

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE 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

**Mr HAMRANI Ahmed**

Thème

***TRANSPORT COMPETITIF DES IONS  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ET  $Cd^{2+}$  A TRAVERS UNE MEMBRANE D’AFFINITE PAR LE TRIBUTYLPHOSPHATE***

Soutenu publiquement le 29/09/2016, devant le jury d'examen composé de :

Mr CHAOUCHI	Ahcène	Prof. -U.M.M.T.O	Président
Mr SAHMOUNE	Amar	Prof- UMMTO	Rapporteur
Mme KLALECHE/MITICHE Lynda		M.C.A-U.M.M.T.O	Examinatrice
Melle ANNANE	Kahina	M.C.B-U.M.M.T.O	Examinatrice

Promotion 2016

# ***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 Mr A. Sahmoune.*

*Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à Mr SAHMOUNE Amar, professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire, pour son suivi permanent, ses conseils judicieux et pour sa grande disponibilité.*

*Je remercie très chaleureusement Monsieur CHAOUCHI Ahcène, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance et pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à notre travail.*

*Je remercie vivement aussi Mme KLALECHE/MITICHE Lynda, Maître de Conférences à l'Université de Tizi-Ouzou et Melle ANNANE Kahina, Maître de Conférences 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

<b>Introduction générale</b> .....	2
------------------------------------	---

## **Premier chapitre: Généralités sur les métaux**

I.1. Le cuivre .....	4
I.2. Le zinc .....	4
I.3. Le cadmium .....	5
I.4. Le pH de début de précipitation des trois métaux.....	5

## **Deuxième chapitre: Extraction liquide-liquide et Procédés d'extraction membranaire**

II.1. Principe de l'extraction liquide-liquide .....	8
II.1.1. Propriétés du diluant .....	8
II.1.2 .Propriétés de l'extractant .....	8
II.1.3. Loi de distribution- constante de distribution .....	9
II.1.4.Coefficient de distribution $D_M$ .....	10
II.1.5. Rendement ou efficacité d'extraction ( $E_M$ ).....	11
II.1.6. Facteur de séparation ( $\alpha_{MN}$ ) .....	11
II.1.7. Principaux extractants et mécanismes d'extraction.....	11
II.1.7.1. Extractants acides, extraction par échange de cations .....	11
II.1.7.2. Extraction par chélation (agents chélatants) .....	13
II.1.7.3. Extraction par échange d'anions (extractant basique) .....	13
II.1.7.4. Extraction neutres, extraction par solvatation .....	13
II.1.8. Applications de l'extraction liquide-liquide .....	15
II.2. Notions de membrane et transport à travers une membrane.....	15
II.2.1. Introduction.....	15
II.2.2.Définition .....	16
II.2.3. Classification des membranes.....	16
II.2.3.1. Membranes liquides volumiques (MLV).....	17
II.2.3.2. Membranes liquide à émulsion (MLE) .....	17
II.2.3.3. Membranes liquides supportées (MLS).....	18
II.2.3.4. Membranes polymères plastifiées (MPP).....	19

II.2.4. Différents types de transports .....	22
II.2.4.1. Transport simple .....	23
II.2.4.2. Transport simple facilité .....	24
II.2.4.3. Transport couplé .....	24

### ***Troisième chapitre: Matériels et méthodes***

III.1. Matériels et méthodes .....	28
III.1.1. Introduction .....	28
III.1.2. Produits chimiques .....	28
III.2. Propriétés physico-chimiques des trois métaux .....	29
III.3. Méthode et réalisation .....	30
III.3.1. Préparation des solutions des différents systèmes .....	30
III.3.2. La membrane polymère plastifiée (MPP).....	32
III.3.3 Principe de l'extraction des éléments par le TBP .....	33
III.4. Elaboration de la membrane polymère plastifiée .....	35
III.5. Le dispositif de transport .....	36
III.6. Méthode de dosage .....	36

### ***Quatrième chapitre: Résultats et discussions***

IV.1. Introduction .....	41
IV.2. Optimisation des conditions de transport .....	41
IV.3. Transport passif .....	42
IV.4. Transport individuel de Cu(II), Zn(II) et Cd(II) à travers la MPP .....	43
IV.5. Flux d'entrée et de sortie de $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Cd^{2+}$ dans la membrane MPP .....	44
IV.6. Transport compétitif de Zn et Cu à partir du mélange Zn/Cu .....	45
IV.6. 1. Pourcentage de transport et facteur de séparation de Zn et Cu .....	47
IV.6.2. Transport compétitif de Zn et Cd à partir du mélange Zn/Cd .....	48
IV.6.3. Pourcentage de transport et facteur de séparation de Zn et Cd .....	50
IV.6.4. Transport compétitif de Zn, Cu et Cd à partir du mélange Zn/Cu/Cd .....	51
IV.6.4.1. Transport du zinc .....	51
IV.6.4.2. Transport du cuivre .....	52
IV.6.4.3. Transport du cadmium.....	52

IV.6.4.4. pourcentage de transport des trois cations à travers la MPP .....	53
<b>Conclusion générale</b> .....	55
<b>Références bibliographiques</b> .....	57

# *Introduction générale*

## **INTRODUCTION GENERALE**

L'extraction, la séparation et la purification des ions métalliques présents dans un mélange constituent un problème primordial en hydrométallurgie. Plusieurs techniques de séparation comme l'échange d'ions, l'extraction liquide-liquide et les procédés membranaires ont été développées. L'extraction liquide-liquide est la technique la plus utilisée à l'échelle industrielle pour séparer des éléments de propriétés chimiques voisines tels que les terres rares (lanthanes), les métaux de transition Co-Ni et pour récupérer des métaux précieux (Au, Ag, Pt,) ou toxiques (Hg, Pb, Cd) pour l'environnement. Cette technique se trouve limitée par l'utilisation de grands volumes de la phase organique et la réextraction, souvent difficile, des métaux de cette dernière phase vers une phase aqueuse, d'où l'intérêt porté à l'extraction des ions métalliques par transport membranaire. Comparativement à l'extraction liquide-liquide, les procédés membranaires nécessitent de faibles volumes de solvants immobilisés, et ont l'avantage de restituer l'espèce métallique transportée simultanément dans une nouvelle phase aqueuse réceptrice. La phase organique joue alors un rôle de phase de transit ou de catalyseur de transfert de matière en évitant les problèmes de charge en métal, ce qui permet d'utiliser en phase membranaire des extractants synthétiques, onéreux, mais hautement sélectifs. Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié le transport sélectif à travers une membrane polymère plastifiée des ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  à partir du milieu chlorure et acide par le tri-n-butylphosphate (TBP).

Pour cela, nous avons élaboré une membrane polymère plastifiée (MPP) à partir du tri acétate de cellulose CTA comme support polymérique et du tri-n-butylphosphate TBP comme ligand-transporteur que nous avons appliquée au transport sélectifs des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$ . Le travail est présenté dans ce manuscrit comme suit :

Dans le premier chapitre, nous donnerons des généralités sur les trois métaux étudiés. Nous présenterons les méthodes de récupération et spécifiquement la technique d'extraction liquide-liquide et la membrane polymère plastifiée que nous avons exploitée dans ce travail.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les réactifs chimiques, le dispositif expérimental utilisé et la technique de dosage des métaux étudiés.

Dans le troisième chapitre, nous allons présenter les résultats des expériences de transport sélectif des trois métaux.

Nous terminerons par une conclusion générale où tous les résultats importants sont récapitulés.

# CHAPITRE I

## *Généralités sur les métaux*

## **I. Généralités sur les métaux**

### **I.1. Le cuivre**

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. C'est l'un des rares métaux qui existent à l'état natif. Naturellement présent dans la croûte terrestre sous forme de sulfures ( $\text{CuFeS}_2$ ), ( $\text{CuS}$ ) de carbonates  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  et d'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Il est appelé le métal rouge et c'est le plus ancien métal utilisé par l'homme. Les composés du cuivre se présentent sous plusieurs états d'oxydation, généralement (+2), par lesquels ils confèrent une couleur bleue ou verte aux minéraux qu'ils constituent. Le cuivre est très utilisé dans l'industrie et dans l'agriculture ce qui a augmenté sa production lors de ces dernières décennies et de ce fait les quantités de cuivre présentes dans l'environnement ont augmentées surtout dans les eaux de surface. C'est un oligoélément vital pour toute les plantes, les animaux et naturellement présent dans le corps humain. Il est indispensable au bon fonctionnement de nombreuses fonctions physiologiques : système nerveux et cardiovasculaire, croissance osseuse, régulation du cholestérol. Mais des quantités de cuivre excessives supérieures à 5mg/l considérée comme norme, peuvent causer des problèmes de santé graves. Le cuivre ne se détruit pas dans l'environnement d'où la nécessité de son élimination [1].

### **I.2. Le zinc**

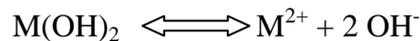
Le zinc est un élément chimique de symbole Zn et de numéro atomique 30. C'est un métal de couleur bleu-gris, son état d'oxydation courant est (+2) et son principal minéral est un sulfure de zinc  $\text{ZnS}$ . Il existe aussi sous forme de carbonate ( $\text{ZnCO}_3$ ) et de silicates ( $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). Le zinc est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol et il est essentiel pour la santé de l'homme. Mais le rejet dans la nature de quantités importantes du zinc, engendré par les activités humaines, peut provoquer des problèmes de santé graves et constituer une menace pour le bétail et pour les plantes. La production mondiale de zinc ne cesse d'augmenter, ce qui signifie que de plus en plus de zinc se retrouve dans l'environnement [2].

### I.3. Le cadmium

Le cadmium est un élément chimique de symbole Cd et de numéro atomique 48. Il n'existe pas à l'état natif mais il est présent presque dans tout les minerais de zinc à des teneurs qui varie entre 0,01 et 0,05%. C'est un métal blanc argenté très toxique sous toutes ses formes. Il trouve des applications dans les domaines de l'industrie des peintures, des pesticides et des plastiques comme colorant et fixateur, dans l'automobile (roulements à bille, batteries et accumulateurs). Il n'a aucune fonction connue dans le corps humain ou chez l'animal. Il faut éviter son contact avec les aliments car l'absorption par voie digestive de 0,9 g peut entraîner des troubles graves : il est cancérogène et mutagène. L'OMS recommande de ne pas dépasser un taux de 5 à 7 µg/Kg par semaine et de 3 à 5 µg/l pour la boisson. La valeur limite d'exposition aux fumées d'oxydes de cadmium est de 0,05 mg/m<sup>3</sup> [4].

### I. 4. Le pH de début de précipitation des trois métaux

Les cations métallique Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>; Cd<sup>2+</sup> existent en solution à l'état libre à des pH inférieurs à leurs pH de début de précipitation sous forme d'hydroxydes M(OH)<sub>2</sub>. Cette valeur de pH peut être calculée comme suit [5] :



$$K_S = [M^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = [M^{2+}] \cdot (10^{-14}/[H_3O^+])^2 = [M^{2+}] \cdot 10^{(2pH - 28)}$$

$$\text{Log } K_S = \text{Log } [M^{2+}] + 2pH - 28$$

$$pH = \frac{1}{2} \text{Log } K_S - \frac{1}{2} \text{Log } [M^{2+}] + 14$$

$$pH = \frac{1}{2}(28 - pK_S - \text{Log } [M^{2+}])$$

- Pour le zinc le produit de solubilité de Zn(OH)<sub>2</sub> ; K<sub>S</sub> = 3.10<sup>-17</sup> donc son pH de début de précipitation pour une concentration en ion Zn<sup>2+</sup> = 5.10<sup>-4</sup> M est :

$$pH = \frac{1}{2} (28 - 16,52 - \text{Log } 5.10^{-4}) = 7.39$$

- Pour le cuivre le produit de solubilité de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  est  $K_S = 2,2 \cdot 10^{-20}$ , donc son pH de début de précipitation pour une concentration en  $\text{Cu}^{2+} = 5 \cdot 10^{-4}$  M est :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (28 - 19,66 - \text{Log } 5 \cdot 10^{-4}) = 5,82$$

- Pour le cadmium le produit de solubilité de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  est  $K_S = 7,2 \cdot 10^{-15}$ , donc son pH de début de précipitation pour une concentration en  $\text{Cd}^{2+} = 5 \cdot 10^{-4}$  M est :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (28 - 14,14 - \text{Log } 5 \cdot 10^{-4}) = 8,58$$

### ❖ Conclusion

Les valeurs du pH de début de précipitation des hydroxydes des trois métaux montrent que la quantité de cations libres reste majoritaire jusqu'à ces valeurs de pH. Au delà, il va y avoir une majorité d'hydroxydes en solution.

# Chapitre II

*Extraction liquide-liquide et Procédés  
d'extraction membranaire*

## **II. Extraction liquide-liquide et Procédés d'extraction membranaire**

### **II.1. Principe de l'extraction liquide-liquide**

L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant est un procédé de transfert d'un ou plusieurs constituants chimiques, d'une phase liquide à une deuxième phase liquide, immiscible à la première. Il s'agit en fait d'un système biphasique constitué de :

- une solution ou phase aqueuse contenant des ions métalliques qui peuvent exister sous forme de cations libres ou de complexes anioniques chargés ;
- une phase organique, contenant un diluant organique immiscible à l'eau, un extractant ; l'ensemble diluant + extractant est appelé solvant d'extraction. L'extractant est une molécule organique capable de complexer les ions métalliques de la phase aqueuse.
- le diluant n'a pas de propriétés extractantes vis à vis des ions métalliques, il n'a pour rôle que de dissoudre l'extractant. Ses propriétés physico chimiques peuvent influencer de manière significative sur l'efficacité d'extraction.

#### **II.1.1. Propriétés du diluant**

Les extractants purs ne peuvent pas être utilisés seuls dans l'extraction liquide-liquide, ils sont généralement dissous dans un diluant qui n'a aucune influence sur l'état d'équilibre liquide-liquide. Le diluant doit posséder les propriétés suivantes :

- ♦ Insolubilité dans la phase aqueuse.
- ♦ Faible viscosité.
- ♦ différente masse volumique en comparaison avec l'eau.
- ♦ Faible tension interfaciale avec l'eau (inférieure à  $10 \text{ Nm}^{-1}$ ).
- ♦ Stable chimiquement et peu ou pas toxique.

#### **II.1.2. Propriétés de l'extractant**

Le choix de l'extractant constitue une étape cruciale pour la réalisation d'une extraction liquide-liquide efficace, il est déterminé par les propriétés physico-chimiques ainsi que les contraintes économiques. Parmi les caractéristiques que doit présenter l'extractant on peut citer :

- ♦ Coefficient de distribution vis-à-vis du soluté à extraire élevé.
- ♦ Insolubilité dans la phase d'alimentation.
- ♦ Une masse volumique différente de celle de l'eau pour faciliter la décantation.
- ♦ Une faible viscosité est requise pour faciliter la dispersion lors de l'agitation, pour garantir le transfert de matière.
- ♦ Une tension interfaciale adéquate, ni trop élevée pour une meilleure dispersion des phases et ni trop basse afin d'éviter la formation d'émulsions qui empêcheraient la décantation.
- ♦ Stabilité physico-chimique, c'est à dire que l'extractant ne doit pas se dégrader par oxydation ou par l'effet de la température ou de la variation du pH.
- ♦ Ne doit pas réagir d'une manière irréversible avec les solutés.
- ♦ Point de congélation bas pour éviter toute cristallisation ou précipitation au cours de l'extraction.
- ♦ L'extractant doit être non toxique et non corrosif, seuls les extractants peu volatils peuvent être utilisés dans un dispositif ouvert.

### **II.1.3. Loi de distribution- constante de distribution**

Le principe général de la distribution d'une espèce chimique entre deux phases liquides non-miscibles a été introduit pour la première fois par Berthelot et Jungfleisch en 1872. Ce principe constitue la loi fondamentale de la distribution en extraction liquide-liquide.

Lorsqu'une phase aqueuse contenant un soluté M est mise en contact avec une phase organique contenant un extractant, on observe un transfert de M de la phase aqueuse vers la phase organique, jusqu'à égalité des potentiels chimiques  $\mu$  de M dans les deux phases.

$$\mu_{M(aq)} = \mu_{M(org)}$$

Par définition, on a :

$$\mu_{M(aq)} = \mu_{M(aq)}^{\circ} + RT \text{Log } a_{M(aq)}$$

$$\mu_{M(org)} = \mu_{M(org)}^{\circ} + RT \text{Log } a_{M(org)}$$

- a : activité thermodynamique du soluté M dans les deux phases.

- $\mu^\circ$  : potentiel chimique standard de M dans les deux phases.

à l'équilibre :

$$\mu_{M(aq)} = \mu_{M(org)} \iff a_{M(org)} / a_{M(aq)} = e^{\Delta U^\circ / RT} = P_M \quad (1)$$

(Avec  $P_M$  = constante de distribution).

La loi (1) qui est une loi thermodynamique de distribution, implique qu'à l'équilibre et à température constante et pression constante, le rapport  $a_{M(org)} / a_{M(aq)}$  soit constant à l'équilibre tel que :  $a_{M(org)} / a_{M(aq)} = P_M$ .

Dans les deux phases, l'activité thermodynamique « a » est liée à la concentration «  $C_M$  » par la loi Berthelot Nernst :

$$a_M = f_M \cdot C_M \quad \text{avec } f_M : \text{facteur d'activité}$$

$$\text{On aura alors : } P_M = f_{M(org)} \cdot C_{M(org)} / f_{M(aq)} \cdot C_{M(aq)} \quad (2)$$

La détermination de  $P_M$  pourra être réalisée :

- si l'on connaît le facteur d'activité  $f_M$  (calculé par la loi Debye-Huckel pour les solutions électrolytes).
- ou si l'on travaille avec des solutions diluées alors ( $f_M \approx 1$ ).

Cependant si l'on travaille à force ionique constante en phase aqueuse ( $f_M \approx 1$ ),  $f_M$  peut alors être intégré dans une constante conditionnelle  $P'_M$  qui s'exprime par :

$$P'_M = C_{M(org)} / C_{M(aq)} \quad (3)$$

#### **II.1.4. Coefficient de distribution $D_M$**

Les relations (2) et (3) ne sont valables que si le soluté M se trouve sous la même forme chimique dans les deux phases, ce qui est rarement le cas, on utilise alors un autre paramètre qui est le coefficient de distribution  $D_M$ .

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

$\Sigma C_{M(org)}$  : concentration totale de métal M sous toutes ses formes dans la phase organique.

$\Sigma C_{M(aq)}$  : concentration totale du métal M sous toutes ses formes dans la phase aqueuse.

### II.1.5. Rendement ou efficacité d'extraction ( $E_M$ )

Le rendement ou le taux d'extraction liquide-liquide d'une espèce chimique, peut être exprimé par un pourcentage (%) comme suit :

$$E_M = 100 \cdot C_{M(\text{org})} \cdot V_{(\text{org})} / (C_{M(\text{org})} \cdot V_{(\text{org})} + C_{M(\text{aq})} \cdot V_{(\text{aq})})$$

$$E_M = 100 \cdot D_M / [D_M + (V_{(\text{aq})} / V_{(\text{org})})]$$

$$\text{Si : } V_{(\text{org})} = V_{(\text{aq})} \quad : E_M = 100 \cdot D_M / (D_M + 1)$$

### II.1.6. Facteur de séparation ( $\alpha_{MN}$ )

Le coefficient de sélectivité ou facteur de séparation ( $\alpha_{MN}$ ) de deux espèces métalliques M et N est défini comme étant le rapport de leurs coefficients de distribution établis dans les mêmes conditions :

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

La séparation sera d'autant plus efficace que la valeur de  $\alpha_{MN}$  est différente de l'unité. Cette condition n'est valable que si les valeurs de  $D_M$  et  $D_N$  ne sont pas élevées.

### II.1.7. Principaux extractants et mécanismes d'extraction

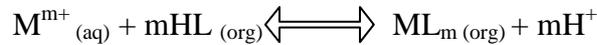
Extractants	Mécanismes
Acide	par échange de cations, par chélation
Basique	par paire d'ions
Neutre	par solvataion

**Tableau II. 1: Types d'extractants et mécanismes d'extraction**

#### II.1.7.1. Extractants acides, extraction par échange de cations

Les extractants acides ont la caractéristique d'avoir un groupement donneur capable de libérer un proton, par exemple :  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $=\text{NH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ...etc.

L'extractant échange des cations  $H^+$  contre des cations métalliques de la phase aqueuse, et forme des complexes solubles dans la phase organique selon l'équilibre :



Dont la constante d'équilibre  $K_{ex}$  s'écrit :

$$K_{ex} = [ML_{m(org)}] [H^+]^m / [M^{m+}_{(aq)}] [HL_{(org)}]^m$$

Le coefficient de distribution sera :

$$D_M = [ML_{m(org)}] / [M^{m+}_{(aq)}]$$

d'où : 
$$\text{Log } D_M = \text{Log } K_{ex} + m \text{ pH} + m \text{ Log } [HL_{(org)}]$$

Ce type d'extractant est surtout utilisé pour l'extraction de métaux de différentes valences.

Dans le cas de l'extraction de deux métaux de différentes valences  $M^{m+}$  et  $N^{n+}$ , on aura un facteur de séparation  $\alpha_{MN} = D_M / D_N$  d'où :

$$\text{Log } \alpha_{MN} = \text{Log } D_M / D_N = \text{Log } K_{M_{ex}} / K_{N_{ex}} + (m-n) \text{ pH} + (m-n) \text{ Log } [HL_{(org)}]$$

Une meilleure extraction aura lieu à des pH élevés, dans la mesure où il n'y a pas de précipitation des cations par formation d'hydroxydes.

Les extractants acides les plus fréquemment utilisés sont :

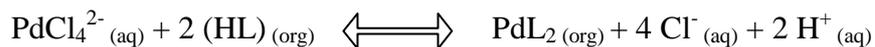
- Les acides carboxyliques, comme l'acide versatique et l'acide naphthénique.
- Les acides sulfoniques, tel que l'acide dinonyl-naphtyl sulfonique (HDNNS).
- Les acides mono et dialkyl phosphoniques, comme l'acide di (éthyl-2-hexyl) phosphorique (HDEHP).

♦ **Exemple**

Extraction de l'uranium (VI) par l'acide (HDEHP) :



Extraction du palladium(II) par l'acide di-2-éthyl hexyl thiophosphorique (DEHTPA) :



### II.1.7.2. Extraction par chélation (agents chélatants)

Les agents chélatants ont deux fonctions, ils font office d'agents solvatants et d'échangeurs de cations, car ils possèdent un groupement fonctionnel acide d'une part, et un atome donneur de doublet électronique d'autre part. Ces deux propriétés permettent aux agents chélatants de saturer à la fois les électrovalences et les sites de coordination du métal.

Comme dans le cas de l'extraction par échange de cations, l'extraction par chélation est favorisée en milieu très acide.

Parmi ces extractants, on peut citer les hydroxyoxines et les composés acides  $\beta$ -dicarbonylés, ils sont beaucoup utilisés en hydrométallurgie pour l'extraction du cuivre et du nickel, particulièrement la famille commercialisée sous le nom (LIX), comme : (LIX 64 N, LIX 622, LIX 63).

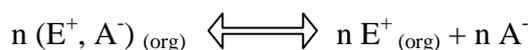
### II.1.7.3. Extraction par échange d'anions (extractant basique)

L'extraction d'un métal par échange d'anion comprend deux étapes essentielles :

Premièrement, le cation métallique doit être capable de former une espèce anionique avec des anions minéraux  $X^-$  tel que :



Deuxièmement, l'extractant devra être capable d'échanger des anions selon l'équilibre :



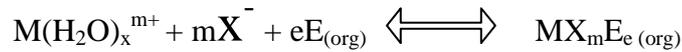
#### ♦ Exemples

- Tri-n-octylamine (TNOA).
- Alamine 336 qui est composé d'amines tertiaires avec des chaînes alkyles variant de C8 à C10.
- Aliquat 336, qui est un ammonium quaternaire avec des chaînes alkyles variant des C8 à C10.

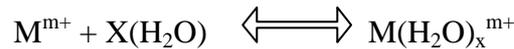
### II.1.7.4. Extraction neutres, extraction par solvation

Les extractants neutres possèdent des groupements donneurs (O, S, P) sans hydrogène labile sont des bases de Lewis hydrophobes qui se substituent aux molécules

d'eaux et solvant le métal, en donnant lieu à des interactions de type donneur-accepteur. Le cation métallique est alors coextrait avec des anions minéraux afin de maintenir la neutralité du complexe ainsi formé, selon l'équilibre suivant :



$M(H_2O)_x^{m+}$  :cation métallique hydraté selon l'équilibre :



$X^- = (Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} \dots)$

E : extractant libre.

La constante d'extraction s'écrit alors :

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

Coefficient de distribution du métal :

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

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

L'augmentation de la concentration de l'extractant E augmente le rendement de l'extraction, ainsi que l'ajout d'un sel NX dans la phase d'alimentation où N est non extractible (effet d'ion commun).

Les extractants neutres ou solvatants les plus utilisés sont :

- L'oxyde de tri-n-octyl phosphine (TOPO).  $(\text{octyl})_3 P=O$ .
- Les éthers : dibutylcarbitol, diéthyléther, éthers-couronnes, polyéthers linéaires.
- Les cétones : méthylisobutylcétone (MIBK)
- 

♦ **Exemple**

L'extraction de l'uranium par le tri-n-butyl phosphate (TBP) :



## **II. 1.8. Applications de l'extraction liquide-liquide**

Actuellement, l'extraction liquide-liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications sont :

- ▲ La récupération du chrome (VI) à partir de solutions acides par le TPP [6].
- ▲ extraction d'Hg (II) à partir d'une solution d'acide chlorhydrique par l'Aliquat 336 [7].
- ▲ Extraction de Zn(II) de Cd(II) et de Cr(III) à partir de solutions d'acide phosphorique par le TBP [8].
- ▲ Industrie chimique, récupération des esters en utilisant l'alcool d'estérification comme agent d'extraction [9].

### **❖ Conclusion**

Bien que l'extraction liquide-liquide soit une technique incontournable pour la récupération et la séparation de différents constituants d'un mélange liquide, elle possède néanmoins certains inconvénients et pas les moindres, comme la difficulté à automatiser le système d'extraction ainsi que l'utilisation de grands volumes de solvants, qui sont pour la plupart volatils et souvent toxiques. Pour limiter la perte en phase organique (extractants + diluant) et son utilisation en petites quantités, les procédés membranaires sont parmi les techniques les plus prometteuses.

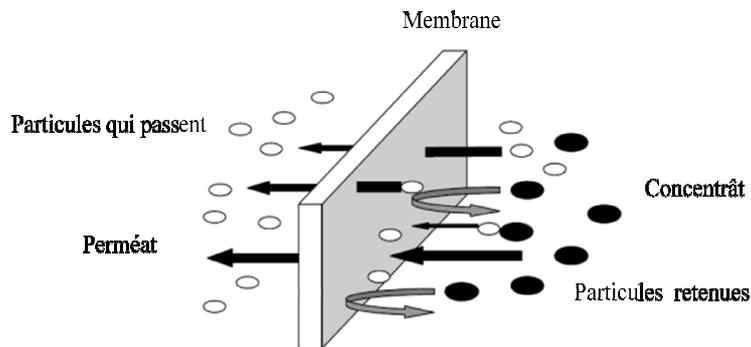
## **II.2. Notion de membrane et transport à travers une membrane**

### **II.2.1. Introduction**

Bien que l'extraction liquide-liquide soit largement utilisée dans plusieurs domaines de la chimie, comme la récupération des métaux, ces dernières années, de nouvelles techniques alternatives à l'extraction liquide-liquide, ont émergées à cause des enjeux environnementaux et écologiques, et qui sont les membranes liquides et les membranes d'affinité.

## II.2.2. Définition

Une membrane est une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, sélective, sous l'effet d'une force motrice, elle permet le transfert ou la rétention de certaines substances entre les deux milieux liquides ou gazeux qu'elle sépare, ces substances pouvant être des ions, des molécules ou des particules. Elle opère en même temps, une séparation et une concentration avec une consommation faible d'énergie avec un faible coût de réalisation [10]. Elle peut être représentée schématiquement par la figure II.1.



**Figure II.1: Schéma d'une membrane.**

## II.2.3. Classification des membranes

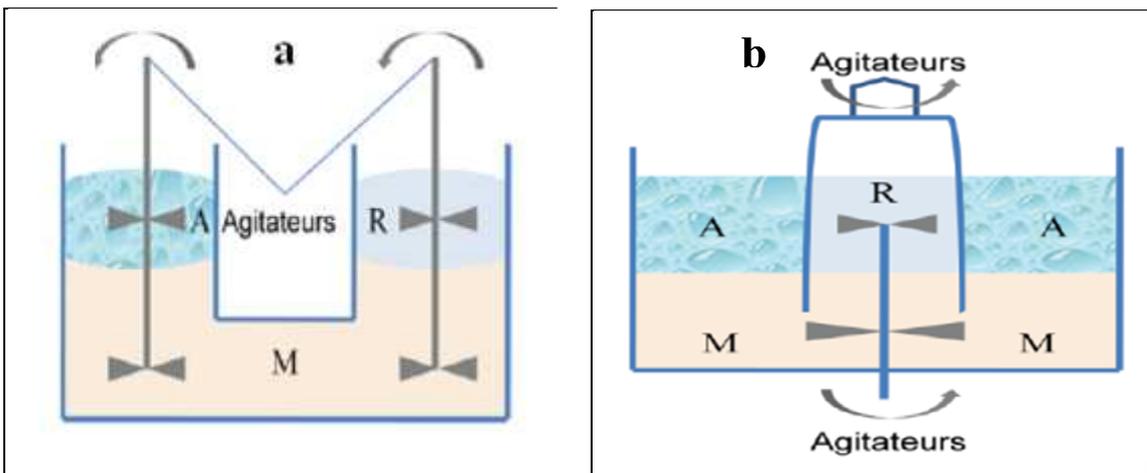
Il existe un nombre important de membranes qui sont classées suivant leur mode de fonctionnement et par leur nature, leur structure et leur géométrie [11].

Les caractéristiques chimiques et structurales de ces matériaux leur confèrent des performances de séparation clairement identifiées les rendant ainsi aptes à réaliser des séparations spécifiques dans divers secteurs de l'industrie, dans le traitement des eaux usées et dans l'extraction, la concentration et la séparation d'ions métalliques. Dans cette partie, nous nous attacherons à décrire les membranes liquides et spécifiquement les membranes à base de polymères que nous avons utilisées dans le cadre de ce travail dans le transport des trois ions métalliques du zinc, du cuivre et du cadmium.

On distingue trois catégories essentielles de membranes liquides.

### II. 2.3.1. Membranes liquides volumiques (MLV)

Il existe plusieurs types de cellules de transport d'ions métalliques à travers les membranes volumiques. La cellule de transfert de matière la plus simple est le pont de Schulmann tube en U, représenté sur la figure (II.2.(a)) [12] pour des diluants plus denses que l'eau. Ce dispositif expérimental est constitué d'un tube en forme de U dans lequel on place les trois phases en contact, une solution organique (extractant dissous dans un diluant plus dense que l'eau) et deux solutions aqueuses. On peut aussi placer un cylindre en verre tournant (Figure II.2 (b)) qui nécessite une phase membranaire (extractant) plus importante comparée à celle de la phase source et réceptrice. Ce type de membrane est surtout utilisé à l'échelle du laboratoire.

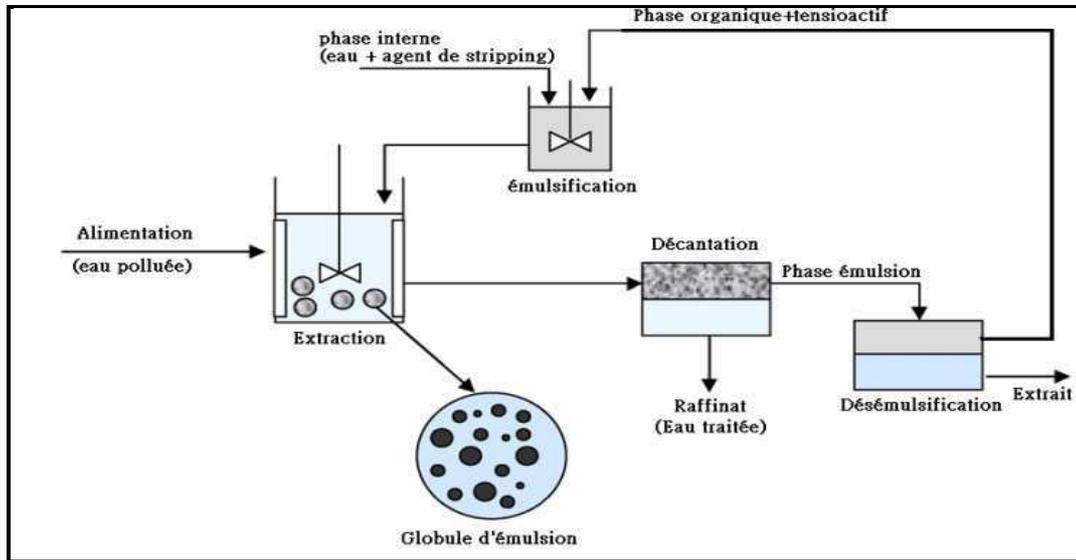


**Figure II.2: Dispositifs expérimentaux de membranes liquides épaisses : (a) Cellule de type pont de Schulmann (tube en U), (b) Contacteur de type cylindre rotatif. A : alimentation, M : membrane, R : réceptrice.**

### II.2.3.2. Membranes liquide à émulsion (MLE)

La membrane liquide à émulsion a été inventée par Li en 1968 [13]. Le principe de ce type de membrane est la formation d'une émulsion entre deux solutions non miscibles, une solution aqueuse et un liquide organique, qui est favorisée par une réduction de la tensioactive interfaciale entre ces deux liquides non miscibles. L'ajout d'un tensio-actif au système permet d'obtenir une émulsion « eau dans huile » qui assure « l'encapsulation » de la phase aqueuse dans la phase organique (Figure II.3).

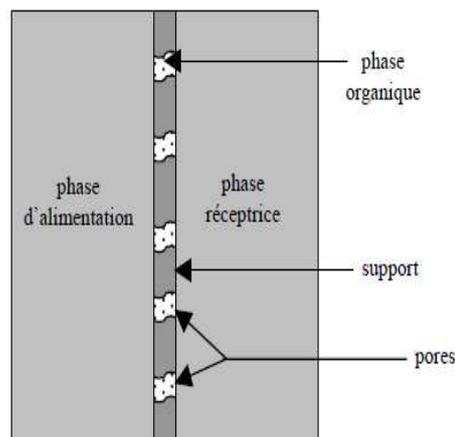
Ce type de membrane est appliqué dans le cas de la récupération de polluants organiques ou inorganiques, des éléments radioactifs et des métaux rares.



**Figure II.3: Schéma du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée.**

### II.2.3.3. Membranes liquides supportées (MLS)

Dans ce type de membrane, le support solide poreux et inerte est du polypropylène qu'on imprègne avec un diluant organique contenant un extractant [14]. La phase organique est maintenue par capillarité dans le support ce qui exige l'utilisation de ligands très lipophiles pour ces systèmes pour éviter leur fuite dans les phases aqueuses. L'avantage de ce système est la possibilité d'utiliser une très faible quantité de transporteur d'où un gain de coût.



**Figure II.4: Exemple de membrane liquide supportée.**

Les principaux avantages et inconvénients des différentes techniques membranaires présentées ci-dessus sont illustrés dans le tableau II.2. [15].

Techniques	Avantages	Inconvénients
Membranes liquide épaisses (volumique) (MLV)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Surface d'échange connue et constante</li> <li>- Régime de fonctionnement stable</li> <li>- Possibilité de régulation des débits</li> <li>- Durée de vie importante (<math>10^3</math> heures)</li> <li>- Applicables pour des solutions diluées et concentrées</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Faible surface spécifique d'échange</li> <li>- Membrane épaisse et flux de matière relativement faible</li> </ul>
Membranes liquide à émulsion (MLE)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Surface spécifique importante</li> <li>- Flux de matière importants</li> <li>- Faible sensibilité aux impuretés solides</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Difficultés de formation et de destruction des émulsions</li> <li>- Nécessité d'utilisation de tensioactifs</li> <li>- Durée de vie courte (osmose, coalescence)</li> </ul>
Membranes liquide supportées (MLS)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Surface d'échange connue et constante</li> <li>- Possibilité de régulation des débits</li> <li>- Durée de vie importante (<math>10^2</math> heures)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Régime de fonctionnement instable</li> <li>- Sensibilités aux impuretés solides</li> <li>- Pertes de charge importantes</li> <li>- Efficaces uniquement pour des solutions diluées</li> </ul>

**Tableau II.2. : Comparaison des différentes techniques membranaires.**

#### **II.2.3.4. Membranes polymères plastifiées (MPP)**

Afin de palier aux grands volumes de la phase organique que nécessitent les MLV et le manque de stabilité par les fuites de la phase organique vers les deux phases aqueuses des MLS, de nouvelles membranes appelée membranes polymères plastifiées ont été développées [16]. Dans ce type de membranes, la phase organique est piégée à l'intérieur même de la matrice polymère pour empêcher sa fuite vers les deux phases aqueuses adjacentes.

La membrane MPP se compose d'un polymère de base, d'un plastifiant et d'un extractant-transporteur. Elle permet de réaliser un transport sélectif d'espèces chimiques d'une phase aqueuse d'alimentation vers une phase aqueuse réceptrice sans fuite de l'extractant-transporteur dans les deux phases aqueuses. Ces membranes (MPP) offrent une grande stabilité à long terme, un transport rapide d'ions métallique, une sélectivité élevée et sont faciles à mettre en œuvre [17, 18].

### **a) Composition d'une MPP**

Les membranes polymères plastifiées sont composées essentiellement des trois éléments qui sont le polymère de base, le plastifiant et l'extractant :

#### **➤ Le polymère**

Les polymères utilisés dans la synthèse des MPP sont thermoplastiques et sont dissous dans un solvant adéquat. Le chlorure de polyvinyle (PVC) et le triacétate de cellulose (TAC) sont les polymères les plus fréquemment utilisés. Ces deux polymères peuvent être utilisés pour la préparation de films minces avec une procédure relativement simple par leur dissolution dans un solvant organique.

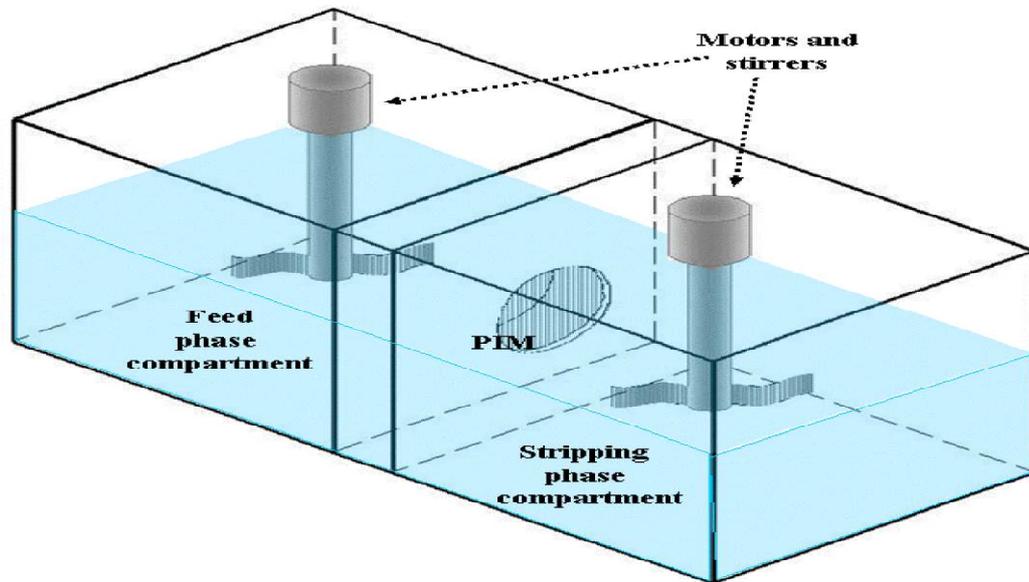
#### **➤ Le plastifiant**

Le plastifiant joue un rôle clé dans la synthèse des MPP, en abaissant la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), qui est utilisée pour caractériser la flexibilité du polymère, et le rend plus souple. Les plastifiants sont généralement des composés organiques, contenant un squelette alkyle hydrophobe ainsi qu'un ou plusieurs groupements polaires solvatants. Le rôle du plastifiant est de pénétrer entre les molécules du polymère et de « neutraliser » ses groupements polaires avec ses propres groupements polaires, ou de simplement augmenter la distance entre les molécules du polymère, de ce fait il réduit ses forces intermoléculaires et le rend moins rigide [19]. Le transporteur doit assurer une solubilité de l'extractant et une mobilité suffisante du complexe cation-extractant formé.

➤ **Le transporteur**

Le transport à travers les MPP est réalisé par un extractant-transporteur qui est une molécule organique possédant des groupements complexants ou un échangeur d'ions. Le complexe ou paire d'ions formée entre l'ion métallique et le transporteur diffuse à travers la membrane. Plusieurs types de transporteurs ont été utilisés : transporteurs acides, chélatants, solvatants, macrocycliques et neutres. Dans certains cas l'extractant joue aussi le rôle de plastifiant.

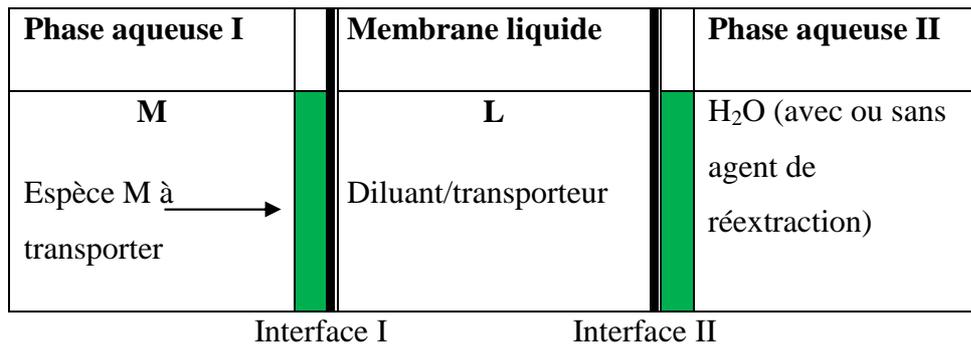
b) **Dispositif expérimental utilisé dans les MPP**



**Figure II.5: Dispositif de la membrane polymère plastifiée.**

c) **Mécanisme de transport à travers les membranes**

Le transport d'un composé est défini comme étant son transfert, via la membrane, de la phase d'alimentation vers la phase de réception. Ce transfert se produit par diffusion lente ou facilitée en présence d'un complexant ou ligand L qui joue le rôle de transporteur, sous l'effet d'un gradient de concentration entre les deux interfaces de la membrane (figure II.5).



**Figure II.6: Schéma général d'une membrane liquide.**

La diffusion de l'espèce M s'effectue en quatre étapes successives :

- ♦ Complexation de l'espèce M à la première interface : phase aqueuse I / membrane



- ♦ Diffusion du complexe à travers la membrane
- ♦ Décomplexation de l'espèce à la deuxième interface : membrane / phase aqueuse II
- ♦ Rétrodiffusion du transporteur

Pour effectuer cette opération, le transporteur doit avoir certaines propriétés qui sont :

- ♦ Grande solubilité dans la membrane (phase organique) ;
- ♦ Formation d'un complexe avec l'espèce à extraire ;
- ♦ Le complexe formé doit être soluble dans la membrane et peut diffuser à travers elle ;
- ♦ Le complexe doit être moyennement stable pour qu'il y ait décomplexation à la deuxième interface ;
- ♦ Capacité du transporteur à diffuser seul à travers la membrane.

#### **II.2.4. Différents types de transport**

Le transport d'une espèce M d'une phase à une autre peut se faire par diffusion des molécules individuelles ou par un flux induit de concentration, un courant électrique, une température, une pression ou autres gradients.

Dans le présent travail, nous nous limiterons à l'étude du flux de diffusion, créé par le 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 (moles.cm<sup>-2</sup>.sec<sup>-1</sup>) ;

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

S : surface de la membrane (cm<sup>2</sup>)

$\Delta C$  : gradient de concentration de l'espèce M sur l'épaisseur de la membrane ;

l : épaisseur de la membrane ;

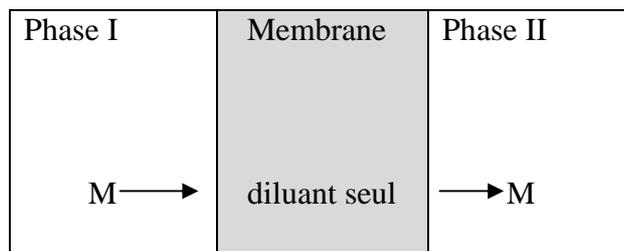
D : coefficient de diffusion dans la membrane ;

P : coefficient de perméabilité de l'espèce M dans la membrane (cm.h<sup>-1</sup>)

### II.2.4.1. Transport simple

Dans ce type de transport, l'espèce M diffuse à travers la membrane du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré, c'est-à-dire, dans le sens du gradient de concentration.

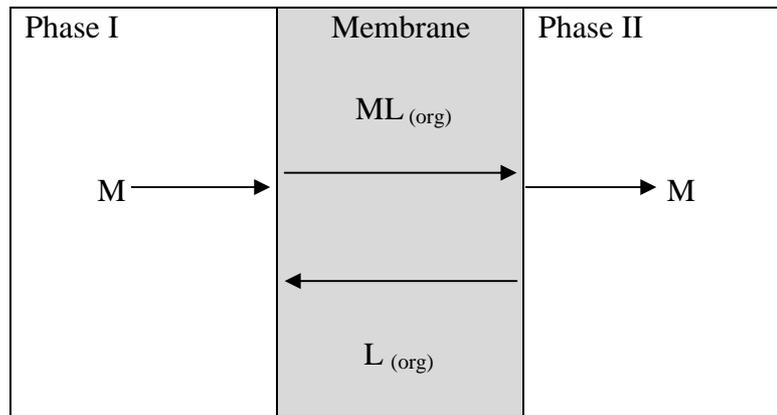
La diffusion est fonction des caractéristiques de la membrane (nature, charge et dimension des pores). Un équilibre est atteint et la vitesse avec laquelle l'équilibre s'établit dépend des propriétés physico-chimiques de la membrane. Ce type de transport est toujours passif (figure II.7)



**Figure II.7: Transport simple.**

### II.2.4.2. Transport simple facilité

Dans ce type de transport, la membrane contient un transporteur L ; l'espèce M est complexée à la première interface, puis le complexe formé diffuse à travers la membrane jusqu'à la deuxième interface où M est libérée dans la phase II, ensuite, le transporteur rétrodiffuse vers la première interface (Figure II.8).



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

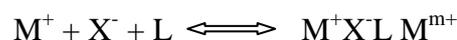
### II.2.4.3. Transport couplé

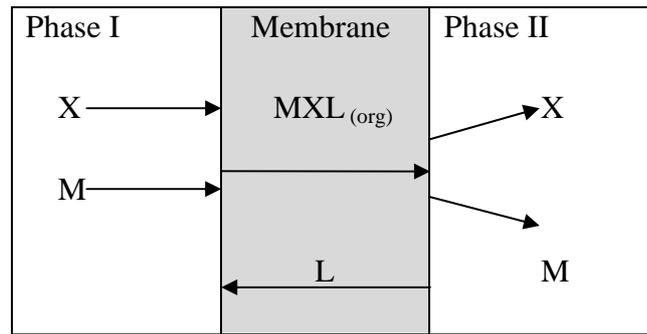
Le transport couplé nécessite la présence d'un transporteur dans la membrane, il met en jeu plusieurs espèces chimiques. Il existe deux types de transport couplé ; le co-transport et le contre-transport qui maintient l'électroneutralité dans la membrane.

#### a) Le co-transport

Dans le cas du co-transport, nous sommes en présence de deux espèces chimiques M et X de charges opposées dans la première phase et qui diffusent dans le même sens.

Les deux espèces sont transportées par un transporteur L sous forme de paire d'ions, dont l'équilibre est :





**Figure II.9: Le co-transport.**

- À la première interface ; L forme un complexe avec  $M^+$  et  $X^-$
- Le complexe  $M^+X^-L$  diffuse à travers la membrane jusqu'à la deuxième interface où  $M^+$  et  $X^-$  sont libérés dans la phase II.
- Le ligand rétrodiffuse à travers la membrane jusqu'à la première interface.

À l'équilibre, on aura :

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

On appelle équilibre de DONNAN, l'égalité des potentiels chimiques dans les deux phases aqueuses, tel que :

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

### b) Le contre-transport

Le transporteur réagit avec des ions de charges de même signe dont les flux suivent deux sens opposés selon l'équilibre :



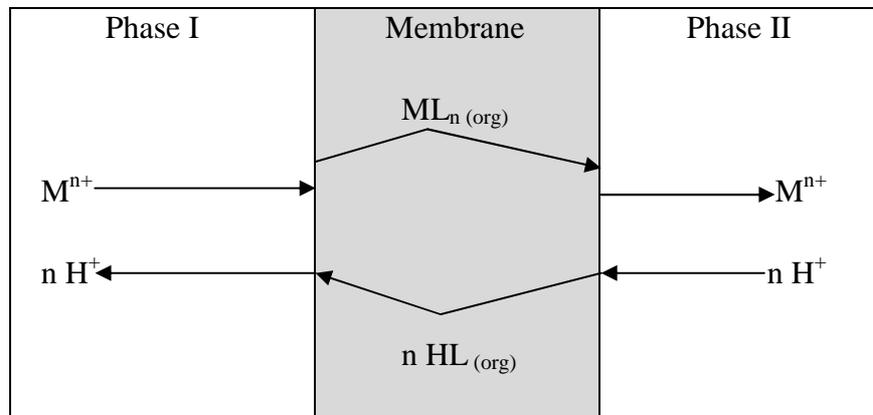
L : ligand

M : ion transporté de la phase I vers la phase II

N : ion transporté de la phase II vers la phase I pour maintenir l'électroneutralité

Ce type de transport est illustré par des extractants acides (HL), dont la réaction est :





**Figure II. 10. : Contre-transport (pompe à pH).**

À la première interface,  $n$  moles de l'extractant  $HL$  échangent  $n$  protons  $H^+$  contre un cation  $M^{n+}$  de la phase I. le complexe  $ML_n$  ainsi formé est soluble dans la phase organique de la membrane et diffuse à travers celle-ci jusqu'à la deuxième interface. Les  $n$  moles de l'extractant libèrent le cation  $M^{n+}$  et réagissent avec «  $n$  » protons de la phase II, pour que la régénération du transporteur sous la forme  $nHL$  puisse s'effectuer. Le transporteur diffuse à nouveau dans le sens inverse.

L'électroneutralité des différentes phases est maintenue par la diffusion des protons en sens inverse. Le flux du métal est couplé au flux des protons d'où l'appellation « pompe à pH ».

# Chapitre III

*Partie expérimentale*

### III. PARTIE EXPERIMENTALE

#### III.1. Matériels et méthodes

##### III.1.1. Introduction

Dans cette partie, nous présenterons le matériel ainsi que les méthodes mises en œuvre afin de réaliser le transport des différents éléments. Nous décrirons comment la membrane a été synthétisée, les préparations des solutions, le dispositif de transport ainsi que le dosage des solutions.

##### III.1.2. Produits chimiques

Dans le tableau ci-dessous, seront présentés les différents produits chimiques utilisés pour la préparation des différentes solutions et l'élaboration de la membrane polymère plastifiée :

Produit	État physique	Pureté	Masse molaire	Fournisseur
ZnCl <sub>2</sub>	Cristaux secs	Pur	136,28	MERCK
CuCl <sub>2</sub> (2H <sub>2</sub> O)	Cristaux	Pur	170,48	MERCK
CdCl <sub>2</sub> (2,5H <sub>2</sub> O)	Cristaux	98%	228,35	MERCK
EDTA disodique (sel)	Poudre blanche		372,24	
CTA			60,05	
TBP	Liquide	Pur	266.31	MERCK
CHCl <sub>3</sub>	Liquide		119,38	SIGMAALDRICH

Tableau III.1 : Produits chimiques utilisés.

### III.2. Propriétés physico-chimiques des trois métaux

Dans le tableau III.2. , nous avons reporté les valeurs de quelques paramètres physicochimiques des trois métaux étudiés.

Nom	Zinc	Cuivre	Cadmium
Propriété			
Symbole	Zn	Cu	Cd
Numéro atomique	30	29	48
Série chimique	Métaux de transition	Métaux de transition	Métaux de transition
Groupe, période, block	12, 4, d	11, 4 d	12, 5, d
Masse volumique (20°C)	7,134 g.cm <sup>-1</sup>	8,96 g.cm <sup>-1</sup>	8,69 g.cm <sup>-1</sup>
Rayon atomique	135 pm	135 pm	155 pm
Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>
États d'oxydation	2	2, 1	2
Point de fusion	419,53°C	1084,62°C	321,07°C
Point d'ébullition	907°C	2562°C	767°C
Électro négativité (Pauling)	1,65	1,9	1,69
Conductivité électrique	16,6.10 <sup>6</sup> S.m <sup>-1</sup>	59,6.10 <sup>6</sup> S.m <sup>-1</sup>	13,8.10 <sup>6</sup> S.m <sup>-1</sup>
Solubilité	Dans HCl	Dans HNO <sub>3</sub>	Dans HCl
Structure cristalline	Hexagonale compacte	Cubique à Faces Centrées	Hexagonale

**Tableau III.2 : Propriétés physico-chimiques du Zinc, Cuivre et du Cadmium.**

### III.3. Méthode et réalisation

#### III.3.1. Préparation des solutions des différents systèmes

##### a) Système Zn/Cu :

Préparation de 250 ml d'une solution à  $5 \cdot 10^{-4}$  M en Zn et Cu :

Après calculs, les masses en  $\text{ZnCl}_2$  et  $\text{CuCl}_2(2\text{H}_2\text{O})$  ont été déterminées tel que :

$$m \text{ZnCl}_2 = 0,017 \text{ g} ; m \text{CuCl}_2(2\text{H}_2\text{O}) = 0,021 \text{ g}$$

##### b) Système Zn/Cd :

Préparation de 250 ml d'une solution à  $5 \cdot 10^{-4}$  M en Zn et Cd :

Les masses calculées en  $\text{ZnCl}_2$  et en  $\text{CdCl}_2(2,5\text{H}_2\text{O})$  sont :

$$m \text{ZnCl}_2 = 0,017 \text{ g} ; m \text{CdCl}_2(2,5\text{H}_2\text{O}) = 0,029 \text{ g}$$

##### c) Système Zn/Cu/Cd :

Préparation d'une solution à  $5 \cdot 10^{-4}$  M en Zn, Cu et Cd :

Les masses des sels pesées sont :

$$m \text{ZnCl}_2 = 0,017 \text{ g} ; m \text{CuCl}_2(2\text{H}_2\text{O}) = 0,021 \text{ g} ; m \text{CdCl}_2(2,5\text{H}_2\text{O}) = 0,029 \text{ g}$$

Pour chaque système, les sels sont mis dans un bécher et agités pour avoir une dissolution complète des sels, ensuite la solution est versée dans une fiole de 250 ml et diluée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

##### d) Préparation d'un litre de solution à $5 \cdot 10^{-3}$ M en EDTA disodique :

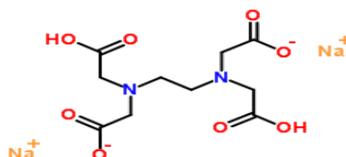


Figure III.1 : EDTA disodique.

La masse nécessaire pour la préparation de 1 L de l'EDTA disodique a été calculée :

$$m \text{ EDTA (sel)} = 1,186 \text{ g}$$

La poudre pesée est versée dans un bécher, contenant de l'eau distillée puis agitée ; ensuite la solution obtenue a été versée dans une fiole d'un litre et complétée au trait de jauge avec de l'eau distillée.

#### **d) Préparation d'une solution de 0,1 M en HNO<sub>3</sub>**

La solution mère d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) a une concentration de 14,44 M.

Le volume nécessaire pour la préparation de cette solution (0,1M) a été calculé tel que:

$$V_{(\text{HNO}_3) 14,44\text{M}} = 6,93 \text{ ml}$$

Le volume prélevé a été versé dans une fiole d'un litre et dilué avec de l'eau distillée.

#### **e) Préparation des étalons**

Pour éviter de peser des masses trop petites, on prépare tout d'abord des solutions à 100 ppm.

- Zn (100ppm) : 0,0208g de sel dissouts dans 100 ml HNO<sub>3</sub> (0,1M)
- Cu (100ppm) : 0,0268g de sel dissouts dans 100 ml HNO<sub>3</sub> (0,1M)
- Cd (100ppm) : 0,0203g de sel dissouts dans 100 ml HNO<sub>3</sub> (0,1M)

À partir des solutions à 100 ppm on fait des prélèvements pour préparer les solutions étalons finales (leurs volumes sont de 100ml).

- Étalons du zinc : (0,1ppm ; 0,2ppm ; 0,4ppm)  
0,1ppm :  $V_1 = 0,1\text{ml}$  ; 0,2ppm :  $V_2 = 0,2\text{ml}$  ; 0,4ppm :  $V_3 = 0,4\text{ml}$
- Étalons du cuivre : (0,5ppm ; 1ppm ; 2ppm)  
0,5ppm :  $V_1 = 0,5\text{ml}$  ; 1ppm :  $V_2 = 1\text{ml}$  ; 2ppm :  $V_3 = 2\text{ml}$
- Étalons du cadmium : (0,1ppm ; 0,2ppm ; 0,4ppm)  
0,1ppm :  $V_1 = 0,1\text{ml}$  ; 0,2ppm :  $V_2 = 0,2\text{ml}$  ; 0,4ppm :  $V_3 = 0,4\text{ml}$

### III.3.2. La membrane polymère plastifiée (MPP)

Dans notre travail, nous avons étudié le transport des différents cations à l'aide d'une membrane polymère plastifiée, qui est composée d'un support polymère et d'un transporteur qui joue aussi le rôle du plastifiant.

#### ❖ Le support polymère

La matrice polymère utilisée dans la préparation des membranes polymères plastifiées est le triacétate de cellulose (TAC) qui est un polymère artificiel composé de trois molécules d'acétate, il est fabriqué par le traitement de la cellulose par l'acide acétique. Il est insoluble dans l'eau.

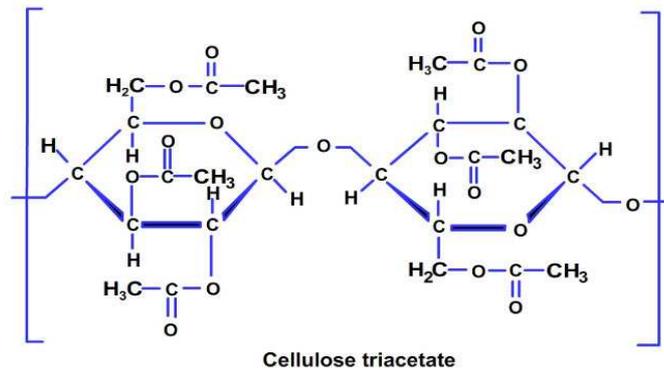


Figure III.2 : formule chimique du TAC

#### ❖ Le TBP comme transporteur et plastifiant

Le tri-n-butylphosphate (TBP) occupe une position unique parmi les extractants de métaux. Tous les grands procédés et la plupart des petits procédés de recyclage du combustible nucléaire usé l'emploient dans la séparation des produits de fission de l'uranium et du plutonium, aussi bien que dans la purification de ces derniers, il existe encore plusieurs applications du TBP entrant dans:

- La production de l'uranium de degré nucléaire.
- La séparation du plutonium.

- La séparation des fractions actinide/lanthanide à partir des recyclages des déchets.

En dehors du domaine nucléaire, le TBP est utilisé en chimie minérale dans :

- La séparation individuelle des terres rares.
- La séparation du zirconium et de l'Hafnium.
- L'élimination du fer des solutions chlorées de cuivre, nickel et cobalt.
- La récupération et la séparation de plusieurs autres éléments.

#### ▲ **Propriétés Physiques**

Le TBP est un liquide incolore, d'aspect huileux, non volatil et non inflammable à la température ambiante. C'est une substance toxique ; une quantité de 5 ppm est déjà suffisante pour entraîner par contact des irritations des yeux et des membranes des muqueuses. [20-24].

Ses propriétés physiques sont :

- Masse molaire 266.31 g/mol
- Densité 0.9727 g/ml
- Point de fusion – 80 °C
- Point d'ébullition 289 °C

Par ailleurs, le TBP est peu miscible à l'eau mais soluble dans l'alcool, l'éther et dans la majorité des solvants organiques.

#### ▲ **Propriétés chimiques**

Le tri-n-butylphosphate (TBP) est un composé qui se dégrade par chauffage et sous l'action de certaines substances comme les acides et le  $\text{POCl}_3$ . Il est stable pour des températures inférieures à 100°C. Il se décompose thermiquement en formant 1,2 % d'acide orthophosphorique pendant 70 heures à 178 °C et 8,4 % en 2 heures à 240 °C. La pyrolyse du TBP a lieu aux environs de 300-350 °C; elle engendre la décomposition du TBP en composés acides du phosphore et en hydrocarbures non saturés (oléfines) [25-28].

### **III.3.3. Principe de l'extraction des éléments par le TBP**

L'application principale de TBP est l'extraction des ions métalliques en solution aqueuse. L'extraction du nitrate d'uranyle en est l'exemple de son utilisation en extraction liquide-liquide selon le mécanisme suivant:

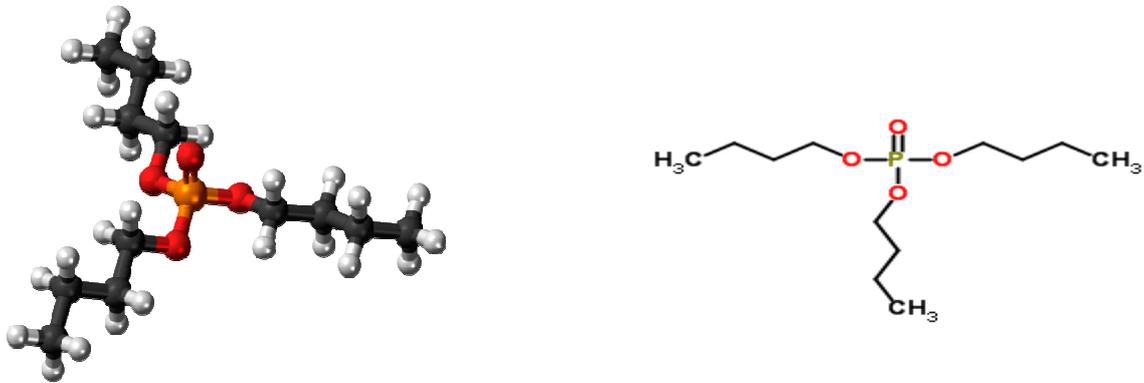
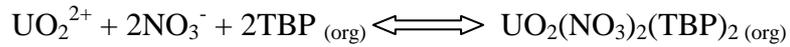
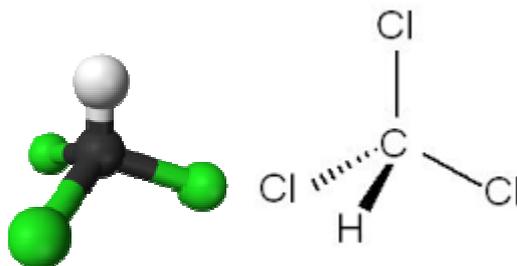


Figure III.3 : Formule moléculaire du TBP.

### Le solvant

Le chloroforme ou trichlorométhane est un composé organochloré de formule  $\text{CHCl}_3$  qui est un liquide hautement volatil fréquemment utilisé comme solvant pour de nombreux matériaux organiques. Il a été utilisé comme anesthésique dans les blocs opératoires. Ses principales propriétés physiques sont les suivantes :

- Masse molaire : 119.378 gr/mol
- Moment dipolaire : 1.04 D
- Température de fusion :  $-64\text{ }^\circ\text{C}$
- Température d'ébullition :  $62\text{ }^\circ\text{C}$
- 8.22 g/l d'eau à  $20\text{ }^\circ\text{C}$
- La masse volumique : 1.4798 g/ml à  $25\text{ }^\circ\text{C}$



**Figure III.4 : Formule moléculaire du chloroforme.**

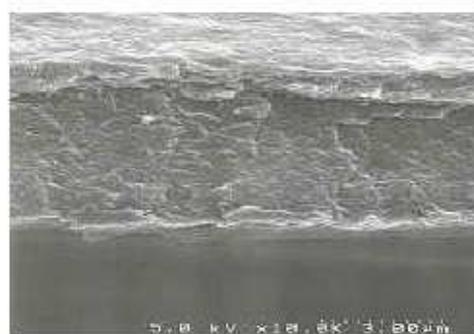
### **III.4. Elaboration de la membrane polymère plastifiée**

Les membranes polymères plastifiées (MPP) ont été élaborées selon le protocole de Sugiura, décrit par White et coll. [29, 30] comme suit :

- Dissolution d'une masse de 0.06 g de TAC dans 10 ml de chloroforme ;
- Après un temps d'agitation de 5 heures, on ajoute, toujours sous agitation, une quantité donnée de TBP qui joue les deux rôles de transporteur et de plastifiant en même temps ;
- Après un temps d'agitation supplémentaire de 2 heures, la solution obtenue est versée dans une boîte de pétri en verre de 9 cm de diamètre couverte légèrement avec un papier filtre et déposée sur une surface parfaitement horizontale pour avoir la même épaisseur sur toute la surface de la membrane ;
- la solution est laissée pour une évaporation lente du solvant pendant 24 heures, et la membrane obtenue est enlevée délicatement du pétri, en ajoutant quelques gouttes d'eau bidistillée et en utilisant un cutter et une pince à membranes.

Les quantités relatives de TAC, de transporteur et de plastifiant déterminent les propriétés mécaniques de la membrane et les flux de transport à travers cette dernière. Dans notre travail la membrane adéquate est préparée à partir de 0.06 g de TAC et de 0,2 ml de TBP.

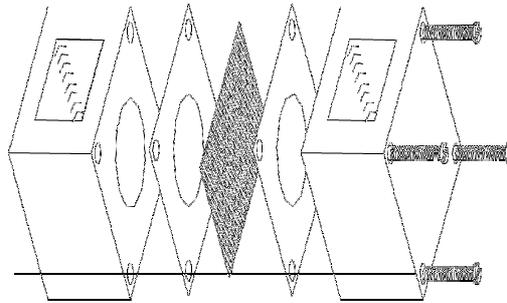
Les quantités en CTA et en TBP, utilisées pour la synthèse de notre membrane, ont été optimisées par des travaux réalisés antérieurement [31].



**Figure III.5 : Image de la MPP réalisée par imagerie MEB.**

### **III.5. Le dispositif de transport**

Les expériences de transport ont été réalisées dans une cellule en téflon à deux compartiments d'un volume de 150 ml chacun : Le compartiment amont contenant la solution source et le compartiment aval contenant la solution réceptrice. La membrane a été placée entre les deux compartiments maintenue en contact avec les deux solutions. La surface active de la membrane est de  $3,14 \text{ cm}^2$ . La figure suivante illustre ce dispositif.



**Figure III.6 : Schéma de la cellule de transport.**

Les prélèvements ont été effectués, à intervalles d'une heure, le volume prélevé est de 0,5 ml ou bien 1ml, selon la dilution désirée. (La dilution se fait à l'aide de l'eau distillée). La durée totale de chaque expérience est de 24heures, car un temps de transport trop court ne donne pas de résultats significatif, tandis qu'un temps de transport trop long ne représente pas trop d'intérêts, vu l'importance du facteur temps.

Les échantillons obtenus sont versés dans des tubes, et à la fin de l'expérience, ils sont dosés à l'aide de la spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA).

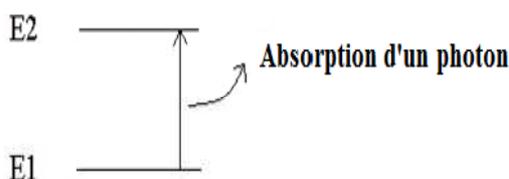
### **III.6. Méthode de dosage**

#### **➤ Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA)**

La spectrophotométrie d'absorption atomique étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques (métaux et non-métaux). Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm).

#### **❖ principe**

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution. Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 degrés pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites. La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre :  $\Delta E = h\nu$  où  $h$  est la constante de Planck et  $\nu$  est la fréquence du photon absorbé. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.



**Figure III.7 : Absorption d'un photon.**

Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser. L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer- Lambert :

$A = \epsilon lc$  où :  $A = \log I_0/I$  ; avec :  $I$  = intensité après absorption par les atomes.

$I_0$  = intensité initiale de la source lumineuse.

S'il y a plusieurs éléments à doser, on réalise cette manipulation pour chaque élément de l'échantillon en se plaçant à une longueur d'onde fixée. Il faut donc à chaque manipulation choisir une source adaptée pour éclairer l'élément que l'on cherche à exciter.

### ❖ Instrumentation de base

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source, la lampe à cathode creuse, d'un brûleur et un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition. La figure suivante schématise ce dispositif.

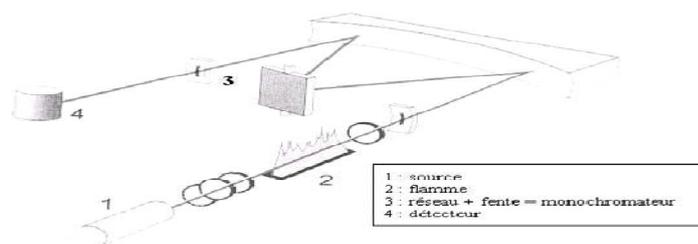


Figure III.8 : Schéma d'un SAA.

### a) La lampe à cathode creuse

La lampe à cathode creuse est constituée par une enveloppe de verre scellée contenant une fenêtre en verre ou en quartz pourvue d'une cathode creuse cylindrique et une anode. La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon ou néon). Lorsqu'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ces ions bombardent alors la cathode, arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs : il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse.



Figure III.9 : lampe à cathode creuse.

### b) Le nébuliseur

L'échantillon à analyser est aspiré au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. La solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes qui pénètrent alors dans la chambre de nébulisation pour obtenir un brouillard fin qui sera ensuite envoyé au brûleur.

### c) Le brûleur

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

La lumière qui quitte la source n'est pas monochromatique. On obtient un spectre de raies contenant :

- les raies de l'élément à doser,
- les raies du gaz de remplissage dans la source,
- les raies d'éventuelles impuretés,
- les raies de l'atomiseur (flamme).

Le rôle du monochromateur consiste à éliminer toute la lumière, quelle que soit son origine, ayant une longueur d'onde différente de celle à laquelle on travaille.

#### **d) Le détecteur**

Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur. Ce dernier mesure les intensités lumineuses nécessaires au calcul des absorbances.

Pour doser chaque élément, on doit se rapporter aux conditions spectrales du dosage des métaux, qui sont résumées dans le tableau III.3 présent ci-dessous.

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

**Tableau III.3. Conditions standard d'analyse par la spectrophotométrie d'absorption atomique.**

# Chapitre IV

*Résultats et discussions*

## IV. RESULTATS ET DISCUSSIONS

### IV. 1. Introduction

Dans ce travail, nous avons étudié le transport compétitif des cations métalliques  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  à travers une membrane polymère plastifiée (MPP) par l'extractant tri-n-butylphosphate (TBP) à partir des mélanges Zn/Cu, Zn/Cd et Zn/Cu/Cd. Nous nous sommes intéressés au transport compétitif de ces trois métaux car ce sont des métaux qui sont largement utilisés dans divers secteurs, ils se trouvent ensemble dans les minerais et présentent une toxicité pour le cadmium en particulier. En plus de cela, nous avons choisi les trois métaux car ils présentent une large gamme de pH où ils existent sous forme de cations libres. Ce sont aussi des métaux divalents qui, en milieu chlorure, forment des ions ( $\text{MCl}_2$ ) extractibles par la molécule neutre le tri-n-butylphosphate (TBP) selon l'équilibre :



### IV. 2. Optimisation des conditions de transport

Ce travail fait suite à des travaux antérieurs réalisés au sein de notre équipe "Matériaux et procédés pour l'Environnement". L'optimisation des conditions de transport membranaire des métaux étudiés est établie en étudiant l'effet de divers paramètres (concentration de l'extractant dans la phase organique, nature de l'espèce transportée, nature de la phase réceptrice) et en fixant la température à 25°C.

Les résultats du transport individuel des cations métalliques  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  à travers une membrane polymère plastifiée MPP constituée du polymère CTA et du transporteur TBP ont montré:

- La quantité optimale de TBP dans la MPP est de 0.2 ml.
- L'espèce métallique transportée par le TBP est un complexe neutre  $[\text{MCl}_2 \cdot 2\text{TBP}]$ .
- 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  $\text{Cu}^{2+}$  passe de 42 % en absence de l'EDTA à 70 % en présence de l'EDTA dans la phase réceptrice.
- 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.

Nous avons considéré par la suite les mêmes conditions expérimentales de transport à savoir :

**Membrane MPP :** 0,06g de TAC/ 10ml  $\text{CHCl}_3$  + 0,2 ml TBP ;

**Phase aqueuse I (alimentation):**  $[\text{M}^{2+}]_{\text{I}} = 5.10^{-4} \text{ M}$  pH = 4

**Phase aqueuse II (réceptrice):**  $[\text{EDTA}]_{\text{II}} = 5.10^{-4} \text{ M}$

Sur la figure IV.1, nous avons présenté l'image MEB de la membrane MPP que nous avons préparée.

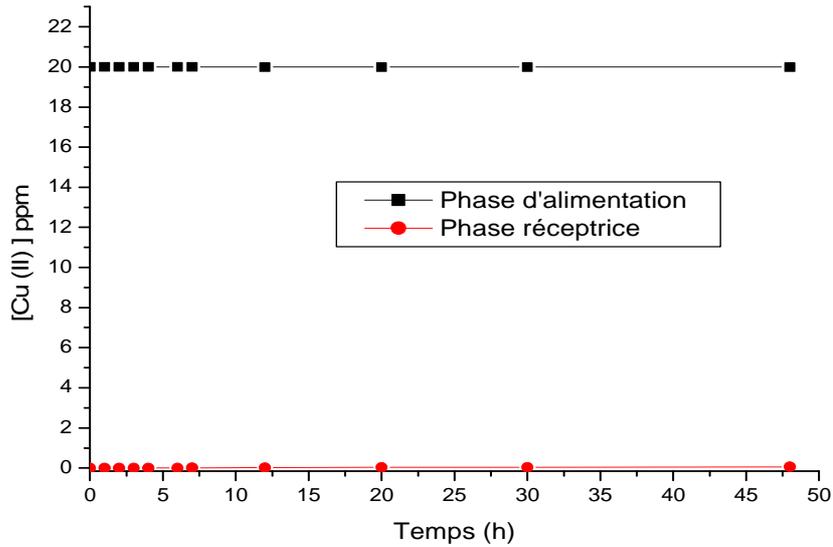


**Figure IV.1 : Structure en coupe de la MPP (image MEB).**

### **IV.3. 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.2 traduit les résultats obtenus lors du transport de cuivre par la MPP en absence du transporteur. On remarque que la quantité du cuivre dans la phase d'alimentation reste constante (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.2: Transport passif du cuivre par la membrane MPP**

$[Cu^{2+}]_{\text{aqu I}} = 20 \text{ ppm}$ ,  $\text{pH} = 5$ , Membrane:  $0,06\text{g CTA/ CHCl}_3 + 0,2\text{ml}$   
 du plastifiant 2-nitro phényl octyl éther (NPOE).  $[EDTA]_{\text{II}}: 5.10^{-4}\text{M}$ ,  $\text{pH} = 6$ .

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.

#### IV. 4. Transport individuel de Cu(II), Zn(II) et Cd(II) à travers la MPP

Nous avons effectué le transport des trois métaux à travers la MPP par le TBP. Nous reportons sur la figure IV.3 les résultats du transport des trois cations obtenus après un temps de transport de 48 heures.

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.

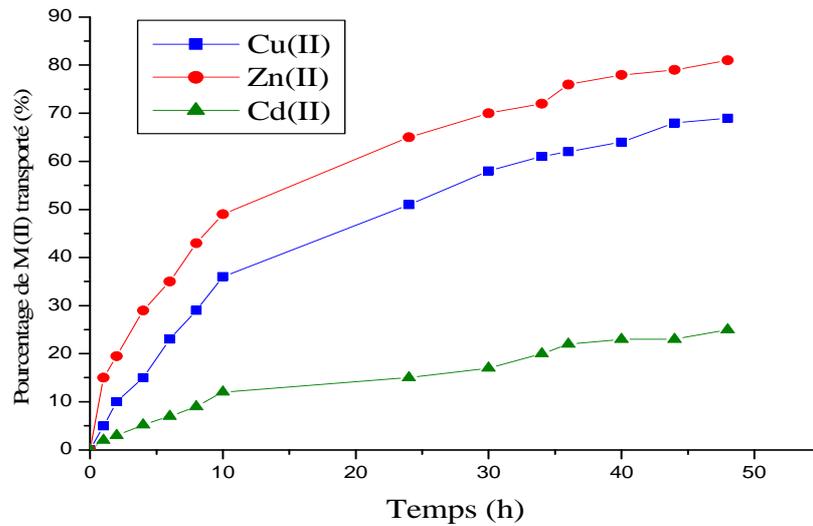


Figure IV.3. : Transport des trois métaux à travers la MPP en fonction du temps.  
 $[M^{2+}]_I = 5.10^{-4} M$ ,  $pH_I = 4$ ,  $[EDTA]_{II} = 5.10^{-4} M$ ,  $pH_{II} = 6$ .

#### IV. 5. Flux d'entrée et de sortie de $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Cd^{2+}$ dans la membrane MPP

Les valeurs des flux (J) d'entrée ( $J_e$ ) et de sortie ( $J_s$ ) de la phase aqueuse I vers la membrane et de la membrane vers la phase aqueuse II des trois cations métalliques sont calculées par la formule suivante :

$$J = (V/S) \cdot (C/t) \quad (\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2})$$

Où :

V : représente le volume de la phase d'alimentation ou réceptrice à l'instant t exprimé en litre.

S : est la surface active de la membrane MLS ou MPP en  $\text{m}^2$ .

t : temps de transport exprimé en seconde (s).

C : concentration du métal dans la phase aqueuse à l'instant t exprimée en mol/l.

Le tableau IV.1 donne les valeurs des flux d'entrée et de sortie déterminées expérimentalement. Nous remarquons que les meilleures valeurs des flux d'entrée et de sortie sont obtenues avec le zinc.

Flux $10^{+6}$ (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>
<b>J<sub>entrée</sub></b>	1,617	1,59	1,54
<b>J<sub>sortie</sub></b>	1,85	1,71	1,79

**Tableau IV.1 : Valeurs des flux d'entrée et de sortie de la membrane.**

#### **IV. 6. Transport compétitif de Zn et Cu à partir du mélange Zn/Cu**

Le transport compétitif du zinc et du cuivre à partir d'un mélange binaire Zn/Cu à travers la MPP contenant le tri-n-butylphosphate (TBP) comme transporteur a été étudié dans les mêmes conditions expérimentales obtenues lors du transport individuel de chacun des deux métaux. Le temps de transport est fixé dans notre cas à 24 heures, temps optimal dans le transport membranaire. Sur les figures IV.4 et IV.5 sont, respectivement, représentées les courbes montrant l'évolution des concentrations en zinc et en cuivre en fonction du temps dans la phase aqueuse (I) d'alimentation, dans la membrane et dans la phase aqueuse (II) réceptrice.

Les courbes  $[M]_I = f(t)$  (la concentration en métal en fonction du temps) dans la phase aqueuse I (d'alimentation) qui diminue progressivement pendant les 24 heures de transport, tandis que la concentration du métal dans la phase aqueuse II (réceptrice) varie linéairement pour les deux métaux. Dans le cas de la variation de la concentration en métal dans la membrane, nous observons une forte accumulation du cuivre par rapport au zinc. Ces observations montrent que le zinc est le mieux transporté et que ce résultat est en bon accord avec les flux d'entrée et de sortie obtenus précédemment.

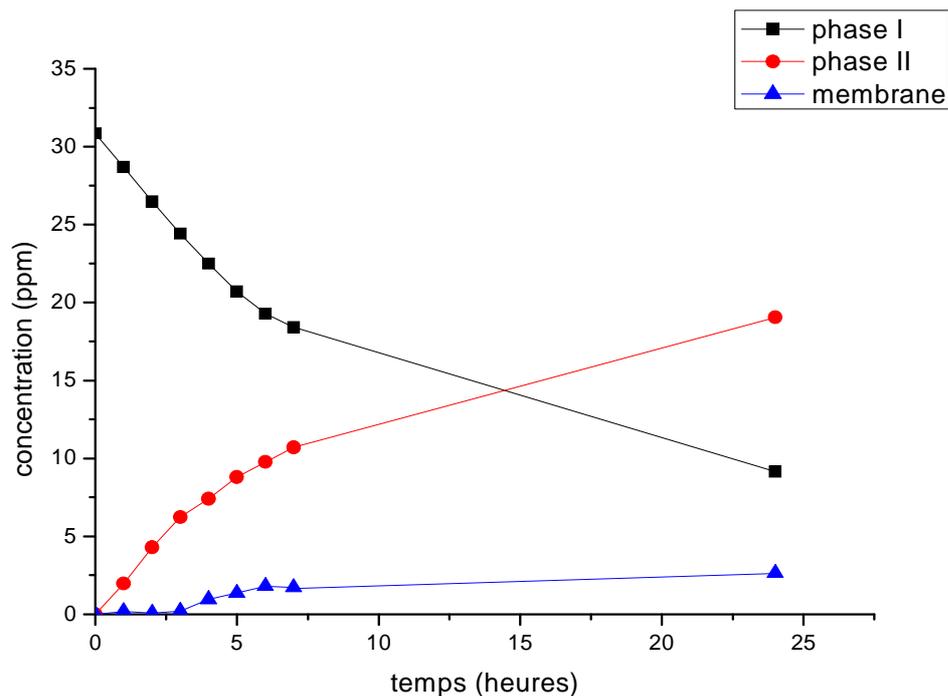


Figure IV.4. : Variation de la concentration de  $Zn^{2+}$  dans les différentes phases  
 $[Zn^{2+}]_I = 5.10^{-4} M + [Cu^{2+}]_I = 5.10^{-4} M ; pH_I = 4 ; [EDTA]_{II} = 5.10^{-3} M$ .

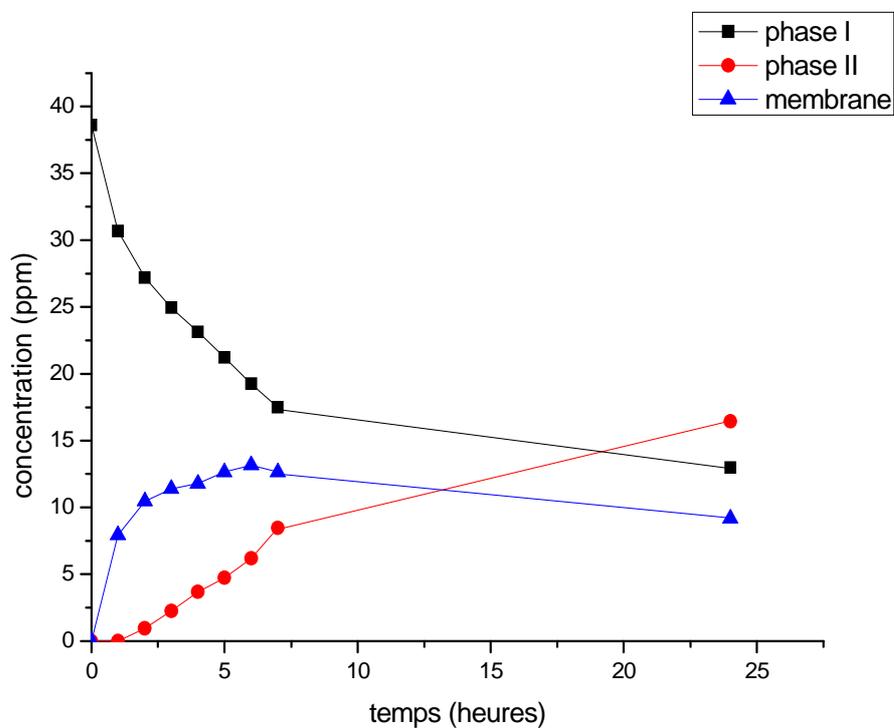
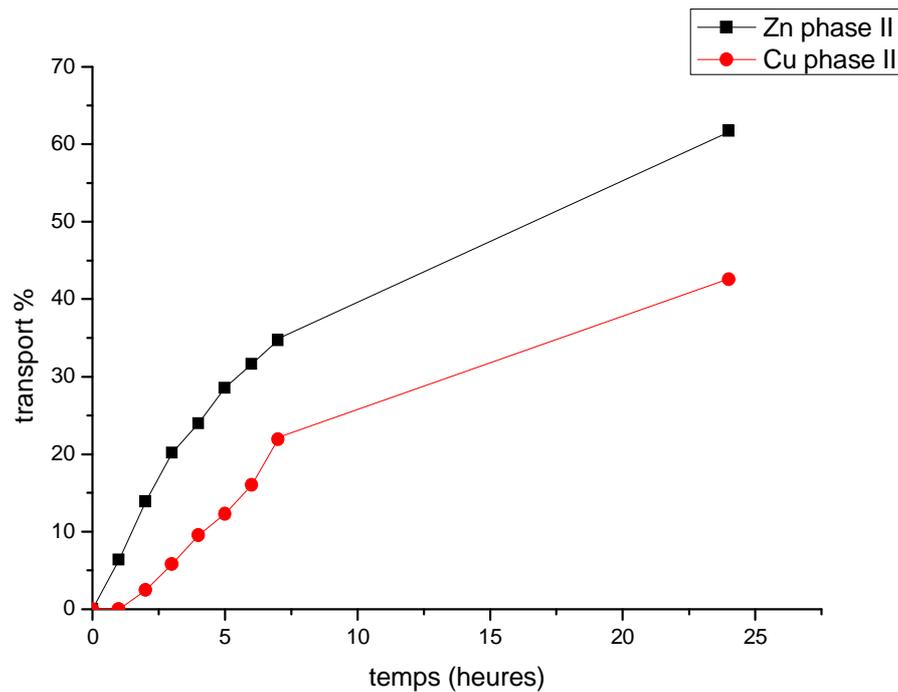


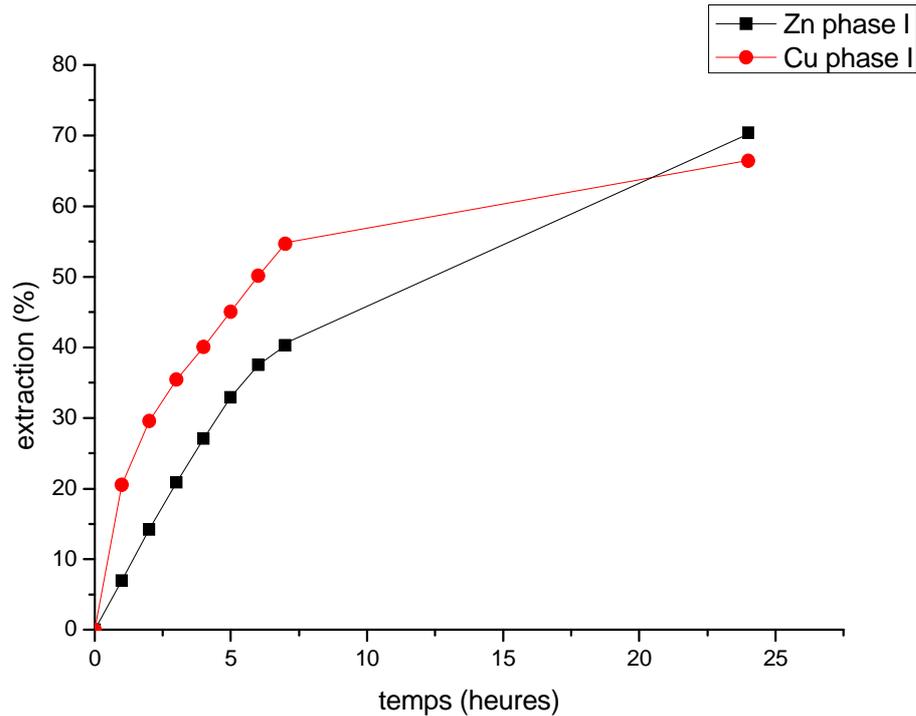
Figure IV.5 : Variation de la concentration de  $Cu^{2+}$  dans les différentes phases  
 $[Zn^{2+}]_I = 5.10^{-4} M, [Cu^{2+}]_I = 5.10^{-4} M, pH_I = 4, [EDTA]_{II} = 5.10^{-3} M$ .

#### IV. 6. 1. Pourcentage de transport et facteur de séparation de Zn et Cu

Sur les figures IV.6 (a) et (b), nous avons représenté la variation du pourcentage de métal transporté de la phase aqueuse I vers la phase aqueuse II via la membrane après 24 heures de transport. Les pourcentages (%) de métal transportés sont :  $E_{Zn} = 61,75 \%$  et  $E_{Cu} = 42,58 \%$ . En comparaison au transport du zinc seul, puis en présence de cuivre, le transport du zinc seul est sélectif par contre en présence du cuivre, il est non compétitif et le facteur de séparation ( $\alpha$ ) des deux métaux est  $\alpha_{Zn/Cu} = 1,2$ . Nous remarquons également que le pourcentage de zinc extrait de la phase I vers la membrane est de 70% et celui du cuivre est de 66,50 %, plus important que celui du transfert des deux métaux de la membrane vers la phase aqueuse II. Ceci montre qu'une quantité de métal est accumulée dans la membrane pour les deux métaux.



(a)



(b)

Figure IV.6: (a) Evolution du transport du zinc et du cuivre dans la phase aqueuse II

(b) Evolution de l'extraction du zinc et du cuivre de la phase aqueuse I

$[Zn^{2+}]_I = 5.10^{-4}$  M,  $[Cu^{2+}]_I = 5.10^{-4}$  M, pH = 4,  $[EDTA]_{II} = 5.10^{-3}$  M.

#### IV. 6.2. Transport compétitif de Zn et Cd à partir du mélange Zn/Cd

Les figures IV.7 et IV.8 montrent la variation des concentrations en métal dans les trois phases du système de transport. L'allure des courbes expérimentales sont similaires à celle obtenue lors du transport de Zn dans la phase aqueuse II en présence du cuivre. Le zinc est mieux transporté que le cadmium (36% Pour Zn et 26% pour Cd), par contre le % de Zn transporté dans le cas de Zn/Cd est moindre que celui observé dans Zn/Cu (61,75% et 36% respectivement). D'autre part, on remarque qu'en présence de cadmium, une très faible quantité de zinc reste accumulée dans la membrane, soit seulement, 4,4ppm pour le zinc et 1,4 ppm pour le cadmium. Le cadmium reste moins extrait que le zinc aux deux interfaces I et II soit, respectivement, 28% et 26% pour Cd et 53% et 36% pour Zn.

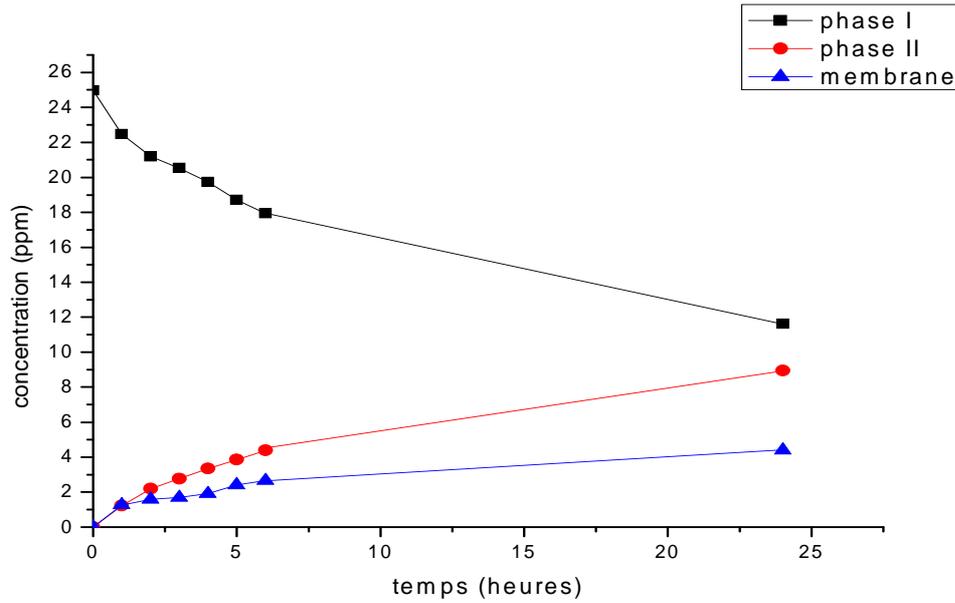


Figure IV. 7 : Variation de la concentration de zinc dans les différentes phases

$[Zn^{2+}]_I = 5.10^{-4} M$ ,  $[Cd^{2+}]_I = 5.10^{-4} M$ ,  $pH_I = 4$ ,  $[EDTA]_{II} = 5.10^{-3} M$ .

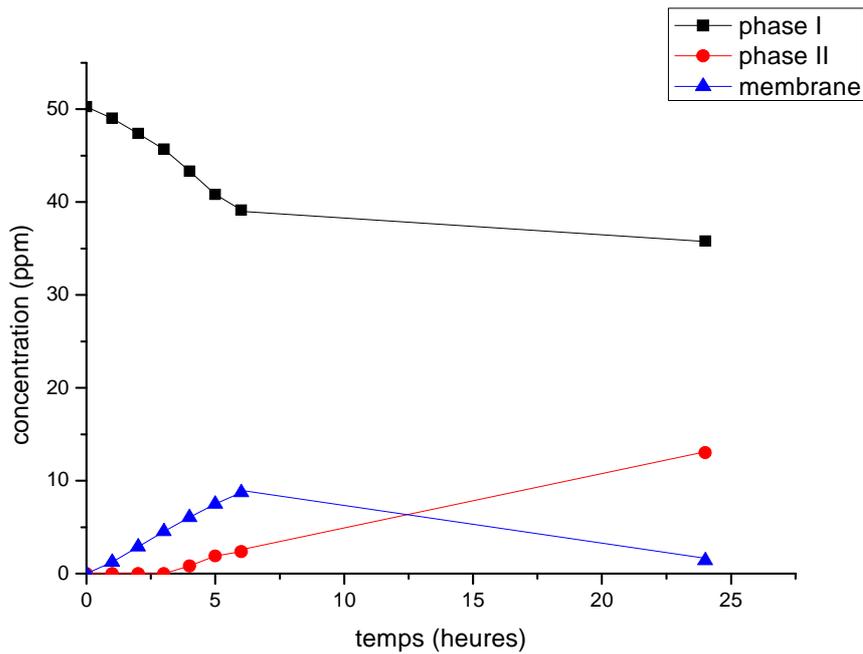


Figure IV.8 : Variation de la concentration de cadmium dans les différentes phases I,

II et membrane mélange  $[Zn^{2+}]_I = 5.10^{-4} M + [Cd^{2+}]_I = 5.10^{-4} M$ ,  $pH_I = 4$ ,  $[EDTA]_{II} = 5.10^{-3} M$ .

### IV. 6. 3. Pourcentage de transport et facteur de séparation de Zn et Cd

Sur la figure IV.9 (a) et (b), nous avons représenté la variation du pourcentage de métal transporté de la phase aqueuse I vers la phase aqueuse II via la membrane après 24 heures de transport. Les pourcentages E (%) de métal transportés sont :  $E_{Zn} = 36\%$  et  $E_{Cd} = 26\%$ .

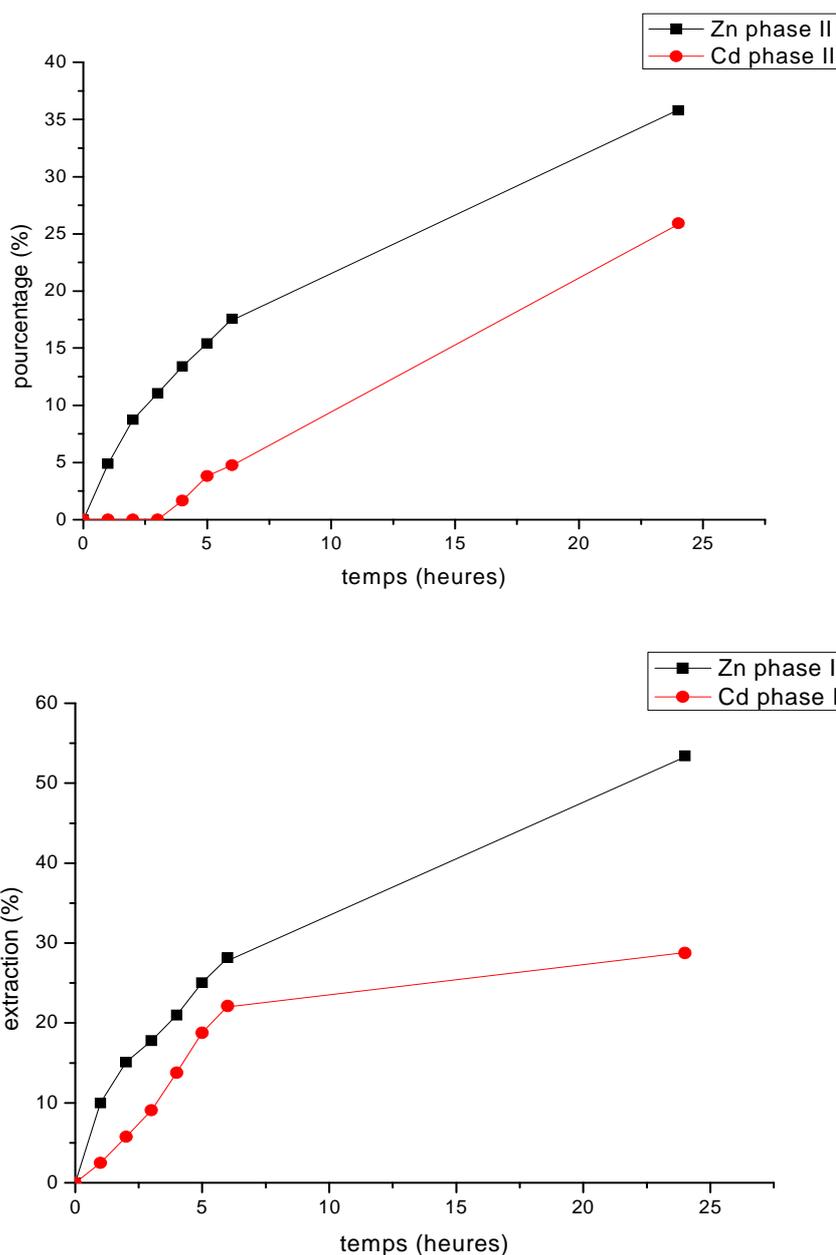


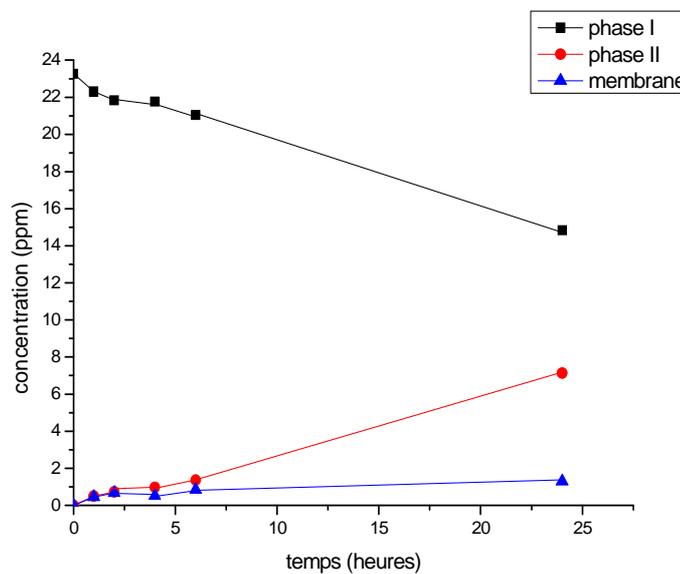
Figure IV.9 : Évolution du transport du zinc et du cadmium dans la phase aqueuse II, (a) l'extraction dans la phase aqueuse I, (b) Mélange:  $[Zn^{2+}]_I = 5.10^{-4} M + [Cd^{2+}]_I = 5.10^{-4} M$ ,  $pH_I = 4$ ,  $[EDTA]_{II} = 5.10^{-3} M$ .

En comparaison au transport du zinc seul, puis en présence de cadmium, le transport du zinc seul est sélectif par contre en présence du cadmium, il est non compétitif et le facteur de séparation ( $\alpha$ ) des deux métaux est :  $\alpha_{Zn/Cd} = 2,86$ . Le pourcentage de transfert des deux étaux de la phase I vers la membrane est de 53% pour Zn et 28% pour Cd.

#### IV. 6.4. Transport compétitif de Zn, Cu et Cd à partir du mélange des trois métaux Zn/Cu/Cd

##### IV. 6.4. 1. Transport du zinc

Sur les figures IV.10, 11 et 12 sont représentées les courbes expérimentales montrant la variation des concentrations en fonction du temps des trois métaux dans les trois phases. Les courbes de la variation de la concentration en métal sont semblables, pour la même phase, pour les trois métaux et varient linéairement en fonction du temps.



**Figure IV.10. : Variation de la concentration du zinc dans les différentes phases mélange  $[Zn^{2+}]_{I} = [Cu^{2+}]_{I} = [Cd^{2+}]_{I} = 5.10^{-4} M$  ;  $pH_{I}=4$ ,  $[EDTA_{(sel)}]_{II} = 5.10^{-3} M$ .**

### IV. 6.4. 2. Transport du cuivre

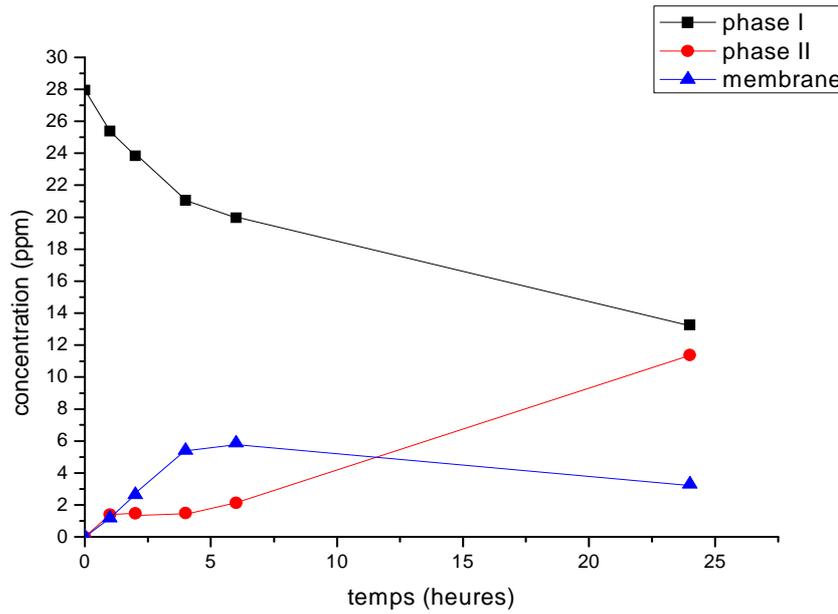


Figure IV.11: Variation de la concentration du cuivre dans les différentes phases, mélange  $[Zn^{2+}]_I = [Cu^{2+}]_I = [Cd^{2+}]_I = 5.10^{-4} M$  ;  $pH_I = 4$ .

### IV. 6.4. 3. Transport du cadmium

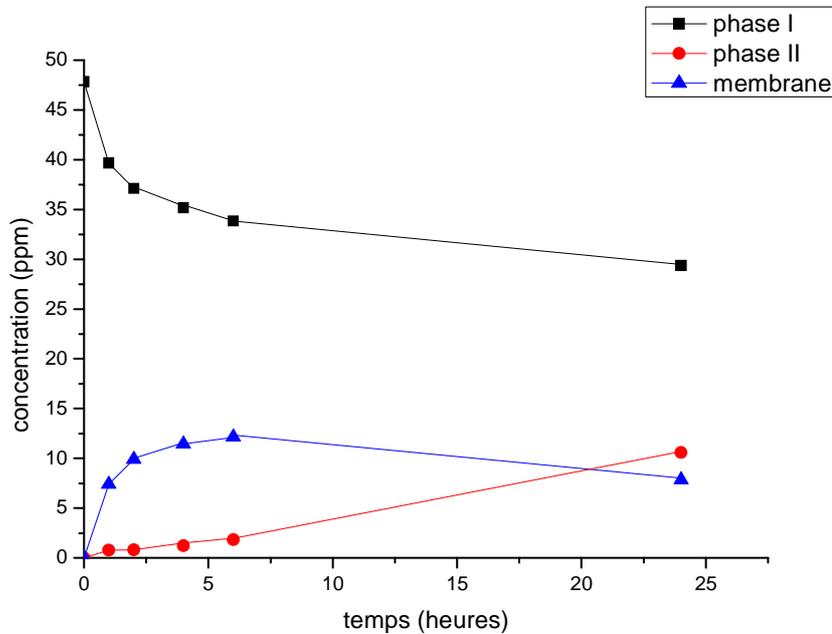


Figure IV.12: Variation de la concentration du cadmium dans les différentes phases, mélange  $[Zn^{2+}]_I = [Cu^{2+}]_I = [Cd^{2+}]_I = 5.10^{-4} M$  ,  $pH_I = 4$ .

#### IV.6.4.4. Pourcentage de transport des trois cations à travers la MPP

Sur la figure 13 (a) et (b), nous avons représenté la variation du pourcentage de métal transporté à travers la membrane de la phase aqueuse I vers la phase aqueuse II après 24 heures de transport. Les pourcentages E (%) de métal transportés sont : Zn (31%), Cu (40%) et Cd (22%), soit la séquence : Cu > Zn > Cd. En comparaison au transport individuel des trois métaux, les pourcentages sont Zn (76 %), Cu (46 %) et Cd (17 %), soit: Zn > Cu > Cd, nous observons une inversion de sélectivité entre le zinc et le cuivre.

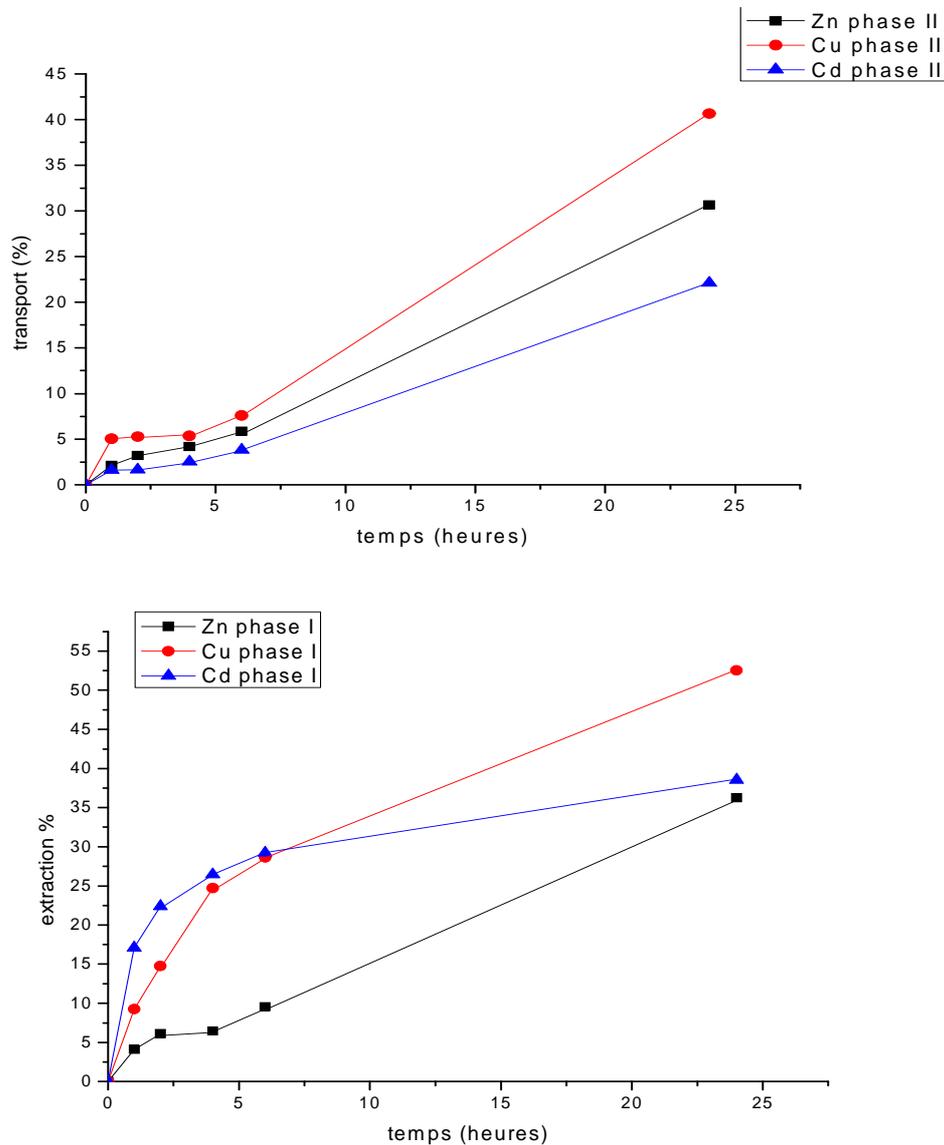


Figure IV. 13. (a) : Evolution du transport du zinc, du cuivre et du cadmium dans la phase aqueuse II, (b) : Evolution de l'extraction du zinc, du cuivre et de cadmium dans la phase aqueuse I, mélange  $[Zn^{2+}]_I = [Cu^{2+}]_I = [Cd^{2+}]_I = 5.10^{-4} M$  ;  $pH_I = 4$ .

# *Conclusion générale*

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif du travail entrepris dans ce mémoire de master est l'étude du transport compétitif des ions métalliques  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  à travers une membrane polymère plastifiée MPP contenant le tri-n-butylphosphate comme extractant-transporteur.

Nous avons d'abord préparé la membrane qui est un film polymère constitué du tri acétate de cellulose (TAC) et de l'extractant-transporteur le tri-n-butylphosphate (TBP) dissous dans le chloroforme.

Nous avons réalisé le transport compétitif des trois cations métalliques à travers la MPP dans une cellule de transport conventionnelle en téflon.

Les résultats du transport individuel des trois métaux zinc, cuivre et cadmium à travers une membrane polymère plastifiée MPP par le tri-n-butylphosphate TBP ont montré que ce dernier s'adapte convenablement aux conditions pratiques de fonctionnement des procédés membranaires, et présente une forte affinité pour ces trois métaux et la membrane est efficace après 55 heures de transport.

Les valeurs des résultats varient dans cet ordre :

$$Zn(II) (81\%) > Cu(II) (69\%) > Cd(II) (25\%)$$

Par contre, leur transport compétitif à partir des mélanges Zn/Cu, Zn/Cd et Cu-Cd-Zn conduit à un co-transport des trois métaux qui rend leur séparation difficile, voir impossible. La membrane MPP présente de bonnes performances pour le transport de ces ions métalliques mais ne permet pas de les séparer de façon sélective à partir de leurs solutions mixtes.

les résultats des différent systèmes ont montré les valeurs suivantes :

$$Zn/Cu : Zn (61\%) > Cu (42\%)$$

$$Zn/Cd : Zn (36\%) > Cd (26\%)$$

$$Zn-Cu-Cd : Cu (41\%) > Zn (31\%) > Cd (22\%)$$



# *Références bibliographiques*

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Ullmann, Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH. B. Elvers, S. Hawkins, M. Ravenscroft and G. Schulz, vol A7, 471, 5th. Ed., (1986).
- [2] Tambasco G., Sauve S., Cook N., McBride M. and Hendershot. Can. J. Soil. Sci, 80, 309, (2000).
- [3] A. Tricot, Encyclopedias Universalis, France (1999).
- [4] Société Française de Chimie. Cadmium ([www.sfc.fr/Données/metaux/cd/texcd.htm](http://www.sfc.fr/Données/metaux/cd/texcd.htm))  
The National Center for Business and Sustainability. Hazardous chemicals, (2001).
- [5] A. Dessart, J. Dordogne, J. Paul. Chimie Analytique, Ed. A. DE BOECK , (1973).
- [6] L. Mitiche, A. Sahmoune, M. Lounaci. J.S.A.C. , 14, 171, (2004).
- [7] F. de Mendonça Fabrega, M. B. Mansur. Hydrometallurgy 87, 83, (2007).
- [8] A. Mellah, D. Benachour.. Sep. and Purif. Technol. 56, 220, (2007).
- [9] M. Maes, " Les résidus industriels, traitement, valorisation, législation", (1977), tome II, 23, Ed. Technique et Documentation.
- [10] J. A. Jonson et L. Mathiasson, "Liquid membrane extraction in analytical sample preparation", 18, Elsevier, 325, (1999).
- [11] G. Dauphin, F. Rene, P. Aimar. Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire, Ed. Lavoisier Tec and Doc. (1998).
- [12] J. P. Behr, M. Kirch, J. M. Lehn. J. am. Chem; Soc. 107, 241, (1987).
- [13] N. N. Li, R. P. Kahn, D. Naden, W. M. Lai, Hydrometallurgy, 9, 277, (1982).
- [14] F. J. Alguacil, M. Alanso, A. M. Sastre. J. membr. Sci. 184, 117, (2001).
- [15] R. Kumar, A. K. Pandey, A. K. Tayegi, G. K. Dey, S. V. Ramageri, J. R. Bellare. Coll. Inter. Sci. 337, 953, (2009).
- [16] S. Alexandrova, A. Saboni, L. Boyadzhiev, N. Mouhab, L. Estel. Chem. Eng; J. 79, 155, (2000).
- [17] R. Kumar, A. K. Pandey, A. K. Tayegi, G. K. Dey, S. V. Ramageri, J. R. Bellare. J. Phys; Chem. B, 115, 5856, (2011).
- [18] D. Nghiem, P. Normane, I. D. Potter, J. M. Perrera, R. W. Castrall, S. D. Kolev, J. Memb; Sci., 281, 7, (2006).
- [19] V.M.P. Forrest, D. Scargill, D.R. Spickernell. The extraction of zinc and cadmium by tri-n-butyl phosphate from aqueous chloride solutions. Atomic Energy Research

Establishment, Harwell, Didcot, Berkshire, 1969 Published by Elsevier Ltd. Available online 1 May (2003).

[20] M. Attou, Thèse de magister, CEN-Alger, (1986).

[21] A. Azzouz, M. Attou, L. Seridi et A. Berrak, Ed. OPU, 1-7, Alger (1984).

[22] B. Pavlov et A. Terentiev, "Chimie Organique", Ed. Mir, Moscou, (1974).

[23] C. Lorrain, Ed. Techniques de l'ingénieur, J33, 2755, (1983).

[24] J. Wiley & Sons, New York, 631, (1983).

[25] H. E. Baumgarten, R. A. Setterquist, J. Am. Chem. Soc., 79, (1957).

[26] C. E. Higgins, W. H. Baldwin, J. Organ. Chem., 30 (9), 3230, (1965).

[27] S.N.Bhattacharya et B.Gaaingyly, J.Colloid.Interface Sci., 118 (1), 1519, (1987).

[28] C. Bruneau, L. Vernique, A. C. Gerard, S. Noal, Inis Atomindex, 12 (19), (1981).

[29] M. Sugiura, M. Kikkawa, S. Urita, (Effect of plasticizer on carrier-mediated transport of zinc ions through cellulose triacetate membrane), Sep. Sci. Technol., 22, 2263, (1987).

[30] M. Sugiura, (Effect of quaternary ammonium salts on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membrane), Sep. Sci. Technol., 28, 1153-1463, (1993).

[31] I. Ait Khaldoun, optimisation du transport des cations Cu (II), Zn (II) et Cd (II) par le tri-n-butylphosphate (TBP) à travers les membranes d'affinité, Thèse de magister, UMMTO, (2011).