

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

**FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE**



MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de

MASTER

Filière: Chimie

Spécialité: Chimie physique

Par

Melle Ben belkacem Dihia

**Transport facilité des cations Zn^{2+} , Cu^{2+} et
 Cd^{2+} par le tri-n-butylphosphate à travers
une membrane polymère plastifiée**

Soutenu publiquement le 22/09/2016, devant le jury d'examen composé de:

Mr SAHMOUNE Amar	Professeur	U.M.M.T.O	Président
Mme KLALECHE/MITICHE Lynda	M.C.A	U.M.M.T.O	Rapporteuse
Mme BENKHEMOU Malika	M.A.A	U.M.M.T.O	Examinatrice
Melle ANNANE Kahina	M.C.B	U.M.M.T.O	Examinatrice

Promotion 2016

Dédicaces

*JE DÉDIE CE MÉMOIRE
À MES PARENTS
À MES SŒURS
À MON PETIT FRÈRE IDIR*

*« REPOSE EN PAIX PETIT
FRÈRE, PUISSE DIEU NOUS
RÉUNIR DANS L'AUTRE
VIE »*

REMERCIEMENTS

Ce mémoire a été effectué au Département de Chimie de la Faculté des Sciences de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, sous la direction de Mme MITICHE Lynda épouse KLALECHE.

Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à Mme KLALECHE, Maître de Conférences à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour l'accueil qu'elle m'a réservé dans son laboratoire, pour son suivi permanent, ses conseils judicieux, pour sa grande disponibilité et ses qualités humaines.

Je remercie très chaleureusement Monsieur SAHMOUNE Amar, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance et pour sa gentillesse qu'il m'a toujours témoignée et pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à notre travail.

Je remercie vivement aussi Mme BENKHEMOU Malika, Maître Assistante et Melle ANNANE Kahina, Maître de Conférences à l'Université de Tizi-Ouzou à l'Université de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'elles m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je remercie également tous les membres d'équipe du laboratoire pour leur sympathie. Enfin, je remercie ma famille pour leur soutien permanent et qui m'ont toujours soutenu et encouragé.

Sommaire

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I: RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.1. Les métaux lourds.....	4
I.1.1. Définition.....	4
I.1.2. Toxicité des métaux lourds.....	4
I.2. Le Zinc	4
I.2.1. Définition.....	4
I.2.2. Toxicité du zinc.....	5
I.2.3. Propriétés physiques et chimiques.....	5
I.2.4. Principaux minerais du zinc.....	6
I.2.5. Utilisation du zinc.....	6
I.3. Le cuivre.....	7
I.3.1. Définition.....	7
I.3.2. Toxicité du cuivre.....	7
I.3.3. Propriétés physiques et chimiques.....	8
I.3.4. Principaux minerais du cuivre.....	8
I.3.5. Utilisation du cuivre.....	9
I.4. Le cadmium.....	10
I.4.1. Définition.....	10
I.4.2. Toxicité du cadmium.....	10
I.4.3. Principaux minerais du cadmium.....	10
I.4.4. Propriétés physiques et chimiques.....	11
I.4.5. Utilisation du cadmium.....	12

Chapitre II: GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE ET LE TRANSPORT MEMBRANAIRE

II. 1. Généralités sur l'extraction liquide-liquide.....	14
II.1.1. Définition.....	14
II.1.2. Paramètres d'extraction.....	14
II.2. Evaluation d'une Extraction liquide- liquide.....	16

II.2.1. Loi de distribution-Constante de distribution.....	16
II.2.2. Coefficient de distribution	17
II.2.3. Efficacité d'une extraction	17
II.2.4. Facteur de séparation	17
II.3. Classification des systèmes d'extraction.....	18
II.3.1. Extraction par solvatation.....	18
II.3.2. Extraction par échange cationique (extractant acide).....	19
II.3.3. Extraction par échange d'anion (extractant basique).....	19
II.3.4. Extraction par chélation.....	20
II.4. Transport membranaire.....	21
II.4.1. Définition.....	21
II.4.2. Les membranes liquides.....	22
II.4.3. Membranes polymères plastifiées (MPP).....	26
II.4.3.1. Définition.....	26
II.4.3.2. Composition d'une MPP.....	26
II.4.3.3. Mécanisme de transport dans les MPP.....	29
II.5. Mécanisme de transport à travers une membrane liquide.....	29
II.5.1. Types de transport.....	30
II.5.1.1. Transport simple.....	31
II.5.1.2. Transport facilité simple.....	31
II.5.1.3. Transport couplé.....	31
II.5.1.3.1. Co- transport.....	32
II.5.1.3.2. Contre-transport (pompe à pH).....	33

Chapitre III: TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1. Introduction.....	35
III. 2. Produits chimiques.....	35
III.3. Transporteur.....	35
III.4. Solvant organique.....	37
III.5. Support polymère.....	37
III.6. Elaboration d'une membrane polymère plastifiée (MPP).....	38
III.7. Dispositif de transport.....	38
III.8. Technique d'analyse.....	39
II. 8.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique.....	39

Chapitre IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Introduction	42
IV.2. Mécanisme d'extraction des cations divalents avec le TBP.....	42
IV.3. Transport des cations à travers une membrane polymère plastifiée.....	43
IV.3.1. Transport passif.....	43
IV. 3.2. Détermination de la quantité optimale de TBP dans la MPP.....	44
IV.3.3. Effet de la nature de la phase réceptrice sur le transport de Cu(II).....	46
IV.3.4. Effet du pH de la phase d'alimentation sur le transport de Cu(II).....	47
IV.4. Transport individuel des trois ions métalliques Cu(II), Zn(II) et Cd(II) par le TBP à travers une MPP.....	48
IV.5. Flux d'entrée et de sortie dans la membrane MPP.....	49
IV. 6. Conclusion.....	51
 CONCLUSION GENERALE.....	 53
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	55

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Les métaux tels que le zinc, le cuivre et le cadmium sont des éléments dont les propriétés physiques et chimiques sont à l'origine de nombreuses applications dans notre vie quotidienne, comme les câbles électriques pour le cuivre, les toitures dans le bâtiment pour le zinc et les piles pour le cadmium et dans bien d'autres divers domaines industriels. Leur utilisation intensive à grande échelle, d'une part et leur toxicité pour l'environnement, d'autre part, rendent leur extraction et leur récupération indispensables à partir des minerais, de divers équipements usés et des rejets industriels.

Dans ce contexte, divers procédés ont été développés et parmi eux, les techniques séparatives membranaires ont été les plus impliquées dans les processus de traitement des milieux liquides chargés en cations métalliques précieux et/ou nuisibles pour l'environnement. Parmi ces membranes, les plus adéquates pour ce genre de traitement sont les membranes d'affinité telles que les membranes polymères plastifiés (MPP). Ces membranes présentent l'avantage d'être sélectives puisqu'elles incorporent des complexants spécifiques dans leur structure et présentent une grande stabilité.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés de transport du complexant tri-n-butylphosphate (TBP) vis-à-vis des ions métalliques divalents cuivre(II), zinc(II) et cadmium(II) à travers une membrane polymère plastifiée à base de triacétate de cellulose (CTA) en examinant les principaux paramètres influençant le transport.

Le présent manuscrit est constitué de deux parties: une partie théorique et une partie expérimentale.

- La partie théorique est composée de deux chapitres. Le premier chapitre est entièrement consacré à une étude bibliographique sur les trois métaux étudiés. Le deuxième chapitre traite des généralités sur l'extraction liquide-liquide et le transport membranaire.

- La partie expérimentale est constituée à son tour de deux chapitres. Le troisième chapitre est consacré à la présentation des moyens matériels ainsi qu'à la description des techniques d'analyse utilisées dans ce travail. Dans le dernier chapitre, nous présenterons les résultats des travaux expérimentaux du transport des trois métaux à travers la membrane polymère plastifiée.

Nous terminerons notre étude par une conclusion générale où sont récapitulés les principaux résultats obtenus.

CHAPITRE I

Rappels bibliographiques

CHAPITRE I: RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.1. Les métaux lourds

I.1.1. Définition

Les éléments traces, nommés abusivement métaux lourds sont des éléments métalliques naturels, métaux où dans certains cas métalloïdes caractérisés par un poids atomique élevé et un poids spécifique supérieur à 5 g/cm^3 . Ces éléments chimiques sont aussi parfois appelés les métaux situés à partir de la quatrième colonne du tableau périodique c'est-à-dire à partir du potassium [1].

Ils peuvent se retrouver sous un grand nombre de formes de composés différents partout dans tous les compartiments de l'environnement. La plupart d'entre eux sont nécessaires à la vie mais en faibles doses. Ils peuvent cependant s'avérer très nocifs en quantités trop importantes. C'est le cas du fer (Fe), du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du nickel (Ni), du cobalt (Co), du vanadium (V), du sélénium (Se), du molybdène (Mo), du manganèse (Mn), du chrome (Cr), de l'arsenic (As) et du titane (Ti). D'autres ne sont pas nécessaires à la vie et sont préjudiciables et totalement toxiques dans tous les cas, comme par exemple le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et le mercure (Hg).

I.1.2. Toxicité des métaux lourds

Les métaux lourds, lorsqu'ils sont apportés à des taux trop élevés dans l'alimentation humaine, peuvent provoquer des désordres importants: ils peuvent pré-conditionner le cerveau et développer des maladies neurodégénératives plus tard dans la vie. Par conséquent, traiter le problème en amont en dépolluant s'avère indispensable [2].

I.2. Le zinc

I.2.1. Définition

Le zinc est un élément chimique métallique de symbole Zn et de numéro atomique $Z=30$ appartenant au sous-groupe II_b de la classification périodique et à la famille ou série chimique des métaux de transition avec un état d'oxydation principal (+2).

C'est l'un des métaux connus depuis longtemps: des siècles avant d'être découvert sous sa forme pure, le zinc était connu à l'état d'alliage avec le cuivre pour former le laiton principalement. De nos jours, il représente le vingt-quatrième élément le plus important de la croûte terrestre à hauteur d'environ 0.02 % de la lithosphère; il est donc relativement abondant.

Après le fer, cet élément de transition fut l'oligoélément quantitativement le plus important pour l'être humain et pour l'ensemble des organismes vivants. Par conséquent, la carence en zinc provoque une perte d'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur et un ralentissement de la cicatrisation des blessures mais aussi sa présence en excès peut être à l'origine de plusieurs maladies et malaises tels que les crampes d'estomac, les vomissements ou encore l'anémie.

I.2.2. Toxicité du zinc

C'est un oligo-élément pour les animaux et les hommes, il présente une faible toxicité pour l'environnement.

I.2.3. Propriétés physiques et chimiques

- Symbole chimique : Zn
- Numéro atomique : 30
- Masse atomique : 65,37 g. mol⁻¹
- Densité : 7,13
- Masse volumique : 7,11 g.cm⁻³
- Température de fusion : 420°C
- Température d'ébullition : 907°C
- Rayon atomique : 0,138 nm
- Rayon ionique : 0,074 nm
- Isotopes les plus stables : ⁶⁴Zn, ⁶⁶Zn, ⁶⁷Zn, ⁶⁸Zn, ⁷⁰Zn
- Configuration électronique : [Ar] 3d¹⁰ 4s²
- Energie de première ionisation : 904,5 K. mol⁻¹
- Energie de deuxième ionisation : 1723 K. mol⁻¹
- Potentiel standard : - 0,76

Le zinc est un métal ductile qui se présente sous la forme d'un métal gris bleuté et brillant assez facile à reconnaître. Il se cristallise dans un système hexagonal compact. Comme tous les métaux, c'est un bon conducteur de chaleur et de l'électricité, il est malléable entre 100 et 150°C et devient cassant au dessus de 200°C ainsi qu'au dessous de 5°C.

Ce métal bivalent possède un caractère amphotère et réducteur. Il est moyennement réactif et réagit avec les acides dilués en dégageant de l'hydrogène. Dans l'air sec, il est inaltérable et ne s'oxyde pas. A l'air humide, il se recouvre d'une mince couche d'hydrocarbonate de zinc insoluble.

La durabilité est une autre qualité remarquable du zinc, d'où sa résistance exceptionnelle à la corrosion par formation d'une couche auto protectrice, appelée patine.

I.2.4. Principaux minerais du zinc

Le zinc est un élément chalcophile métallique (ZnS) et forme plusieurs minerais. Ces derniers sont représentés par ordre d'importance quantitativement décroissante:

- ❖ La blende : sulfure zinc ZnS ;
- ❖ La smithsonite : carbonate de zinc $ZnCO_3$;
- ❖ La willémitte : silicate de zinc $ZnSiO_4$;
- ❖ L'hémimorphite : calamine $Zn_4Si_2O_7(OH)_2, H_2O$;
- ❖ Le zincate : oxyde de zinc ZnO ;
- ❖ La franklinite : oxyde mixte de zinc et de fer $Zn(FeO_2) O_2$;

I.2.5. Utilisation du zinc

Le zinc est utilisé dans différents secteurs industriels, ses caractéristiques chimiques et physiques lui permettent d'être associé à de nombreuses applications. Ces utilisations peuvent être classées en fonction de leurs importances décroissantes dans le monde dont:

- La galvanisation (revêtement anti corrosion) 47% : c'est le fait de tremper un objet généralement en fer dans un bain de zinc pour empêcher l'objet de rouiller. L'acier galvanisé est ensuite utilisé dans les équipements automobiles (pneumatiques), la construction le bâtiment (sous forme de larges plaques pour recouvrir les toitures ou les gouttières), l'électroménager, les équipements industriels, etc.

- Fabrication de laiton et de bronze 19 % : le zinc entre dans la fabrication de nombreux alliages utilisés dans plusieurs domaines à savoir : la fabrication de pièces de monnaie, le domaine de la décoration ou de la bijouterie fantaisie, plomberie, projets architecturaux, instruments de musique comme des cymbales, etc.
- Alliages d'aluminium (zamaks) 14 % : le zinc forme avec d'autres métaux de nombreux alliages dont le zamak, utilisé pour les pièces moulées (automobiles, équipements ménagers, pièces industrielles...)

Le zinc est aussi utilisé dans les produits pharmaceutiques et produits cosmétiques. Il rentre aussi dans la fabrication des équipements médicaux, dans la pneumatique et tous les produits à base de caoutchouc [3].

I.3. Le cuivre

I.3.1. Définition

Le cuivre est un élément de symbole Cu et de numéro atomique 29. On le retrouve dans le tableau périodique des éléments dans le groupe 11 du bloc "d" à la 4ème période . Il appartient à la même famille que le zinc c'est-à-dire aux métaux de transition avec un état d'oxydation le plus stable (+2).

C'est l'un des rares métaux qui existe à l'état natif et il est présent dans tout développement de vie sur notre planète sous formes très diverses: fil, poudre, copeaux, tournures etc. Ce fait d'ailleurs expliquant probablement qu'il fut le premier métal utilisé par l'homme.

C'est un oligo-élément indispensable à la vie de tous les organismes vivants. Sans lui, notre sang ne pourrait pas transporter l'oxygène. Dans notre corps, il renforce la solidité des os et améliore la maturation des globules blancs et des globules rouges, le transport du fer, le métabolisme du cholestérol et du glucose [4].

I.3.2. Toxicité du cuivre

Il est relativement peu toxique, il est considéré comme un oligo-élément à faible dose.

I.3.3. Propriétés physiques et chimiques

- Symbole chimique : Cu
- Numéro atomique : 29
- Masse atomique : 63.547 g
- Densité : 8.9 g cm^{-3}
- Volume molaire : $7.11 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
- Température de fusion : $1084.62 \text{ }^\circ\text{C}$
- Température d'ébullition : $2562 \text{ }^\circ\text{C}$
- Isotopes plus stable : ^{63}Cu , ^{65}Cu
- Configuration électronique : $[\text{Ar}] 3d10 4s1$
- Rayon atomique : 0,128 nm
- Rayon ionique : 0.096 (+1) ; 0,069 nm (+3)
- Energie de première ionisation : $743,5 \text{ KJ.mol}^{-1}$
- Energie de deuxième ionisation : 1946 kJ.mol^{-1}
- Potentiel standard : 0.342 V

La première caractéristique du cuivre est qu'il est assez mou et malléable, ce qui le rend facile à travailler sans gros moyens. Ce métal parfaitement ductile se distingue par sa naturelle couleur rouge orangée et se cristallise dans un système cubique à faces centrées. A l'exception de l'argent, cet élément présente des conductivités thermiques et électriques les plus élevées de tous les métaux. Une autre qualité remarquable du cuivre et de ses alliages est sa résistance élevée à la corrosion due de la formation d'un film adhérent, imperméable à la corrosion à la surface métal (il ne se dégrade pas avec le temps).

I.3.4. Principaux minerais du cuivre

La plus importante source de cuivre est constituée par les minerais soufrés primaires qui sont des sulfures et qui conduisent à plus de 80% de la production mondiale du cuivre. Les plus courants de ces minerais sont : Chalcopyrite (Cu_2S , Fe_2S_3), Bornite ($3\text{Cu}_2\text{S}$, Fe_2S_3), Covelline (CuS), Chalcocite (Cu_2S).

Lorsque ces minerais primaires réagissent avec l'air et l'eau, ils se transforment en oxydes, en hydroxydes ou carbonates qui constituent des minerais secondaires tels que:

- ❖ La malachite $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$,
- ❖ L'azurite $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$,
- ❖ La cuprite Cu_2O

I.3.5. Utilisation du cuivre

Grace à ses performances physiques et chimiques, le cuivre est l'un des métaux les plus employés dans la fabrication d'une vaste gamme de produits dans différents domaines à savoir [5-7] :

- Dans la formation de nombreux alliages à base de cuivre dont le bronze (avec l'étain) et les laitons (avec le zinc) qui sont les plus répandus.
- Dans les équipements électriques et électroniques, la fabrication de radiateurs pour les ordinateurs et les voitures, les guides d'ondes, les magnétrons...etc.
- Dans le secteur médical, il est apprécié pour sa propriété antibactérienne. Pour éviter les contagions, les poignées des portes des hôpitaux sont faites en cuivre
- Dans la construction: bien que ce métal était utilisé pour la couverture des bâtiments. Aujourd'hui, il est utilisé sur des matériaux de toiture, dans la préservation du bois contre la pourriture, dans la construction navale, la création de statue, la boîte à feu des chaudières à vapeur, etc.
- Industrie textile: teinture des textiles, tannage du cuir (CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$).
- Industrie pétrolière: agents désodorisants, désulfurants, agents de flottation (CuCl_2 , CuCl , CuSO_4).
- Il est utilisé par exemple en tant que catalyseur et réactif en chimie, agent de mordantage dans les textiles, produit de photographies, etc.
- Fabrication de produits phytopharmaceutiques: herbicides, fongicides (anti-mildiou) (Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$), bouillie bordelaise (CuSO_4 avec hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sulfate de cuivre tribasique).
- Il est largement utilisé en viticulture pour le traitement des maladies cryptogamiques, 35% des surfaces cultivées en recevant régulièrement.

I.4. Le cadmium

I.4.1. Définition

Le cadmium est un élément chimique de symbole Cd et de numéro atomique 48 appartenant au groupe 12 et à la période 5 et au bloc d de la classification périodique. Comme les deux éléments chimiques cités ci-dessus c'est un métal de transition, qui se trouve effectivement en solution sous la forme de cation, à l'état d'oxydation +II.

Il n'existe pas à l'état natif, il s'agit d'un élément relativement rare dans la croûte terrestre mais est obtenu industriellement comme sous produit de la métallurgie du zinc, mais est aussi présent dans des minerais de plomb et de cuivre. Il se retrouve principalement sous forme de chlorure, d'oxyde, de sulfate, de nitrate ou de sulfure.

Ce métal était inconnu jusqu'au XIX^{ème} siècle, quand ses caractéristiques physico-chimiques ont été mises en évidence et utilisées [8].

Cet élément divalent et ses composés sont purement toxiques, ils causent des problèmes de santé très variables selon leur solubilité et donc, leur facilité d'assimilation par l'organisme.

I.4.2. Toxicité du cadmium

L'exposition aiguë à de fortes doses peut provoquer de sévères complications qui ne seront pas traitées. En revanche, une exposition prolongée au cadmium chez l'homme peut induire une atteinte rénale, une fragilité osseuse, des effets sur l'appareil respiratoire, des troubles de la reproduction ainsi qu'un risque accru de cancer.

I.4.3. Principaux minerais du cadmium

Il n'existe pas de minerais de cadmium en quantités métallurgiquement exploitables; le plus connu est la greenockite (sulfure de cadmium à 77,8 % de métal); il révèle sa présence dans les minerais de zinc par des tâches jaunâtres. Le cadmium est principalement extrait des minerais de sulfure de zinc (blendes), mais, comme ceux-ci sont associés généralement au plomb et souvent au cuivre, le cadmium provient également de quelques usines métallurgiques où la production du plomb et quelquefois du cuivre l'emporte sur celle du zinc. De toute façon, la métallurgie du cadmium est dérivée directement de celle du zinc.

I.4.4. Propriétés physiques et chimiques

Les propriétés physico-chimiques du cadmium sont semblables à celles du zinc [9,10] :

- Symbole chimique : Cd
- Numéro atomique : 48
- Masse atomique : 112,4 g.mol⁻¹
- Densité : 8.6 g cm⁻³
- Volume molaire : 13 cm³ mol⁻¹
- Température de fusion : 321°C
- Température d'ébullition : 767°C
- Isotopes plus stables : ¹⁰⁶Cd, ¹⁰⁸Cd, ¹¹⁰Cd, ¹¹¹Cd, ¹¹²Cd et ¹¹⁴Cd
- Configuration électronique : Kr] 4d¹⁰5s²
- Rayon atomique : 0.154nm
- Rayon ionique : 0,097 nm (+2)
- Energie de première ionisation : 866 kJ.mol⁻¹
- Energie de deuxième ionisation : 1622 kJ.mol⁻¹
- Potentiel standard : -0,402 V

Le cadmium est un métal bleuté, mou, ductile et très malléable de couleur argentée avec des teintes de bleu, lustré. Ce métal facilement volatile se cristallise dans un système hexagonal, lors de son ébullition, il dégage des vapeurs jaunes qui sont toxiques et dangereuses pour la santé. A la température ordinaire, il ne change pas notablement par l'action de l'air, et ne fait que perdre un peu de son brillant métallique (il se ternit).

Lorsqu'on le chauffe à l'air, il brûle et il dégage une fumée jaune brune d'oxyde cadmique. Il réagit avec les acides, les bases, l'oxygène, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau...etc.

Le cadmium se dissout dans l'acide nitrique dilué et dans les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés et à chaud.

Cet élément chimique possède une résistance à la corrosion dans diverses atmosphères, ce qui en fait un revêtement de protection pour les métaux ferreux.

I.4.5. Utilisation du cadmium

Le cadmium est un sous-produit de la métallurgie du zinc et du plomb. Il est utilisé dans de nombreux procédés industriels tels que [11]:

- La galvanoplastie (le revêtement anticorrosion qui s'appuie sur les propriétés de résistance du cadmium en milieu chaud et humide): le revêtement appliqué par électrodéposition sur d'autres métaux,
- Alliages à bas point de fusion: fabriqués pour soudures, brasures...etc.
- Absorption de neutrons : la section efficace du cadmium pour l'absorption des neutrons étant particulièrement élevée, le cadmium sert à la réalisation de barres de contrôle dans les réacteurs nucléaires, et est utilisé en tant que protection biologique vis-à-vis de sources de neutrons ;
- Pigment à base de sulfure de cadmium (jaune avec CdS, rouge avec Cd (S, Se), orange par mélange des deux précédents): utilisé pour la coloration de matières plastiques, très stable à haute température.
- Stabilisant : utilisé comme agent de plasticité et antvieillessement pour les PVC (utilisé sous forme de sulfure de cadmium).
- Traitement de surface : le cadmiage apporte à la plupart des aciers une haute résistance à la corrosion.
- Accumulateurs électriques (piles rechargeables): couple Ni-Cd.
- Autres applications : piles photovoltaïques et cellules photoélectriques

On trouve aussi du cadmium dans les engrais phosphatés, des traces seront alors répandues sur le sol avec les engrais, de l'ordre du gramme par hectare.

En combinaison avec de l'or, il fait partie de la famille des métaux "intelligents" et sert donc à fabriquer des lunettes incassables, des tuyaux dans les centrales nucléaires...etc.

CHAPITRE II

Généralités sur l'extraction liquide-liquide et le transport membranaire

CHAPITRE II: GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE ET LE TRANSPORT MEMBRANAIRE

II.1. Généralités sur l'extraction liquide-liquide

II.1.1. Définition

L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant est une opération physico-chimique de séparation qui permet de réaliser le transfert d'une ou plusieurs espèces chimiques (solutés) initialement contenues dans une phase aqueuse liquide vers une phase organique non miscible. Cette dernière est généralement constituée par un extractant dissous dans un solvant.

Cette technique est d'autant plus efficace que la substance à extraire est plus soluble dans le solvant d'extraction que dans son solvant original. Elle a fait l'objet de nombreuses études dont la majorité a porté sur les équilibres de réactions chimiques entre les espèces en solution. Le soluté à extraire est transféré d'une phase à l'autre jusqu'à ce que s'établisse l'état d'équilibre thermodynamique (figure II.1) [12].

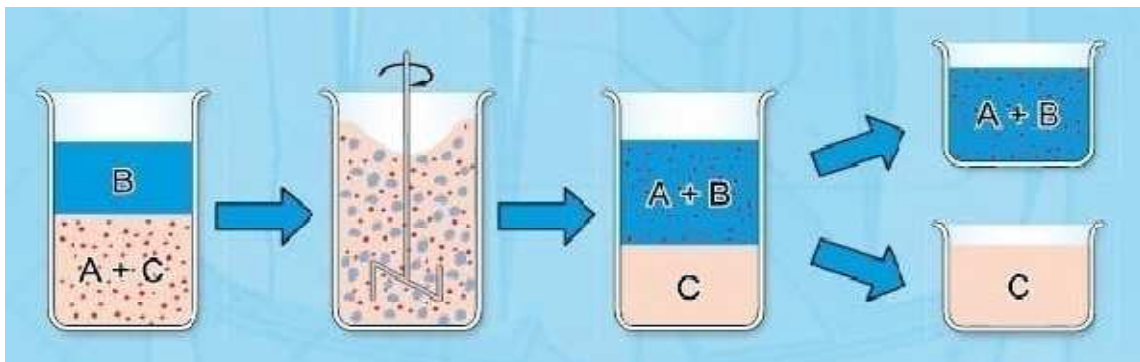


Figure. II.1: Schéma représentatif des différentes étapes pour déterminer l'équilibre liquide-liquide (A: soluté, B: solvant, C: diluant) [13].

L'extraction liquide-liquide est un procédé utilisé dans de nombreuses industries, dans des domaines aussi variés que l'hydrométallurgie, l'industrie nucléaire, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique ou encore l'industrie alimentaire.

II.1.2. Paramètres d'extraction

L'extraction est conditionnée par différents paramètres physiques tels que la température et l'agitation et dépend aussi d'un certain nombre de paramètres chimiques

liés à la phase organique (concentration et nature de l'extractant, nature du diluant) et la phase aqueuse (concentration et nature des ions métalliques) [14].

○ **Diluant**

C'est un composé organique qui n'aurait d'influence sur l'extractibilité des ions métalliques que par ces propriétés physiques conformément à la règle de Taube [14]. Le diluant stabilise les propriétés physico-chimiques de la phase organique, diminue la viscosité de l'extraction, minimise et stabilise la formation d'émulsions [15].

Il est choisi de telle sorte qu'il soit de préférence inerte, que l'espèce chimique à extraire y soit la plus soluble possible avec une faible constante diélectrique. Généralement, on fait évaporer le solvant pour récupérer l'extrait seul, il faudra donc aussi que le solvant soit volatil (température d'ébullition faible).

Les diluants les plus employés sont les hydrocarbures aliphatiques (kérosène, hexane,...), aromatiques (benzène, toluène,...) et leurs dérivés halogènes (tétrachlorures du carbone, chlorobenzène, chloroforme ...etc.)

○ **L'extractant**

L'extractant est un composé généralement caractérisé par un poids moléculaire élevé, possédant le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un complexe organométallique soluble dans la phase organique. Le choix de ce composé à haute efficacité est un élément clé du procédé d'extraction [16]. Celui-ci doit répondre à plusieurs critères parmi lesquels on cite :

- Un faible coût,
- Une faible solubilité dans la phase aqueuse,
- Une grande stabilité surtout lors d'un recyclage en continu,
- Une grande capacité de chargement du métal,
- Une purification facile après l'extraction,
- Une grande solubilité dans les diluants aliphatiques et aromatiques,
- Inflammable, non volatil et non toxique,
- Des vitesses d'extraction et de réextraction rapides.

II.2. Evaluation d'une Extraction liquide- liquide

II.2.1. Loi de distribution - Constante de distribution

Lors du partage d'une espèce chimique M entre deux phases liquides non miscibles, mises en contact par agitation, on observera un transfert de M d'une phase à l'autre jusqu'à égalité des potentiels chimiques μ de M dans les deux phases : $\mu_{M(aqu)} = \mu_{M(org)}$

Les indices aqu et org désignent respectivement les phases aqueuse et organique.

Par définition :

$$\mu_{M(aqu)} = \mu_{M(aqu)}^0 + RT \text{Ln } a_{M(aqu)}$$

$$\mu_{M(org)} = \mu_{M(org)}^0 + RT \text{Ln } a_{M(org)}$$

a et μ^0 sont respectivement l'activité et le potentiel chimique standard de M dans les phases aqueuse et organique.

A l'équilibre d'extraction on a :

$$\mu_{M(aqu)} = \mu_{M(org)} \Leftrightarrow a_{M(org)} / a_{M(aqu)} = e^{+\Delta\mu^0 / RT} = P_M \quad (1.1)$$

Avec : R : constante des gaz parfaits 8,314 (J.K⁻¹.mol⁻¹) ;

T : température absolue (Kelvin) ;

$\Delta\mu^0$: enthalpie libre standard de transfert d'une mole d'une phase à l'autre (J.mol⁻¹).

La loi (1.1), dite loi de distribution implique qu'à température et pression constante, le rapport

$a_{M(org)} / a_{M(aqu)}$ soit constant à l'équilibre :

$$a_{M(org)} / a_{M(aqu)} = P_M. \quad P_M : \text{est la constante de distribution.}$$

L'activité a_M dans chaque phase est liée à la concentration C_M par la loi de Berthollet Nernst :

$$a_M = f_M \cdot C_M \quad f_M \text{ est le coefficient d'activité.}$$

$$\text{On aura : } P_M = f_{M(org)} \cdot C_{M(org)} / f_{M(aqu)} \cdot C_{M(aqu)} = e^{+\Delta U^0 / RT} \quad (1.2)$$

La détermination de la constante de distribution P_M pourra être réalisée si l'on connaît les coefficients d'activité calculés par la loi de Dubay-Huckel. Mais si on travaille avec des solutions très diluées alors $f_M \rightarrow 1$ et on aura :

$$P_M = C_{M(\text{org})} / C_{M(\text{aqu})} \quad (1.3)$$

II.2.2. Coefficient de distribution (D_M)

Le coefficient de distribution (D) se définit comme un paramètre expérimental. Il exprime le rapport des teneurs (massiques ou molaires) d'un soluté entre les deux phases lorsque l'équilibre est réalisé à une température donnée [17].

Les équations (1.2) et (1.3) ne sont valables que si le soluté se trouve sous la même forme chimique dans les deux phases. Comme cela est rarement le cas, un paramètre plus utile est alors utilisé; le coefficient de distribution D_M :

$$D_M = \Sigma C_{M(\text{org})} / \Sigma C_{M(\text{aqu})}$$

ΣC_M : Concentration totale du métal sous toutes ses formes dans la phase aqueuse ou organique.

II.2.3. Efficacité d'une extraction

L'extraction liquide-liquide d'une espèce peut être exprimée par son efficacité ou le taux de cette espèce extraite en phase organique et s'exprime en pourcentage (%).

$$E\% = 100 \times C_{M(\text{org.})} \cdot V_{M(\text{org.})} / (C_{M(\text{org.})} \cdot V_{M(\text{org.})} + C_{M(\text{aqu.})} \cdot V_{M(\text{aqu.})})$$

$$E\% = 100 D_M / (D_M + (V_{M(\text{aqu.})} / V_{M(\text{org.})}))$$

Dans le cas où les volumes des deux phases sont égaux ($V_{M(\text{aqu.})} / V_{M(\text{org.})} = 1$):

$$E_M = 100 D_M / (D_M + 1)$$

II.2.4. Facteur de séparation (α_{MN})

Le coefficient de sélectivité ou le facteur de séparation (α_{MN}) est utilisé dans le cas où l'on souhaite séparer une substance M d'une substance N, et est défini comme étant le rapport de leurs coefficients de distribution établis dans les mêmes conditions expérimentales.

$$\alpha_{MN} = D_M / D_N$$

On obtiendra une séparation d'autant plus efficace que la valeur de α_{MN} est différente de l'unité. Cette condition n'est valable que si les valeurs D_M et D_N ne sont pas très élevées

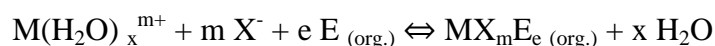
II.3. Classification des systèmes d'extraction

Selon la nature des interactions mises en jeu par l'extractant; les phénomènes d'extraction peuvent être classés en quatre catégories essentielles [15]:

II.3.1. Extraction par solvation

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison. C'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse. La molécule organique dotée de ces atomes solvants possède alors des propriétés extractives utilisables.

Dans le cas d'un extractant E, d'un cation métallique M^{m+} et d'anions X^- , l'extraction par solvation peut se résumer ainsi:



$X^- = (Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, \text{ etc.})$.

La constante d'extraction est :

$$K_{ex} = [MX_m E_{(org.)}] / [M(H_2O)_x^{m+}] [X^-]^m [E_{(org.)}]^e$$

Le coefficient de distribution du métal s'écrit :

$$D_M = [MX_m E_{(org.)}] / [M^{m+}] = K_{ex} [X^-]^m [E_{(org.)}]^e$$

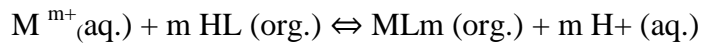
$$\log D_M = \log K_{ex} + m \log [X^-] + e \log [E_{(org.)}]$$

Les composés solvants les plus utilisés sont les éthers (diéthyléther), les cétones méthylisobutylcétone (MIBK), les alcools (l'octanol), les composés phosphorylés qui ont été rapportés comme bon choix (l'oxyde de la trioctylphosphine (TOPO), tri-n-butyl phosphate (TBP).

II.3.2.Extraction par échange cationique (extractant acide)

Cette extraction fait intervenir l'échange d'un ou de plusieurs protons (H^+) entre l'extractant acide (HL) et un cation métallique présent dans la phase aqueuse pour former des sels organosolubles.

L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant:



de constante d'équilibre K_{ex} :

$$K_{\text{ex}} = [\text{ML}_m(\text{org.})] [\text{H}^+(\text{aq.})]^m / [M^{m+}(\text{aq.})] [\text{HL}(\text{org.})]^m$$

et de coefficient de distribution D_M :

$$D_M = [\text{ML}_m(\text{org.})] / [M^{m+}(\text{aq.})]$$

d'où la relation :

$$\text{Log } D_M = \text{log } K_{\text{ex}} + m \text{pH} + m \text{log } [\text{HL}(\text{org.})].$$

Ce type d'extraction est surtout intéressant pour la séparation de métaux de valences différentes. Le facteur de séparation (α_{MN}) de deux cations métalliques M^{m+} et N^{n+} s'écrit comme suit :

$$\text{Log } \alpha_{MN} = \text{log } \frac{D_M}{D_N} = \text{log } \frac{K_{\text{ex}}^M}{K_{\text{ex}}^N} + (m-n) \text{pH} + (m-n) \text{log } [\text{HL}(\text{org.})]$$

C'est aussi un phénomène d'extraction caractérisé par sa sensibilité au pH: une valeur élevée du pH favorise l'extraction.

II.3.3.Extraction par échange d'anion (extractant basique)

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. L'extraction peut être décrite par l'équilibre suivant:



L'extraction d'anions métalliques est associée à des cations organiques [ammonium (R_4N^+), arsonium (R_4As^+), phosphonium (R_4P^+).] accompagnés par un anion minéral X^-

L'équilibre d'extraction correspond dans un échange d'anions qui doit satisfaire à l'électroneutralité des phases



Avec :

$$K_{\text{ex}} = [(\text{R}_4\text{N})_{(n-m)}\text{MX}_n]_{(\text{org})} [\text{X}^-]_{\text{aqu}}^{(n-m)} / [\text{MX}_n^{(n-m)-}]_{\text{aqu}} [\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-]_{(\text{org})}^{(n-m)}$$

D'où :

$$\text{Log } D_M = \text{log } K_{\text{ex}} + (n-m) \text{log } [\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-]_{(\text{org})} - (n-m) \text{log } [\text{X}^-]_{\text{aqu}}$$

D'après cette relation, l'augmentation de la concentration du cation organique (R_4N^+ , X^-) et la réduction de la concentration de l'anion X^- en phase aqueuse améliore l'extraction.

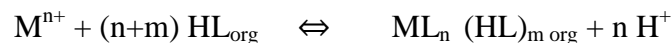
II.3.4. Extraction par chélation

Dans un système d'extraction par chélation, la molécule extractante fonctionne à la fois comme échangeur de cations et comme solvant : c'est à dire qu'elle possède d'une part un groupement fonctionnel acide -OH ou -SH et d'autre part un atome donneur d'électrons (N ou O) susceptible de se coordonner avec le métal.

L'Hydrogène acide est échangé avec le cation métallique ce qui neutralise ses charges, le groupement donneur solvate le cation et sature ses sites de coordination

L'extraction d'une espèce métallique M^{n+} par extractant chélatant acide notée HL (org)

est décrite par l'équilibre suivant [19]:



Avec :

$$K_{\text{ex}} = [\text{ML}_n (\text{HL})_m]_{\text{org}} [\text{H}^+]^n / [\text{M}^{n+}] [\text{HL}]_{\text{org}}^{(n+m)}$$

D'où:

$$\text{Log } D_M = \text{Log } K_{\text{ex}} + (n+m) \text{Log } [\text{HL}] + n \text{pH}$$

II.4. Transport membranaire

II.4.1. Définition

Une membrane peut-être définie, comme une interface de quelque centaine de nanomètres à quelque millimètre d'épaisseur, sélective, permettant le passage de certaines substances (ions, des molécules ou des particules) et en limitant d'autres, entre deux milieux liquides ou gazeux qu'elle sépare. Les forces motrices permettant la pénétration à travers la membrane peuvent être la diffusion d'une des deux phases (transport actif) mais également des différentiels de pressions, de concentrations, de températures ou de potentiels électriques (transport passif) [15, 20]. Mulder donne à la séparation membranaire la représentation schématique fournie par la figure II.2.

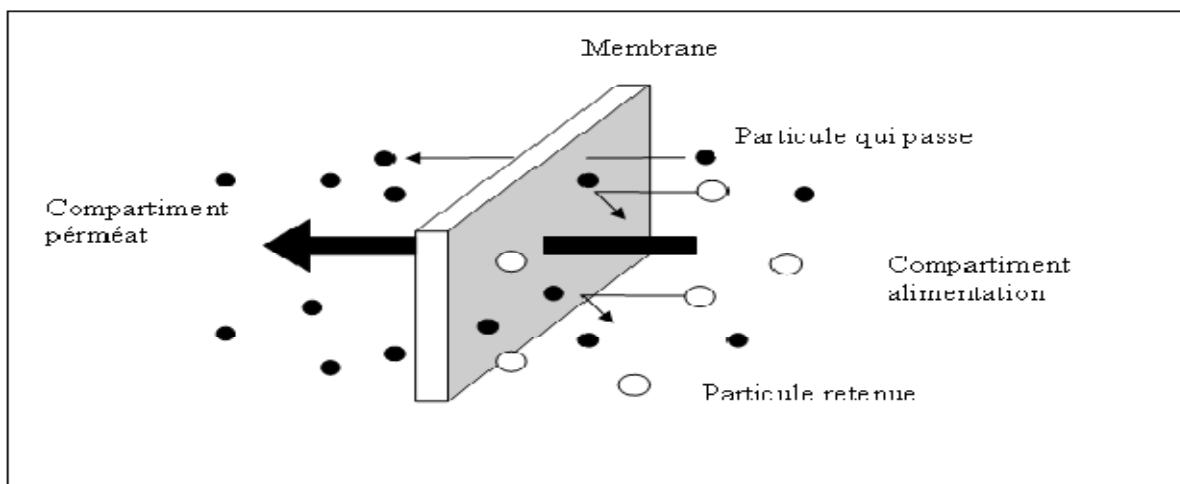


Figure II.2: Pénétration à travers la membrane.

Une membrane peut avoir une structure homogène ou hétérogène, symétrique ou asymétrique, solide ou liquide et composée de matière organique ou inorganique. Elle peut aussi être chargée ou neutre, ou encore possédant des groupements fonctionnels capables de complexer spécifiquement certaines espèces.

Parmi les procédés membranaires les plus importantes, on peut citer: l'hyperfiltration, l'ultrafiltration, la dialyse, l'électrodialyse et la piézodialyse, utilisés pour séparer et surtout concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution.

Les membranes se présentent sous différentes formes :

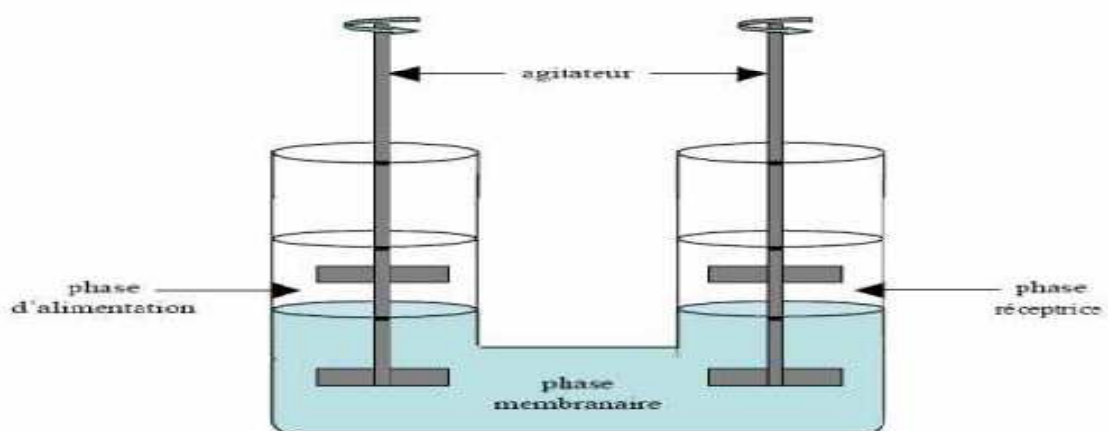
- 1) Les membranes liquides :
 - a) les membranes liquides épaisses (MLV) ;
 - b) les membranes liquides à émulsion (MLE) ;
 - c) les membranes liquides supportées (MLS).
- 2) Les membranes polymères plastifiées (MPP).

II.4.2. Les membranes liquides

Une membrane liquide est une phase organique non miscible à l'eau qui sépare deux milieux aqueux. Elle permet la migration d'un soluté contenu dans la phase d'alimentation (phase 1) vers la phase réceptrice (phase 2) par diffusion sous l'effet d'un gradient de concentration. A cause de leur nature liquide, ces membranes présentent certaines caractéristiques physico-chimiques qui leur sont propres.

➤ Membrane liquide épaisse ou volumique (MLV)

Ce type de membrane liquide est utilisé à l'échelle du laboratoire afin de tester des nouveaux procédés séparatifs ou bien d'améliorer l'efficacité des systèmes déjà existants. Elle consiste en un volume d'une phase liquide organique homogène mise en contact avec deux solutions aqueuses (alimentation et réceptrice), qui sont agitées séparément dans le but d'éviter leur mélange. Selon la densité des phases organique et aqueuse, on distingue deux montages représentés respectivement par les figures II.3 et II.4.



**Figure II.3. Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide.
(La phase organique plus dense que la phase aqueuse).**

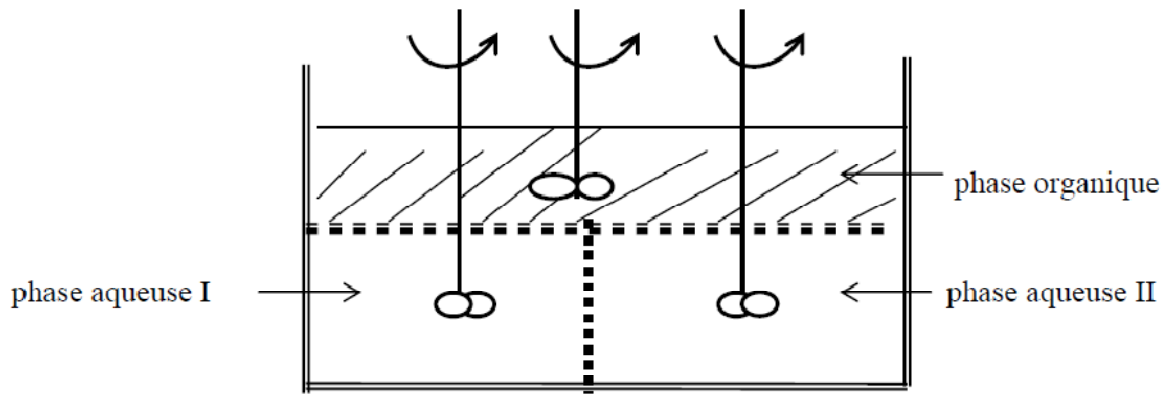


Figure II.4. Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide (La phase organique moins dense que la phase aqueuse).

Un nombre important de travaux mettant en œuvre ce type de membrane a été réalisé. Ils sont consacrés à l'étude de la séparation et de la récupération des ions métalliques contenus dans des solutions aqueuses de natures différentes en utilisant différents extractants. Parmi ces travaux on peut citer la récupération du chrome(VI) et de l'Uranium avec des calixarènes comme transporteur [21, 22] l'extraction et transport du chrome(VI) par la triphenylphosphine TPP [23] le transport de l'argent en présence d'un excès de nitrate de cuivre [24] la récupération du mercure [25] du bismuth [26] et du cuivre [27].

➤ Membrane liquide émulsionnée(MLE)

L'élaboration de ce type de membrane s'effectue par la mise en contact d'une phase aqueuse (la phase réceptrice appelée aussi phase interne) avec un solvant organique contenant un tensio-actif et l'extractant transporteur. Le tensio-actif est choisi de manière à obtenir une émulsion « eau dans huile » qui assure « l'encapsulation » de la phase aqueuse dans la phase organique. Puis, l'émulsion ainsi obtenue est mise en contact avec une deuxième phase aqueuse (phase d'alimentation appelée aussi phase externe) à l'aide d'une agitation plus douce que lors de la première étape. Le transfert des constituants s'effectue de l'extérieur de l'émulsion vers l'intérieur comme le montre la figure II.5 [28].

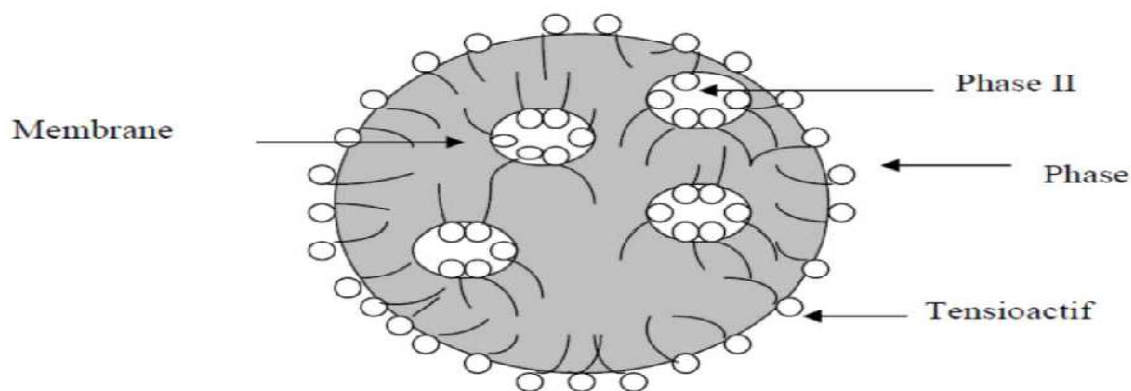


Figure II. 5 : Schéma d'une membrane liquide émulsionnée.

Ce type de membrane est utilisée pour la récupération des métaux lourds à partir de solutions aqueuses tel que : l'extraction du cobalt et du plomb par une MLE contenant l'acide phosphorique bis (2 ethylhexyl) (HDEHP) comme extractant et le SPAN 80 comme tensio-actif [29] Il est aussi utilisé pour la récupération des éléments radioactifs tels que l'uranium [30] et les terres rares [31].

L'extraction par membrane liquide émulsionnée présente divers avantages à savoir sa faible consommation d'énergie par comparaison avec d'autres procédés de séparation, elle possède une très grande surface d'échange ($3000\text{m}^2/\text{m}^3$) [32], une épaisseur très fine et une diffusivités élevées (liquides) [33]. A côté de ces avantages, il existe un certain nombre d'inconvénients ou de contraintes qui peuvent avoir lieu et qui sont liés à la formation et à la stabilisation de l'émulsion et encore a la récupération du soluté dans la phase réceptrice qui nécessite la déstabilisation de l'émulsion [34].

➤ Membranes liquides supportées (MLS)

Une membrane liquide supportée est un système constitué d'un support polymère microporeux inerte (afin de résister au liquide organique) où les pores sont imprégnés avec un solvant organique immiscible à l'eau et contenant un ligand hydrophobe (afin d'éviter un contact direct entre les phases aqueuses) adéquat comme transporteur des espèces chimiques à séparer (Figure II.6).

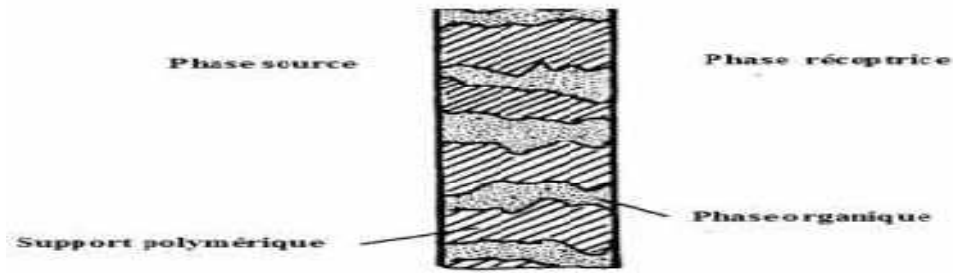


Figure II. 6: Membrane liquide supportée.

Généralement ce type de membranes existe sous forme plane ou sous forme de fibres creuses. Cette dernière forme est particulièrement avantageuse car elle est caractérisée par une grande surface de contact ce qui améliore le transfert de matière, un faible coût de fonctionnement qui réduit le matériel (figure II.7).

Le principal inconvénient de ce type de système est l'utilisation de rapport volumique phase aqueuse/phase organique élevé, ce qui nécessite des extractants très hydrophobes pour une meilleure stabilité de la membrane [35].

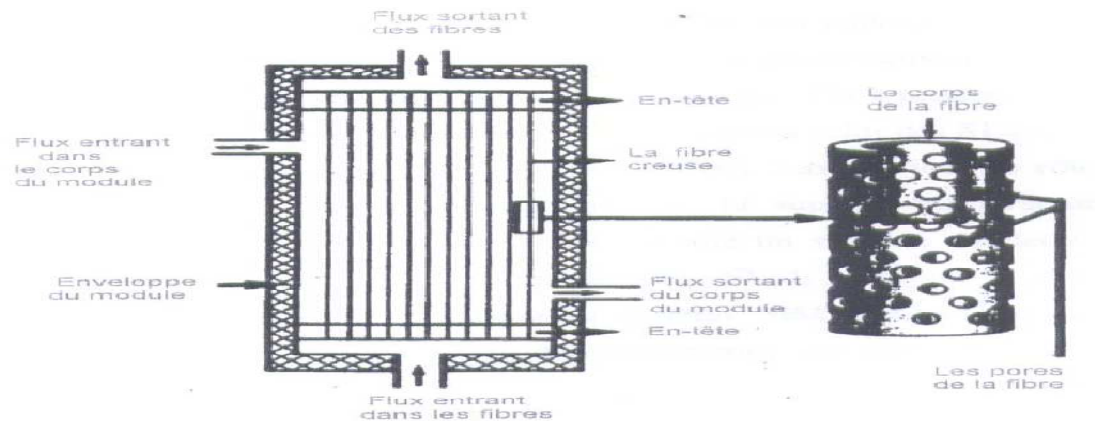


Figure II. 7 : Membrane liquide supportée en configuration fibres creuses.

Mais à l'échelle du laboratoire la membrane liquide supportée en configuration sous forme plane est la plus utilisée, elle est constituée d'une feuille mince d'un polymère microporeux inerte, séparant deux phases aqueuses source et réceptrice placées, le plus souvent, entre deux demi-cellules en téflon (figure II.8).

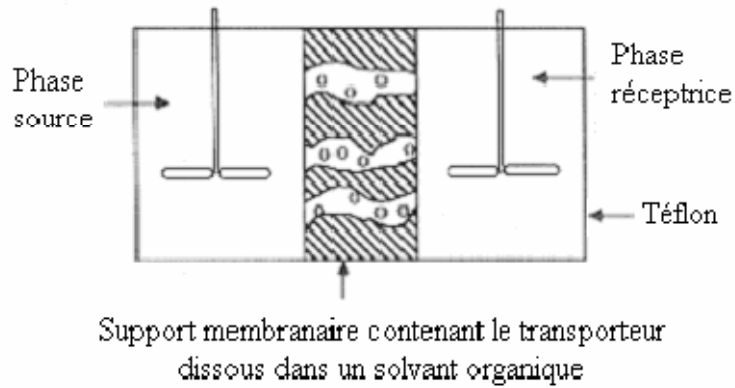


Figure II. 8: Membrane liquide supportée en configuration plane.

La membrane liquide supportée est applicable à la séparation et à la concentration de métaux précieux et/ou toxiques à partir de solutions aqueuses diluées. La littérature rapporte beaucoup de travaux de séparation et de récupération de métaux contenus dans des solutions aqueuses de compositions différentes tels que : l'extraction des ions métalliques [36, 37] et des métaux précieux [38, 39]

II.4.3. Membranes polymères plastifiées (MPP)

II.4.3.1. Définition

Une membrane polymère plastifiée est un système constitué essentiellement d'une phase organique (diluant /transporteur) piégé dans une matrice polymère plastifiée à l'aide d'un plastifiant approprié. Ce mécanisme empêche ainsi la dispersion de la phase organique vers les deux phases aqueuses adjacentes, ce qui confère une meilleure stabilité de cette membrane.

II.4.3.2. Composition d'une MPP

La membrane polymère plastifiée (MPP) se compose généralement d'un polymère de base thermoplastique, d'un plastifiant pour fournir l'élasticité et d'un transporteur (complexant) pour assurer le transport facilité des ions à séparer.

- **Polymère**

Le polymère de base joue un rôle important dans l'établissement de la résistance mécanique de la membrane. Le chlorure de polyvinyle (PVC) [40, 41], le triacétate de

cellulose (TAC) [42, 43] les dérivées de cellulose tels que : le tributyrate de cellulose (CTB), et l'acétate butyrate de cellulose (CAB) (figure II.9) s'avèrent les polymères les plus utilisées pour l'élaboration des MPP en raison de leurs caractères presque gel, ils ont la capacité de piéger les molécules de complexant (transporteur)

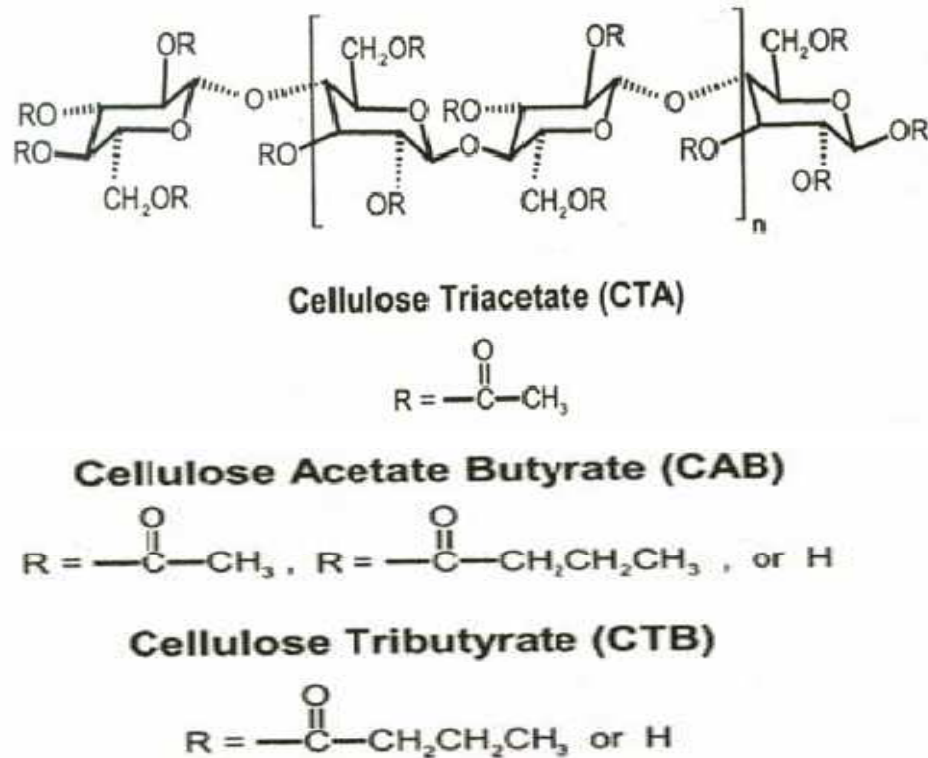


Figure II. 9 : Structure chimique des différents dérivés de cellulose.

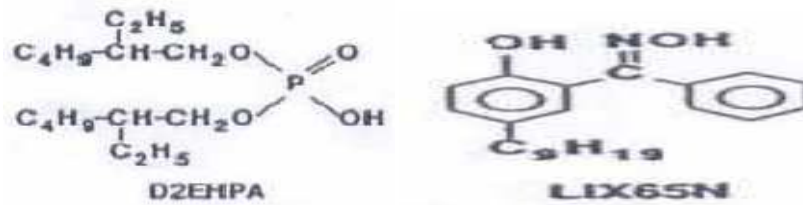
- **Plastifiant**

Le plastifiant est un composé introduit dans la matrice polymère dans le but de diminuer sa rigidité (membrane flexible), d'augmenter la distance entre les molécules du polymère, et réduire ainsi les forces d'interaction intermoléculaires qui existent entre les chaînes du polymère et fournit une certaine élasticité pour la membrane [44]. Les deux caractéristiques principales d'un plastifiant sont : la constante diélectrique (ϵ) et la viscosité (η). Ces deux paramètres ont une grande influence sur les flux du transport. Les plus utilisés pour l'élaboration des MPP sont : le 2-nitrophényl octyl éther (NPOE), le 2-fluorophényl 2-nitrophényl éther (EPNPE), le tris (2-éthylhexyl) phosphate (TEHP), le tris-n-butoxyéthyl phosphate(TBEP), etc [45, 46].

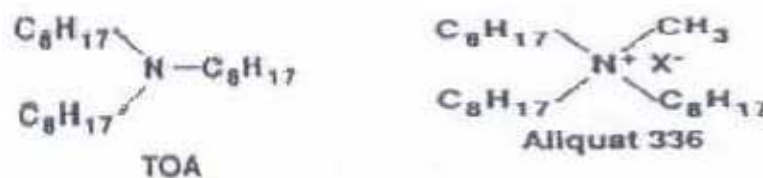
• **Transporteur**

Un transporteur peut être défini comme étant un agent d'extraction appelé aussi complexant, responsable du transport et de la séparation des ions. Il peut être neutre, acide ou basique selon leurs groupements fonctionnels (figure II.10).

Transporteurs acides :



Transporteurs basiques :



Transporteurs neutres :

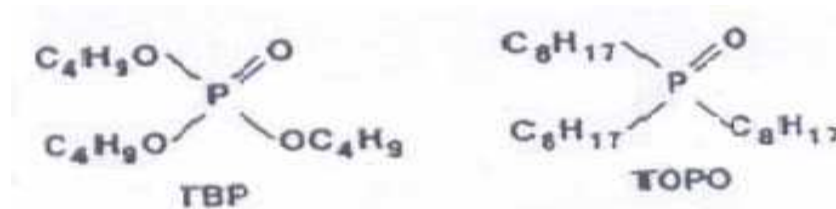


Fig. II.10. Différents types de transporteurs.

Parmi ceux utilisés dans les membranes polymères plastifiées (MPP) on peut citer :

- L'octyl (phenyl)-N, N-diisobutylcarbamoylmethyl phosphine (CMPO) [43].
- Dicyclo hexano-18-crown-6 (DC18C6) [47].
- L'acide di (2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) [48, 49].
- Chlorure de trico-prylmethylammonium (Aliquat 336) [50].
- Trioctylmethylammonium chloride (TOMAC) [51].
- L'acide l'aurique [52].

II.4.3.3. Mécanisme de transport dans les MPP

Afin de décrire le transport d'ions métalliques à travers les MPP, plusieurs mécanismes ont été proposés, à savoir:

- Le transport par diffusion classique du complexe (ion métallique-transporteur) à travers la membrane, comme dans le cas des MLS [43, 53].
- Un processus de migration autrement dit, un transport par saut de l'ion métallique d'un site moléculaire à un autre (fixed-site jumping) comme il est présenté sur la figure II.11 [54, 55].
- Le transport par sauts de sites mobiles (mobile-site jumping) [56].

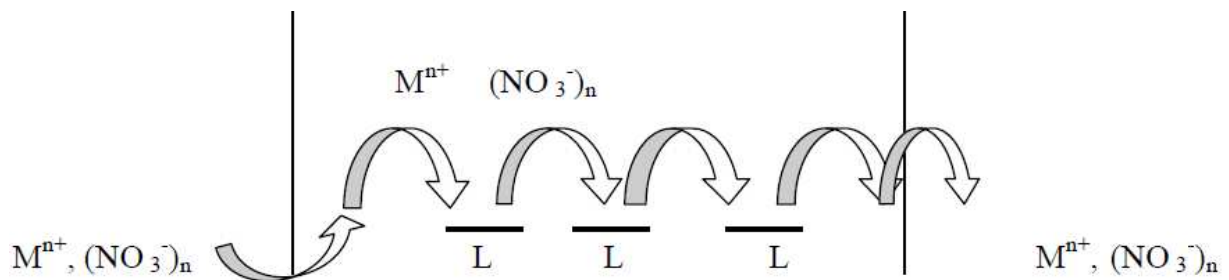


Figure II. 11 : Mécanisme de transport à travers une MPP (à sites fixes).

II.5. Mécanisme de transport à travers une membrane liquide

Le transport d'un soluté consiste à sa simple migration de la phase I (phase d'alimentation) vers la phase II (phase réceptrice) constituée généralement d' H_2O à travers une membrane liquide (figure II.12.) sous l'effet d'un gradient de concentration entre les deux interfaces de cette dernière.

Le transport d'une espèce donnée à travers une membrane liquide est la combinaison d'une extraction par solvant à la première interface (phase I - membrane) et une dés extraction à la deuxième interface (membrane - phase II) en une seule étape. Le transport facilité de cette espèce s'effectue selon les étapes suivantes:

- formation du complexe transporteur-soluté à la première interface: membrane phase aqueuse II;
- diffusion du complexe à travers la phase membranaire;
- décomplexation de l'espèce à la deuxième interface : membrane-phase aqueuse II;
- diffusion inverse du transporteur libre (retour à la première interface);

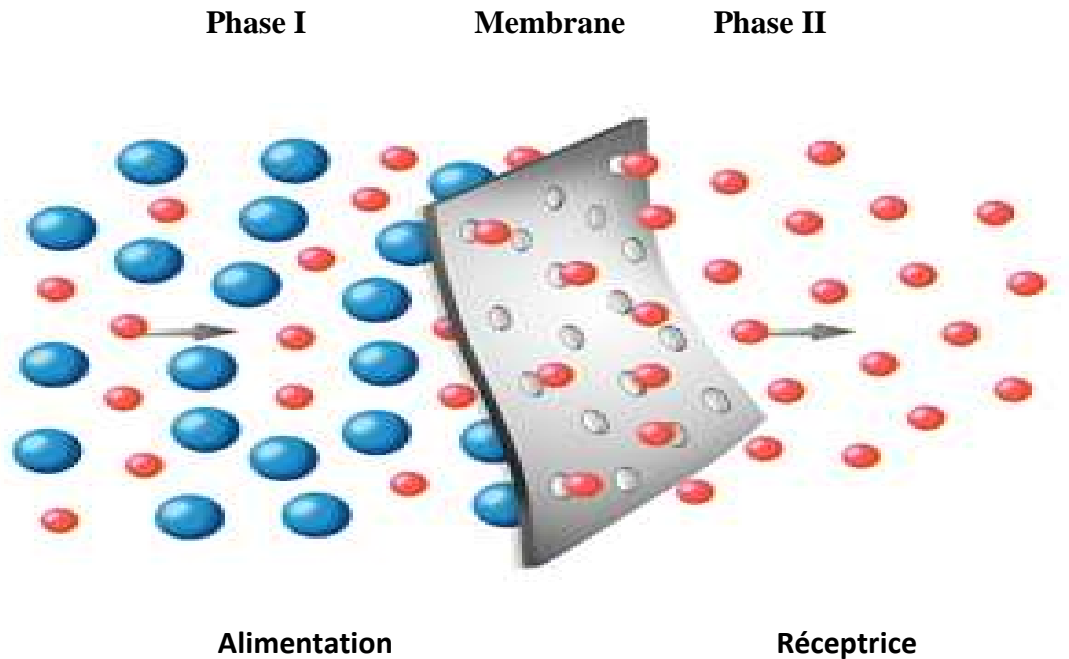


Figure II. 12: Différentes parties du système « solution-membrane-solution ».

II.5.1.Types de transport

Le transport d'une espèce M d'une phase à une autre peut se faire par la diffusion des molécules individuelles ou par un flux induit de concentration, un courant électrique, une température, une pression ou autres gradients. L'expression générale du flux de transfert des ions est donnée par la relation suivante :

$$J = -L \frac{dF}{dx}$$

Avec :

F : concentration, température, pression, champ électrique ;

L : constante ;

x : distance en mètre ;

Suivant le nombre d'espèces présentes dans le système et la composition de la membrane différents types de transport sont à distinguer :

II.5.1.1. Transport simple

Dans le cas d'un transport simple, la membrane utilisée est composée uniquement d'un diluant, l'espèce à transporter diffuse de la phase la plus concentrée vers la moins concentrée dans la direction du gradient de concentration jusqu'à atteindre un état d'équilibre, sans l'aide d'un transporteur ou d'un système spécifique.

La diffusion est fonction de la qualité de la membrane (nature, charge et dimension des pores). Ce type de transport est toujours passif.

II.5.1.2. Transport facilité simple

Dans ce cas, la phase d'alimentation contient une seule espèce chimique et la phase membranaire est constituée d'un extractant-transporteur dissous d'un solvant organique. Le transport s'effectue par diffusion du complexe (transporteur-soluté) formé à la première interface à travers la membrane jusqu'à la deuxième interface où se produit une décomplexation puis une libération de l'espèce chimique (soluté) dans la phase réceptrice (figure II.14). Lorsque les concentrations dans les phases d'alimentation et réceptrice sont égales (le gradient de concentration est nul), le transfert s'arrête.

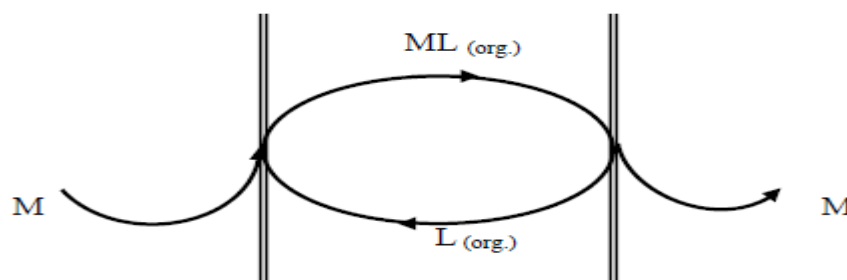


Figure II.14: Schéma du transport facilité simple.

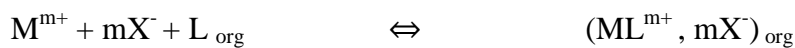
II.5.1.3. Transport couplé

Dans un transport couplé, la phase d'alimentation contient deux espèces chimiques capables de former un complexe dans la phase membranaire. Dans ce types de transport deux types sont a distingués : le co-transport et le contre-transport.

II.5.1.3.1. Co- transport

Le co-transport est caractérisé par la présence de deux espèces chimiques M^{m+} , X^- dans la phase d'alimentation qui sont transportées vers la phase réceptrice sous forme d'une paire d'ions (M^{m+} ; mX^-). Cette dernière est ensuite complexée et extraite réversiblement par un extractant-transporteur (ligand) L.

A chaque interface l'équilibre suivant est réalisé :



Le mécanisme de transport est schématisé sur la figure II.15.

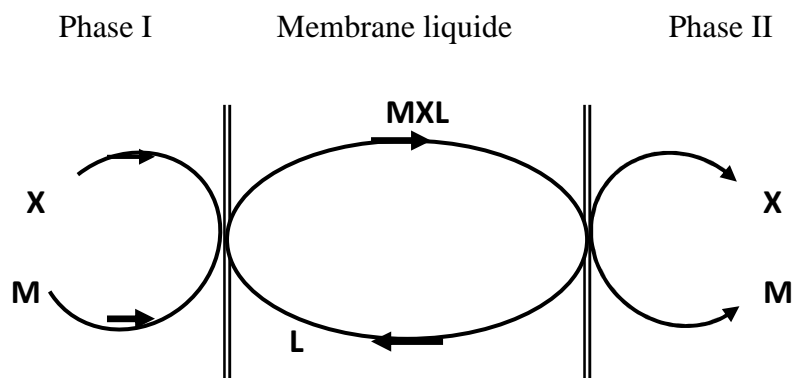


Figure II.15 : Transport couplé : Co-transport.

Ce type de transport est observé avec des extractants neutres et la phase d'alimentation est chargée d'anion X^- (contre ion) fourni par un sel MX dont le cation M^{m+} n'est pas reconnu par le transporteur.

Lorsque l'équilibre est atteint l'équation ci-dessous est vérifiée :

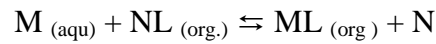
$$[M]_I [X]_I = [M]_{II} [X]_{II}$$

C'est ce qu'on appelle l'équilibre de DONNAN. Les potentiels chimiques sont égaux dans les deux phases.

$$\sum \mu_i (I) = \sum \mu_i (II)$$

II.5.1.3.2. Contre-transport (pompe à pH)

Contrairement au co-transport, dans le cas du contre-transport le soluté traverse la membrane dans le sens opposé d'une espèce de même charge selon l'équilibre suivant :



- L : ligand ;
- M est l'ion transporté de la phase aqueuse I vers la phase aqueuse II ;
- N est l'ion diffusé de la phase aqueuse II vers la phase aqueuse I afin de maintenir l'électroneutralité de la membrane. Ce type de transport est illustré par des transporteurs de type extractant acide (HL) (figure II.16).

La réaction est :

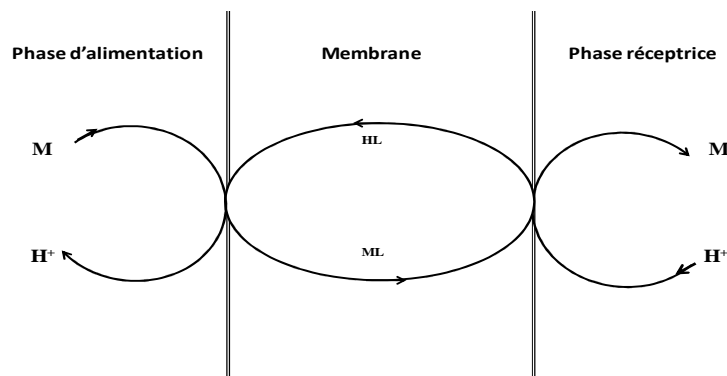
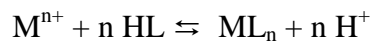


Figure II.16 : Transport couplé : Contre-transport (pompe à pH).

CHAPITRE III

Techniques expérimentales

III.1. Introduction

On se propose dans ce présent chapitre d'exposer les produits chimiques, le matériel ainsi que les méthodes d'analyses et de caractérisation utilisées afin d'étudier le transport des ions métalliques divalents du cuivre, du zinc et du cadmium à travers les membranes polymères plastifiées (MPP).

III.2. Produits chimiques

Afin de synthétiser les membranes polymères plastifiées et préparer les solutions aqueuses, nous avons été amenés à utiliser différents produits chimiques dont leurs noms et leurs caractéristiques sont consignés dans le tableau III.1:

Produits	Etat physique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Fournisseur
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cristaux purs	170,48	pur	Merck
ZnCl_2	Cristaux secs très purs	136,28	Très pur	Fluka
$\text{CdCl}_2(5/2) \text{H}_2\text{O}$	Cristaux purs	228.35	98%	
EDTA	Poudre blanche	292,25		Riedel-de Haen
CHCl_3	Liquide incolore	119.38		Sigma-aldrich

Tableau III.1. Liste des différents composés utilisés et leurs propriétés.

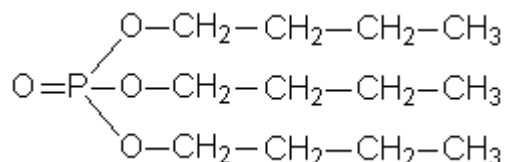
III.3. Transporteur

Au cours de ce travail, notre choix s'est porté sur le Tri-n-butylphosphate (TBP) comme extractant. Ce dernier est un composé non-inflammable, non explosif, liquide incolore et inodore. Cependant, il est thermiquement instable et commence à se décomposer à des températures inférieures à son point d'ébullition. Le TBP est caractérisé par d'autres propriétés physiques telles que celles répertoriées dans le tableau ci-dessous [57].

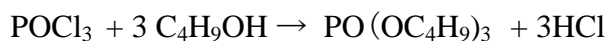
Propriétés	Valeurs
Masse molaire	266.3 g/mol
Densité	0.973-0.983 (25 °C)
Viscosité	3,32 c.poise
Point d'ébullition	289 °C
Point de fusion	- 80 °C
Chaleur de vaporisation (Kcal/ mol)	14,680
Chaleur de formation (Kcal/ mol)	-384,6 à 25°C
Tension de surface (dynes/cm)	27,55 à 20 °C ; 25,95 à 40°C ; 24,44 à 60°C ;
Solubilité dans l'eau	1ml /165ml d'eau

Tableau III.2 : Propriétés physiques du TBP.

Ce composé chimique d'aspect huileux est soluble dans l'alcool, l'éther, le toluène, sulfure de carbone et il est miscible avec la majorité des solvants organiques. Sa formule chimique brute est $C_{12}H_{27}O_4P$, semi-développée $(C_4H_9O)_3 PO$ et sa forme développée est :



Au laboratoire, le TBP est synthétisé par une réaction entre l'oxychlorure de phosphore et le n-butanol dont le bilan est comme suit :



Sa viscosité importante ainsi que sa masse volumique proche de celle de l'eau, nécessitent d'utiliser un autre composé organique (solvant) afin de faciliter l'extraction. De ce fait, il est essentiel de le mélanger à un solvant de viscosité et de masse volumique faible pour éviter une consommation excessive d'énergie au cours du mélange et faciliter la décantation.

III.4. Solvant organique

Le solvant utilisé au cours de nos expériences est le chloroforme appelé également trichlorométhane de formule brute CHCl_3 . Cet hydrocarbure halogéné est un liquide incolore, très volatil avec une odeur est caractéristique. Il n'est ni inflammable ni explosif et la réaction de dissolution du polymère n'est cependant pas susceptible de dégager de substances possédant des caractères dangereux. Ses principales propriétés physiques sont énumérées dans le tableau III.3.

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	119,378 g/mol
Densité	1,47 à 20°C
Point d'ébullition	62°C
Point de fusion	-64°C
Viscosité	0.53 c.poise
Solubilité dans l'eau	8,22 g/l d'eau à 20°C
Masse volumique	1,4798 g/ml à 25°C

Tableau III.3. Propriétés physiques du chloroforme (CHCl_3).

III.5. Support polymère

Le triacétate de cellulose (CTA) est utilisé comme polymère de base pour la préparation d'une membrane polymère plastifiée grâce à sa haute performance, et les bonnes propriétés chimiques et mécaniques qu'il lui confère (Figure III.1).

Ce polymère artificiel est fabriqué par le traitement de la cellulose par l'acide acétique et il est composé de trois molécules d'acétates. Le CTA utilisé dans notre étude est un produit de Fluka présentant une solubilité de 0,1 g dans 10ml de chloroforme.

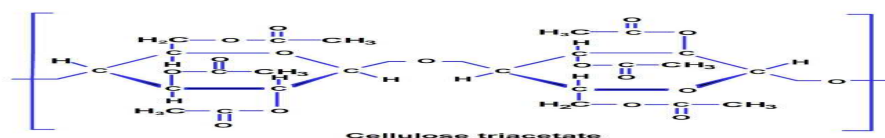


Figure III.1. Formule chimique de triacétate de cellulose (CTA).

III.6. Elaboration d'une membrane polymère plastifiée (MPP)

La procédure d'élaboration d'une membrane polymère plastifiée est celle présentée par Sugiura et qui a bien été décrite par White et Coll [40] en utilisant les différents composés chimiques cités précédemment.

Ce type de membrane est préparé en dissolvant 0.06 g de triacétate de cellulose (CTA) dans 10 ml de chloroforme. Après un temps d'agitation de quatre heures, un volume de 0.2 ml du transporteur (TBP) jouant aussi le rôle d'un plastifiant est rajouté à la solution puis laissée sous agitation pendant deux heures supplémentaires. La solution ainsi obtenue est alors versée dans une boîte de Pétri en verre de 9 cm de diamètre et déposée sur une surface parfaitement horizontale afin d'avoir la même épaisseur sur toute la surface de la membrane et la laisser ensuite s'évaporer lentement pendant au moins 24 heures. La membrane formée est ensuite enlevée délicatement du pétri en rajoutant quelques gouttes d'eau bi-distillée et en utilisant un cutter et une pince à membranes.

Les quantités relatives de CTA et de plastifiant jouent un rôle important dans la préparation de la membrane car ils lui accordent certaines propriétés mécaniques telles que la rigidité et l'élasticité. Cependant, l'utilisation d'une faible quantité de CTA ou du plastifiant la rend collante et trop élastique. En effet, en ce qui concerne le plastifiant, quand son volume est élevé, la membrane devient molle et se déchire facilement.

III.7. Dispositif de transport

Les expériences de transport ont été réalisées à l'aide d'une cellule en téflon constituée de deux compartiments de 150 ml chacun, l'un contenant la solution source (amont) et l'autre contenant la solution réceptrice (aval), séparée par la membrane organique synthétisée et serrés ensemble (Figure III.2).

Les deux compartiments (amont et aval) sont agités à une vitesse fixée à 500 tours /min avec des moteurs électriques munis de deux agitateurs en métal inattaquable.

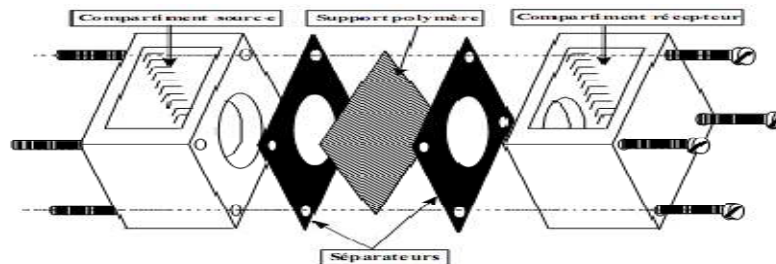


Figure III.2. Schéma de la cellule de transport utilisée avec une MPP.

Le pH des deux solutions est mesuré par un pH-mètre de type METROHM 620. Des échantillons de 0.5 ml ont été prélevés de chaque compartiment à des intervalles de temps réguliers de 1 heure et sont ensuite dosés par un spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA).

III.8. Technique d'analyse

II. 8.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique

L'analyse des trois métaux étudiés, présents à l'état de traces (quelques ppm): Cd (II), Zn (II), et Cu (II) dans les phases aqueuses est réalisée par la spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme air-acétylène à l'aide d'un appareil SHIMADZU AA-6800. Cet appareil est piloté par un micro-ordinateur qui permet de doser les métaux à l'état de traces (quelques ppm). Le dosage du métal de la phase aqueuse est effectué directement après une dilution adéquate, celui de la phase organique est déterminé par le bilan massique. Toutes les analyses ont été effectuées avec une cathode creuse constituée du métal à doser.

❖ Principe

Le dosage d'un métal par SAA est composé de plusieurs étapes. Tout d'abord, les solutions contenant les ions métalliques sont aspirées et nébulisées. Ensuite, sous l'effet d'une flamme de combustion d'acétylène, ces ions sont ionisés et portés à l'état atomique gazeux. Une lampe, le plus souvent à cathode creuse, émet une énergie lumineuse à une longueur d'onde spécifique de la détection du cation métallique à analyser dans sa gamme de concentration. Cette énergie lumineuse traverse le nuage atomique gazeux et une partie de l'énergie est alors absorbée par les espèces ionisées. Un système de détection commandé par un ordinateur permet alors d'afficher la valeur de l'absorbance. La mesure de l'absorbance de chaque échantillon est traduite automatiquement en valeur de concentration à partir d'une courbe d'étalonnage réalisée avec des solutions de concentrations connues de l'espèce métallique à doser (Figure III.3).

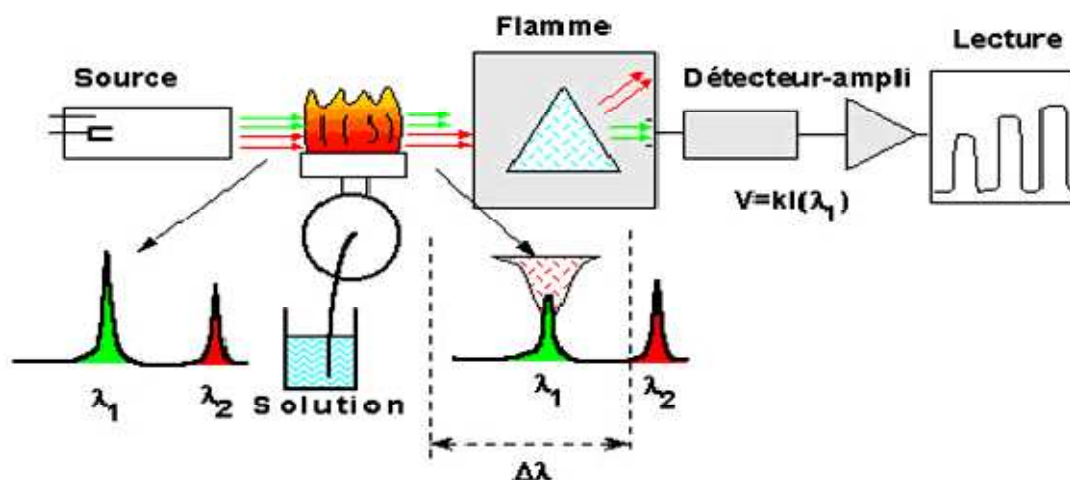


Figure III.3. Représentation schématique de la SAA.

L'intensité de l'absorption atomique qui est proportionnelle au nombre d'éléments atomisés et excités, répond à la loi de Beer-Lambert selon laquelle :

$$\text{Log } (I_0/I) = K l C$$

I_0 : intensité de la radiation incidente ;

I : intensité de la radiation transmise ;

l : longueur du chemin optique ;

C : concentration de l'élément considéré ;

K : constante caractéristique de l'appareil

Pour doser chaque élément, on doit se rapporter aux conditions spectrales du dosage des métaux, qui sont résumées dans le tableau III.4 présent ci-dessous.

Eléments	Domaines de linéarité (µg)	Longueur d'onde (nm)
Zinc (Zn)	0,01 - 02,0	213,9
Cuivre (Cu)	0,04 - 07,0	324,8
Cadmium (Cd)	0,01 - 01,2	288,8

Tableau III.4. Conditions standard d'analyse par la spectrophotométrie d'absorption atomique.

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV. Résultats et discussions

IV.1. Introduction

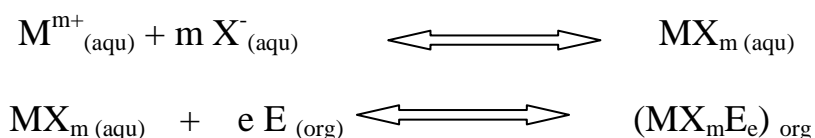
Dans cette partie de notre travail, nous allons présenter les différents résultats obtenus dans les différentes expériences de transport individuel des cations métalliques zinc, cuivre et cadmium, à travers une membrane polymère plastifiée à base du triacétate de cellulose (CTA) comme polymère et du tri n butylphosphate (TBP) jouant le rôle de transporteur et de plastifiant en même temps que nous avons présentée dans le chapitre I.

Notre choix s'est porté sur ces trois métaux, car le zinc et le cuivre font partie, sans doute, des métaux les plus utilisés de nos jours, vu leurs propriétés qui leur permettent une large utilisation dans divers domaines industriels et à de grandes quantités. Quant au cadmium, c'est un élément très utilisé dans les nouvelles technologies, mais à de petites quantités et accompagne toujours le zinc à cause de sa présence dans les différents minerais de ce métal et un peu moins dans ceux du cuivre. Pour cela, on le retrouve, principalement à l'état de traces dans les rejets industriels et les matériaux composés essentiellement de ces deux métaux. Leur récupération est une opération cruciale à cause de leur toxicité et des enjeux environnementaux.

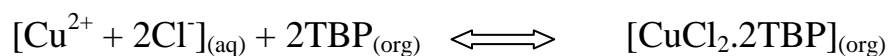
Les procédés membranaires et particulièrement les membranes polymères plastifiées (MPP) sont parmi les nouvelles méthodes les plus prometteuses vu la faible quantité de solvant et d'extractant utilisé et leur non dispersion (perte) dans les différentes phases aqueuses. Les MPP sont, actuellement, classées parmi les technologies propres et respectueuses de l'environnement.

IV.2. Mécanisme d'extraction des cations divalents avec le TBP

L'espèce métallique M^{m+} libre en solution aqueuse forme un complexe neutre (MX_m) avec un contre-ion halogéné (X^-) de charge opposée. Cette espèce neutre peut alors être solvatée en phase organique par un extractant (E) solvatant à atome donneur tel que le TBP utilisé dans ce présent travail. Le mécanisme d'extraction se fait selon les équilibres suivants :



L'extraction du cuivre en milieu chlorure se fait selon le mécanisme suivant :



IV.3. Transport des cations à travers une membrane polymère plastifiée

IV.3.1. Transport passif

Le transport passif ne fait intervenir que les propriétés physiques de la membrane où le transport du métal à travers la membrane n'est régi que par le gradient de concentration du métal entre les deux compartiments.

La figure IV.1 présente les résultats obtenus lors de l'extraction du cuivre par une membrane polymère plastifiée en absence du transporteur. On remarque que la quantité du cuivre dans la phase d'alimentation reste constante (20 ppm) après un temps de contact de 48 heures et la quantité du cuivre transportée dans la phase réceptrice est égale à zéro et l'efficacité du transport passif est quasiment nulle.

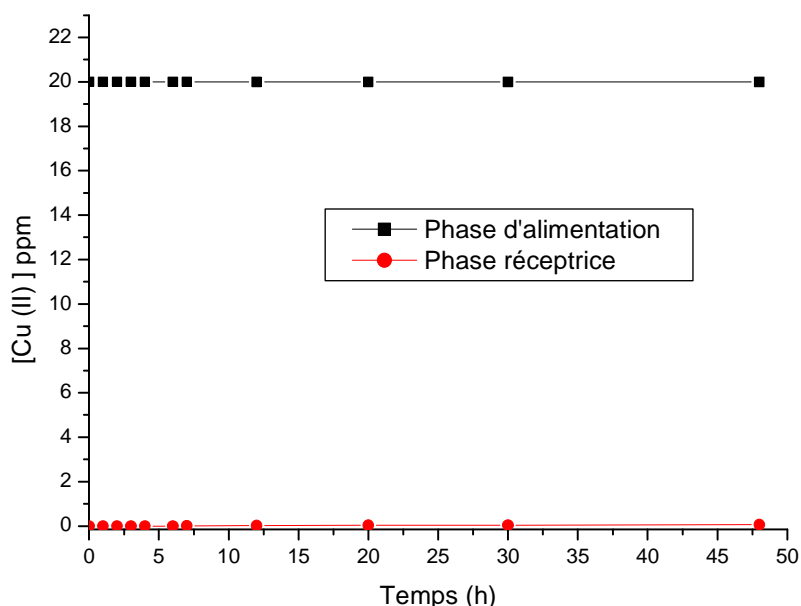


Figure IV.1: Transport passif du cuivre par la membrane MPP

$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aqu I}} = 20 \text{ ppm}$, $\text{pH} = 5$, Membrane: $0,06\text{g CTA/CHCl}_3 + 0,2\text{ml}$ du plastifiant dodecyl nitro phényl éther (DNPE), $[\text{EDTA}]_{\text{II}} = 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $\text{pH} = 6$.

D'où la nécessité d'activer la membrane par l'ajout d'une phase organique composée de solvant + transporteur. Ceci permettrait de rendre la membrane plus efficace et plus sélective et assurer ainsi le transport facilité des trois ions métalliques.

En utilisant la cellule de transport décrite au Chapitre III et les conditions reportées par le schéma ci-dessous, nous avons étudié le transport actif du zinc (II), cuivre (II) et du cadmium (II) à travers une membrane polymère plastifiée constituée du triacétate de cellulose et du transporteur TBP dans le chloroforme. La variation de la quantité du cuivre dans les trois phases a été étudiée pendant 48 heures.

phase d'alimentation	phase organique	phase réceptrice
$\text{Cu(II)} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $V = 150 \text{ ml}$	$[\text{TBP}] = 0,2 \text{ ml}$ chloroforme	$\text{H}_2\text{O} + 5 \cdot 10^{-4} \text{ M EDTA}$ $V = 150 \text{ ml}$

Le dosage est effectué par absorption atomique sur des prélèvements effectués sur la phase réceptrice et la phase I. La vitesse d'agitation au cours du transport est de 500 tours/min. La température est de l'ordre de 25°C . La concentration des métaux en phase organique est déterminée à partir du bilan massique.

IV. 3.2. Détermination de la quantité optimale de TBP dans la MPP

Dans le système de transport, le TBP joue à la fois le rôle de ligand-transporteur et de plastifiant. On a préparé différentes membranes polymères plastifiées en variant la quantité de TBP de 0,02 ml à 0,35 ml. Le support membranaire utilisé est le triacétate de cellulose (CTA) dont la quantité est de 0,06 g.

Sur la figure IV.2, nous présentons la courbe expérimentale de la variation du pourcentage (%) de Cu(II) transporté dans la phase réceptrice après 48 heures de transport en fonction du volume de TBP utilisé dans la membrane.

Le pourcentage de Cu(II) dans la phase réceptrice augmente lorsque le volume de TBP dans la membrane varie de 0.02 à 0.2ml. Au-delà de 0.2 ml le rendement de transport diminue ce qui peut être expliqué soit par l'augmentation de la viscosité de la phase membranaire qui est en faveur de la diminution de la vitesse de migration du complexe métal-TBP à travers la membrane, soit par la dimérisation possible du TBP lorsqu'il est présent en grande quantité dans la membrane.

Ces paramètres rendent la complexation du métal par le TBP à la première interface phase d'alimentation-membrane et la migration du complexe métal-transporteur dans la membrane plus difficiles.

La quantité optimale de TBP dans la MPP est donc fixée à 0.2 ml.

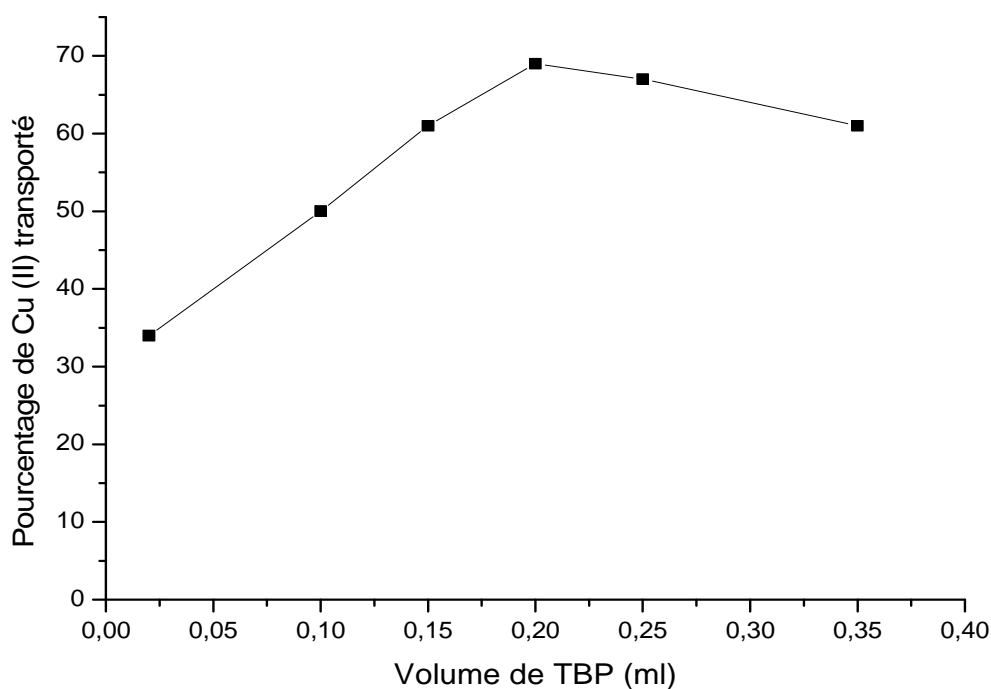


Figure IV. 2 : Variation du pourcentage de Cu(II) transporté à travers une MPP, CTA= 0,06g/CHCl₃ + TBP, [Cu²⁺]_I = 5.10⁻⁴ M, pH_I = 5, [EDTA]_{II} = 5.10⁻⁴ M, pH_{II} = 6.

D'autres auteurs ont expliqué ce résultat avec d'autres systèmes [58-60] par l'augmentation de la viscosité de la phase organique en présence du complexant à des concentrations élevées.

Les quantités adéquates déterminées des deux constituants pour obtenir une membrane homogène sont de 0,06 g de TAC et de 0,2 ml de TBP jouant le rôle de transporteur et de plastifiant en même temps.

L'épaisseur de la membrane MPP obtenue et mesurée à l'aide d'un micromètre digital (Mitutoyo) avec une précision de $0,1 \mu$ est de $50 \mu\text{m}$. La figure IV.3 montre l'image de la membrane polymère plastifiée obtenue par microscopie à balayage (MEB).



Figure IV.3.:Structure en coupe de la MPP (image MEB).

En vue d'améliorer l'efficacité du transport des ions Cu^{2+} en termes de rendement et de temps de transport, nous avons examiné les paramètres fondamentaux influençant le transport (la nature de la phase réceptrice, le pH de la phase d'alimentation).

IV.3.3. Effet de la nature de la phase réceptrice sur le transport de Cu(II)

Afin d'examiner l'effet de la composition de la phase aqueuse réceptrice, nous avons suivi le transport des ions Cu^{2+} en absence et en présence de l'EDTA dans la phase réceptrice pris à la même concentration de 5.10^{-4} M comme le montre la figure IV.4.

Pour neutraliser l'acidité de la phase réceptrice en présence de l'EDTA, nous avons rajouté du NaOH et nous avons ramené le pH à la valeur 6.

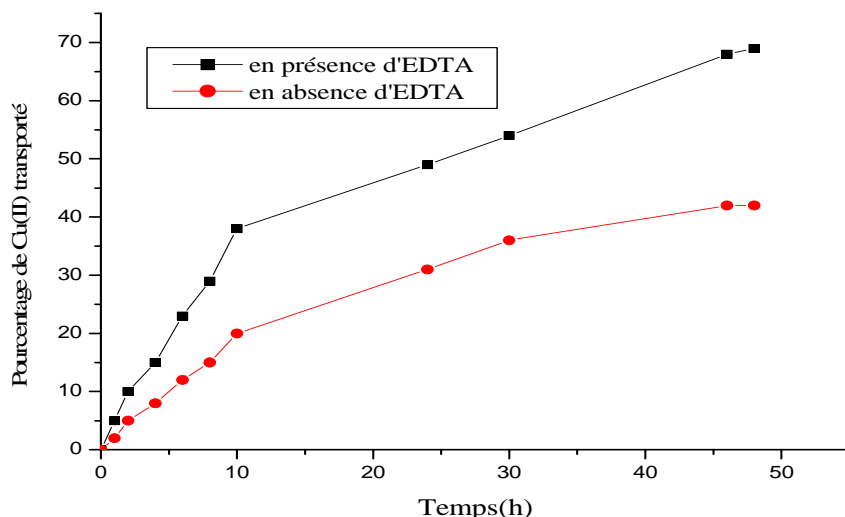


Figure. IV.4 : Effet de l'EDTA sur le transport de Cu (II) à travers une MPP.

$[Cu^{2+}]_I = 5.10^{-4}M$, $pH_I = 5$, $[EDTA]_{II} = 5.10^{-4}M$ $pH_{II} = 6$, (TBP) = 0.2 ml.

L'addition de l'EDTA dans la phase réceptrice active la dissociation des complexes métalliques accumulés à l'interface de la membrane. Le rendement de transport des ions Cu^{2+} passe de 42 % en absence de l'EDTA à 69 % en présence de l'EDTA dans la phase réceptrice.

IV.3.4. Effet du pH de la phase d'alimentation sur le transport de Cu(II)

Le pH des deux phases aqueuses d'alimentation et réceptrice est un paramètre fondamental qui agit sur l'efficacité du transport des ions métalliques.

La figure IV.5 montre le pourcentage des ions Cu (II) transporté de la phase d'alimentation, via la membrane, vers la phase réceptrice en fonction de la valeur du pH de la phase d'alimentation. Nous remarquons que la quantité de Cu (II) extraite dans la phase réceptrice constituée de l'EDTA $5.10^{-4} M$ croît avec l'augmentation du pH de la phase d'alimentation de 0 à 5,5 pour atteindre une valeur maximale à pH égal à 5.

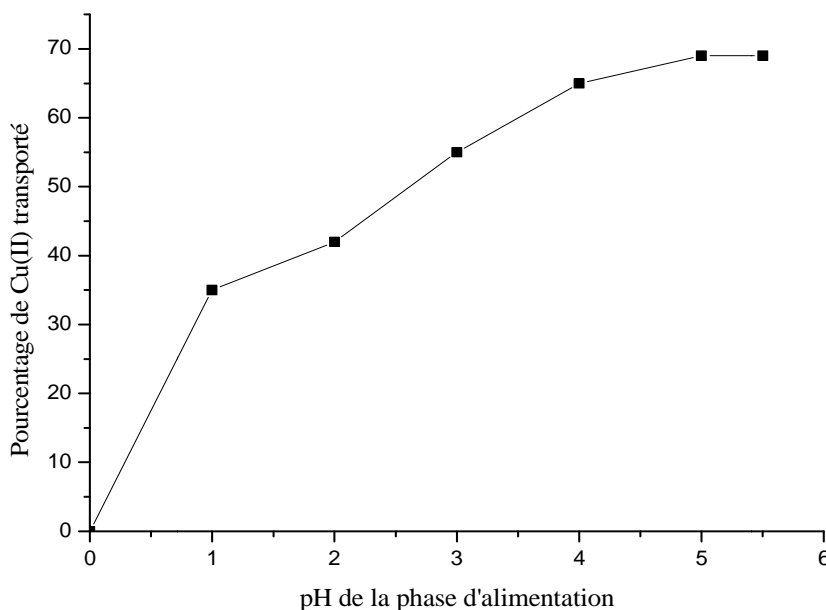


Figure IV.5: Effet du pH de la phase d'alimentation sur le transport des ions Cu (II)

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{I}} = 5.10^{-4} \text{ M}, [\text{EDTA}]_{\text{II}} = 5.10^{-4} \text{ M}, \text{pH}_{\text{II}}=6, (\text{TBP})= 0.2\text{ml}.$$

Cet accroissement du pourcentage de Cu(II) transporté lorsque le pH croît de 1 à 5 peut être expliqué par le transport de l'acide chlorhydrique HCl par le TBP selon le bilan suivant [61]:



IV.4. Transport individuel des trois ions métalliques Cu(II), Zn(II) et Cd(II) par le TBP à travers une MPP

Dans ce paragraphe, nous exposons une étude comparative du transport individuel des trois métaux Cu(II), Zn(II) et Cd(II) à travers une MPP par le TBP dans les mêmes conditions expérimentales.

Sur la figure IV. 6, nous avons représenté l'évolution de la concentration du cuivre(II), du zinc(II) et du cadmium(II) dans la phase réceptrice en fonction du temps. Les courbes obtenues ont la même allure et la séquence de transport se fait selon : Zn > Cu > Cd. La concentration en métal augmente au cours du temps pour atteindre un maximum. Les taux de transfert de la phase d'alimentation vers la phase réceptrice déterminés après 48 heures de transport sont de : 81 % pour le zinc, de 69 % pour le cuivre et de 25 % pour le cadmium.

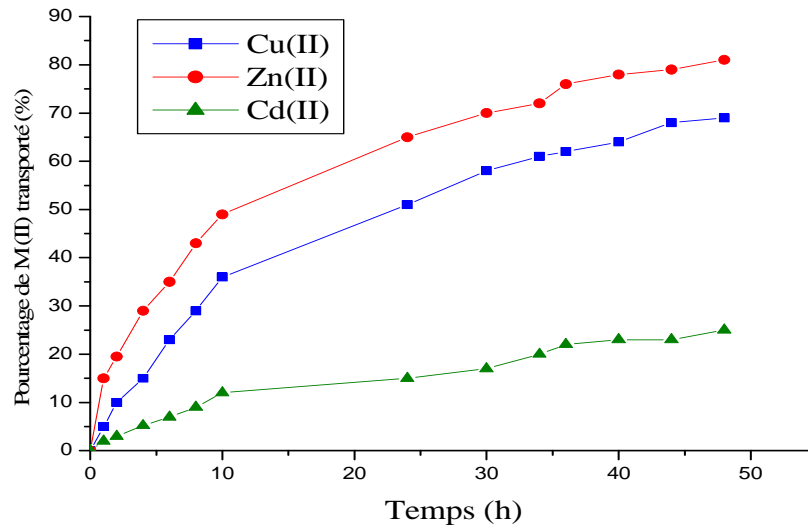


Figure IV.6: Pourcentage de transport des trois ions métalliques en fonction du temps. $[M^{2+}]_I = 5.10^{-4} M$ $pH_I = 5$, $[EDTA]_{II} = 5.10^{-4} M$ $pH_{II} = 6$.

IV.5. Flux d'entrée et de sortie dans la membrane MPP

L'expression générale du flux de transfert des ions est donnée par la relation suivante :

$$J = -L \frac{dF}{dx}$$

Avec :

F : concentration, température, pression, champ électrique ;

L : constante ; x : distance en mètre ;

D : coefficient de distribution ; C : concentration ;

L_p : coefficient de perméabilité en cm^2/s ; P : pression

K : constante ; T : température ; E : potentiel électrique ; R : résistance.

Type de flux	Equation correspondante	Phénomène
Masse	$J_m = - D \cdot dC / dx$ (loi de Fick)	Diffusion
Volume	$J_v = - L_p \cdot dP / dx$ (loi de Darcy)	Perméabilité
Température	$J_h = - K \cdot dT / dt$ (loi de Fourier)	Conductivité thermique
Champ électrique	$J_e = - dE / R dx$ (loi d'Ohm)	Conductivité électrique

Tableau IV. 1: Différentes expressions des flux de transfert.

Nous nous limiterons dans ce travail à l'étude du flux de diffusion créé par un gradient de concentration où l'espèce M diffuse à travers la membrane suivant la première loi de Fick :

$$J_M = \Delta n_M / S \cdot \Delta t = D \cdot \Delta C / l = P \cdot \Delta C$$

J_M : flux molaire ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) ;

$\Delta n_M / \Delta t$: nombre de moles de M qui traversent par unité de temps la surface S de la membrane ;

S : surface active de la membrane (cm^2) ;

ΔC : gradient de concentration de M sur l'épaisseur de la membrane ;

l : épaisseur de la membrane ;

D : coefficient de diffusion dans la membrane ;

P : coefficient de perméabilité de l'espèce M dans la membrane ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$).

Dans les conditions expérimentales optimales déterminées ci-dessus dans la membrane polymère plastifiée (MPP), nous avons calculé les flux d'entrée et de sortie des trois cations métalliques en suivant respectivement leurs concentrations dans la phase d'alimentation et dans la phase réceptrice en fonction du temps.

Dans le tableau IV.2, nous avons rassemblé les valeurs des flux d'entrée et de sortie déterminées expérimentalement.

Nous remarquons que, pour les trois métaux, les valeurs des flux d'entrée et de sortie de la membrane sont très proches ce qui veut dire que la quantité de métal extraite à la première interface, de la phase aqueuse I vers la membrane, est égale à celle qui est ré-extraite à la deuxième interface, de la membrane vers la phase aqueuse II, ceci montre que les trois métaux sont transportés sous forme d'un complexe $[\text{MCl}_2, 2\text{TBP}]$ donné précédemment et d'autre part que la cinétique de transport est régie par la diffusion de ce complexe dans la membrane. Notons également que le zinc qui est le métal le mieux extrait présente les meilleurs flux d'entrée J_e et de sortie J_s .

Flux 10^6 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	Zn(II)	Cu(II)	Cd(II)
J_{sortie}	1,85	1.71	1.79
$J_{\text{entrée}}$	1.617	1.59	1.54

Tableau IV.2. Valeurs des flux d'entrée et de sortie de la membrane MPP.

IV. 6. Conclusion

Le transport des trois cations Cu(II), Zn(II) et Cd(II) à travers une membrane polymère plastifiée (MPP) par le tri-n-butylphosphate (TBP) a été étudié. Nous avons établi les conditions expérimentales optimales des phases aqueuses et de la composition de la membrane pour obtenir les meilleurs rendements de transport.

En présence de l'EDTA en tant qu'agent complexant dans la phase réceptrice, le transport est nettement amélioré et les trois cations sont transportés de manière quantitative par le TBP sous forme d'une espèce neutre $[MCl_2 \cdot 2TBP]$. La cinétique de transport des trois cations est régie par la diffusion à travers la membrane MPP du complexe neutre $[MCl_2 \cdot 2TBP]$. Les meilleures valeurs des flux déterminés sont obtenues avec le zinc qui est le mieux transporté.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENRALE

Nous avons étudié le transport des cations métalliques Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} à travers une membrane polymère plastifiée MPP constituée du polymère le triacétate de cellulose CTA et du ligand-transporteur le tri-n-butylphosphate TBP. Afin d'améliorer les performances de la MPP et d'améliorer la diffusion des cations métalliques de part et d'autres de la membrane, nous avons étudié l'influence de différents paramètres liés à la membrane et aux deux phases aqueuses d'alimentation et réceptrice.

L'étude de la variation de la composition de la membrane a permis d'élaborer une membrane de 50 μm d'épaisseur qui présente une grande efficacité de transport des métaux étudiés.

L'étude des paramètres des phases aqueuses I et II a permis de déterminer que l'espèce métallique transportée par le TBP est un complexe neutre $[\text{MCl}_2 \cdot 2\text{TBP}]$ et de montrer, particulièrement, que l'introduction de l'EDTA dans la phase réceptrice en tant qu'agent de réextraction permet de transporter quantitativement les trois métaux et d'améliorer de façon significative le rendement du transport. La séquence de transport des trois métaux est $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cd}$, les meilleurs flux de transport à l'entrée et à la sortie de la membrane sont obtenus avec le zinc.

Le mécanisme de transport des trois métaux est régi par la diffusion du complexe neutre $[\text{MCl}_2 \cdot 2\text{TBP}]$ à travers la membrane MPP.

Cette étude a permis de mettre en évidence la forte affinité du TBP en tant qu'extractant-transporteur de métaux divalents et qu'il s'adapte convenablement aux conditions pratiques de fonctionnement des procédés membranaires.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Jean-Baptiste SIRVEN, thèse de doctorat, « Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS) », l'université de BORDEAUX 1, 2006.
- [2] Monnet-Tschudi F, Zurich MG, Boschat C, Corbaz A, Honegger P, « Involvement of Environmental mercury and lead in the etiology of neurodegenerative diseases », *Rev Environ Health*, 21(2):105, 2006.
- [3] S. Kadouche, Thèse de doctorat, « Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux », l'université Mouloud Mammeri 21, 2013.
- [4] J. Maherou, S. Norest & L.Ferrer, association santé environnement France, Créé le samedi 19 janvier 2013.
- [5] A.G. Massey, Dans. Copper, J. C. Bailar, J. R. H. J. Emeléus, Sir Ronald Nyholm et A.F. Trotman-Dickinson (Dir. Publ.), *Comprehensive inorganic chemistry*, Pergamon. Press, Oxford, 3, 1, 1973.
- [6] C.M.G Van Den Berg, « Determination of copper complexation with natural organic ligands in seawater by equilibration with MnO₂ II. Experimental procedures and application to surface seawater », 11(4), P. 323-342, 1982.
- [7] D. Huguenot, Thèse de doctorat, « Mise au point d'un procédé associant bioaugmentation et phytoextraction pour le traitement de sédiments viticoles riches en cuivre », université de haute Alsace, page 17, 6 juillet 2010.
- [8] Maud Achard-Joris, Thèse de doctorat « Etudes biochimiques et génétiques de la réponse adaptative de mollusques face aux contaminations métalliques et au stress oxydant », l'université de Bordeaux 1, page 7, le 7 octobre 2005.
- [9] Henri Rose, Antoine Jacques Louis Jourdan « traite pratique d'analyse chimique », page 142, volume 79, 1836.
- [10] S. ARRIS, Thèse doctorat, « Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales », faculté des sciences de l'ingénieur département de chimie industrielle, page 16, 2008.
- [11] Melle S. GHALI, Mémoire de magister « Étude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives. Utilisation dans le traitement des eaux », l'université du 20 août 1955 – Skikda, page 17, 2008.

- [12] R.E. Treybal (Liquid Extraction), Mc Graw – Hill book company 2ième éd. 1963.
- [13] Gérard COTE. Extraction liquide-liquide, J2760 volume 1, 10 déc. 1998.
- [14] A. Hamdi, Thèse de Magister "Milieu phosphorique et Extraction de l'Uranium, Université Houari Boumediene, Alger, 1985.
- [15] L. Mitiche, Thèse de Doctorat, « Extraction et transport des cations métalliques Cu(II), Zn(II) et Cd(II) par membranes liquides supportées MLS et par membranes polymères MPP contenant la 3-phenyl-4-benzoylisoxazol-5-One », UMMTO, 2010.
- [16] Taube M., J. Inorg. Nucl. Chem. 12, 174, 1959.
- [17] Perry, D. Green 'Chemical Engineers' Handbook. 6th Ed. New York: Mc Graw-Hill,
- [18] Génie des procédés thermiques, extraction, guant, (www.gunt/extraction.fr).
- [19] J. Haddaoui, « Propriétés complexantes, extractantes et de transport des calix [4] arènes couronnes diamides en conformation cône vis-à-vis des cations alcalins », Thèse doctorat en Physico-chimie, Université de Strasbourg, 29, 31, 2004.
- [20] K. Annane, extraction et transport des ions de cadmium²⁺ par membranes d'affinité dans des dispositifs microfluidiques, thèse Doctorat, UMMTO, 2015.
- [21] A.Yilmaz, A.Kaya, H.K.Alpoguz, M.Ersoz et M.Yilmaz, (Kinetic analysis of chromium (VI) ions transport through a bulk liquid membrane containing ptertbutylcalix [4] arene dioxaoctylamide derivative), Sep. Purf. Technol, 59(1), 1-8, 2008.
- [22] H.Kondo, M.Nishida et I.Yoshida, (Highly selective transport of a uranyl ion through a liquid membrane containing a lipophilic ion-associate of methyl trioctylammonium and hydroxycalix[n]arene-p-sulfonates as metal carriers), Anal. Sci, 18, 113- 118, 2002.
- [23] L.Mitiche, A.Sahmoune, M.Lounaci (Extraction de l'acide chromique par des extractants organophosphorés, effet des diluants chlorés), J. Soc. Alger. Chim. 14(2), 171-179, 2004.
- [24] A. El Bachiri, A.Hagège, M.Burgard, (Recovery of silver nitrate by transport across a liquid membrane containing dicyclohexano 18 crown 6 as a carrier), J. Mem. Sci., 121(2), 159-168, 1996.
- [25] A.Safavi, E.Shams, (Selective and efficient transport of Hg(II) through bulk liquid membrane using methyl red as carrier), J.Mem. Sci., 144(1-2), 37-43, 1998.
- [26] Y.Yamini, M.Chaloosi et H.Ebrahimzadeh, (High selective and efficient transport of bismuth in bulk liquid membranes containing Cyanex 301), Sep. Purf. Technol., 28(1), 43-51, 2002.

- [27] G.Leon, M.A.Guzman, « Facilitated transport of copper through bulk liquid membranes containing different carriers compared kinetic study), *Desalination*, 223(1- 3), 330-336, 2008.
- [28] J.Draxler et R Marr, Phenomenon and Industriel Application, Part I, *Chem.Eng.Process.*, 20, 319-329, 1986.
- [29] Z. Ykene, Mémoire de magister « Transport facilité des cations Zn^{2+} et Cd^{2+} a travers une membrane liquide supportée (MLS) et une membrane polymère plastifiée (MPP)), UMMTO, p 18, 2011.
- [30] M. S. EL Sayed, « Uranium extraction from gattar sulphate leach liquor using aliquat 336 in a liquid emulsion membrane process), *hydrometallurgy*, 68, 51-56, 2003.
- [31] T. Kakoi, T. Nishiyori, T. Oshima, F. Kubota, M. Goto, S. Shinkai, F. Nakashio, (Extraction of rare-earth metals by liquid surfactant membranes containing a novel cyclic carrier), *J. Mem. Sci.*, 136(1-2), 261-271, 1997.
- [32] R.P and Li, N.N Cahn, Separation of phenol from wastewater by liquid membrane. *Separation Science* 505-519, 1974.
- [33] P. R. Patnaik, Liquid emulsion membranes, Principals, problems and applications in fermentation processes, *Biotechnology Advances.*, 13, 175-201, 1995.
- [34] M. S. El Sayed, Uranium extraction from guattar sulfate leach liquor using aliquat-336 in a liquid emulsion membrane process. *Hydrometallurgy* 68, 51-56, (2003).
- [35] Taeko Araki, H. Tsukube, liquid Membranes, Chemical Applications, Edit. CRC PRESS, 1990.
- [36] K.K. Bhatluri, Mriganka, S. Manna, P. Saha, A.K. Ghoshal, Supported liquid membrane based simultaneous separation of cadmium and lead from wastewater. *J.Membr.Sci.* 459, 256-263, 2014.
- [37] J.A. Reyes-Aguilera, M.P. Gonzalez, R. Navarro, T.I. Saucedo, M. Avila-Rodriguez, Supported liquid membranes (SLM) for recovery of bismuth from aqueous solutions. *J. Membr. Sci.* 310, 13-19, 2008.
- [38] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, Removal of gold as $Au(Tu)_2^+$ complex with a supported liquid membrane containing macrocyclic polyethers liguands as a carrier. *Desalination* 144, 231-236, 2002.
- [39] M.E. Campderros, J. Marchese, Transport of niobium(V) through a TBP - Aliquat 336 supported liquid membrane from chloride solutions. *Hydrometallurgy* 61, 89-95, 2001.
- [40] S. D. Koley, G. Argiropoulos, R. W. Cattral, I. C. Hamilton, R. Paimin Mathematical

modeling of membrane extraction of gold(III) from hydrochloric acid solutions. *J. Mem. Sci.*, 261-269, 1997.

[41] A. H. Blitz-Raith, R. Paimin, R. W. Cattral, S. D. Kolev, Separation of cobalt(II) from Nickel(II) by solid-Phase extraction into Aliquat 336 chloride immobilized in poly(vinylchloride). *Talanta* 71, 419-423, 2000.

[42] J. S. Kim, S. K. Kim, J. W. Ko, E. T. Kim, S. H. Yu, M. H. Cho, S. G. Know, E. H. Lee, Selective transport of cesium ion in polymeric CTA membrane containing calixcrown ethers. *Talanta* 52, 1143-1148, 2000.

[43] S. P. Kusumocahyo, T. Kanamori, K. Sumaru, S. Aomatsu, H. Matsuyama, M. Teramoto, T. Shinbo, Development Polymer inclusion membrane based on cellulose triacetate: carrier-mediated transport of cerium(III). *J. Mem. Sci.*, 244, 251-257, 2004.

[44] E. R. San Miguel, J. C. Aguilar, J. Gyves, (Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes : Dependence of transport profiles on nature of active plasticizer), *J. Mem. Sci.*, 307(1), 105-116, 2008.

[45] M. Sugiura, (Effect of polyoxyethylene n-alkyl ethers on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membrane), *Sep. Sci. Technol.*, 27(2), 269-276, 1992.

[46] Long D. Nghiema, P. Mornane, Ian D. Potter, J. M. Perera, R. W. Cattrall, S. D. Kolev, (Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs)), *J. Mem. Sci.*, 281, 7-41, 2006.

[48] Adam J. Schow, Randall T. Peterson, John D. Lamb. Polymer inclusion membranes containing macrocyclic carries for use in cation separation. *Journal of Membranes Sciences* 111, 291-295, 1996.

[49] Cezary A. Kozlowsky, Jolaanta Kozlowska, Witalis Pellowsky, Wladyslaw Wolkowiak. Separation of cobalt-60, Strontium-90, and Cesium-137 radioisotopes by competitive transport across polymer inclusion membranes with organophosphorous acids. *Sciences Direct desalination*, 198, 141-148, 2006.

[50] German Salzar-Alvarez, Study on Polymeric Inclusion Membranes, transport and Characterization Licentiate thesis, Stockholm, 2001.

[51] O. Senhadji-Kebiche. Transport des métaux par membranes d'affinité. Etude et application thèse de doctorat, Université A. Mira de Bejaia, 2008.

[52] Jennife A. Riggs and Bradley D. Smith. Facilitated transport of small carbohydrates through plasticized cellulose triacetate membranes. Evidence for fixed –site jumping transport mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 2765-2766, 1997.

- [53] M. F. Paugam, J. Buffle, « Comparison of carrier-facilitated copper(II) ion transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane », *J. Mem. Sci.*, 147(2), 207-215, 1998.
- [54] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, E. Drioli, « Fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver(I), copper(II) and gold(III) ions transport », *J. Mem. Sci.*, 228(2), 149-157, 2004.
- [55] T.A. Munro, B. D. Smith, Facilitated transport of amino acids by fixed-site jumping), *Chem. Commun.*, 22, 2167-2168, 1997.
- [56] K. M. White, B. D. Smith, P.J. Duggan, S. L. Sheahan, E. M. Tyndall, « Mechanism of facilitated saccharide transport through plasticized cellulose triacetate membranes », *J. Membr. Sci.*, 194(2), 165-175, 2001.
- [57] J. Wiley and Sons "Handbook of Solvents", publications, New York, 631, 1983.
- [58] : F.F. Zha, A. G. Fane, C. J. D. Fell et R. W. Schofiel, « Critical displacement pressure of a supported liquid membrane », *J. Mem. Sci.*, 75 (1-2), 69-80, 1992.
- [59] A. M. Neplenbroek, D. Bargeman, C. A. Smolders, « Mechanism of supported liquid membrane degradation-emulsion formation », *J. Mem. Sci.*, 67 (2-3), 133-148, 1992.
- [60] L. Mitiche, S. Tingry, P. Seta, A. Sahmoune, « Facilitated transport of copper (II) across supported liquid membrane and polymeric plasticized membrane containing 3-phenyl-4-benzoylisoxazol-5-one as carrier », *J. Mem. Sci.*, 325(2), 605-611, 2008.
- [61] H.G. Nowier, N. El-Said, H.F. Aly. « Carrier-mediated transport of toxic elements through liquid membranes Transport of Cd(II) from high salinity chloride medium through supported liquid membrane containing TBP/cyclohexane ». *J. Mem. Sci.*, 177, 41-47, 2000.