinée.
- Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique type OHAUS.
- Le dosage des ions métalliques a été fait au moyen d'un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme type Perkin Elmer Pin AA clé 900 H (figure12).
- Les expériences de nanofiltration des ions métalliques ont été réalisées à l'aide du pilote de nanofiltration de marque MP72 (figure13).



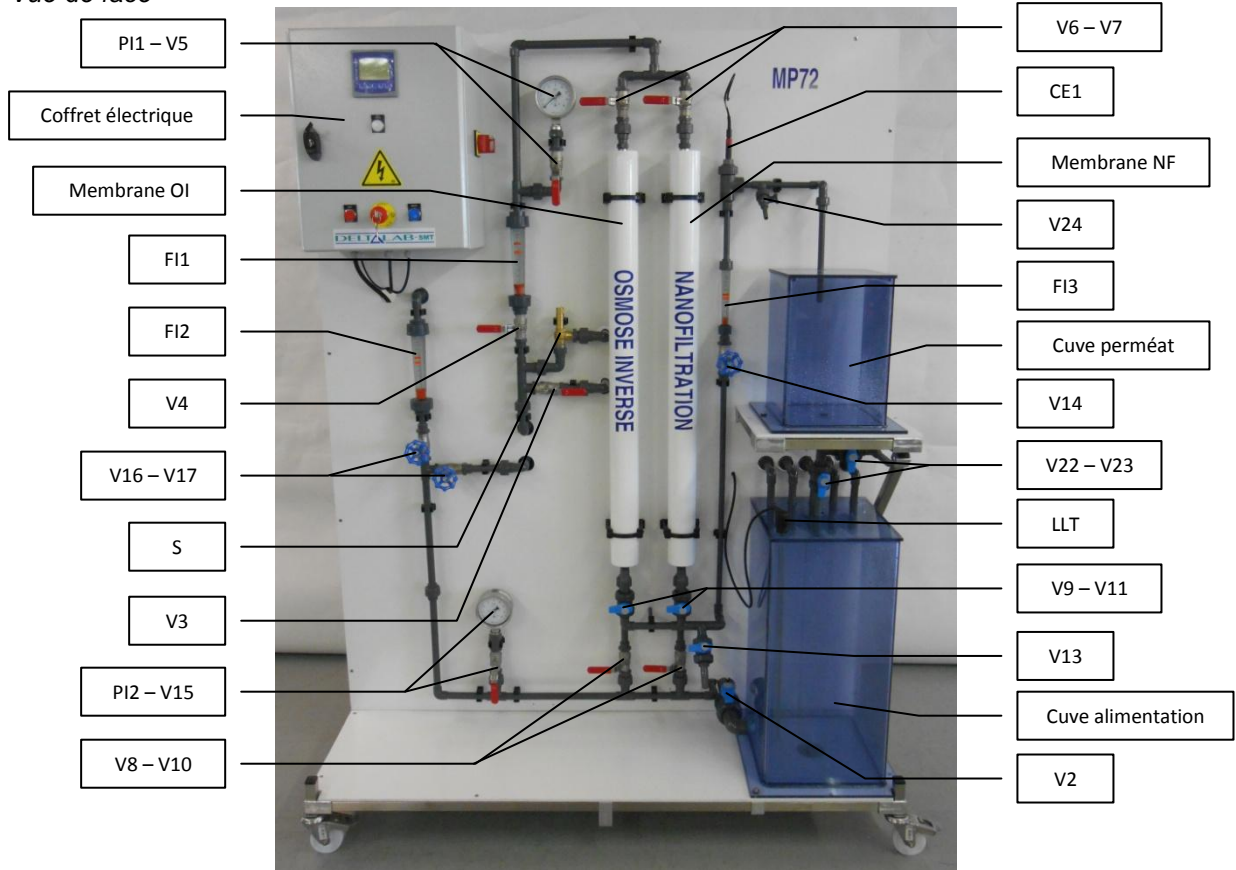
Figure 12. Un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme type Perkin Elmer Pin AA clé 900 H.

III. Procédure de nanofiltration

III.1. Montage utilisé

Le pilote de nanofiltration est donné par la figure 13, représentant ses deux faces dont la nomenclature de chaque constituant est donnée dans le tableau 5.

Vue de face



Vue arrière

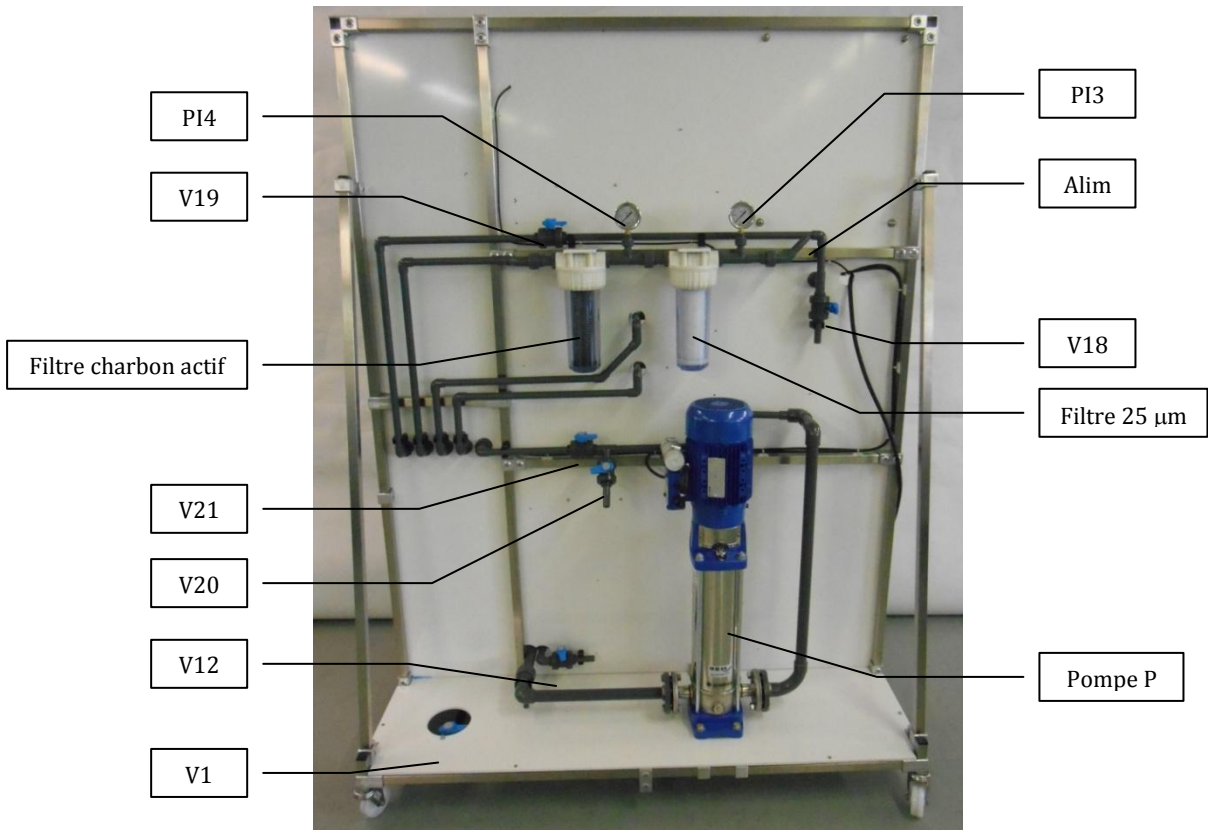


Figure13. Vues face et arrière du pilote de nanofiltration.

Tableau 5. Nomenclature des constituants du pilote de nanofiltration.

Constituants du Pilote	Nomenclature de chaque constituant
V1	Vanne de vidange de la cuve d'alimentation B1
V2	Vanne de mise en ligne de la cuve d'alimentation B1
V3	Vanne de mise en recyclage de l'alimentation
V4	Vanne de mise en ligne du circuit en entrée des membranes
V5	Vanne de mise en ligne du manomètre PI1 (entrée de module)
V6	Vanne de mise en ligne de la membrane d'osmose inverse (entrée)
V7	Vanne de mise en ligne de la membrane de nanofiltration (entrée)
V8	Vanne de mise en ligne de la membrane d'osmose inverse (sortie rétentat)
V9	Vanne de mise en ligne de la membrane d'osmose inverse (sortie perméat)
V10	Vanne de mise en ligne de la membrane de nanofiltration (sortie rétentat)
V11	Vanne de mise en ligne de la membrane de nanofiltration (sortie perméat)
V12	Vanne de vidange du circuit de rétentat après module
V13	Vanne de vidange du circuit de perméat après module (côté sonde de conductivité)
V14	Vanne d'isolement du circuit de perméat après module (sonde conductivité)
V15	Vanne de mise en ligne du manomètre PI2 (sortie de module)
V16	Vanne de réglage du débit de rétentat en retour vers cuve B1 ou en sortie
V17	Vanne de retour du rétentat vers cuve B1 ou en sortie
V18	Vanne de soutirage du rétentat
V19	Vanne d'isolement du circuit de retour du rétentat vers la cuve B1
V20	Vanne de soutirage du rétentat
V21	Vanne d'isolement du circuit de retour du rétentat vers la cuve B1
V22	Vanne de retour de la cuve de perméat B2 vers la cuve d'alimentation B1
V23	Vanne de vidange de la cuve de perméat B2
V24	Vanne de prélèvement d'échantillon de perméat
P	Pompe centrifuge multicellulaire haute pression
B1	Cuve d'alimentation de 100 L en PVC
B2	Cuve de recueil de perméat de 20 L en PVC
C1	Membrane d'osmose inverse (société SNTE réf XLE-2540)
C2	Membrane de nanofiltration (société SNTE réf NF270-2540)
CA	Filtre à cartouche au charbon actif (société SNTE réf 25554)
25 \square m	Filtre à cartouche bobinée 25 \square m (société SNTE réf 25552)
S	Soupape de sécurité du circuit PVC tarée à 14 bars
FI1	Débitmètre à flotteur 100-1000 L/h – mesure du débit d'entrée
FI2	Débitmètre à flotteur 100-1000 L/h – mesure du débit de sortie rétentat
FI3	Débitmètre à flotteur 10-100 L/h – mesure du débit de sortie de perméat
PI1, PI2	Manomètres 0-16 bars en entrée et sortie de module
PI3, PI4	Manomètres 0-2,5 bars pour suivi de l'état des filtres
LSL1	Sonde de niveau bas (sécurité pompe)
CE1	Sonde de mesure de conductivité

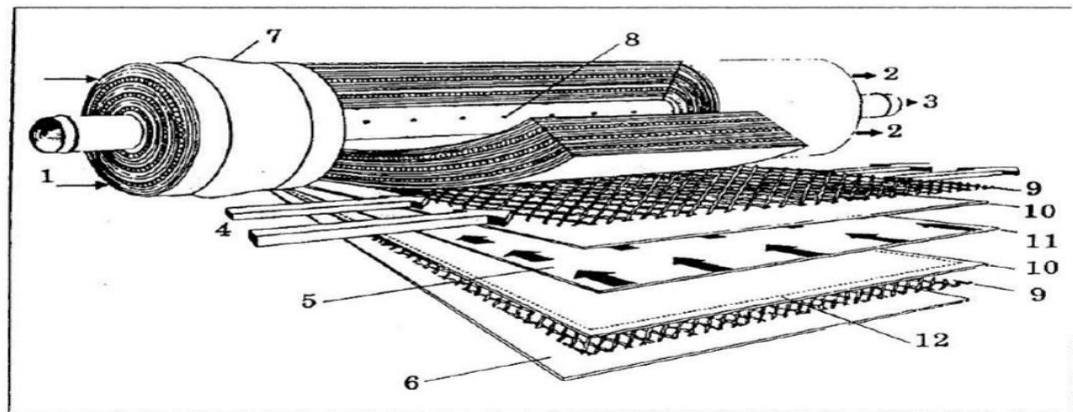
III.2. Expériences de nanofiltration

III.2.1. Fonctionnement général

Une pompe centrifuge multicellulaire de haute pression (16 bars à 800 L/h) alimente un circuit comprenant une cartouche d'osmose inverse ou une membrane de nanofiltration. Ce circuit se compose d'une alimentation, d'un rejet et d'un perméat. Le bac d'alimentation contenant la solution à traiter est de capacité 100 L, le bac de récupération (perméat) à une capacité de 20 L. Ils sont tous deux en PVC transparent. La cuve d'alimentation est remplie par l'intermédiaire d'un filtre 25 μm et d'un filtre à charbon actif (5 μm). Le pilote peut ainsi fonctionner de manière autonome à partir du bac d'alimentation. Par mesure de sécurité, la pompe s'arrête automatiquement lorsque le niveau bas de la cuve est atteint. Le résultat du traitement par osmose inverse ou nanofiltration est apprécié au moyen d'une sonde de conductivité placée sur le circuit de perméat. Des manomètres précis entre 0-16 bars sont situés en amont et en aval des membranes. Différents jeux de vannes permettent de faire varier les conditions hydrauliques autour des modules membranaires. Plusieurs types de fonctionnement peuvent être étudiés (voir chapitre II).

III.2.2. Description de la membrane de nanofiltration

Il s'agit d'une membrane de nanofiltration (NF270) type Filmtec. Le module membranaire spiralé utilisé a une longueur de 1016 mm et une largeur de 61 mm (figure 14). La membrane de nanofiltration est une membrane composite à film mince. Elle est constituée de trois couches: une couche support en polyester (120 μm), une couche intercalaire microporeuse en polysulfone (40 μm) et une couche barrière (couche active) ultra mince de polyamide sur la surface supérieure (0,2 μm). Le tableau 6 résume les caractéristiques physico-chimiques et les conditions d'utilisation de la membrane utilisée.



1 - Entrée d'eau.
 2 - Sortie du concentrat.
 3 - Sortie du perméat.
 4 - Sens d'écoulement de l'eau brute.
 5 - Sens d'écoulement du perméat.
 6 - Matériau de protection.
 7 - Joint d'étanchéité entre module et enveloppe.
 8 - Perforations collectant le perméat.
 9 - Espaceur.
 10 - Membrane.
 11 - Collecteur de perméat.
 12 - Ligne de soudure des deux membranes.

Figure 14. Module de membrane spiralée

Tableau 6. Performances et conditions d'utilisation de la membrane de nanofiltration.

Membrane	Nanofiltration NF270-2540
<i>Caractéristiques physiques</i>	
Longueur (mm)	1016
Diamètre (mm)	61
Poids (kg)	1,8
<i>Limites de fonctionnement</i>	
Pression maximale d'utilisation	41 bars
Température maximale d'utilisation	45 °C
Tolérance au chlore libre	< 0,1 ppm
Turbidité maximale à l'entrée	
Plage de pH admissible	2- 11
Débit maximal d'alimentation	1,4 m ³ /h
SDI maximum à l'entrée (Silt Density Index)	5
Débit de production (± 15%)	396 L/h
Taux moyen de rejet en sel	> 97 %
<i>Conditions standard d'utilisation à 25°C, pH=8</i>	
Concentration à l'alimentation NaCl (MgSO ₄)	2000 ppm
Pression d'alimentation	4,8 bars
Taux de récupération	15

III.3. Mode opératoire

Les expériences de nanofiltration ont été réalisées sur des solutions aqueuses de chlorures de cobalt et nickel dont le volume aqueux était de 30 litres. Les concentrations des ions métalliques sont prises dans un domaine variant de 20 ppm à 120 ppm. Ces solutions sont

préparées dans l'eau distillée (pH = 5,66 et T=20) dont la conductivité est de l'ordre de 1 μ S/cm. Toutes les expériences ont été effectuées en mode discontinu (recyclage total) avec un retour total du rétentat et du perméat vers le bac d'alimentation afin de maintenir constante la concentration dans la solution à traiter. Les échantillons de perméat sont prélevés pour analyses, après 10 minutes de fonctionnement.

Après chaque manipulation, la membrane est nettoyée durant 10 à 15 min par l'eau de robinet pour la rincer et s'assurer que la solution n'y est plus dans la tuyauteries puis elle est nettoyée par une solution d'acide chlorhydrique à pH 3.4, préparée à partir de 2.4 mL d'acide correspondant (38%) dans 30 L d'eau de robinet, pendant 20 minutes. Cette membrane est ensuite rincée à l'eau distillée environ 15 minutes. Avant tout nouvel essai, le flux à l'eau est mesuré pour vérifier la perméabilité de la membrane et assurer le maintien des propriétés de la membrane durant la période de manipulation. Notons que pour réaliser l'expérience, il faut savoir manipuler le pilote, pour cela certaines instructions et étapes s'avèrent nécessaires.

III.3.1. Manipulation du pilote de nanofiltration

Avant toute expérience, le manipulateur vérifiera que le coup de poing d'arrêt d'urgence est débloqué et que le coffret électrique est fermé à clé. Lors d'un arrêt d'urgence, seule la personne habilitée est censé de remettre en marche l'installation après vérification de la raison de l'arrêt.

a) Mise en marche du pilote

Pour réaliser le traitement d'eau contenant des métaux, y compris le lavage, il faut suivre les procédures suivantes :

- ❖ Avant toutes choses, il faut allumer le pilote d'un bouton **ON**, après l'avoir raccordé d'une prise électrique 230V.
- ❖ Vérifier que la vanne vidange **V1** est fermée, puis mettre la solution métallique, ou du l'eau acide pour le lavage, dans la cuve ou bac d'alimentation **B1**.

Remarque :

1. Toutes les vannes du circuit produit sont fermées.
- ❖ Ouvrir **V2** pour mettre en ligne la cuve ou bac d'alimentation **B1**.
 - ❖ Appuyer sur le bouton bleu de réarmement général « **MARCHE** » pour mettre en route la pompe.

❖ Ouvrir **V3** pour permettre le retour à la cuve ou bac d'alimentation **B1** sans passer par la membrane. Et ouvrir **V22** afin de recycler totalement le perméat.

Remarque :

1. L'eau est en recyclage total sur **B1**.
 2. La cuve **B1** est en agitation pour pouvoir bien agiter la solution surtout lors de l'ajustement de pH.
 3. La pompe est munie d'une sécurité consistant en une sonde de niveau placée sur **B1**.
 4. Pour arrêter la pompe, il suffit d'appuyer sur le bouton rouge « **ARRET** »
- ❖ Après avoir choisir la membrane de nanofiltration, ouvrir les vannes suivantes : **V7, V10** et **V11**.
- ❖ Ouvrir **V14** pour mettre en ligne la fin du circuit perméat.
- ❖ Ouvrir **V16** (légèrement) et pour mettre en ligne le retour du rétentat à la cuve **B1**.
- ❖ Ouvrir **V5** et **V15** pour pouvoir lire les pressions sur les manomètres
- ❖ Ouvrir progressivement la vanne **V4** pour pouvoir fixer la pression voulue dans le cas contraire jouer à la fois sur l'ouverture de **V4** et sur la fermeture de **V3** afin de faire varier les pressions et le débit.

Remarque :

1. Il est recommandé de monter lentement en pression, par palier afin d'éviter les coups de bélier qui peuvent endommager les instruments et la tuyauterie.
 2. Contrôler la température ne pas dépasser 45°C.
- ❖ Lire le débit de perméat sur le débitmètre **FI3**, le débit de rétentat (ou concentrat) sur le débitmètre **FI2** puis le débit d'entrée ou le débit d'alimentation sur le débitmètre **FI3**.
- ❖ Lire la pression d'entrée du module sur le manomètre **PI1** et la pression de sortie sur le manomètre **PI2**.
- ❖ Lire la conductivité du rétentat de l'écran ainsi qu'à la température.

b) Mise en arrêt du pilote

- ❖ fermer doucement **V2** afin de court-circuiter la membrane.
- ❖ Ouvrir totalement **V3** puis **V4**.
- ❖ Appuyer sur le bouton rouge « **ARRET** ».
- ❖ Ouvrir **V1** pour la vidange ou l'évacuation de la solution.
- ❖ Fermer les vannes suivantes : **V7, V10, V11, V5, V15, V14, V16** et **V19**.

IV. Réponses analytiques

La rétention d'ion métallique (équation10) le taux de rejet (équation11) et la conversion (équation12) sont pris comme réponses analytiques afin d'évaluer notre étude.

$$\text{Rétention} = R(\%) = (1 - Sp) * 100 = 1 - \frac{C_p}{C_0} * 100 \quad (10)$$

$$\text{Taux de rejet} = Sp = \frac{C_p}{C_0} \quad (11)$$

$$\text{Conversion} = Y = \frac{Q_p}{Q_p + Q_R} = \frac{Q_p}{Q_A} \quad (12)$$

C_0 et C_p sont respectivement les concentrations d'alimentation et du perméat

Et, Q_p , Q_R et Q_A sont respectivement les débits de perméat, rétentat et d'alimentation.

V. Etude Paramétrique de la nanofiltration des ions de Ni(II) et Co(II)

V.1. Courbe d'étalonnage du cobalt et du nickel

Afin de doser les ions métalliques de Co(II) et Ni(II) par la SAA, des courbes d'étalonnages ont été tracées. Pour cela des solutions aqueuses en Co(II) et en Ni(II) ont été préparées comme étalons, à partir de leurs sels chlorés correspondant, dans l'intervalle allant de 1 à 7 ppm pour les métaux. Le dosage des métaux par la SAA est réalisé à des longueurs d'onde de 240,73 nm et 232,0 nm respectivement pour du cobalt et nickel.

V.2. Etude de la prédominance des espèces métallique

Une étude théorique de la prédominance des espèces de Ni^{2+} et de Co^{2+} , en fonction du pH de leur solution aqueuse chloré, a été faite par le logiciel semi-empirique ChEAQ Pro.3 (Chemical Equilibria in Aquatic Systems, 2013).

V.3. Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane à l'eau pure

Pour ce faire, l'eau distillée (absence d'ions métalliques) a été utilisée comme solution d'alimentation. La pression opératoire a été modifiée de 6 à 13.5 bars. Alors que les autres conditions opératoires ont été maintenues constantes. Dans cette expérience, on a suivi l'évolution de débit du perméat ainsi que la conductivité pour chaque valeur de pression.

V.4. Effet de la pression transmembranaire et la concentration sur la nanofiltration

Des solutions aqueuses équimolaires de Co(II) et Ni(II), à 20, 60, 90 et 120 ppm, ont été préparées à partir de leurs sels de chlorures correspondants dont le volume d'alimentation est

de 30 L pour chacune d'elles. Les expériences de nanofiltration ont été réalisées en recyclage total suivant le mode opératoire décrit précédemment. La pression appliquée a été variée de 2, 4, 6, 8 à 10 bars. Le pH des solutions d'alimentations était de 5,66. La conductivité et le débit de perméat ainsi que le débit de rétentat ont été mesurés pour chaque valeur de pression. Des prélèvements d'échantillons de perméat et de rétentat ont été conduits à l'analyse spectrophotométrique d'absorption atomique afin de quantifier les concentrations de Co(II) et Ni(II), après le temps de nanofiltration qui était de 10 min.

V.5. Effet du pH de la solution métallique sur la rétention

Dans cette expérience, nous avons changé le pH des solutions d'alimentations de Co(II) et de Ni(II), préparées à 20, 60, 90 et 120ppm dans un volume de 30 L, par l'ajout de l'acide chlorhydrique et la soude. Ces solutions ont été conduites à la nanofiltration sous une pression de 10 bars. De même, la conductivité, le débit de perméat et le débit de rétentat ont été mesurés pour chaque valeur de pression. Aussi, les échantillons prélevés du rétentat et du perméat ont été dosés par la SAA.

V.6. Etude de la sélectivité lors de la nanofiltration des ions de Co(II) et Ni(II)

Cette expérience consistait à avantager un métal par à un autre dans leur mélange aqueux initial (alimentation), destiné à la nanofiltration. Pour ce fin, deux solutions en Co(II) et Ni(II) ont été préparées dans 30 L, à partir leurs sels chlorés correspondants, une fois les ions de Co(II) sont à 20 ppm et ceux du Ni(II) à 120 ppm et inversement. Le pH des solutions d'alimentations a été ajusté à 3,4 et la pression transmembranaire a été variée de 2, 4, 6, 8 à 10 bars. Après 10 minutes de nanofiltration, les paramètres de conductivité et débit de perméat ont été relevés alors que le débit de rétentat a été mesuré au début de l'expérience de nanofiltration. Ensuite, les échantillons du perméat et rétentat ont été ramenés à l'analyse par SAA.

V.7. Effet du contre-ion sur la nanofiltration

Dans cette expérience les solutions équimolaires d'alimentation en Co(II) et Ni(II) ont été préparées à partir de leurs sels nitrés. Des concentrations en ions métalliques de 20, 60, 90 à 120 ppm, dans des volumes de 30 L, ont été conduites à la nanofiltration sous une pression de 10 bars, tout en maintenant leur pH à 3,4. Comme précédemment, on a relevé les différents débits et dosé les deux métaux.

I. Courbes d'étalonnage du cobalt et du nickel

D'après la figure 15, l'évolution des concentrations de Co(II) et Ni(II) en fonction de leurs absorbances, est linéaire. Expérimentalement, nous avons trouvé que l'absorbance vérifiée la loi de **Beer-Lambert** dans la limite de l'intervalle des concentrations choisies. Les droites des figures en question passeront par l'origine suivant ainsi la loi d'absorbance. On remarque que l'absorbance du nickel est meilleure que celle du cobalt à cause de différence dans leur coefficient d'absorption molaire.

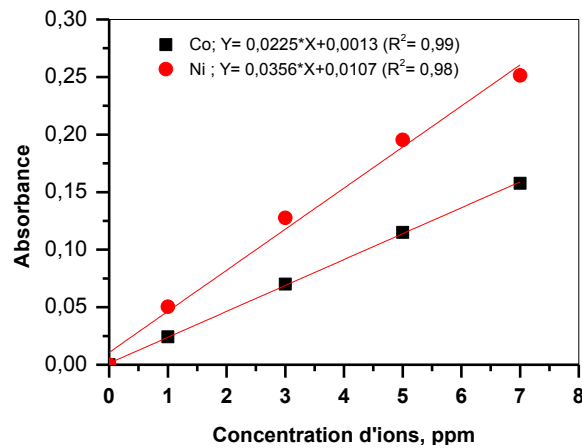


Figure 15. Courbes d'étalonnages des ions de Co(II) et Ni(II).

II. Etude de prédominance des espèces métalliques

Ce chapitre est dédié à l'étude du comportement de cobalt(II) et nickel(II) pour déterminer les espèces susceptibles d'être formées en milieu aqueux à différents pH de travail, et ce afin de déceler d'éventuelles informations sur les mécanismes de transfert de chaque métal, pris séparément.

Les concentrations en ions métalliques, considérées par la présente étude, sont choisies en fonction de l'étude qui est envisagée sur l'influence de la concentration de la phase d'alimentation sur la nanofiltration.

D'après la littérature, les ions de nickel et cobalt se présentent sous leur forme libre (Ni^{2+} et Co^{2+}) dans les milieux aqueux jusqu'à un pH de 7,5. Au-delà de ce dernier, ces ions se précipitent sous la forme d'hydroxyde métalliques ; $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et $\text{Co}(\text{OH})_2$ [4].

Une comparaison entre les ions de Ni(II) et Co(II) de point de vue prédominance en fonction du pH de la solution aqueuse, a été faite à différentes concentrations à savoir : 20, 60,90 et 120 ppm. Ce travail a été mené à l'aide du logiciel semi-empirique CHEAQ Pro.3. Les résultats sont donnés par les figures 16-19.

D'après le logiciel CHEAQS, l'ion métallique sous sa forme libre est majoritaire à des pH entre 3,4 et 5,66 pour les différentes concentrations. Les fractions maximales sont 99,97% et 99,96% respectivement pour Ni(II) et Co(II), obtenues à une concentration initiale chlorée de 20 ppm à un pH de 3,4. Dans les mêmes conditions de pH, en augmentant la concentration métallique initiale à 120 ppm, les fractions libres diminuent jusqu'à 99,82% et 99,77% respectivement pour le Ni(II) et Co(II). Alors lorsque le pH devient égal à 7,84, ces fractions atteignent des valeurs minimales indiquant ainsi le début du domaine de la précipitation. Expérimentalement, il est à pH=8,5.

Le logiciel CHEAQS relève la présence des espèces identiques de Ni(II) et Co(II). Ce qui reflète leurs propriétés physicochimiques qui sont similaires. Quelques complexes métallique apparaissent et d'autres disparaissent. Le complexe $[\text{Ni}_4(\text{OH})_4]^{4+}$ se forme à des pH entre 5,66 et 7,84. Il devient majoritaire en augmentant la concentration initiale de 20 à 120 ppm (pH =7,84). Contrairement au complexe $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (aq). La légère présence du NiCl^+ dans l'intervalle de pH compris entre 0 et 6 peut affecter la quantité de la fraction libre de Ni(II). Tandis que pour le cobalt, le complexe $\text{Co}(\text{OH})_2$ apparaît à des pH entre 5,66 et 7,84. Sa fraction est de 83.42% à un pH=7,84 pour une concentration en chlorure de cobalt(II) égale à 20ppm. Elle diminue légèrement en augmentant la concentration initiale à 120ppm.

En conclusion, les espèces de Co(II) et Ni(II) chargées négativement ($\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ et $\text{Co}(\text{OH})_3^-$) sont favorable directement à la nanofiltration vue que cette dernière repose sur le principe de la répulsion électrostatique. Tandis que celles qui sont chargées positivement, notamment les métaux sous leur forme libre (fraction maximale), seront transportées et éjectées loin de la membrane sous forme de paires d'ion dont l'ion chloré est le contre-ion.

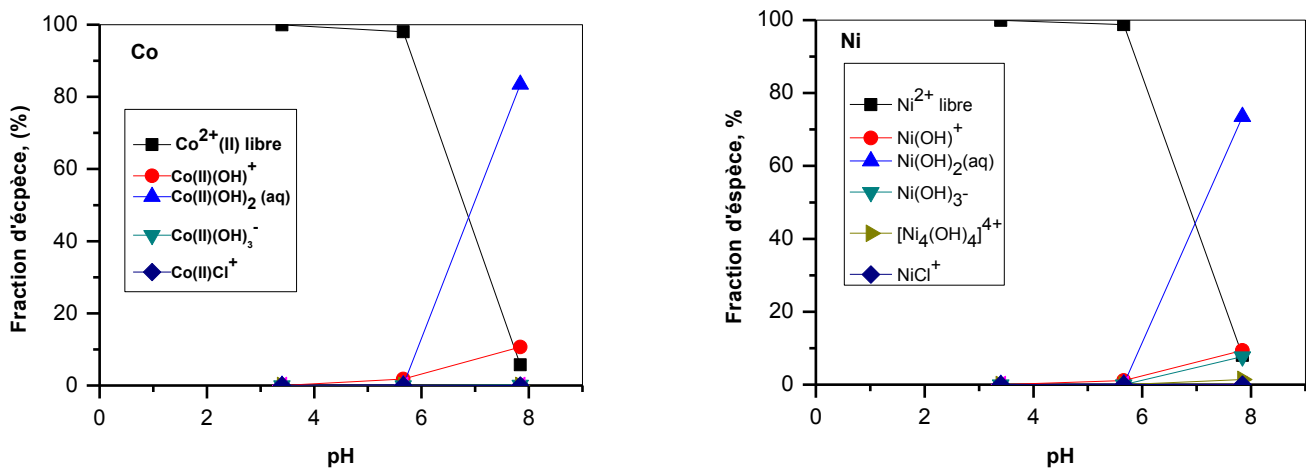


Figure16. Fraction d'espèces du Ni(II) et Co(II) en fonction du pH, donnée par CHEAQS. $[\text{Co}(\text{II})]= [\text{Ni}(\text{II})]= 20\text{ppm}$.

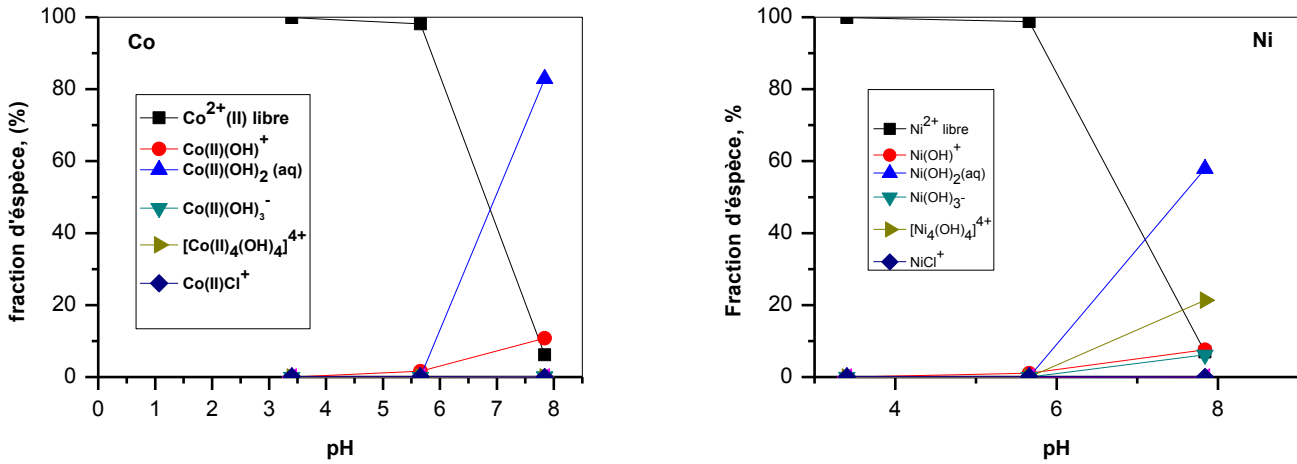


Figure 17. Fraction d'espèces du Ni(II) et Co(II) en fonction du pH, donnée par CHEAQS.
[Co(II)] = [Ni(II)] = 60ppm

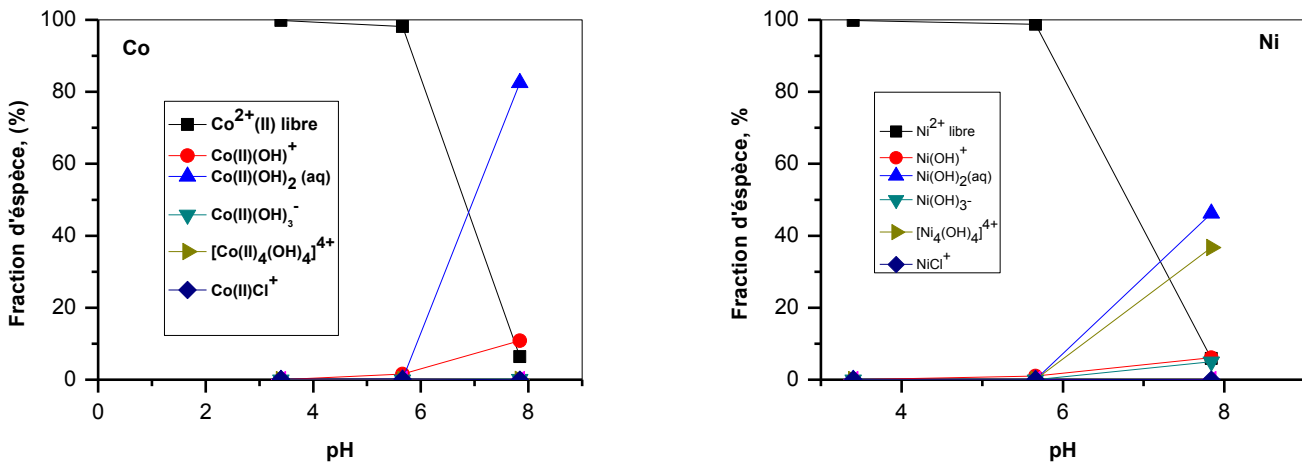


Figure 18. Fraction d'espèces du Ni(II) et Co(II) en fonction du pH, donnée par CHEAQS.
[Co(II)] = [Ni(II)] = 90ppm

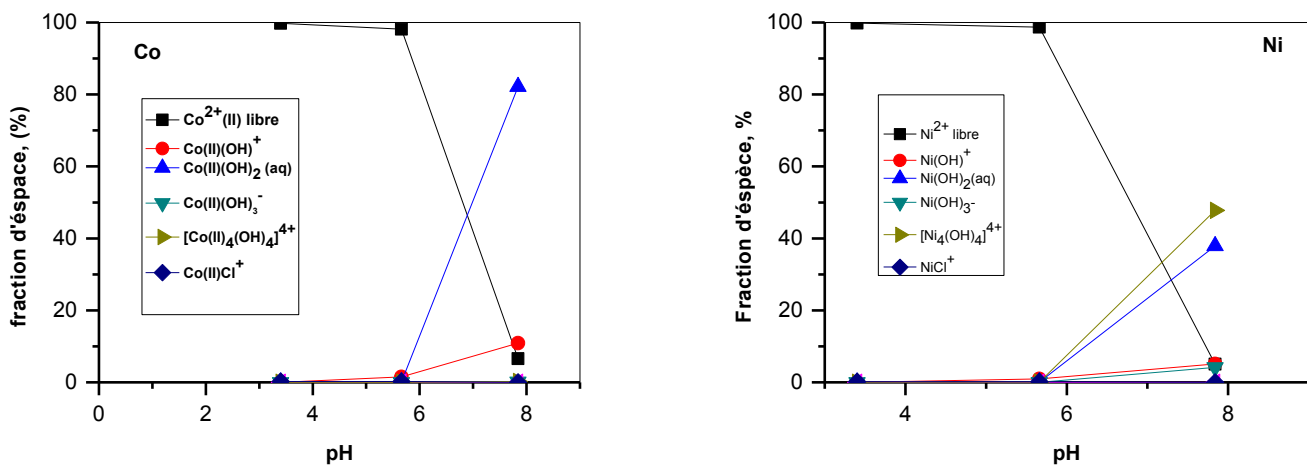


Figure 19. Fraction d'espèces du Ni(II) et Co(II) en fonction du pH, donnée par CHEAQS.
[Co(II)] = [Ni(II)] = 120ppm

III. Etude paramétrique du procédé de nanofiltration des ions de Co(II) et Ni(II)

L'objectif de cette étude est de faire un bilan des connaissances sur l'influence possible de différents paramètres sur les performances du procédé afin de comprendre les mécanismes qui régissent la séparation des ions de Co(II) et Ni(II) par nanofiltration.

III.1. Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane à l'eau pure

Cette étude est fondamentale afin de relever les performances de la membrane de nanofiltration utilisée dans le procédé de séparation des ions métalliques.

La perméabilité hydraulique de la membrane (L_p) à l'eau a été estimée en utilisant l'équation de **Darcy**, donnée par la formule (13).

$$Jv = Lp (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (13)$$

Puisqu'on travaille avec des solutions diluées, $\sigma \Delta \pi$ peut être négligée. La figure 20 représente la variation du flux de perméat (eau distillée exempte d'ion métallique) pour différentes pressions allant jusqu'à 13,5 bars. Les résultats montrent que, quelle que soit la solution envisagée, le flux de solvant augmente de façon linéaire avec l'augmentation de la pression dont il suit la loi de Darcy modifiée (équation 14).

$$Jv = Lp \Delta P \quad (14)$$

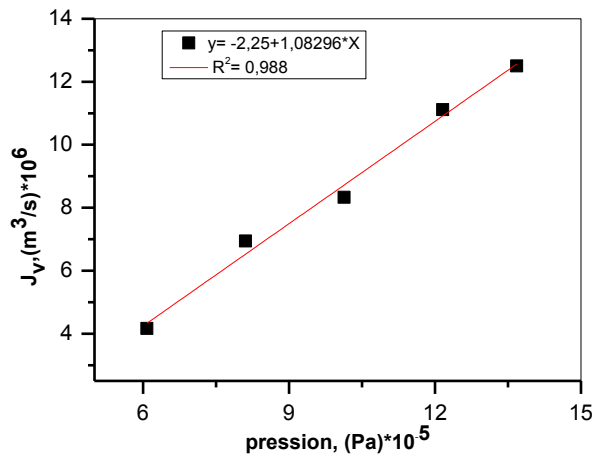


Figure 20. Influence de pression sur le flux volumique d'eau pure.

On rappelle que le débit volumique est égal au flux volumique qui est donné par l'équation 15.

$$Q_p = Jv = \frac{Jm}{\rho} = \frac{A \cdot s}{\rho} (\Delta P - \Delta \pi) \quad (15)$$

A ; perméabilité propre à la membrane.

S : surface de la membrane

$$\text{Or } \Delta\Pi=0 \text{ donc } Q_p = \frac{A.s}{\rho} \Delta P$$

$$\text{Alors } Lp = \frac{A.s}{\rho}$$

La perméabilité à l'eau (Lp) de la membrane a été déterminée à partir de la pente de la représentation graphique du flux du perméat (J_v) en fonction de la pression opératoire (ΔP) donnera la valeur de As/ρ d'où $Lp = 1,08.10^{-8} \text{ m.s}$. Cette valeur reste inférieure à celle donnée dans la fiche technique du pilote et par rapport à celle obtenue avec les membranes polyamides. On notera que les flux de perméat obtenus par nanofiltration sont supérieurs à ceux de l'osmose inverse [36].

III.2. Effet de la pression transmembranaire sur la nanofiltration

L'étude de la pression transmembranaire est un paramètre important car il constitue la force motrice du procédé de nanofiltration. Lors de cette dernière, le transfert de masse se fait par la convection.

III.2.1. Evolution du flux volumique en fonction de la pression pour différentes concentrations

La figure 21a montre l'évolution du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire pour des solutions en Co(II) et Ni(II) à différentes concentrations allant de 20 ppm à 120 ppm. On remarque que pour chaque solution le flux de perméat augmente en augmentant la pression. Il atteint un maximum à 4 bars. Au-delà de cette pression, les courbes des différentes solutions mis en jeu se superposent et le flux de perméat reste constant. Dans ce cas, le passage de solvant est favorisé par rapport au soluté. Ce résultat est similaire à celui trouvé par plusieurs auteurs [36,39].

Ceci montre l'absence du phénomène de polarisation dans l'intervalle de concentrations choisies. En comparant les résultats obtenus dans la figure 2a avec ceux de la figure 2b, on remarque une inversion dans la perméabilité de la membrane car les flux de perméat des solutions entreprises sont au-dessus de ceux de l'eau distillée. La perméabilité moyenne de la membrane aux solutions métalliques, est calculée dans l'intervalle de pression : 2-4bars. Elle est de $8,05.10^{-8} \text{ m.s}$. La perméabilité à l'eau distillée est inférieure à celle obtenue avec la

solution métallique. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par d'autres auteurs faisant référence au nanofiltration de zinc à partir de déchets industrielles à un pH donné [36]. Par contre, il est en désaccord avec l'hypothèse de **Huang et al.** [34] qui stipule que la présence de solutés rend la surface des membranes plus compacte à cause de la contraction des pores, ce qui entraîne une baisse de la perméabilité.

Aussi, d'après la figure 21, aucun écart entre les courbes des différentes concentrations, n'est observé. Ceci montre que le gradient de concentration qui s'établit est faible donnant lieu à une faible pression osmotique qui n'aura pas une grande influence sur la pression efficace de nanofiltration [36].

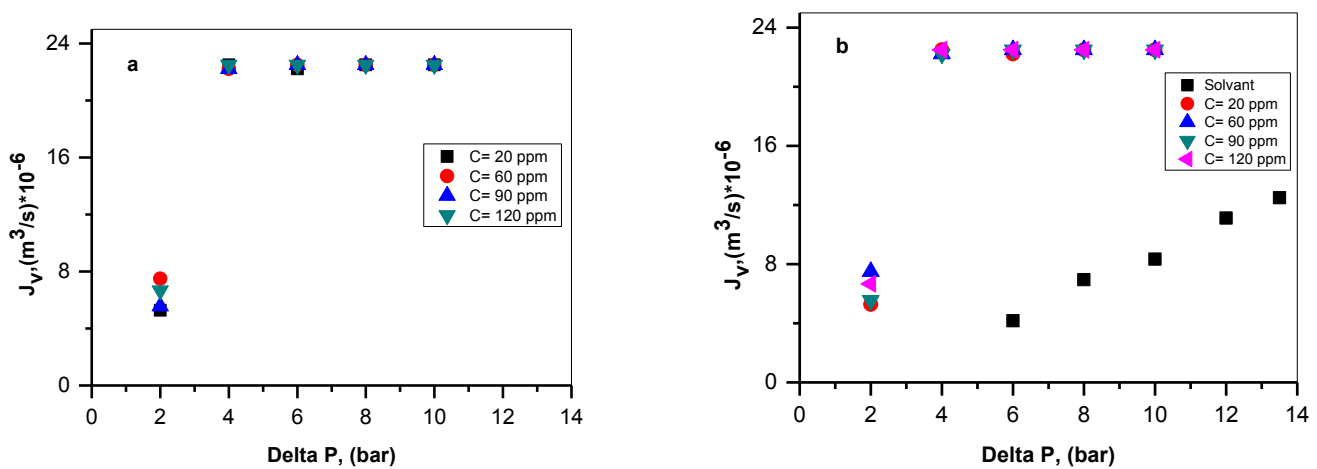


Figure 21. Influence de pression transmembranaire sur le flux volumique des solutions métalliques de Ni(II) et Co(II)(a) et en comparaison avec le flux d'eau distillée (b).

III.2.2. Effet de la pression sur la rétention (R)

La figure 3 montre influence de la pression transmembranaire sur la rétention des ions de Ni(II) et Co(II) par la nanofiltration. On constate que ce se soit pour le Co(II) ou Ni(II), la rétention augmente avec la pression. Elle atteint un maximum à 6 bars pour les deux ions métalliques. Cette augmentation de la rétention avec la pression appliquée à la membrane peut s'expliquer par l'augmentation du débit du solvant due à la pression, et comme le transfert des solutés n'augmente pas de la même manière, le soluté se partage dans un volume de solvant plus important ce qui fait que le perméat sera moins concentré et donc la rétention plus importante. Ce phénomène a été observé par des travaux antérieurs portant sur le traitement d'eau de consommation contaminée à l'arsenic [35,36]

Alors, la rétention atteint des valeurs maximales de 100% et 82,84% respectivement pour le cobalt et nickel, à partir d'une solution de 20 ppm (pH=5,6). On conclue que la rétention du cobalt à partir de son mélange équimolaire avec le nickel est plus prononcée par la membrane mis en jeu dans la nanofiltration.

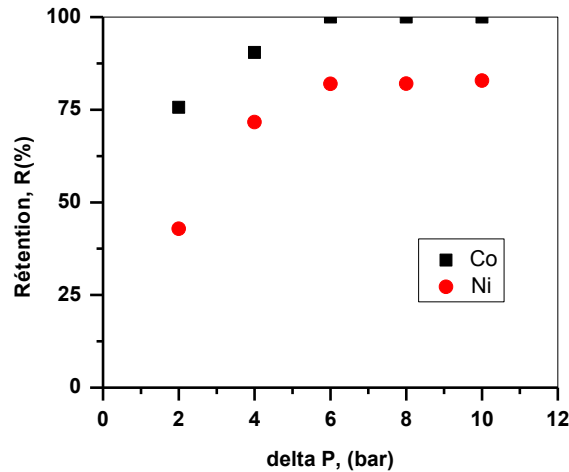


Figure 22. Influence de la pression transmembranaire sur la rétention des ions métalliques
 $[Ni(II)] = [Co(II)] = 20$ ppm. pH=5,66

D'autre part, évolution du taux de rejet en fonction de la pression transmembranaire (figure 23) montre l'absence du rejet dans le cas du cobalt lorsqu'on travaille à partir d'une solution de 20 ppm (pH=5,6) à une pression de 6 bars. Par contre, 17,16% de rejet ont été enregistrés dans le cas du nickel sous les mêmes conditions opératoires.

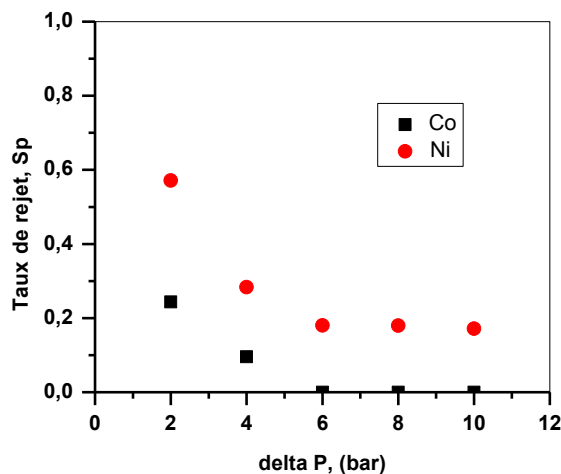


Figure 23. Influence de la pression transmembranaire sur le taux de rejet des ions métalliques
 $[Ni(II)] = [Co(II)] = 20$ ppm. pH=5,6

III.3. Effet de la concentration de la solution métallique sur la rétention

L'étude simultanée de la concentration métallique initiale dans l'alimentation et de la pression transmembranaire, est très importante afin d'évaluer l'étendue de l'applicabilité et les conditions opératoires optimales pour le procédé de nanofiltration.

La figure 24 montre l'influence de la concentration initiale d'alimentation sur la rétention des ions de Ni(II) et Co(II) par la nanofiltration. Quatre concentrations sont considérées dans ce cas à savoir ; 20, 60, 90 et 120 ppm. On constate que la rétention de ces ions métalliques diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en Ni(II) et Co(II) et ce pour une pression donnée.

Cette rétention diminue de 36,67% et 15,59% respectivement pour le cobalt et nickel lorsqu'on augmente la concentration de 20 ppm à 120 ppm sous 6 bars. Cette diminution est peut être attribuée au phénomène de polarisation de concentration qui tend à diminuer les flux de perméat et par conséquent la rétention d'ion métallique par membrane. Aussi, ceci peut être expliqué par la neutralisation des sites négatives de la membrane à cause de l'augmentation des charges positives, issues d'ions métalliques, ce qui diminue la puissance de la membrane dans l'éjection des ions et par conséquent la diminution du flux de perméat. Ce résultat est en accord à celui trouvé antérieurement sur la rétention du zinc d'un effluent industriel [36]. On remarque aussi d'après la figure 24 que pour une concentration donnée en ions de Co(II) ou Ni(II), la rétention augmente avec la pression transmembranaire puis elle devient constante. Ce qui dévoile que toujours le passage du solvant est favorisé par rapport aux ions de Co(II) et Ni(II). Ceci montre que nos ions métalliques ne pénètrent pas dans les pores, ce qui ne génère pas de forces de contraction et de compacité membranaire.

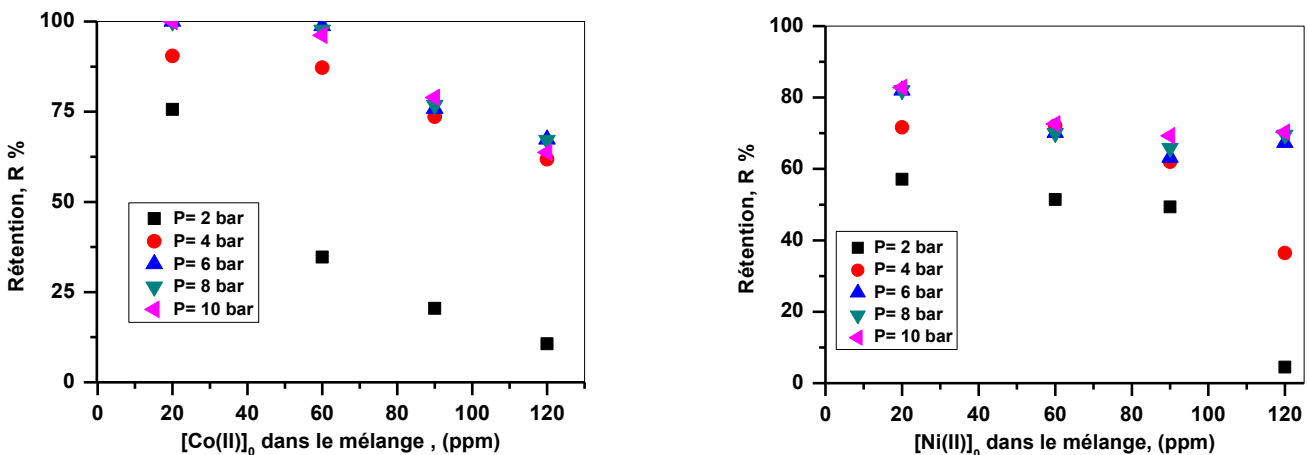


Figure 24. Influence de concentration initiale d'alimentation sur la rétention des solutions métalliques de nickel et cobalt nanofiltrées. pH=5,66

Lorsqu'on trace l'évolution du taux de rejet en fonction de la concentration initiale d'alimentation en ions métalliques (figure 25), on constate que des taux de rejets à 0% à 6 bars et 18% à 8 bars ont été obtenus respectivement pour le cobalt et nickel à 20 ppm. En effet, quand on augmente la concentration à 120 ppm, le taux de rejet en cobalt passe à 32,67% sous la même pression alors que celui du nickel augmente de 12 %, sous la même pression de travail.

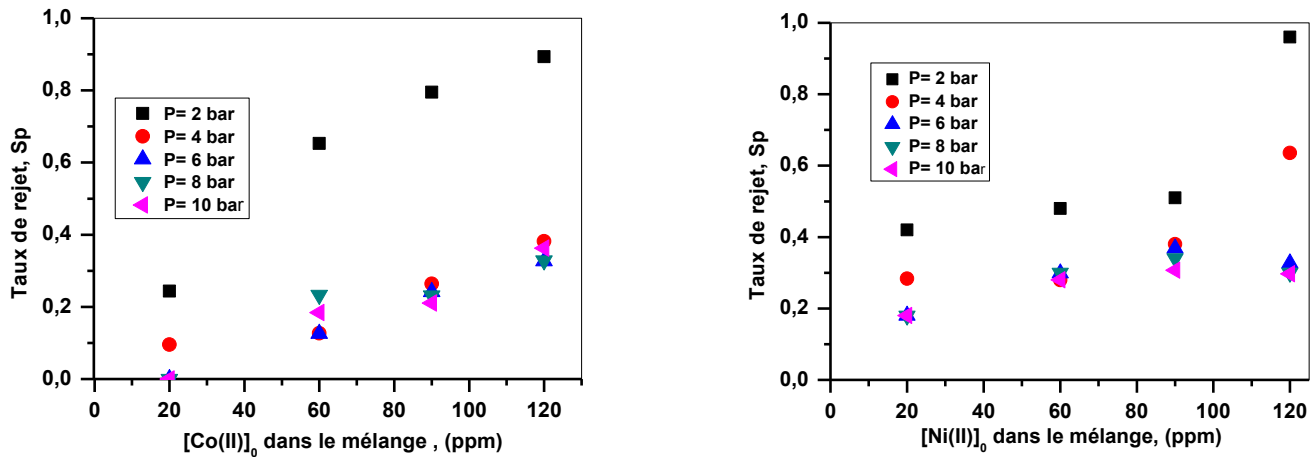


Figure 25. Influence de concentration initiale d'alimentation sur le taux de rejet des solutions métalliques de nickel et cobalt nanofiltrées. pH=5,6

III.4. Effet du pH de la solution métallique sur la rétention

La charge superficielle de la membrane est fortement régit par la chimie de la solution à filtrer. Alors, l'adsorption des ions à partir de cette solution sur le matériau membranaire fait augmenter la charge membranaire. En effet, la couche active de la membrane de nanofiltration est chargée négativement. La théorie de nanofiltration repose sur le principe d'éjection d'ions métalliques loin de la membrane par des effets de tailles d'ions et de répulsions électrostatiques entre l'ion et la membrane. Sur cette base l'étude de pH s'avère importante afin de déceler les différentes formes d'espèces présentes et prises en considération par le transport transmembranaire, et de mettre en relief les performances de la membrane.

La figure 26 montre l'influence du pH de la concentration initiale de l'alimentation sur la rétention des ions de Co(II) et Ni(II). On remarque que pour une concentration donnée en ion métallique, la rétention des ions métalliques diminue avec l'augmentation du pH de la phase d'alimentation, de 3,5 à 7,8. La diminution est plus prononcée pour le cobalt que pour le nickel où la rétention diminue puis elle devient constante. A pH=3,4, aucun changement n'est

eu lieu sur la rétention du cobalt (100%). Alors que la rétention de Ni(II) est devenue avantageuse (91,94%) à ce pH, et ce à partir de leur mélange synthétique équimolaire à 20 ppm

Ce résultat de la rétention peut être expliqué par la forme de l'espèce métallique nanofiltré. D'après le logiciel CHEAQS, à pH légèrement acide (pH=3,5), le cobalt et nickel se présentent sous leur forme libre à plus de 99%. Donc, ils sont mieux éjectés par la membrane sous forme de paires d'ions métal-chlorure (effet Donnan ; exclusion due aux charges électrostatiques). Tandis que lorsque le pH augmente la rétention diminue. En effet, la fraction du métal libre diminue et des complexes d'hydroxydes métalliques solubles apparaissent dont leur éjection par la membrane se fera avec l'exclusion électrostatique (complexe chargé négativement) et stérique (complexe chargé positivement). **Chang et al. [40]** ont trouvé une rétention d'As(III) quasi constante lorsque le pH varie de 4 à 9 pour les membranes de NF et OI. Cette constance de la rétention d'As(III) a été expliquée par le fait que l'espèce d'As (III) en solution reste la même.

Aussi d'après la figure 26, à un pH fixe en alimentation, la rétention diminue lorsqu'on augmente la concentration en ions de Co(II) et Ni(II), de 20 à 120 ppm. Ceci peut être expliqué par la neutralisation des sites négatifs de la membrane et/ou par le phénomène de polarisation de concentration.

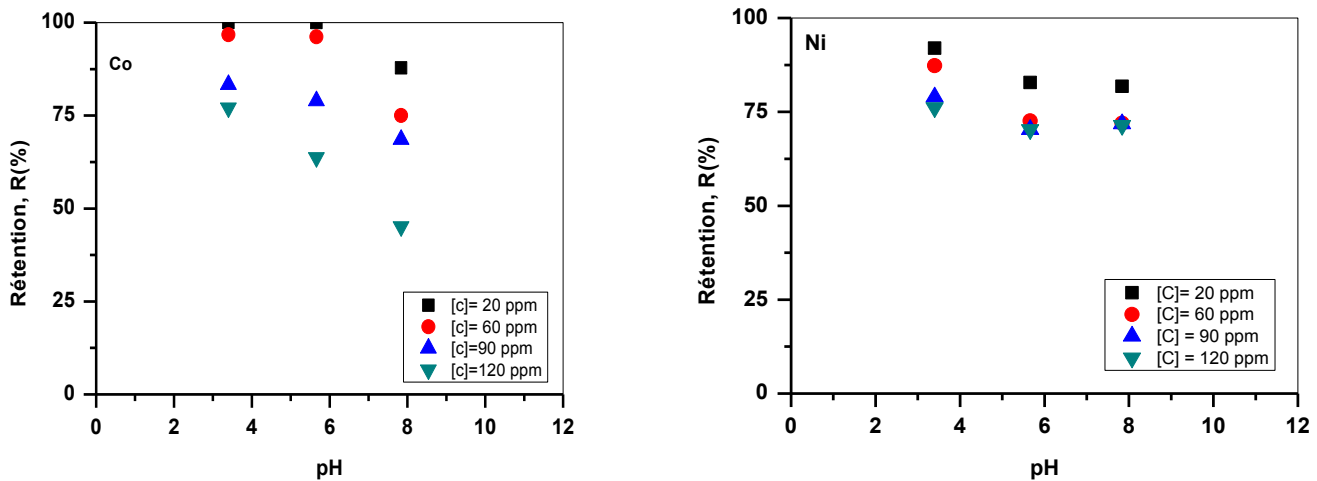


Figure 26. Evolution de la rétention du cobalt et nickel en fonction du pH. P=10bars

L'exploitation des résultats du taux de rejet en fonction du pH de la solution initiale d'alimentation en ions métalliques (figure 27), montre que quelque soit la concentration en ions de Co(II) et Ni(II) les faibles taux de rejets sont obtenus à pH=3,4. On a un taux de rejet

qui varie entre 0 et 12,2% pour le cobalt, et de 8,6 à 18,21 % pour le nickel, dans le domaine de concentration choisies et sous une pression transmembranaire de 10 bars.

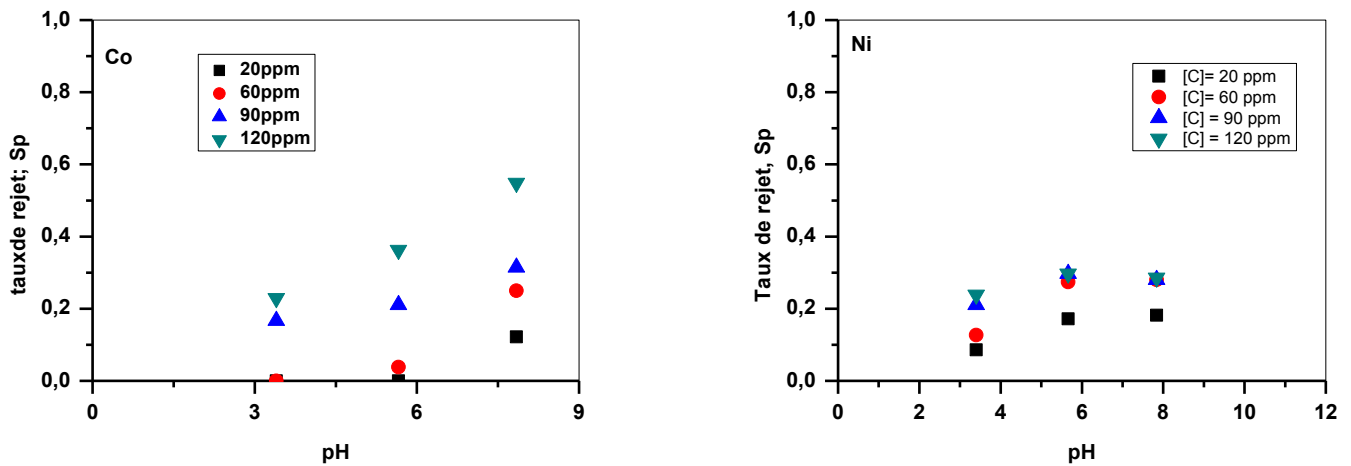


Figure 27. Evolution du taux de rejet de cobalt et nickel en fonction du pH. P=10bars

III.5. Etude de la sélectivité dans la séparation des ions de Ni(II) et Co(II)

Cette étude consiste à étudier la rétention des ions de Ni(II) et Co(II) à partir de leur mélange à des proportions différentes et afin de tirer d'éventuelles informations sur les performances de la membrane dans la séparation des ions métalliques en question.

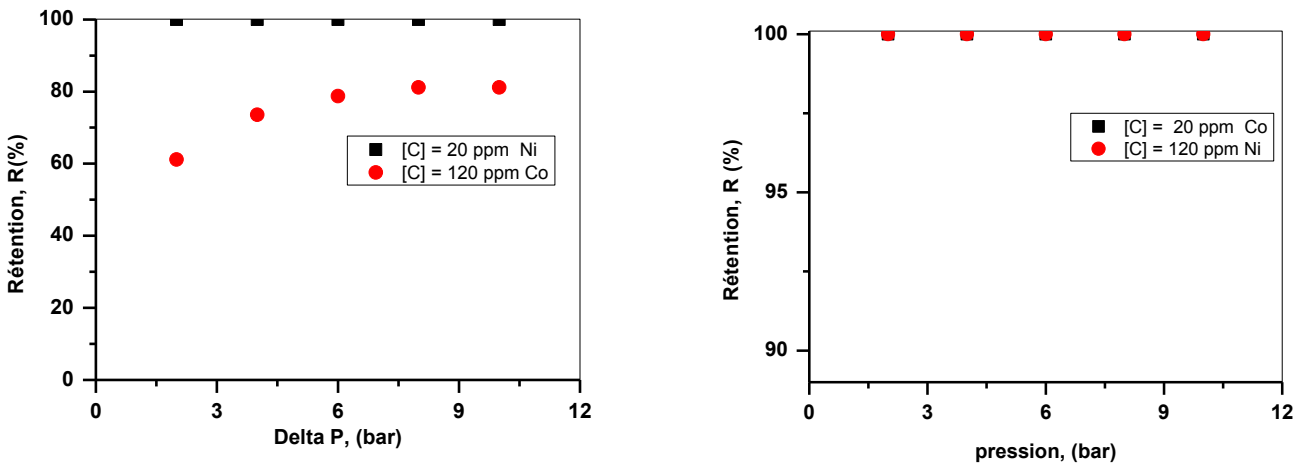


Figure 28. Evolution de la rétention de Co(II) et Ni(II) en fonction de la pression transmembranaire. pH=3,4

La figure 28 illustre l'évolution de la rétention de Co(II) et Ni(II), à partir de leur mélange synthétique à des proportions différentes en sels de chlorures correspondants, en fonction de la pression transmembranaire. On constate que lorsque le cobalt est six fois plus concentré que le nickel, la rétention de ce dernier est plus avantageuse. Ce résultat est différent de celui

trouvé précédemment, à partir de leur mélange équimolaire où la rétention du cobalt est favorisée quelque soit la concentration. On remarque une inversion de sélectivité de la membrane par rapport au nickel. Dans ces conditions, le nickel est séparable du cobalt à 38,86% sous 2 bars.

Dans le cas contraire (nickel est six fois plus concentré que le cobalt), la rétention de ces ions est totale pour les deux. Dans ces conditions, pour les séparer il faut travailler dans un mélange équimolaire sous les conditions optimales citées précédemment.

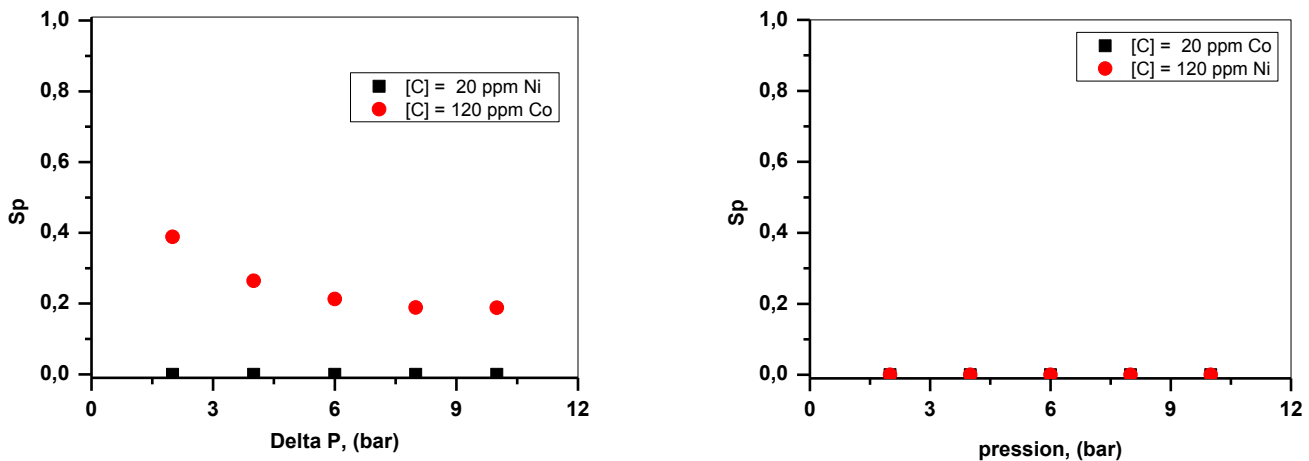


Figure 29. Evolution du taux de rejet de Co(II) et Ni(II) en fonction de la pression transmembranaire. pH=3,4

Ces conclusions restent valables pour l'étude de l'évolution du taux de rejet de Co(II) et Ni(II), à partir de leur mélange synthétique à des proportions différentes, en fonction de la pression transmembranaire (figure 29). Donc, on peut avoir 0% de rejet en cobalt et nickel lorsque ce dernier est six fois plus concentré que le cobalt. Alors, on rejette 18,83% du cobalt lorsque ce dernier est six fois plus concentré que le nickel.

III.6. Effet du contre-ion sur la rétention des ions métalliques

En se référant à la théorie, l'étude du paramètre de contre-ion est importante car l'éjection des ions métalliques par la membrane se fera par des effets de charges et de taille. Les ions nitrates sont plus volumineux que ceux chlorés. Ici, l'expérience est faite sur des mélanges synthétiques équimolaire nitrés. Le résultat de l'effet du contre-ion nitré, comparé à celui chloré, sur la rétention de Co(II) et Ni(II) est donné par la figure 30. D'après cette dernière, on retrouve la même remarque concernant la rétention de Co(II) et Ni(II) avec l'ion nitré comme contre-ion dont la rétention du cobalt est toujours favorisée par rapport à celle du nickel, à partir de leur mélange équimolaire. En effet, au-delà d'une concentration initiale du mélange

supérieure à 60 ppm, les deux métaux sont retenus équitablement. On constate que l'effet du contre-ion nitrate a fait augmenter la rétention du cobalt notamment à des concentrations initiales en mélange dépassant 60 ppm. Ceci est en accord avec la théorie qui stipule que la rétention augmente avec la taille du contre-ion. Dans ce cas, les rétentions sont 94,42% et 92,85% respectivement pour le cobalt et nickel nitrate, comparés à 83,31% et 78,96% avec les chlorures comme contre-ions, à partir une concentration de 90 ppm en mélange. Notons qu'à une concentration initiale de 20 ppm, la rétention du cobalt avec les nitrates ou chlorures comme contre-ions, est totale.

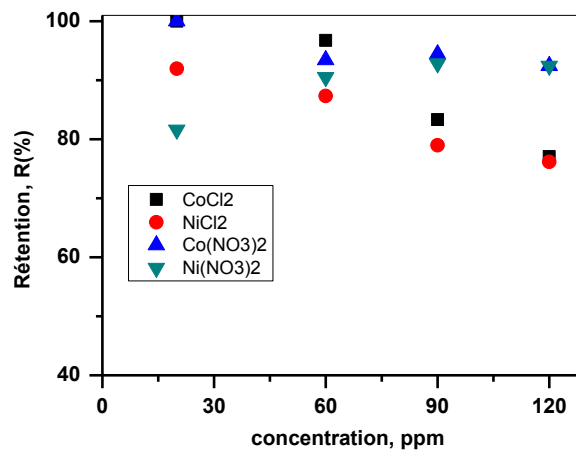


Figure 30. Evolution de la rétention du cobalt et nickel en fonction du contre-ion. P=10 bars, pH=3,4

Cependant, les faibles taux de rejet en cobalt et nickel sont obtenus à une concentration de 20 ppm de leur mélange en présence des nitrates ou chlorures comme contre-ions. Tandis qu'on augmente la concentration initiale du mélange métallique à 120 ppm, seulement 7,56% de cobalt et nickel nitré seront rejetés (voir figure 30)

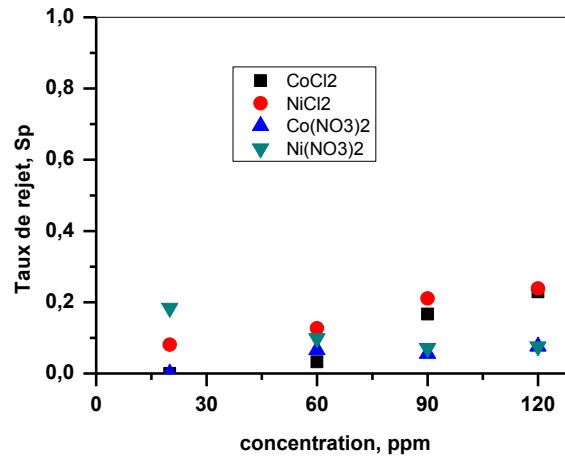


Figure 31. Evolution du taux de rejet du cobalt et nickel en fonction du contre-ion. P=10 bars, pH=3,4

III.7. Récapitulation des résultats de la séparation de Co(II) et Ni(II)

Le tableau 7 présente les conditions optimales de la séparation des ions de Co(II) et Ni(II), à partir de leur mélange synthétique par la nanofiltration.

Tableau 7: Conditions optimales de la nanofiltration des ions de Co(II) et Ni(II).

Paramètre opératoire	Ion métallique			
	Co(II)		Ni(II)	
Séparation				
Pression transmembranaire, (bar)	6		10	
Concentration initiale du mélange équimolaire chloré (ppm)	20		20	
pH de la solution initiale	3,4-5,6		3,4	
Rétention, R (%)	100		91,94	
Taux de rejet, Sp (%)	0		8,06	
Sélectivité de la membrane				
Pression transmembranaire, (bar)	2		2	
Concentration initiale du mélange chloré (ppm)	20	120	20	120
pH de la solution initiale	3,4		3,4	
Rétention, R (%)	100	61,14	100	100
Taux de rejet, Sp (%)	0	38,86	0	0
Effet du contre-ion				
	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
Pression transmembranaire, (bar)	10		10	
Concentration initiale du mélange équimolaire (ppm)	90		90	
pH de la solution initiale	3,4		3,4	
Rétention, R (%)	94,42	83,31	92,85	78,96
Taux de rejet, Sp (%)	5,58	16,69	7,15	21,04

IV. Etude du paramètre de conversion

La figure 32 illustre l'évolution du taux de rejet en fonction de la conversion durant la nanofiltration de Co(II) et Ni(II), à partir de leur mélange équimolaire à différentes concentrations. Les résultats montrent que le rejet en cobalt diminue avec la diminution de la concentration initiale mais il n'est pas proportionnel à la conversion. Il disparaît complètement à une conversion égale à 0,11. En effet, le rejet en nickel suivra la même allure que le cobalt lorsque la concentration initiale augmente, il deviendra pratiquement constant entre 90 et 120 ppm. Le plus petit rejet en nickel (18%) est obtenu à la même conversion que le cobalt.

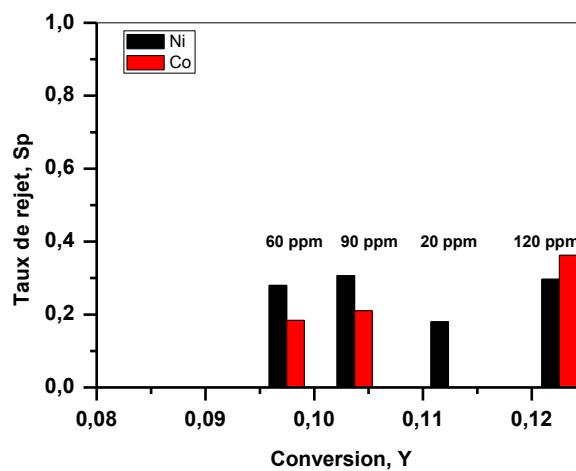


Figure 32. Evolution du taux de rejet en fonction de la conversion de Co(II) et Ni(II) nanofiltrés, P=10 bars, pHi=5,66

V. Etude de la nanofiltration de Co(II) et Ni(II) en fonction de la pression effective

Lors de la nanofiltration, la pression osmotique constituait un paramètre important. Elle agit négativement sur le procédé de filtration. Ce phénomène qui consiste à faire diffuser les molécules de solvant (eau) du perméat au rétentat, s'aggravera lorsque les ions métalliques viennent s'accumuler à proximité de la membrane de nanofiltration (phénomène de polarisation de concentration). Comme conséquence, l'augmentation de la pression osmotique ($\Delta\Pi$) fait diminuer la pression transmembranaire, et par conséquent, on en parlera de pression effective à la nanofiltration.

La pression effective (ΔP_e) se calcule suivant l'équation 16 :

$$\Delta P_e = P - \Delta \pi \quad (16)$$

où
$$\Delta \pi = jRT(C_0 - C_p) \quad (17)$$

avec

T: température de la solution
 J: nombre d'ions par molécules
 R: constante des gaz parfaits, 8.316 J/mol.K

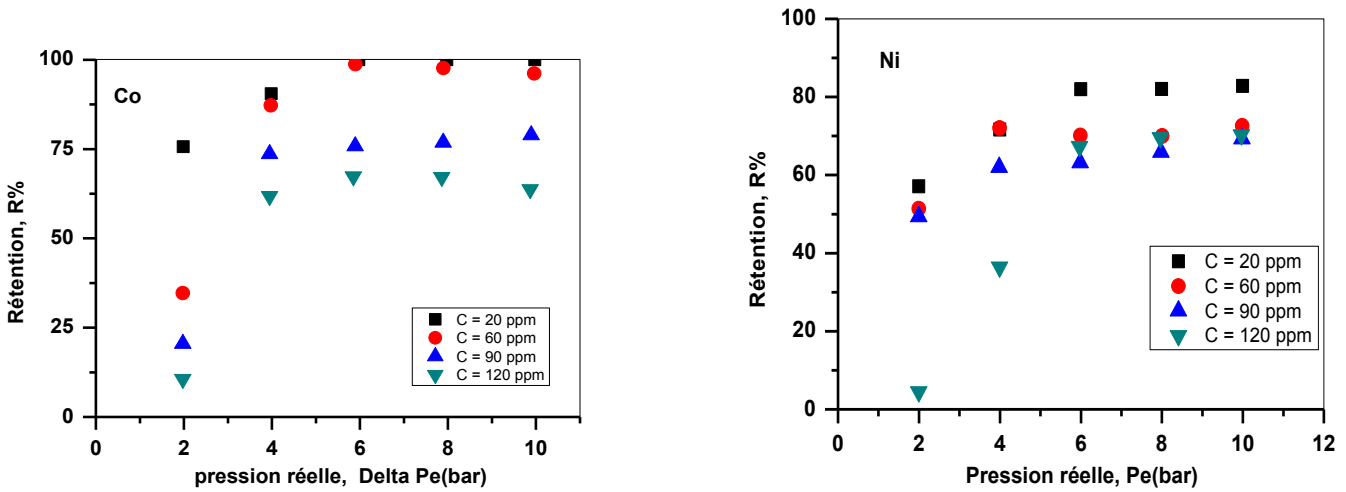


Figure 33. Influence de la pression transmembranaire effective sur rétention des solutions métalliques de nickel et cobalt. pH=5,6

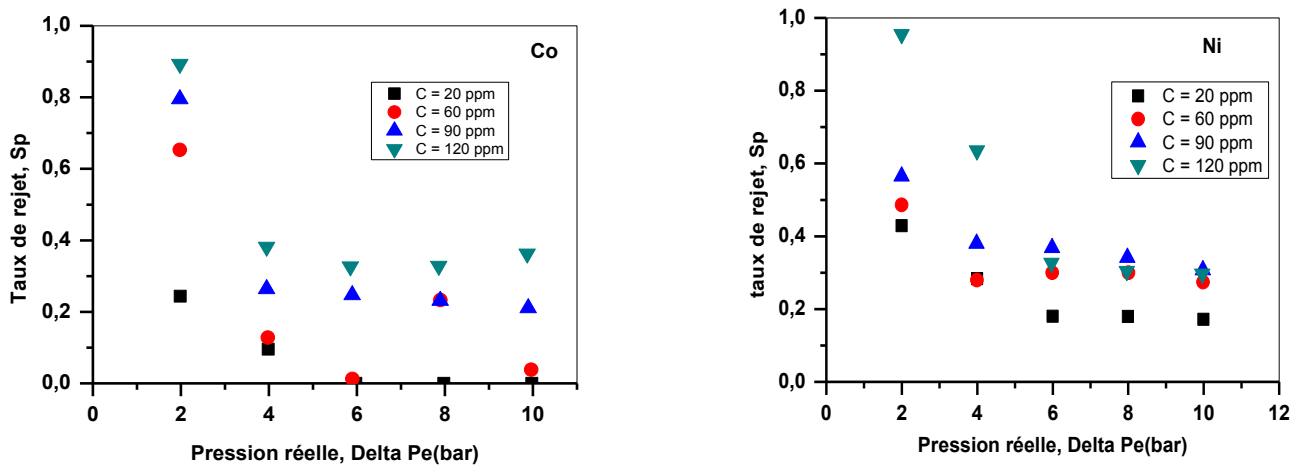


Figure 33. Influence de la pression transmembranaire effective sur le taux de rejet des solutions métalliques de nickel et cobalt. pH=5,6

Concernant les résultats de l'influence de la pression transmembranaire effective sur la rétention et le taux de rejet des ions de cobalt et nickel (figures 32 et 33), les mêmes remarques et conclusions restent valables que précédemment. En effet, seulement la pression sera corrigé de 0,025 bars l'équivalent de 2533,12 pascals.

Notre étude s'est articulée autour de l'optimisation des conditions opératoires de la rétention des ions de Ni(II) et Co(II), à partir de leur mélange synthétique, par la technique de nanofiltration. Ce travail nous a permis de relever les conclusions suivantes :

- La prédominance des espèces de Ni(II) et Co(II) a été faite par un simulateur semi-empirique CHEAQS version 2013. Ce dernier a montré que l'espèce prédominante est l'ion métallique sous sa forme libre dans la plage du pH allant de 3,4 à 5,6. D'autres complexes métalliques hydrosolubles sont obtenus à différents pH en fonction de la concentration initiale de la solution métallique d'où ils sont comparés avec la littérature. Ceci nous a permis d'avoir une idée sur la forme du métal envisagée dans le transport et par conséquent le mécanisme d'éjection des métaux par la membrane mise en jeu.
- Optimisation du procédé de la rétention des ions métalliques a eu lieu en traitant un seul paramètre à la fois. Les paramètres expérimentaux optimisés sont les suivants : la concentration, la pression et le pH. Le mélange des ions de Co(II) et Ni(II) était équimolaire à base de sels de chlorures correspondants. Les rétentions et les taux de rejets enregistrés sont 100% ; 0% et 91,94% ; 8,06% respectivement pour le Co(II) et Ni(II).
- L'étude de la séparation des ions métalliques à partir des mélanges à proportions différentes en Co(II) et Ni(II) chlorés, a montré des rétentions de 100% et des rejets de 0%.
- En effet, l'étude de l'effet du contre-ion sur la rétention des ions de Co(II) et Ni(II), à partir de leur mélange synthétique équimolaire nitré, a montré des résultats conformes à la théorie où on a remarqué une inversion de la sélectivité de la membrane dont le nickel nitrate est devenu plus retenu par rapport au cobalt. Ce dernier était mieux retenu sous forme cobalt chloré.
- Dans nos conditions opératoires de pression modérée (6 à 10 bars), pH légèrement acide (3,4 à 5,6) et de concentration du mélange nitré ou chloré (20-120ppm), la rétention de Co(II) et Ni(II) est totale donc 0% de rejet. Les mécanismes entrepris lors de la nanofiltration sont : la répulsion électrostatique (effet Donnan) et l'exclusion stérique (volume du contre-ion). Sous ces conditions la conversion est de 0,11 et la correction apportée à la pression transmembranaire est de 0,025 bars l'équivalent de 2533,12 pascals.

INTRODUCTION GENERALE

PARTIE THEORIQUE

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE
RESULTATS&DISCUSSIONS

CONCLUSION

Références bibliographiques

- [1] **R. Naseem, S. S. Tahir**, Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solution by using Bentonite as an adsorbent. *Wat Res.* 35 (16) (2001) 3982–3986.
- [2] **Z. Reddad, C. Gerente, Y. Andres, P. Le Cloirec**, Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 2067–2073.
- [3] **F. Monnet-Tschudi, MG. Zurich, C. Boschat, A. Corbaz, P. Honegger**. Involvement of environmental mercury and lead in the etiology of neuro degenerative diseases. *Rev Environ Health* 21 (2) (2006) 105-122.
- [4] **H.BENHADDOH**, Mémoire intitulé Séparation et pré-concentration du Ni(II) et du Co(II) par la technique de membrane liquide Volumique(MLV) (2014).
- [5] **C. S. G.Phillips, R. J. P.Williams, V.Hérault**. Chimie minérale, Tome II, Métaux. Paris., (1971).
- [6] **P.Chappuis**. Techniques d'analyse des oligoéléments chez l'homme, Tech et Doc, Lavoisier., (1995) 121.
- [7] **M.A.Didi**. Thèse de Magister, Etude Physico-chimique de complexes de nickel (II). Dérivés de Ligands Binaphtyles (1990).
- [8] **Thyssen JP, Linneberg A, Menné T, Johansen JD** "L'épidémiologie de l'allergie de contact dans la population-prédominance générale et les résultats principaux". *Dermatite de contact*, (2007). 57 (5), 287–99.
- [9] **A.PICHARD** (coord.), Nickel et ses dérivés, INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 2005, 64.
- [10] **D.R.Lide**. Handbook of Chemistry and Physics, (2002) 11-62, 11-98.
- [11] **LO.Simonsen, H.Harbak, P.Bennekou** (2012), Cobalt metabolism and toxicology--a brief update. ; *Sci Total Environ.* 2012-08-15; 432:210-5.Epub 2012 Jun 23
- [12] **AUDINOS R.**, Les membranes artificielles
Ed. Presses universitaires de France, Paris (1983).
- [13] **J. Mallevalle, P.E.Odendaal, M.R.Wiesner**, The emergence of membranes in water and waste water treatment, In: *Water treatment Membranes Process*, Chapitre 1, McGraw-Hill, 1996.
- [14] **Brun, J-P** Procédés de séparation par membrane, 1989, p 88-136.
- [15] **M.Mesli**, Séparation et pré-concentration du Pb(II) et du Cu(II) par la technique de membrane liquide émulsionnée (MLE). Thèse de Magister (2012), Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.

- [16] **Naima**, séparation de zinc par la technique de nanofiltration par la membrane Nanomax50. Thèse de doctorat(2004)
- [17] **R.Audinos, P.Isoard**, Glossaire des termes techniques des procédés à membrane, Société française de filtration, 1986.
- [18] **Ph.Aptel, C.A.Buckley**, Categories of membrane operations, In: Water treatment Membrane Process, Chapitre 2, McGraw-Hill, 1996.
- [19] **Mehdi METAICHE**, TECHNOLOGIE MEMBRANAIRE (2014).
- 20] SACHS S.B., ZISNER E., HERSCOVICI G., SHELEF** 5th international symposium on fresh water from the sea. 4 (1976) 167.
- [21] **RAMAN L.P., CHERYAN M., RAJAGOPALAN N.**, Chemical engineering progress, 90(3) (1994) 68-74.
- [22] **M.M.BOURBIGOT, G.BABLON**, Traitement des eaux et filtration sur membranes. Point sciences et techniques, 4(1) (1993).
- [23] **V.MANDRA, C.ANSELME, L.DANIEL**, Place de la nanofiltration dans une chaîne de traitement de l'eau. L'eau, l'industrie et les nuisances, 181 (1993).
- [24] **V.MILISIC**, Rapport d'étude de caractérisation des membranes de nanofiltration, technical Report 91, Anjeu Recherche, (1991).
- [25] **C.GUISARD**, Guide de la Nanofiltration. Les cahiers du CFM, 52000).
- [26] **G.RIO, S.SARRAD**, Investigation of ion separation by microporous nanofiltration membranes, Aiche Journal, 42 (1996) 2521 – 2528.
- [27] **R.VACASSY, J.PALMERI**, Performance of stabilized ziconia nanofilters under dynamic conditions, Separation and Purification Technology, 12 (1997) 243 – 253.
- [28] **A.J.BURGGRAAF, L.COT**, Fundamentals of inorganic membrane science and technology, Elsevier, Amsterdam, (1996).
- [29] **J.PALMERI, P.BLANC**, Theory of pressure-driven transport of neutral solute and ions in porous ceramic nanofiltration membranes, Journal of Membranes science, 160 (1999) 141 – 170.
- [30] **D.Baylocq-Ferrier, A.Baillet-Guffroy, F.Pellerin** , Méthodes d'analyse quantitative – Complexométrie, Techniques de l'ingénieur, PE 320.
- [31] **O.Abderrahim**, Thèse de doctorat: Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de D2EHPA/TOPO et par l'acide polyethyleniminemethylene phosphonique, Université de Tlemcen, 2006.

- [32] **H.TRAD**, thèse de doctorat, Développement de la Technique de Spectroscopie d’Absorption UV, pour l’Etude de l’Emission de NO dans la Chambre de Combustion d’un Moteur à Allumage Commandé, Soutenue le 20 décembre 2004, à l’Ecole Polytechnique de l’Université d’Orléans.
- [33] **AIT KHALDOUN Ibrahim**, mémoire de magister : optimisation du transport des cations cu(ii), zn(ii) et cd(ii) par le tri-n-butylphosphate (tbp) à travers les membranes d’affinité, Soutenue le 28 décembre 2011.
- [34] **R.Huang, G.Chen, M.Sun, & C.Gao**, Preparation and characterization of quaterinized chitosan/poly (acrylonitrile) composite nanofiltration membrane from anhydride mixture cross-linking. *Separation and Purification Technology*, 58(3), 393-399, (2008).
- [35] **AHOULÉ Dompé Ghislain Maxime**, thèse de doctorat intitulée Performances comparatives des techniques de nanofiltration et d’osmose inverse pour le traitement d’eau de consommation contaminée à l’arsenic au Burkina Faso, (2016).
- [36] **N.Belkhouche, M.Didi, S. Tahab, N.Ben Farès**, Zinc rejection from leachate solutions of industrial solid waste - effects of pressure and concentration on nanofiltration membrane performance, *Desalination* 239 (2009) 58–65.
- [37] **S.LOEB, S. SOURIRAJAN**, Sea water demineralisation by means of an osmotic membrane. *Adv. Chem. Ser.*, 38(1963) 117 (communication personnelle).
- [38] **G.CUEILLE**, Nanofiltration mineral membranes for cane sugar refining process, Eurexpo, Pollutec, Membranes et environnement, Octobre (1994).
- [39] **M.J. González-Muñoz, M.A. Rodríguez, S. Luque and J.R. Álvarez**, Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration, *Desalination*, 200 (2006) 742–744.
- [40] **F.Chang, W.Liu, & X.Wang**. Comparison of polyamide nanofiltration and low-pressure reverse osmosis membranes on As(III) rejection under various operational conditions. *Desalination*, 334(1), 10–16(2014).

Résumé

Cette étude est portée sur l'optimisation du procédé de séparation des ions de Ni(II) et Co(II), à partir de leur mélange synthétique chloré et nitré, par la technique de nanofiltration. Cette thématique s'intitule dans le cadre environnemental et hydrométallurgique. Plusieurs facteurs expérimentaux tels que : Pression, concentration et pH ont été étudiés. Les rétentions et les taux de rejets enregistrés sont 100% ; 0% et 91,94% ; 8,06% respectivement pour le Co(II) et Ni(II), à partir de leur mélange équimolaire. Tandis que lorsque les proportions sont différentes, on a arrivé à des rétentions de 100% et des rejets de 0%. Le facteur du contre-ion nitré a donné une inversion de la sélectivité de la membrane dont le nickel est devenu plus retenu que le cobalt. Dans nos conditions opératoires de pression modérée (6 à 10 bars), pH légèrement acide (3,4 à 5,6) et de concentration du mélange nitré ou chloré (20-120ppm), la rétention de Co(II) et Ni(II) est totale. Sous ces conditions la conversion est de 0,11 et la correction apportée à la pression transmembranaire est de 0,025 bars. Les mécanismes de nanofiltration sont : La répulsion électrostatique (effet Donnan) et l'exclusion stérique (volume du contre-ion). Ceci est conforme au résultat donné par un logiciel semi-empirique lors de l'étude de la prédominance des espèces métalliques en fonction du pH, à différentes concentrations.

Abstract:

This study is focused on the process optimization of the separation of Ni (II) and Co (II) ions, from their chloride and nitrate synthetic mixture, by the nanofiltration technique. This theme is related to the environmental and hydrometallurgical field. Several experimental factors such as: Pressure, concentration and pH were studied. Retentions and discharges levels are 100%; 0% and 91.94%; 8.06% for the Co (II) and Ni (II), respectively from their equimolar mixture. Whereas when the proportions are different, we have arrived at 100% of retention and release of 0%. The factor of nitrate ion gave a reversal in the selectivity of the membrane where the nickel became more retained than cobalt. In our operating conditions of moderate pressure (6-10 bar), slightly acidic media (pH; 3.4 to 5.6) and mixture concentration of nitrate and chloride (20-120ppm), the retention of Co (II) and Ni (II) is complete. Under these conditions the conversion is 0.11 and the correction to the transmembrane pressure is 0,025 bars. The nanofiltration mechanisms are: electrostatic repulsion (Donnan effect) and size exclusion (nitrate-ion volume). This is in good agreement with the result given by semi-empirical software during the study of the prevalence of metal species depending on the pH, at different concentrations.

ملخص :

تركز هذه الدراسة على تعظيم الاستفادة من عملية الفصل بين أيونات النيكل (II) و كوبالت (II) من مزيج من الاصطناعية بالكور و النيترو بواسطة تقنية الترشيح الدقيق. و يسمى هذا الموضوع في الإطار البيئي و الفلزات. تمت دراسة عدة عوامل التجريبية مثل الضغط و التركيز و درجة الحموضة. المحتجزات و مستويات التصريف سجلت بقيمة 100% - 0% إلى 91.94% - 8.06% لكوبالت (II) و النيكل (II) على الترتيب من خليط ذو مولاة متساوية وعندما تكون النسب مختلفة توصلنا الى النتيجة التالية: نسبة الاحتفاظ 100% و الافراج عن 0%. اعطى عامل ضد الايون عكس الانتقائية للغشاء بما في ذلك النيكل اصبحت اكثر تحفظا من الكوبالت في ظروف التشغيل التالية : الضغط المعتدل (6-10 بار) و نوعا ما من درجة الحموضة بقيمة (3,4-5,6) و تركيز خليط النيترات او المعالجة بالكور (20-120 جزء في المليون) الابقاء على كوبالت (II) و النيكل (II) كاملة. في ظل هذه الظروف التحويل يكون ب: 0.11 و تصحيح الضغط عبر الغشاء يكون ب0025 بار. البات الترشيح الدقيق هي: التنافر الكهربائي (تأثير دونان) و استبعاد حجم (ضد حجم الايون) و هذا يتفق مع النتيجة التي قدمها برنامج شبه تجريبي خلال دراسة انتشار الانواع المعدنية اعتمادا على درجة الحموضة بتركيزات مختلفة.