

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI



FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : Chimie

Option : Chimie physique

Présenté par

M<sup>elle</sup> FODIL Meriem

Intitulé

*INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES SUR L'EXTRACTION  
LIQUIDE-LIQUIDE ET LE TRANSPORT DU PLOMB(II) A TRAVERS LES  
MEMBRANES D'AFFINITE*

Soutenu publiquement, devant le jury d'examen composé de :

M <sup>r</sup> SAHMOUNE Amar	Professeur, UMMTO	Président
M <sup>r</sup> CHAOUCHI Ahcène	Professeur, UMMTO	Examineur
M <sup>me</sup> MITCHE Lynda	MCA. UMMTO	Examinatrice
M <sup>elle</sup> ANNANE Kahina	MCB. UMMTO	Rapporteur

22/09/2016

# **REMERCIEMENTS**

*Ce mémoire a été effectué au sein de l'équipe de recherche de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou du professeur **A. SAHMOUNE**, sous la direction de M<sup>elle</sup> **ANNANE kahina**.*

*En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné le courage, la patience et la volonté pour terminer ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à M<sup>elle</sup> **ANNANE Kahina, maître de Conférences** à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour avoir dirigé ce mémoire, pour son suivi permanent, ses lectures attentives, ses conseils judicieux et le soutien constant qu'elle m'a prodigué au cours de l'élaboration de ce travail.*

*Je souhaite remercier très chaleureusement le directeur du Laboratoire **professeur SAHMOUNE Amar**, de m'avoir accueillie dans son équipe et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour mener à bien mes recherches, et qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance, et pour son aide, ses conseils judicieux et pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à notre travail.*

*Que M<sup>me</sup> **MITICHE Lynda**, maitre de conférences à l'UMMTO, trouve mes vifs remerciements pour l'honneur qu'elle nous fait d'examiner ce mémoire.*

*Mes sincères remerciements vont également à M<sup>r</sup> **CHAOUCHI Ahcène**, Professeur à l'UMMTO pour avoir accepté de juger mon travail.*

*Je remercie également tous les membres d'équipe du laboratoire pour leur sympathie en particulier M<sup>elle</sup> **MEZIANI Rabea** pour son soutien.*

*Enfin, je remercie ma famille pour leur soutien permanent et qui m'ont toujours soutenu et encouragé.*

# **DEDICACES**

A l'aide de DIEU tout puissant, qui trace le chemin de ma vie, j'ai pu arriver à réaliser ce modeste travail que je dédie :

- A mes très chers parents qui ont toujours veillé sur moi et m'ont toujours soutenu et encouragé, Que dieu me les protège ;
- A mes chers frères et sœurs, particulièrement samar ;
- A toute ma famille sans oublier Naima, Amina, Nabila ;
- A mes nièces Abde rahman, Chiama , Abde salam , Islame , Mohamed et khadidja et mon neveu Abde allah ;
- A tous mes ami(e)s, Amina, Chahinaz, Lynda et Halim ;
- *A toutes les personnes qui m'ont aidé et participé de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.*

## ***LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SYMBOLES***

## ***LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SYMBOLES***

### **Abréviations :**

<b>2-NPOE</b>	2-Nitro phényloctyle éther
<b>2-NPPE</b>	2-Nitro phénylpentyle éther
<b>Aliquat 336</b>	Tri-octyl méthyl ammonium chloride
<b>D2EHPA</b>	Acide di (2-éthylhexyl) phosphorique
<b>DOP</b>	Dioctyl phthalate
<b>ED</b>	Electrodialyse
<b>IR</b>	Infrarouge
<b>MD</b>	Distillation par membrane
<b>MEB</b>	Microscope électronique à balayage
<b>MF</b>	Microfiltration
<b>ML</b>	Membrane liquide
<b>MLE</b>	Membrane liquide à émulsion
<b>MLS</b>	Membrane liquide supportée
<b>MLV</b>	Membrane liquide volumique ou épaisse
<b>MPP</b>	Membrane polymère plastifiée
<b>Na<sub>2</sub>-EDTA</b>	Ethylene diamine tétra acetic acide disodium salt dihydrate
<b>NF</b>	Nanofiltration
<b>OI</b>	Osmose inverse
<b>PES</b>	polyéthersulfone
<b>PP</b>	polypropylène
<b>PTFE</b>	polytétrafluoroéthylène
<b>PV</b>	Pervaporation
<b>PVC</b>	Chlorure de polyvinyle
<b>SAA</b>	Spectrophotométrie d'absorption atomique
<b>TAC</b>	Triacétate de cellulose
<b>TBEP</b>	Tris-n-butoxyéthyl phosphate
<b>TEHP</b>	Tris-(2-éthylhexyl) phosphate
<b>UF</b>	Ultrafiltration

### **Lettres grecques**

$\Delta C$	Gradient de concentration
$\Delta P$	Gradient de pression
$\Delta E$	Gradient de potentiel électrique
$\Delta T$	Gradient de température.
$\lambda$	Longueur d'onde (m)

# ***SOMMAIRE***

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

## ***PARTIE THEORIQUE***

### **CHAPITRE I : APERÇU GENERAL SUR LE PLOMB**

I. Aperçu sur le plomb .....	2
I. 1. Généralités .....	2
I. 2. Propriétés physico-chimiques.....	2
I. 3. Domaine d'application .....	2
I.4. Impact sur la santé et sur l'environnement.....	3
I.5. Spéciation du plomb .....	3

### **CHAPITRE II : GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE ET LE TRANSPORT A TRAVERS LES MEMBRANES D'AFFINITE**

II.1. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE .....	4
II.1.1. Introduction .....	4
II.1.2. Définition .....	4
II.1.3. Paramètres d'extraction.....	5
II.1.4. Loi de distribution .....	5
II.1.5. Coefficient de distribution.....	6
II.1.6. Efficacité de l'extraction (Rendement d'extraction).....	7
II.1.7. Facteur de séparation $\alpha_{MN}$ .....	7
II.1.8. Les types d'extraction liquide-liquide.....	7
II.2. REVUE SUR LES MEMBRANES D'AFFINITE .....	8
II.2.1. Introduction .....	8
II.2.2. Définition .....	8
II.2.3. Classification des membranes .....	9
II.2.4. Membrane liquide .....	10
II.2.4.1. Différent types de membrane liquide .....	11
II.2.5. Membrane polymère plastifiée (MPP) .....	14
II.2.5.1. Définition.....	14
II.2.5.2. Différentes composante d'une MPP .....	14

II.2.6. Différent type de transport .....	15
II.2.7. Mécanisme de transport à travers une membrane d'affinité .....	17
II.2.7.a. Mécanisme de transport à travers une membrane liquide supportée .....	17
II.2.8.b. Mécanisme de transport à travers une membrane liquide plastifiée .....	18

## ***PARTIE EXPERIMENTALE***

### **CHAPITRE III: MATERIELS ET METHODES**

III.1. Les expériences d'extraction liquide-liquide.....	19
III.2. Les expériences de transport membranaire .....	20
III.2. 1. Produits chimiques.....	20
III.2.1.a. Transporteur .....	20
III.2.1.b. Plastifiant et solvants.....	21
III.2.1.c. Composés inorganiques et minéraux.....	22
III.2.1.d. Supports polymères .....	22
<i>Supports polymères des MLS</i> .....	22
<i>Support polymère des MPP(Triacétate de cellulose (TAC))</i> .....	23
III.2.2. Elaboration des membranes MLS et MPP.....	24
III.2.2.a. Elaboration de la membrane liquide supportée (MLS) .....	24
III.2.2.b. Elaboration de la membrane plastifiée (MPP) .....	24
III.2.3. Dispositif expérimental.....	25
III.2.3. 1. Cellule de transport classique .....	25
III.2.3. 2. Montage de transport .....	26
III.2.4. Techniques analytiques de mises en œuvre .....	27
III.2.4.a. La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) .....	27
III.2.4.b. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	29
III.2.4.c. La spectroscopie Infra rouge (IR) .....	29

### **CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSION**

IV. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE ET TRANSPORT DU Pb (II) A TRAVERS DES MEMBRANES D'AFFINITE EN UTILISANT L'ALIQUAT 336 COMME EXTRACTANT.....	30
--	----

IV.1. EXPERIENCES D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE.....	30
IV.1.1. Procédé d'extraction .....	30
IV.1.2. Etude paramétrique.....	31
IV.1.2.a. Effet du diluant sur l'extraction du plomb (II) par l'Aliquat 336 .....	31
IV.1.2.b. Effet de la concentration du métal .....	32
IV.1.2.c. Effet de la concentration de NaCl sur le transport du Pb.....	33
IV.1.2.d. Influence de la concentration de l'Aliquat 336.....	34
IV.1.2.e. Cinétique d'extraction (temps d'agitation) .....	35
IV.1.2.f. Effet de la nature de la phase réceptrice sur la dés extraction du plomb... 36	
IV.1.2.g. Détermination de la nature des espèces [Métal-Ligand] formées.....	37
IV.1.2.h. Effet du pH initial de la phase aqueuse.....	38
IV.1.2.i. Effet du rapport volumique.....	39
IV.2. ETUDE DU TRANSPORT DE Pb (II) A TRAVERS LES MEMBRANES LIQUIDE SOUTENUES ET LES MEMBRANES POLYMERES PLASTIFIEES .....	40
IV.2.1. Transport des ions $Pb^{2+}$ par la membrane liquide supportée (MLS) .....	40
IV.2.1.a. Profil de concentration de Pb(II) dans les trois phases en fonction du temps .....	41
IV.2.1.b. Effet de la nature de la membrane .....	42
IV.2.1.c. Effet du diluant.....	42
IV.2.1.c. Influence de la composition de la phase réceptrice.....	43
IV.2.2. Transport des ions $Pb^{2+}$ par la membrane polymère plastifiée (MPP) .....	44
IV.2.2.1. Caractérisation de la membrane polymère plastifiée (MPP) .....	44
IV.2.2.2. Conditions expérimentales de réalisation du transport.....	47
IV.2.3. Comparaison du transport de $Pb^{2+}$ dans les MLS et les MPP.....	48
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>50</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>51</b>
<b>LISTES DES TABLEAUX .....</b>	<b>52</b>
<b>LISTES DES FIGURES .....</b>	<b>53</b>

## ***INTRODUCTION GENERALE***

## **INTRODUCTION GENERALE**

Un des problèmes majeurs en environnement est la contamination de l'atmosphère, des eaux et des sols par de nombreux éléments et métaux toxiques comme le plomb qui est considéré comme l'un des tris métaux les plus toxiques qui mérite d'être étudié en détail pour limiter sa propagation dans l'organisme. Cet élément est également un des éléments métalliques qui entre dans la fabrication de divers matériaux, il est largement utilisé dans la réalisation de conduites d'eau potable. La nécessité de préserver l'environnement et les ressources hydriques des pollutions domestiques et industrielles a conduit à un développement rapide de plusieurs procédés, parmi lesquels, l'extraction par solvant et le transport membranaire. Ces deux techniques permettent la récupération et la séparation des cations métalliques contenus dans des solutions aqueuses diluées.

L'extraction liquide-liquide est largement utilisée dans le domaine industriel pour la récupération des métaux lourds ou toxiques à partir d'effluents aqueux résiduels pour éviter la contamination des eaux et de l'environnement. Elle est également très employée dans les laboratoires de chimie, les industries pharmaceutiques, pétrolières et pétrochimiques. C'est une méthode simple, efficace, rapide et facile à mettre en œuvre.

Plusieurs techniques séparatives membranaires ont été impliquées dans des processus de traitement des milieux liquides chargés en cations métalliques nuisibles pour l'environnement. Parmi ces membranes les plus adéquates pour ce genre de traitement sont les membranes d'affinités telles que les membranes liquides supportées (MLS) ou les membranes polymères plastifiés (MPP). Ces membranes présentent l'avantage de réaliser une extraction en une seule étape et d'être sélectives puisqu'elles incorporent des complexants spécifiques.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'extraction liquide-liquide des ions plomb ( $Pb^{2+}$ ) en employant l'Aliquat 336 comme transporteur d'anions. Nous avons également étudié le transport du même métal à travers les membranes d'affinités (MLS et MPP). Les différents paramètres affectant l'extraction et le transport du Pb (II) tels que la composition des deux phases aqueuses, l'effet du solvant, temps d'agitation ont été évalués et optimisés.

Ce mémoire outre l'introduction et la conclusion générale s'articule principalement sur quatre chapitres dont le premier est consacré à la présentation de l'espèce métallique (Pb). Le second chapitre concerne les généralités sur l'extraction liquide et le transport à travers les membranes d'affinités. Le troisième présente les techniques expérimentales et le dernier chapitre contient l'essentiel des résultats obtenus et leur interprétation.

***CHAPITRE I :***  
***APERÇU GENERAL SUR LE PLOMB***

## I. Aperçu sur le plomb

### I.1. Généralités

Le plomb est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb et de numéro atomique 82. On le trouve principalement dans des minerais comme la galène (PbS), la cérusite (PbCO<sub>3</sub>) et l'anglésite (PbSO<sub>4</sub>) [1]. C'est un métal bleu grisâtre, très mou, très malléable et ductile, il possède quatre isotopes naturels stables. En solution, le plomb se trouve principalement sous la forme de cation à l'état d'oxydation +II.

### I.2. Propriétés physico-chimiques

Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont regroupées dans le tableau I.1.

Métal	Pb
Etat ordinaire	Solide
Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 g/mol
Masse volumique	11,35g/cm <sup>3</sup> (20°C)
Température de fusion	327,46°C
Température d'ébullition	1749°C
Isotopes stables	4
Rayon atomique (Van der waals)	0,154 nm
Rayon ionique	0,132 nm (+2) ; 0,084 nm (+4)
Configuration électronique	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
Résistivité électrique à 20°C	20,65 μΩ.cm

**Tableau I.1: Propriétés physico-chimiques du plomb**

### I.3. Domaine d'application

Le plomb est utilisé dans de nombreux domaines, notamment dans la fabrication des batteries électriques, des radiateurs d'automobiles, des alliages, enrobage de câbles, dans la soudure, dans la céramique, dans l'imprimerie et la fabrication des peintures. Sa forte résistance contre la corrosion lui confère une large utilisation en plomberie (la réalisation de conduites d'eau potable), il sert également de matériau de couverture pour les toitures (plaques de toiture et de gouttières).

Divers oxydes et sels de plomb sont employés pour la production de peintures, d'encre, de matières plastiques et de colorants.

#### I.4. Impact sur la santé et sur l'environnement

Les émissions de plomb dans l'environnement sont d'origine naturelle (érosion ou éruptions volcaniques) ou résultent de l'activité humaine (fabrication industrielle). Chez l'homme le plomb est reconnu comme l'un des métaux lourds les plus toxiques pour la santé humaine. Il peut pénétrer dans le corps humain par diverse façon et la plus importante; c'est lors de l'ingestion de nourriture.

Dans l'organisme le plomb se fixe sur les globules rouges puis se dépose dans les tissus, en particulier sur les os, le foie, les reins, le cerveau et les muscles, c'est un toxique cumulatif dont l'intoxication à long terme est le saturnisme [2]. Des études récentes chez les rats, ont mis en évidence une activité cancérogène du plomb, en particulier au niveau des reins.

#### I.5. Spéciation du plomb

Le plomb en solution aqueuse peut exister sous plusieurs formes hydroxylées selon sa concentration ou de la valeur du pH du milieu ( $Pb^{2+}$ ,  $Pb(OH)^+$ ,  $Pb(OH)_2$ ,  $Pb(OH)_3^-$ ). La Figure ci-dessous décrit le comportement chimique du plomb en milieu aqueux en fonction du pH. Le plomb est majoritairement présent en milieu aqueux sous sa forme libre  $Pb^{2+}$  jusqu'à pH = 6. A partir de cette valeur, il faut également signaler que celui-ci se présente sous ses formes hydroxylées. Le plomb précipite à partir d'un pH > 6.

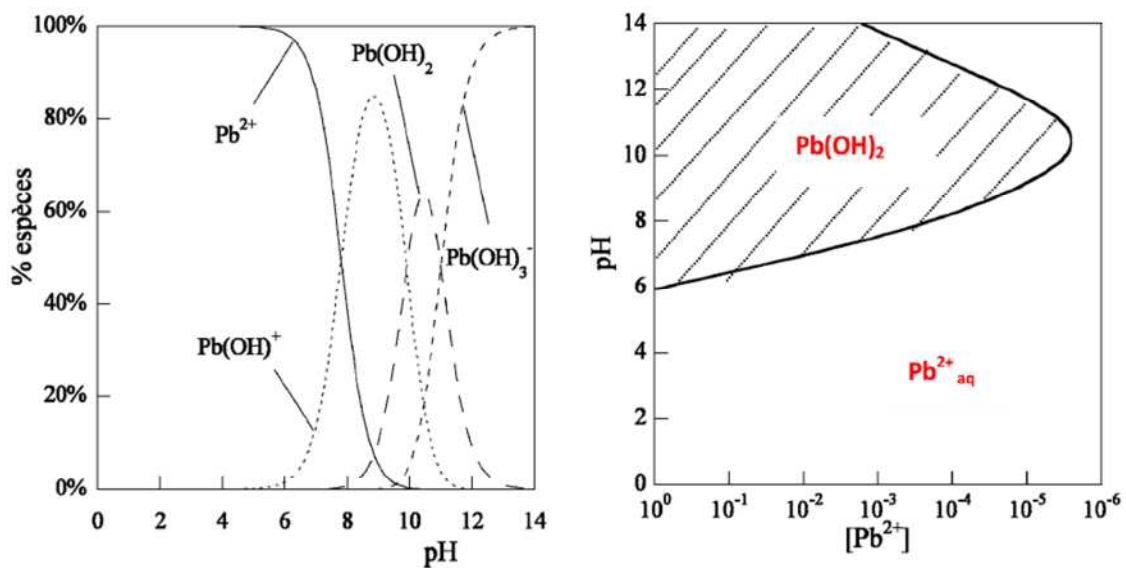


Figure I.1: Diagramme de précipitation du plomb en fonction du pH [3]

## ***PARTIE THEORIQUE***

*Dans cette partie nous présenterons dans un premier chapitre les généralités sur le plomb, son utilisation et son effet toxique sur la santé.*

*Le principe de l'extraction liquide-liquide et la description des membranes, ses caractéristiques et ses différentes classes seront présentés dans le chapitre II. Plus spécifiquement, un intérêt particulier sera porté sur les membranes liquides supportées et les membranes polymère plastifiées.*

***CHAPITRE II: GENERALITES SUR L'EXTRACTION  
LIQUIDE-LIQUIDE ET LE TRANSPORT A TRAVERS  
LES MEMBRANES D'AFFINITE***

## II.1. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

### II.1.1. Introduction

Parmi les procédés physico-chimiques de séparation des divers constituants d'un mélange, l'un d'entre eux, l'extraction liquide-liquide qui joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie organique, minérale, pétrochimique, nucléaire...etc. Cette méthode est basée sur la différence de solubilité des substances entre plusieurs liquides (non miscibles). Ce procédé est, en général, plus économique que les procédés purement chimiques, qui nécessitent souvent des produits coûteux.

### II.1.2. Définition

L'extraction liquide-liquide est un procédé qui permet la séparation et la purification d'un ou plusieurs constituants d'un mélange [4], cette séparation est basée sur le transfert de matière entre deux phases liquides non miscibles. Le système biphasique est constitué d'une solution aqueuse contenant les ions métalliques à extraire et d'une phase organique dans laquelle est dissoute une molécule organique appelé extractant. La séparation des deux phases est assurée par la différence de densité. Après décantation, on obtient une phase riche en solvant appelée extrait et une phase riche en diluant désignée par raffinat (figure II.1 (a)).

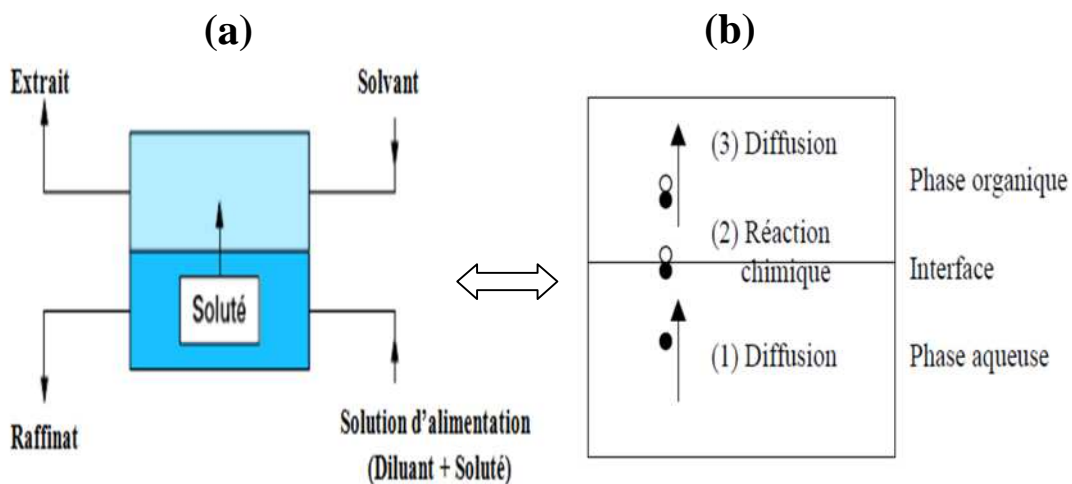


Figure II.1: Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide

Le transfert du soluté s'effectue en trois étapes (figure II.1(b)):

- La diffusion en phase aqueuse qui amène l'extraction du soluté à la première interface (phase source/phase organique).
- La réaction chimique à l'interface avec le transporteur en formant le complexe.
- La diffusion en phase organique de l'espèce complexée.

### II.1.3. Paramètres d'extraction

#### a) *Extractant*

C'est un agent d'extraction possédant le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé organométallique soluble dans la phase organique, un bon extractant doit être :

- Pas cher.
- Une solubilité élevée en phase organique et très faible dans la phase aqueuse.
- Une stabilité thermique et mécanique élevée.
- Une grande sélectivité vis à vis du soluté à extraire.

#### b) *Diluant*

C'est un composé organique qui a la propriété de dissoudre l'extractant, il possède une grande inertie chimique et il ne présente aucune affinité pour le soluté à extraire.

### II.1.4. Loi de distribution

L'extraction liquide-liquide est basée sur le partage d'une espèce métallique M entre deux phases non miscible, lors de ce transfert, le potentiel chimique du soluté diminue en phase aqueuse alors que celui de la phase organique augmente.

$$\mu_{M(aq)} = \mu_{M(aq)}^0 + RT \log(a_{(aq)})$$

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

**a** : activité thermodynamique de M dans la phase aqueuse et organique.

**$\mu_M$**  : potentiel chimique de M dans la phase aqueuse et organique.

**T** : température absolue.

**R** : constante des gaz parfaits.

A l'équilibre, les potentiels chimiques de l'espèce métallique sont égaux dans les deux phases

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

$$\mu_{M(aq)}^0 + RT \log(a_{(aq)}) = \mu_{M(org)}^0 + RT \log(a_{(org)})$$

Avec  $\Delta\mu_0 = \mu_{M(aq)}^0 - \mu_{M(org)}^0$

$$\frac{\Delta\mu_0}{RT} = \log \frac{a_{org}}{a_{aq}} \iff \frac{a_{org}}{a_{aq}} = e^{\frac{\Delta\mu_0}{RT}} = K_s$$

**K<sub>s</sub>** : Constante d'équilibre

**Δμ<sub>0</sub>**: Enthalpie libre standard de transfert d'une mole de M d'une phase à l'autre.

La constante d'équilibre s'écrit alors :  $K_s = \frac{a_{(org)}}{a_{(aq)}} = \frac{C_{(org)} \times \gamma_{(org)}}{C_{(aq)} \times \gamma_{(aq)}}$

**γ** : coefficient d'activité du soluté S

**C** : concentration

Dans le cas de la solution diluée, le coefficient d'activité tend vers 1 donc :

$$\frac{\gamma_{(org)}}{\gamma_{(aq)}} = 1 \iff K_s = \frac{C_{(org)}}{C_{(aq)}} = P_M$$

La constante de distribution **P<sub>M</sub>** également appelé constante de partage est défini par la relation suivante:

$$P_M = \frac{C_{M(org)}}{C_{M(aq)}}$$

**II.1.5. Coefficient de distribution**

La distribution d'un soluté entre les deux phases à l'équilibre est donnée par le coefficient de partage. Ce coefficient mesure le rapport entre la concentration de l'ion en phase organique et aqueuse à l'équilibre.

On définit le coefficient de distribution ou de partage **D<sub>M</sub>** par la relation suivante :

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

**ΣC<sub>M</sub>**: concentration totale du métal sous toutes ses formes dans la phase aqueuse ou organique.

### II.1.6. Efficacité de l'extraction (Rendement d'extraction)

Le pourcentage d'extraction défini par E% est la quantité de soluté extraite dans la phase organique par rapport à la quantité de soluté présente dans la phase aqueuse initiale. Il s'exprime de la façon suivante :

$$E\% = \frac{[M^{n+}]_{org}}{[M^{n+}]_{aq,init}} \times 100 = \frac{[M^{n+}]_{aq,init} - [M^{n+}]_{aq}}{[M^{n+}]_{aq,init}} \times 100$$

### *Efficacité ou rendement de réextraction*

Le rendement de réextraction peut être calculé en utilisant l'équation suivante:

$$R\% = \frac{[M^{n+}]_{aq,réex}}{[M^{n+}]_{aq,init}} \times 100$$

où  $[M^{n+}]_{aq,réex}$  est la concentration du cation métallique dans la phase aqueuse de réextraction.

### II.1.7. Facteur de séparation $\alpha_{MN}$

Le facteur de séparation de deux espèces métalliques M et N est défini comme le rapport des coefficients de distribution établis dans les mêmes conditions.

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

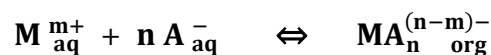
### II.1.8. Les types d'extraction liquide-liquide

Selon la nature chimique des extractants et les interactions chimiques entre les solutés et les solvants, Lo Baird et Hanson [5] classifient les phénomènes d'extraction en quatre catégories principales :

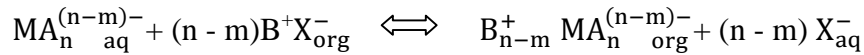
- l'extraction par échange de cations,
- l'extraction par échange d'anions,
- l'extraction par chélation,
- l'extraction par solvatation

- ***Extraction par échange d'anions :***

Dans certains milieux aqueux, les ions métalliques peuvent se présenter sous forme de complexes anioniques.



Les extractants échangeurs d'anions sont principalement des sels d'amines lipophiles protonées ou des ammoniums quaternaires ( $R_4N^+$ ) tels que Le chlorure de tri-méthyl ammonium (Aliquat 336), le chlorure de tri-octyl-méthyl ammonium (TOMAC) et l'Alamine 336, possédant un caractère basique marqué. Le mécanisme correspondant à ce type d'extractant est communément appelé extraction par échange d'anions.



$$K_{ex} = \frac{[B_{n-m}^+ MA_n^{(n-m)-}]_{org} [X^-]_{aq}^{n-m}}{[MA_n^{(n-m)-}]_{aq} [B^+ X^-]_{org}^{n-m}}$$

D'où :  $\log D = \log K_{ex} + (n - m) \log[B^+ X^-]_{org} - (n - m) \log[X^-]_{aq}$

L'extraction est donc dans ce cas favorisée par une augmentation de la concentration en extractant ( $B^+$ ,  $X^-$ ) et la réduction de la concentration de l'anion  $X^-$  en phase aqueuse.

## **II.2. REVUE SUR LES MEMBRANES D’AFFINITE**

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

La protection de l'environnement est devenue une des questions majeures du XXI<sup>ème</sup> siècle. L'industrie chimique tente de réduire son impact environnemental en employant des procédés industriels rénovés, assurant les hauts rendements. Les techniques de séparation mettant en œuvre des membranes suscitent d'importants efforts de recherche et de développement. Ces procédés trouvent des applications dans différents domaines tels que la chimie, la pharmacie, l'environnement, les biotechnologies ou l'agroalimentaire.

### **II.2.2. Définition**

Les procédés de séparation, mettant en œuvre des membranes, sont basés sur les propriétés d'une barrière perméable qui sépare deux phases et permet le transport sélectif de certaines espèces d'une phase source vers une phase réceptrice (figure II.2). Il s'agit de méthodes de séparations douces, économiques en énergie et respectueuses de l'environnement. Le transfert des espèces s'effectue par diffusion à travers la membrane sous l'effet d'un gradient de concentration entre les deux interfaces de la membrane.

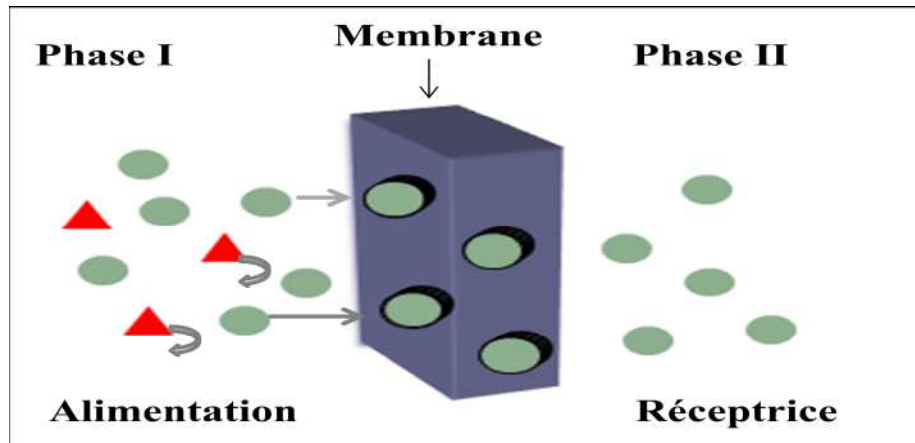


Figure II.2: Pénétration à travers la membrane.

### II.2.3. Classification des membranes

La classification des membranes tient compte des critères suivants (figure II.3) :

- les mécanismes de fonctionnement et les propriétés de transfert qu'elles induisent
- la géométrie
- la morphologie (structure)
- la nature du matériau: organique ou minérale.

➤ *Classification d'après le mécanisme de séparation :*

Les critères de sélection d'un procédé dépendent des caractéristiques des substances à séparer et de celles des membranes (nature chimique, forme, dimension...). La figure II.3 représente les différents procédés de séparation (fonction).

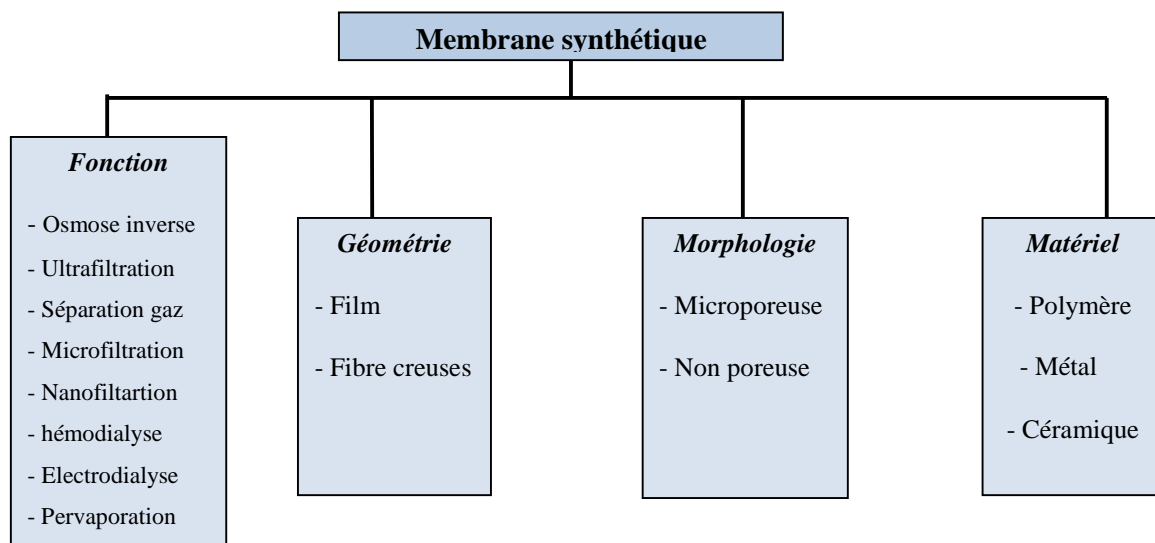


Figure II.3: Classification des membranes

➤ *Classification d'après la géométrie:*

La géométrie des membranes est souvent assimilée à la géométrie des modules. Elles peuvent se présenter sous forme de feuilles, de plaques, de tubes ou de fibres creuses.

➤ *Classification d'après la structure (morphologie)*

Les membranes peuvent être classées en fonction de leur structure :

**Membranes symétrique :** Ces membranes denses ou poreuses ont la même structure sur toute leur épaisseur (structure isotrope); elles sont constituées d'un seul matériau (figure II.4).

**Membranes asymétrique:** La structure de la membrane est hétérogène [6], elle varie d'une couche à une autre (membranes anisotropes); il peut s'agir de membranes préparées à partir du même matériau ou de membranes composées de plusieurs couches de différents matériaux (membranes composites).

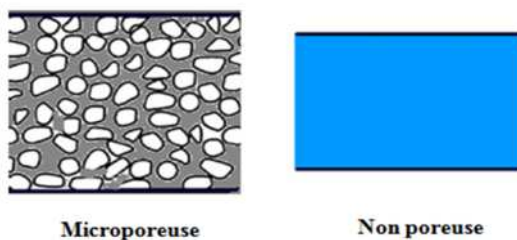


Figure II.4: Exemple d'une membrane symétrique

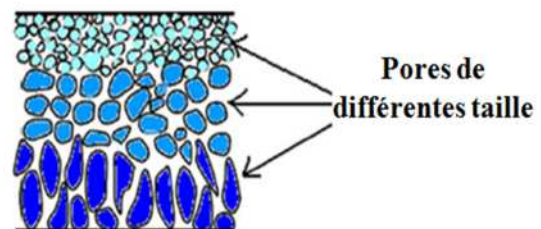


Figure II.5: Exemple d'une membrane asymétrique

➤ *Classification d'après le matériau de la membrane:*

Les matériaux utilisés pour la fabrication des membranes sont de nature organique ou minérale (inorganique):

**Membranes organiques :** sont fabriquées à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, polysulfones, polyamides,...etc) , concernant **les membranes inorganiques**, les matériaux les plus répandus sont le verre, l'inox et différents types de céramiques (alumine  $Al_2O_3$ , dioxyde de zirconium  $ZrO_2$ , dioxyde de titane  $TiO_2$ ). Ces membranes sont beaucoup plus coûteuses que les membranes organiques.

#### II.2.4. Membrane liquide

La séparation de deux liquides homogènes complètement miscible (phase d'alimentation et phase réceptrice) par une phase organique (membrane) non miscible dans

les deux premières phases constitue une membrane liquide. Le transport à travers une membrane liquide est la combinaison des processus d'extraction et de desextraction en fonction du temps comme le montre la figure II.6.

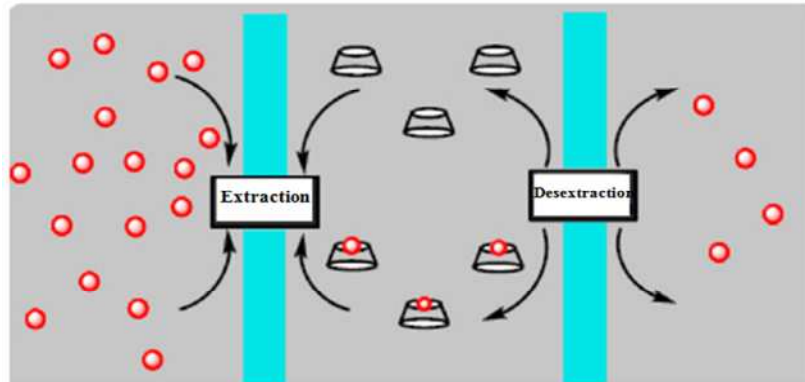


Figure II.6: Schéma du transport à travers une membrane liquide

### II.2.4.1. Différent types de membrane liquide

#### II.2.4.1.a. Membranes liquides épaisses ou volumiques (MLV)

Le dispositif expérimental (Figure II.7(a)) est constitué d'un tube en U dans lequel on place les trois phases en contact, une solution organique et deux solutions aqueuses. Burgard et al. [7] ont modifié ce système en utilisant un cylindre tournant (Figure II.7(b)) qui nécessite une phase membranaire (extractant) plus importante comparé à celle de la phase source et réceptrice.

Ce type de membrane est très utilisé à l'échelle du laboratoire.

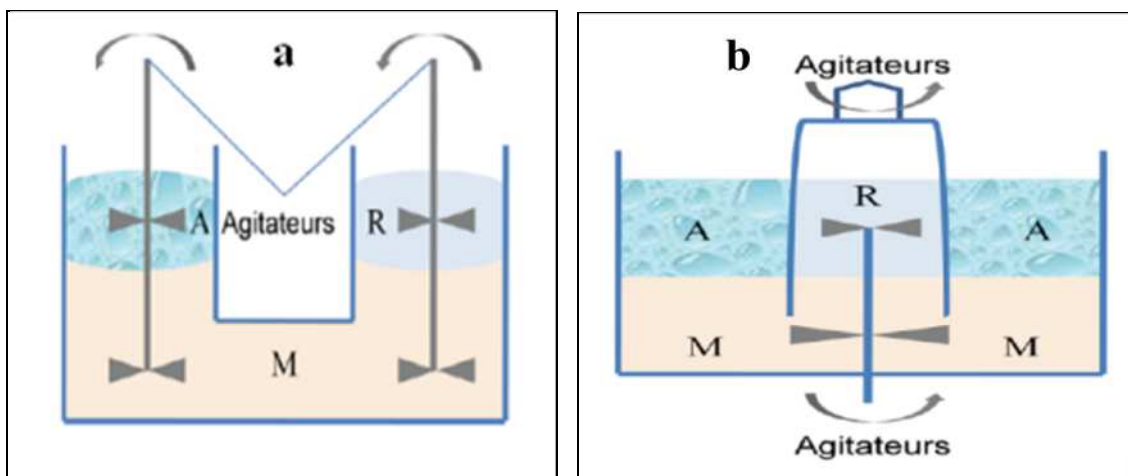


Figure II.7: Dispositifs de mise en œuvre de membrane liquide épaisse : (a) Cellule de type tube en U, (b) Contacteur de type cylindre rotatif.

A : alimentation, M : membrane, R : réceptrice

### II.2.4.1.b. Membrane liquide à émulsion (MLE)

L'élaboration de ce type de membrane s'effectue en mettant en contact une première phase aqueuse (phase réceptrice) avec une solution organique constituée d'un solvant dans lequel sont dissous un tensioactif et un extractant. L'émulsion ainsi obtenue est mise en contact avec la phase aqueuse d'alimentation contenant l'espèce à extraire. 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 (figure II.8). La membrane liquide à émulsion a été inventée par Li en 1968 [8].

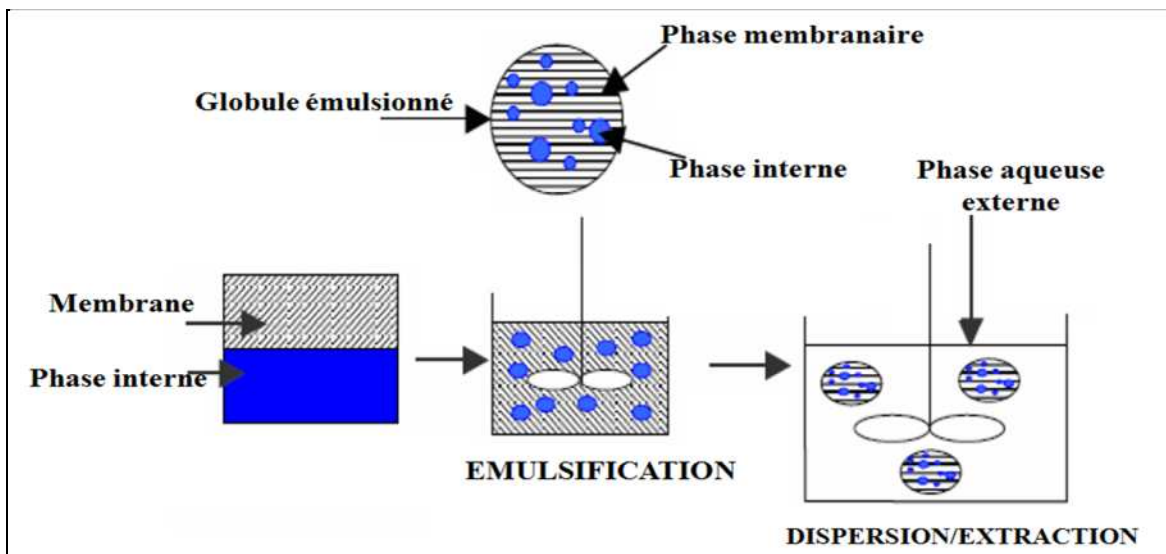


Figure II.8: Schéma du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée.

### II.2.4.1.c.. Membranes liquides supportées

Ce type de membrane est obtenu en imprégnant les pores d'un support polymère microporeux inerte par une phase organique immiscible à l'eau et contenant un extractant adéquat. L'avantage de ce système est la possibilité d'utiliser :

- Une très faible quantité de transporteur d'où un gain de coût
- Une consommation faible du solvant organique et de l'extractant et la facilité de régénération de ce dernier.
- Sélectivité élevée.
- Une grande facilité de mise en œuvre.
- Une faible consommation d'énergie.
- Traitement de solutions diluées.

Beaucoup de travaux de séparation et de récupération des métaux par ce type de membrane (MLS) ont été réalisés. A titre d'exemple, nous pouvons citer les travaux de Fontas et al. [9-15] qui ont étudié le transport, la séparation et la concentration des ions métalliques (Pd(II), Rh(III) et Pt(IV)) par l'Aliquat 336 comme agent d'extraction en utilisant les différents types de membranes d'affinité afin de déterminer leur sélectivité et leur efficacité vis-à-vis du transport de ces trois ions. Le même extractant a été aussi utilisé par Juang et coll [16] pour la séparation de Zn(II) et de Cd(II) à travers une membrane MLS et par extraction par solvant en batch dans un milieu chlorure. Ils ont constaté que le cadmium peut être séparé du zinc par cet extractant en utilisant les deux méthodes.

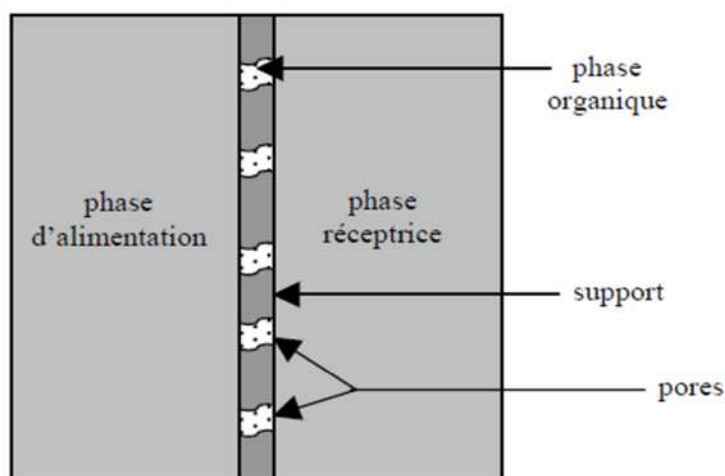


Figure II.9: Exemple de membrane liquide supportée.

### *Différentes composante d'une MLS*

Une membrane liquide supportée est constituée d'un support, d'un transporteur et d'un solvant.

#### ➤ **Support**

Le support membranaire est un polymère qui doit être parfaitement hydrophobe, résistant et inerte chimiquement.

Les polymères disponibles dans le commerce et les plus utilisés dans les membranes liquides supportées sont : le polypropylène (PP), le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le polyéthersulfone (PES).

#### ➤ **Solvant**

Pour éviter toute réaction avec le support membranaire, le choix du solvant se fait selon les paramètres suivants :

- Le solvant doit être inerte avec ce dernier.
- Doit être parfaitement non miscible à l'eau.
- Très soluble dans la phase organique.
- Il doit présenter un point d'ébullition élevé pour éviter son évaporation durant le transport.
- Sa constante diélectrique doit être élevée pour permettre la dissociation et la solubilisation du complexe soluté-transporteur non neutre.

➤ **Transporteur**

Le transporteur ou complexant est un agent d'extraction qui véhicule les espèces à extraire à travers les membranes d'affinité, il doit présenter une solubilité élevée dans la phase organique et il faut qu'il soit insoluble dans les deux phases d'extraction et de réextraction.

On distingue trois catégories de transporteurs : acides, basiques et neutres selon les propriétés de leurs groupements fonctionnels.

## **II.2.5. Membrane polymère plastifiée (MPP)**

### **II.2.5.1. Définition**

Le transport des métaux par les membranes liquide supportées est une technique très efficace mais qui souffre du problème d'instabilité et par conséquent leur durée de vie limitée. Pour surmonter cet inconvénient, des membranes dites polymères plastifiées (MPP) ou polymères à inclusion (PIM) ont été développées. Ces membranes présentent une stabilité nettement plus élevée que les MLS.

Dans ce type de membrane le transporteur est piégé dans une matrice polymère à l'aide d'un plastifiant approprié empêchant la fuite du transporteur vers les deux phases aqueuses.

### **II.2.5.2. Différentes composante d'une MPP**

Une membrane MPP est composée de trois constituants: le support, le transporteur et le solvant.

**a) Polymère de base :**

Le polymère de base joue un rôle important en fournissant de la force mécanique aux membranes, le triacétate de cellulose (TAC) et le chlorure de polyvinyle (PVC) sont les deux polymères utilisés pour la préparation des MPP, grâce à leur caractère presque gel, ils sont capables de piéger les molécules de transporteur.

**b) Plastifiant ;**

Les plastifiants sont utilisés pour augmenter le flux des espèces métalliques, ainsi que la douceur et la souplesse de la membrane. Les deux caractéristiques principales d'un plastifiant qui ont une grande influence sur les flux du transport sont la constante diélectrique ( $\epsilon$ ) et la viscosité ( $\eta$ ).

Les plastifiants commercialisés les plus utilisés pour l'élaboration des MPP sont: (2-NPOE, TEHP, TBEP). D'après la littérature, le 2-NPOE est le plastifiant le plus utilisé dans la majorité des études.

**a) Transporteur**

Le transporteur est un complexant qui assure le transport et la séparation des ions.

Le tableau II.1 présente quelques exemples d'extraction des métaux par l'extractant à base d'amine (le sel d'ammonium quaternaire), utilisé dans les membranes polymères plastifiées (MPP).

Extractant basique	Polymères de base	Plastifiants	Ions ciblés
<b>Amines Quaternaires</b> (Aliquat336)	PVC	2-NPOE	Cr(VI) [17], Au(III) [18],
	CTA	Aucun	As(V) [19]
		DOP	Cr(VI) [20]
		2-NPOE	Cd(II) [21-24], Pt(IV) [10, 23], Cr(VI) [25],
		2-NPPE	Cr(VI) [26]

**Tableau II.1: Quelques travaux réalisés avec les membranes polymères plastifiées en utilisant un transporteur basique.**

**II.2.6. Différent type de transport****➤ Transport simple (passif)**

La membrane est un solvant simple sans complexant, l'espèce à transporter diffuse de la phase la plus concentrée vers la moins concentrée, autrement dit, dans le sens de son gradient de concentration jusqu'à égalité des concentrations dans les deux phases. (figure II.10 (a)).

**➤ Transport facilité simple**

Dans ce type de transport, la phase d'alimentation est composée d'une seule espèce chimique et la phase membranaire contient un agent extractant. Le complexe formé diffuse

à travers la membrane jusqu'à la deuxième interface où l'espèce est libérée dans la phase réceptrice et le transporteur rétrodiffuse vers la première interface (figure II.10 (b)).

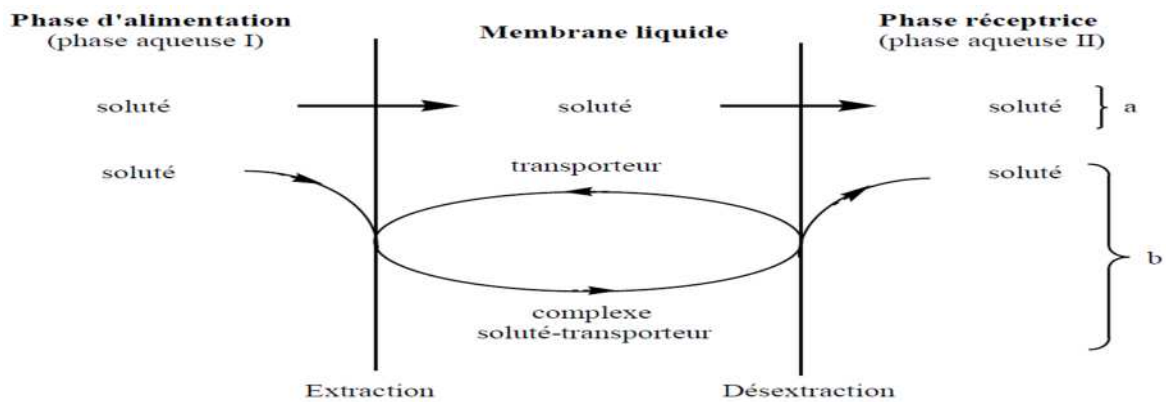


Figure II.10: Représentation schématique du processus de transfert d'un soluté à travers une membrane liquide. a) transport simple b) transport facilité.

➤ **Transport couplé**

Dans ce cas, la phase d'alimentation est constituée de plusieurs espèces chimiques capables de former un complexe dans la phase membranaire. Le transport couplé peut être un co-transport ou un contre transport.

**Le co-transport**

Dans ce type de transport, le cation métallique M est accompagné par une autre espèce X de charge opposée, migrant dans le même sens sous forme d'une paire d'ions. L'équilibre suivant est réalisé :

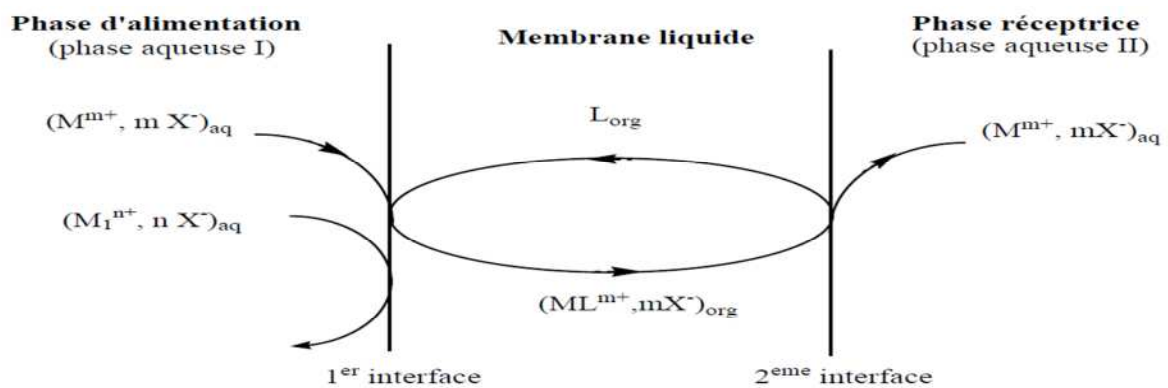
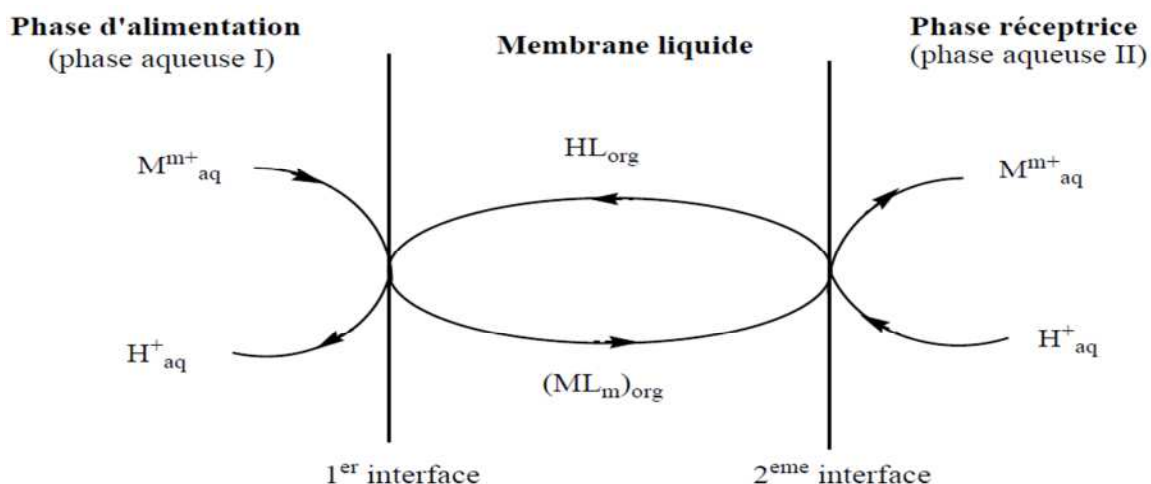
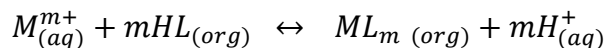


Figure II.11: Représentation schématique du principe du co-transport

**Le contre transport (pompe à pH)**

Dans ce cas, le soluté traverse la membrane dans le sens opposé de l'autre espèce de même charge. Ce type de transport peut être illustré par des transporteurs acide (HL) par échange cation-proton selon l'équilibre suivant :



**Figure II.12: Représentation schématique du principe du contre-transport (pompe à pH)**

**II.2.7. Mécanisme de transport à travers une membrane d'affinité**

Dans le cas d'une paire d'ions, on distingue sept étapes:

- La diffusion de la paire d'ion dans la première phase stationnaire (phase aqueuse).
- La réaction avec le transporteur pour donner une espèce lipophile à l'interface.
- La diffusion du complexe lipophile dans la première phase stationnaire de la membrane.
- La diffusion du complexe lipophile dans la membrane.
- La diffusion du complexe lipophile dans la deuxième phase stationnaire de la membrane.
- La dissociation du complexe à la deuxième interface.
- La diffusion de la paire d'ions dans la phase stationnaire de la phase aqueuse réceptrice et la rétrodiffusion du transporteur.

**II.2.7.a. Mécanisme de transport à travers une membrane liquide supportée**

Les figures II.13 et II.14 représentent les mécanismes de transport du cadmium(II) [27] et du platine (IV) [11] à travers une MLS contenant le Lasalocide A et l'aliquat 336 comme transporteurs respectifs de ces deux ions métalliques. Le transport de ces espèces

métalliques est contrôlé par la diffusion du complexe métal-transporteur et la rétrodiffusion du transporteur à travers la membrane MLS.

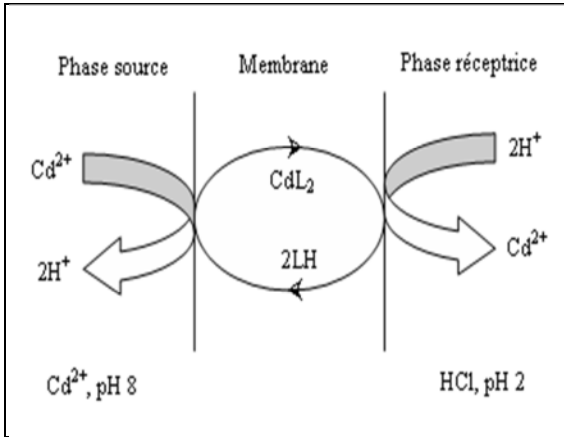


Figure II.13: Mécanisme de transport de Cd(II) à travers une MLS contenant le Lasalocid A comme ionophore.

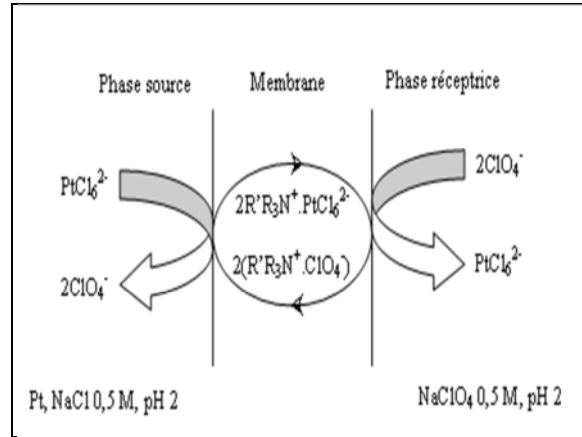


Figure II.14: Mécanisme de transport de Pt(IV) ( $PtCl_6^{2-}$ ) à travers une MLS contenant l'Aliquat 336 comme ionophore.

II.2.7.b. Mécanisme de transport à travers une membrane liquide plastifiée

La figure II.15 montre le mécanisme de transport du (Cd(II) et Pt(IV)) à travers la membrane MPP à base de TAC, contenant l'Aliquat 336 et Lasalocid A comme transporteurs respectifs de ces deux ions [10, 23]. Les auteurs ont remarqué que lorsque la concentration en transporteur augmente, des micro-domaines liquides coalescent pour former une sorte de réseau de chemins continus qui arrivent à rejoindre les deux interfaces. Un flux important est obtenu lorsque les chemins de transport du complexe sont courts.

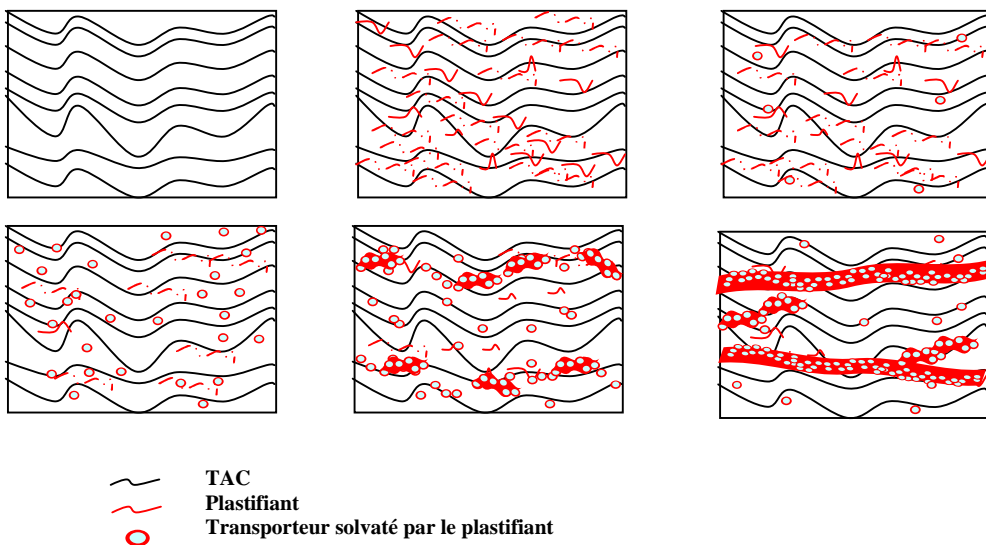


Figure II.15: Mécanisme de transport à travers une MPP basé sur la coalescence de domaines liquides.

## ***PARTIE EXPERIMENTALE***

## ***CHAPITRE III: MATERIELS ET METHODES***

*Dans ce chapitre, nous présentons les produits chimiques, le matériel et le mode de préparation des membranes ainsi que les méthodes d'analyse et de caractérisation utilisées au cours de ce travail.*

### III. MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE

#### III.1. LES EXPERIENCES D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Les expériences d'extraction liquide-liquide du plomb sont réalisées dans des tubes à essais, en mélangeant des volumes égaux de phase aqueuse contenant l'espèce métallique à extraire avec la phase organique chargée en extractant c'est-à-dire un rapport volumique entre les deux phases égal à 1 ( $V_{aq}/V_{org} = 1$ ). Les solutions sont mises en contact et agitées pendant 10 minutes; temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre liquide-liquide entre la phase aqueuse et la phase organique. Les tubes à essais sont agités au moyen d'un agitateur magnétique. Lorsque l'équilibre est atteint, les deux phases, aqueuse et organique, sont séparées par décantation à l'aide d'une ampoule à décanter par simple gravité. On procède à l'analyse de la phase aqueuse après une dilution adéquate par spectroscopie d'absorption atomique à flamme air-acétylène. La phase organique nécessite une réextraction du métal par une solution adéquate. La figure III.1 représente le schéma de l'extraction liquide-liquide

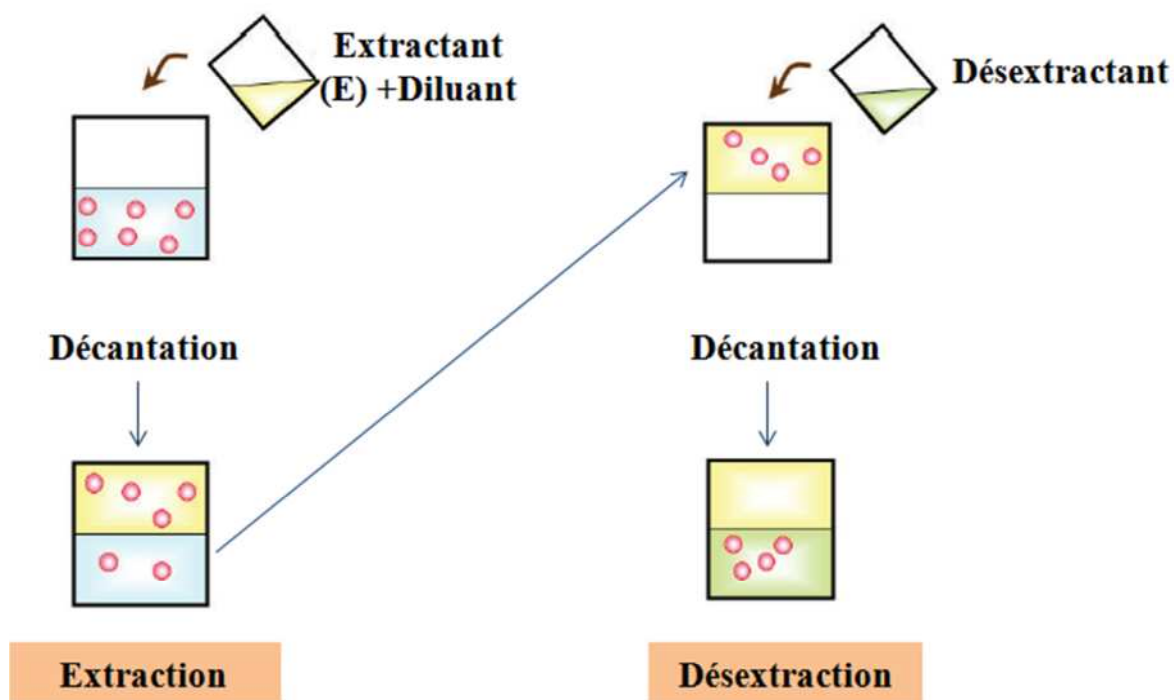


Figure III.1 : Schéma de l'extraction liquide-liquide

## III.2. LES EXPERIENCES DE TRANSPORT MEMBRANAIRE

### III.2. 1. Produits chimiques

Les produits et les réactifs commerciaux ont été utilisés sans purification.

#### III.2.1.a. Transporteur

L'Aliquat 336 (chlorure de tricaprylméthylammonium  $\text{CH}_3\text{R}_3\text{N}^+\text{Cl}^-$ ), dont la formule chimique est représentée sur la figure III.2, est une amine quaternaire, liquide à température ambiante, il est insoluble dans l'eau mais soluble dans les solvants organiques, il est composé d'un gros cation organique associé à un ion chlorure. La structure d'ammonium quaternaire possède une charge positive permanente, il permet de former des sels avec des anions sur une large gamme de pH que les amines primaires, secondaires ou tertiaires.

Il a été utilisé comme agent d'extraction de différents types d'anions métalliques tels que l'extraction et la séparation de Zn(II) et de Cd(II) à travers une MLS présents dans un milieu chloruré.

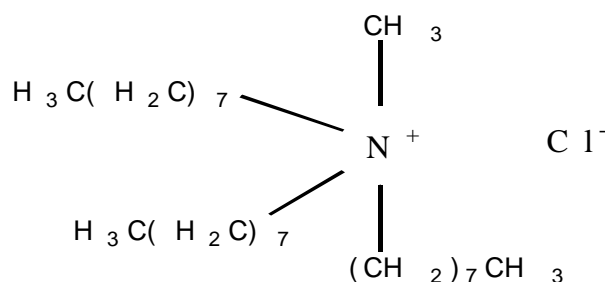


Figure III.2: Formule chimique de l'Aliquat 336.

Le tableau III.1 résume les propriétés physico-chimiques de l'Aliquat 336.

Nom	Chlorure de trioctylmethylammonium
Aspect	Liquide visqueux sans couleur
Formule Moléculaire	$\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{ClN}$
Masse Molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	404,16
Masse Volumique ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	0,88
Viscosité (Pa.s)	1500
Point d'ébullition	-20°C
Point de Fusion	225°C
Solubilité dans l'eau	insoluble
Fournisseur	Aldrich

Tableau III.1 : Propriétés physico-chimique de l'Aliquat 336

### III.2.1.b. Plastifiant et solvants

#### ✓ Plastifiant

Le 2-nitrophényl octyl éther ( $C_{14}H_{21}NO_3$ ) est le plastifiant le plus utilisé pour la conception de membranes d'affinité. Sa formule chimique est représentée sur la figure III.3. C'est un liquide jaunâtre qui a une masse molaire de  $251,33 \text{ g.mol}^{-1}$ , une viscosité de  $12,8 \text{ mPa.s}$  et une température d'ébullition de l'ordre de  $197-198 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ce solvant est pratiquement le meilleur pour assurer le compromis de stabilité du complexe soluté-transporteur. En effet, sa constante diélectrique élevée ( $\epsilon_r = 23,1$ ) lui permet de solubiliser aisément le transporteur et le complexe soluté-transporteur formé à l'interface phase source-membrane.

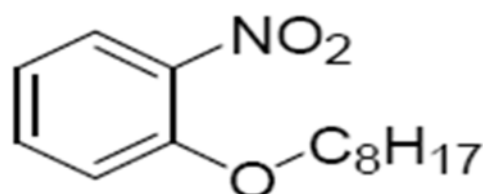


Figure III.3: Formule chimique du 2-nitrophényl octyl éther (2-NPOE)

#### ✓ Solvants

Les caractéristiques des solvants utilisés dans les expériences de l'extraction liquide-liquide et pour la préparation de la membrane polymère plastifiée et la membrane liquide supportée sont résumées dans le tableau suivant :

Solvant	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Constante diélectrique	Densité ( $\text{Kg/m}^3$ )	Solubilité dans l'eau ( $\text{g/L}^{-1}$ )	Fournisseur
Chloroforme	$\text{CHCl}_3$	119,38	4,8	1480	insoluble	Sigma Aldrich
1,2-Dichloroéthane	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	98,97	10,36	1250	insoluble	Merck
Toluène	$\text{C}_7\text{H}_8$	92,14	2,4	870	insoluble	Merck
Xylène	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	100,17	2,57	860	insoluble	Merck

Tableau III.2: Propriétés du solvant organique utilisé.

### III.2.1.c. Composés inorganiques et minéraux

Le tableau III.3 résume les propriétés des produits chimiques utilisés dans l'étude de l'extraction liquide et de transport membranaire de la phase source et réceptrice.

Composé	Masse molaire (g/mole)	Fournisseur
PbCl <sub>2</sub>	278,10	Merck
NaCl	58,45	CHEMINOUVA
HCl	36,47	CHEMINOUVA
HClO <sub>4</sub>	100,48	Merck
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,07	BIOCHEM CHEMOPHERMA
HNO <sub>3</sub>	63,01	PROLABO
EDTA	372,24	Riedel-de Haen
THIOURE	76,12	Merck

**Tableau III.3: Liste des composés inorganiques utilisés.**

### III.2.1.d. Supports polymères

Deux types de matrices polymères ont été utilisées pour concevoir les membranes liquides supportées et les membranes polymères plastifiées.

#### ✓ *Supports polymères des MLS*

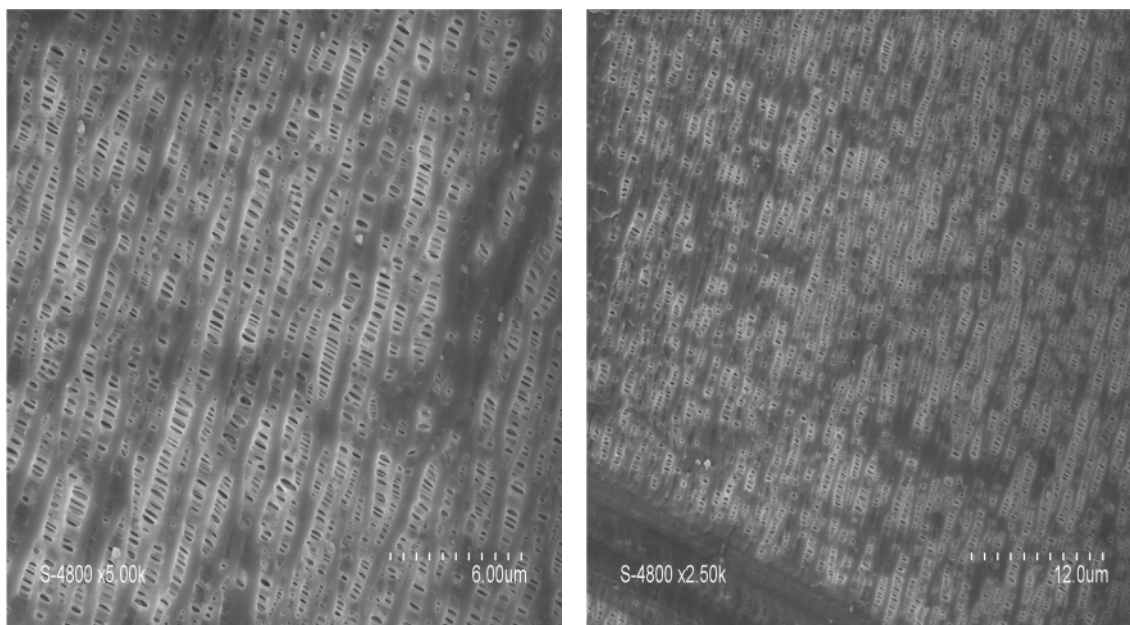
Les supports polymères qui ont été utilisés sont des films de polypropylène (PP) de type Celgard 2500, Celgard 2400 et Accurel fournis par Hoescht celanese, chascotte (NC).

Le tableau III.4 regroupe les principales caractéristiques des membranes utilisées.

Support	Porosité (%)	Dimension des pores (µm)	Epaisseur (µm)
<b>Celgard 2500</b>	45	0,04	25
<b>Celgard 2400</b>	38	0,02	25
<b>Accurel</b>	-	0,10	75-110

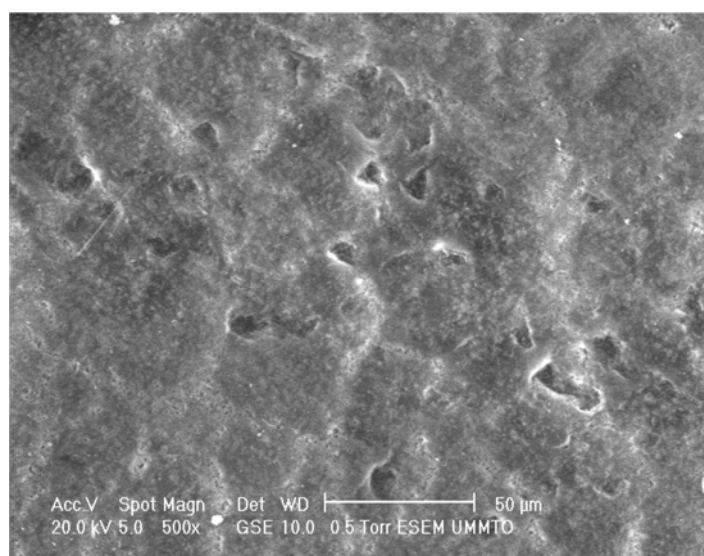
**Tableau III.4: Caractéristiques des membranes utilisées.**

Les photos de ces membranes avant transport ont été illustrées par microscopie électronique à balayage de marque Phillips (Figure III.4).



a) Celgard 2500

b) Celgard 2400

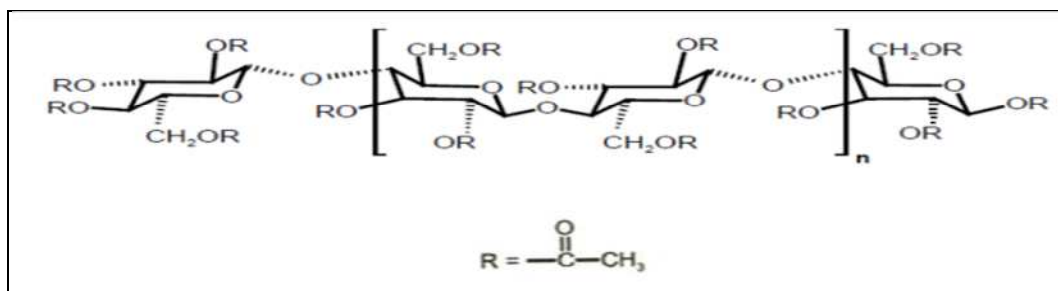


c) Accurel

**Figure III.4: Vue microscopique des supports polypropylène vierge**

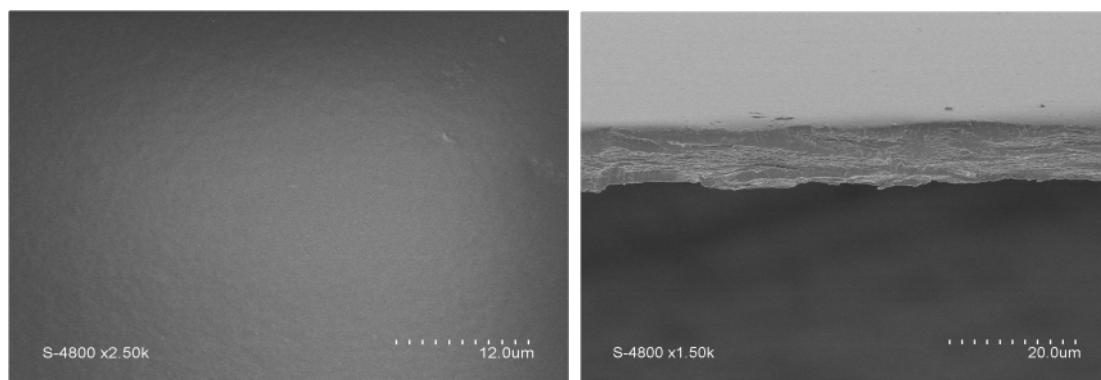
✓ *Support polymère des MPP (Triacétate de cellulose (TAC))*

Le triacétate de cellulose (TAC) est utilisé comme matrice polymère pour préparer une MPP. La structure chimique du TAC est représentée sur la figure ci-dessous. Le TAC est un solide présentant une solubilité de 0,1 g dans 10 mL de chloroforme.



**Figure III.5: Formule chimique du triacétate de cellulose (TAC).**

La figure III.6 représente les images MEB de la membrane triacétate de cellulose vierge.



(En surface)

(En coupe)

**Figure III.6: Structure de TAC (image MEB)**

### III.2.2. Elaboration des membranes MLS et MPP

#### III.2.2.b Elaboration de la membrane liquide supportée (MLS)

La membrane liquide supportée a été préparée par immersion d'un petit morceau de polymère microporeux commercial dans une solution organique, contenant un agent complexant comme transporteur sélectif dissous dans un solvant approprié, les pores sont imbibés par la phase organique pendant une durée de 24h. Pour éviter l'évaporation de la phase organique le support est immédiatement placé dans la cellule de transport, cette dernière est en contact avec la phase source et réceptrice.

#### III.2.2.a. Elaboration de la membrane plastifiée (MPP)

Pour l'élaboration d'une membrane polymère plastifiée (MPP), nous avons adopté le protocole de Sugiura et al [5] qui est le suivant :

- Dissolution d'une masse de 0,1 g de TAC dans 10ml de chloroforme sous agitation magnétique pendant 5 heures.
- Ensuite un volume donné de plastifiant est ajouté.
- Après un temps d'agitation de 2 heures, on ajout sous agitation une quantité donnée d'extractant.
- La membrane obtenue est versée dans un pétri en verre de diamètre 9cm, elle est couverte avec un couvercle en verre afin de permettre au chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) de s'évaporer lentement à la  $T^\circ = 25^\circ\text{C}$ . Le pétri doit être posé sur une surface horizontale pour avoir une membrane d'épaisseur uniforme. Après 24 heures la membrane formée est un film qui est collé au fond du pétri.
- Verser doucement une petite quantité d'eau bidistillée puis enlevée délicatement la membrane en s'aidant d'un cutter et d'une pince en faisant attention de ne pas la déchirer.
- Ce film peut alors être placé dans la cellule afin d'étudier le transport du métal à travers la membrane.

### **III.2.3. Dispositif expérimental**

#### **III.2.3. 1. Cellule de transport classique**

La séparation et la récupération des cations métalliques par transport à travers des membranes d'affinité (MPP et MLS) sont réalisées dans une cellule de transport représentée sur la figure III.7. Cette cellule est généralement en Téflon et comprend deux compartiments. Un compartiment d'alimentation et un compartiment récepteur avec une capacité maximale de  $150\text{ cm}^3$  chacun, l'un pour recevoir la solution aqueuse contenant le soluté à transporter et l'autre la solution de réextraction du soluté et les deux phases sont maintenues sous agitation à l'aide d'agitateurs mécaniques à la même vitesse.

Ces deux réservoirs ont sur leur face de contact une ouverture circulaire de 1cm de rayon. La membrane de surface  $3,14\text{ cm}^2$  est placée entre les deux joints; puis par simple serrage, l'ensemble support-joint-cellule est maintenu fixe. Le transport est effectué à une température de  $25^\circ\text{C}$ .

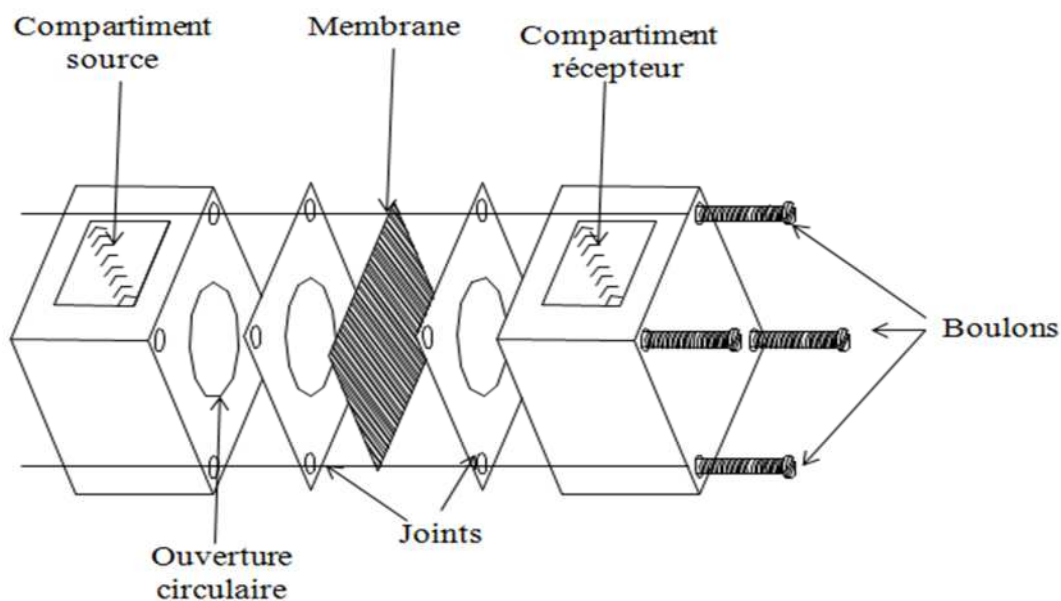


Figure III.7: Représentation schématique de la cellule de transport.

### III.2.3. 2. Montage de transport

Le montage de transport est schématisé sur la figure III.8, il est constitué de :

- Deux demi-cellules en teflon.
- Deux agitateurs mécaniques.
- Deux joints d'étanchéité résistants aux phases organiques.
- Quatres boulons en aciers assurant le serrage des demi-cellules.

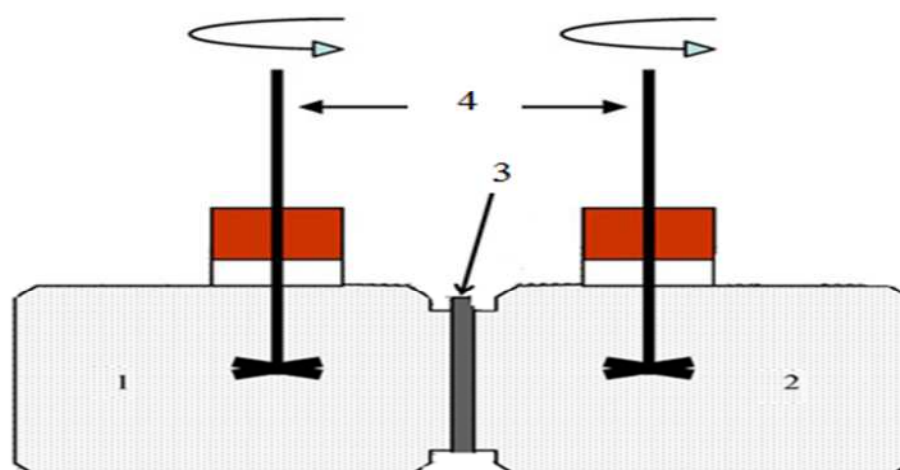


Figure III.8: Schéma du dispositif d'étude du transport d'ion métallique à travers une MLS ou une MPP. (1) phase source, (2) phase réceptrice, (3) membrane, (4) agitateurs.

Des prélèvements de 0,5 mL des deux solutions source et réceptrice sont effectués à des intervalles de temps réguliers et la quantité du métal est dosée par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA).

La concentration du métal M est déterminée dans les deux phases, en utilisant les relations suivantes :

$$[M^{2+}]_S = \frac{C_{0 \text{ source}} - C_{t \text{ source}}}{C_{0 \text{ source}}} \quad (1)$$

$$[M^{2+}]_R = \frac{C_{t \text{ Réceptrice}}}{C_{0 \text{ source}}} \quad (2)$$

Où  $C_0$  est la concentration initiale du métal dans la phase d'alimentation,  $C_{t \text{ source}}$  et  $C_{t \text{ réceptrice}}$  représentent, respectivement, les concentrations du métal dans les phases source et réceptrice à l'instant t.

#### II.2.4. Techniques analytiques de mises en œuvre

##### III.2.4.a. La spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectrophotométrie d'absorption atomique est une méthode d'analyse quantitative qui étudie les émissions ou absorptions de lumière par les atomes. Cette technique a été utilisée dans notre travail pour doser le métal (plomb). L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à flamme du type SHIMADZU AA-6800 comme schématisé sur la figure III.9 (b).

##### *Principe*

Les solutions contenant l'espèce métallique sont aspirées et nébulisées. Sous l'effet d'une flamme qui est produite par combustion d'un combustible (acétylène) et d'un carburant (air), l'échantillon est atomisé. Une lampe à cathode creuse émet une onde lumineuse de longueur d'onde typique de l'élément métallique à analyser. La quantité de radiations absorbée dépend du nombre d'atomes de l'élément étudié se trouvant devant le faisceau. La mesure de l'absorbance de chaque échantillon est traduite 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.9 (a)).

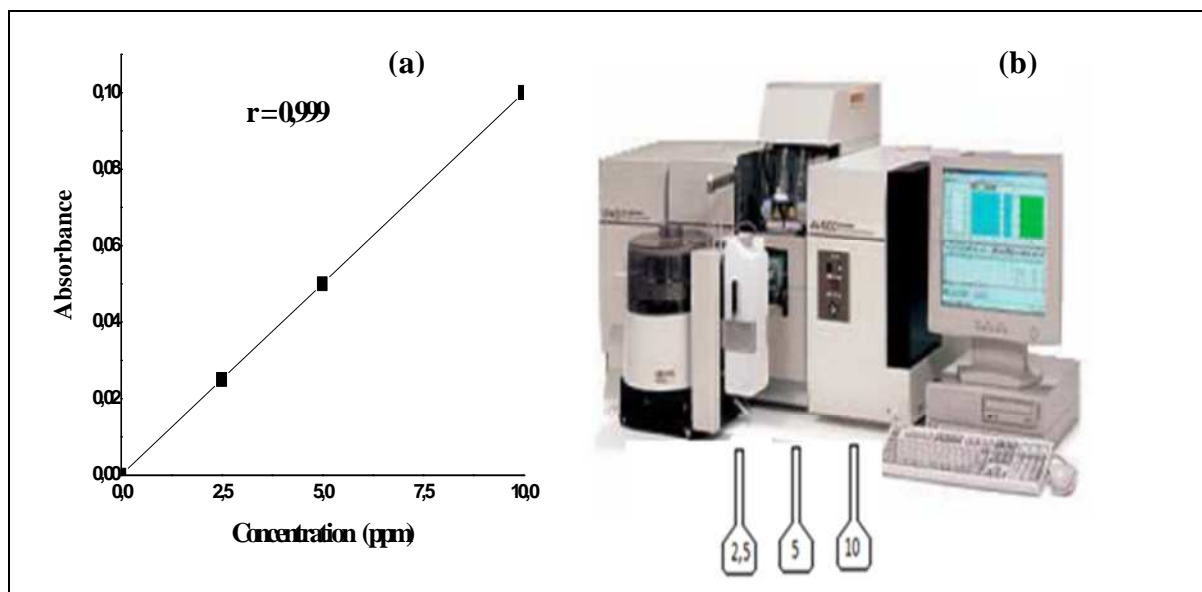


Figure III.9 : Schéma de fonctionnement de la spectrométrie d'absorption atomique.

**Appareillage**

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique comme illustré sur la figure III.10 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.



Figure III.10 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'absorption atomique.

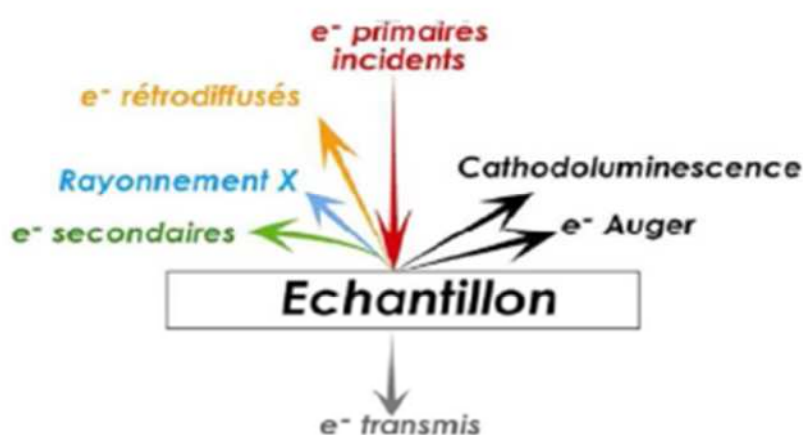
Pour doser le métal étudié dans ce travail, on doit se rapporter aux conditions spectrales du dosage des métaux, qui sont résumées dans le tableau suivant:

Eléments	Domaine de linéarité [ $\mu\text{L}/\text{ml}$ ]	Longueur d'onde [nm]
<b>Plomb (Pb)</b>	2,5-10	283,3

Tableau III.5 : Conditions standards d'analyse du plomb en spectrophotométrie d'absorption atomique.

### III.2.4.b. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique basée sur le principe des interactions électrons – matière pour produire des images tridimensionnelles de la surface des échantillons avec une résolution pouvant atteindre quelques nanomètres et une très grande profondeur. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui génère en retour certaines particules (des électrons d'énergies différentes, de rayons X et de luminescence) comme illustré sur la Figure III.11. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface.



**Figure III.11: Ensemble de radiations émises lors de l'interaction entre le faisceau et l'échantillon.**

### III.2.4.c. La spectroscopie Infra rouge (IR)

La spectroscopie Infra rouge est une technique d'analyse qualitative qui permet de déterminer la nature de liaison chimique d'un matériau. Elle consiste à soumettre la surface d'un échantillon à un faisceau de radiations électromagnétiques.

Le domaine IR est divisé en trois sous domaines (IR proche, IR moyen, IR lointain) mais la majorité des applications utilisent l'IR moyen dont le nombre d'onde s'étend de 4000 et 200 cm<sup>-1</sup>.

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques le plus utilisé pour la caractérisation des molécules afin d'identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leurs éventuelles interactions.

***CHAPITRE IV***  
***RESULTATS ET DISCUSSION***

## IV. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE ET TRANSPORT DU Pb (II) A TRAVERS DES MEMBRANES D’AFFINITE EN UTILISANT L’ALIQUAT 336 COMME EXTRACTANT

### IV.1. Expériences d’extraction liquide-liquide

#### IV.1.1. Procédé d’extraction

Les expériences d’extraction du plomb ont été réalisées dans des tubes à essais. Un volume de 5 mL de la solution de l’élément à extraire (la solution de chlorure de plomb) est mis en contact avec un même volume de la solution de l’extractant (5 ml de la solution d’Aliquat 336 dans un solvant approprié) et le tout est soumis à une agitation magnétique pendant des temps différents. Après la fin de l’agitation, les deux phases sont séparées par décantation et la teneur en Pb de la phase aqueuse avant et après extraction est déterminée par dosage par spectrophotométrie d’absorption atomique.

Le procédé d’extraction est schématisé sur la figure IV.1 suivante:

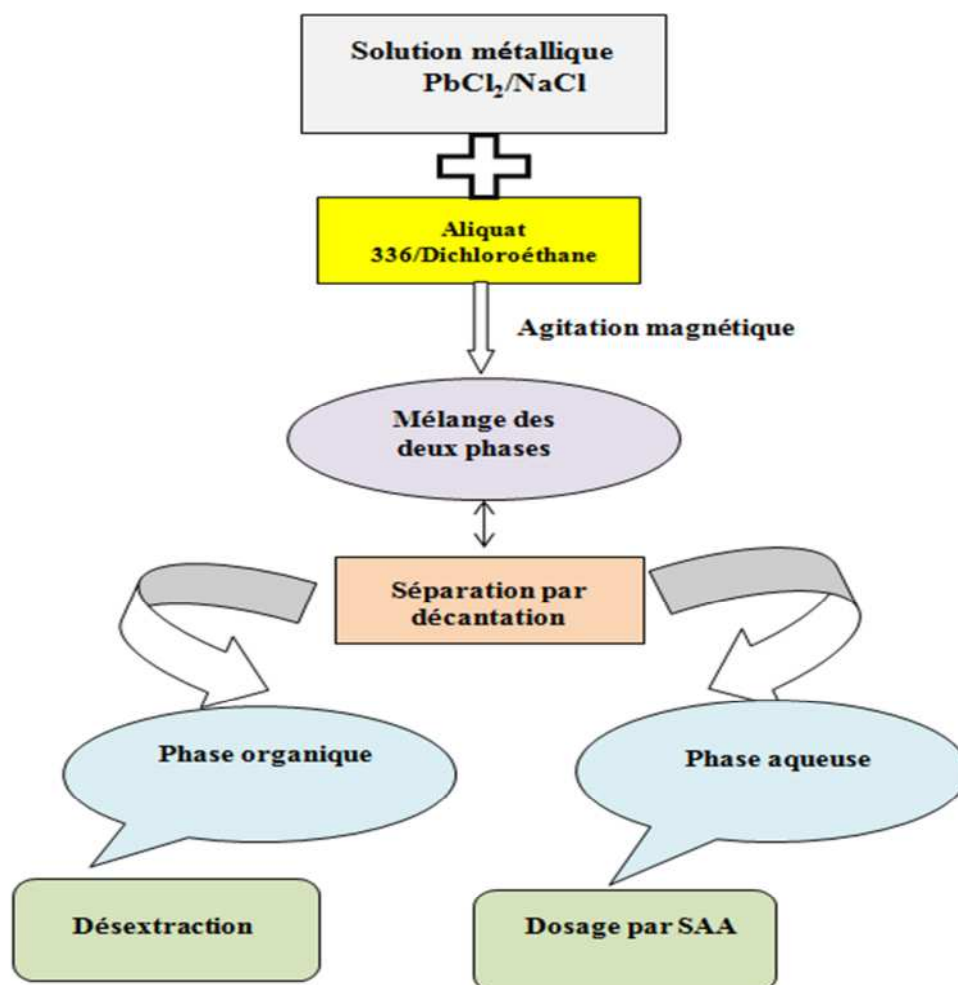


Figure IV.1: Procédé d’extraction liquide-liquide

#### IV.1.2. Etude paramétrique

Afin de déterminer les conditions optimales pour l'extraction liquide-liquide du plomb par l'Aliquat 336, différents paramètres ont été étudiés:

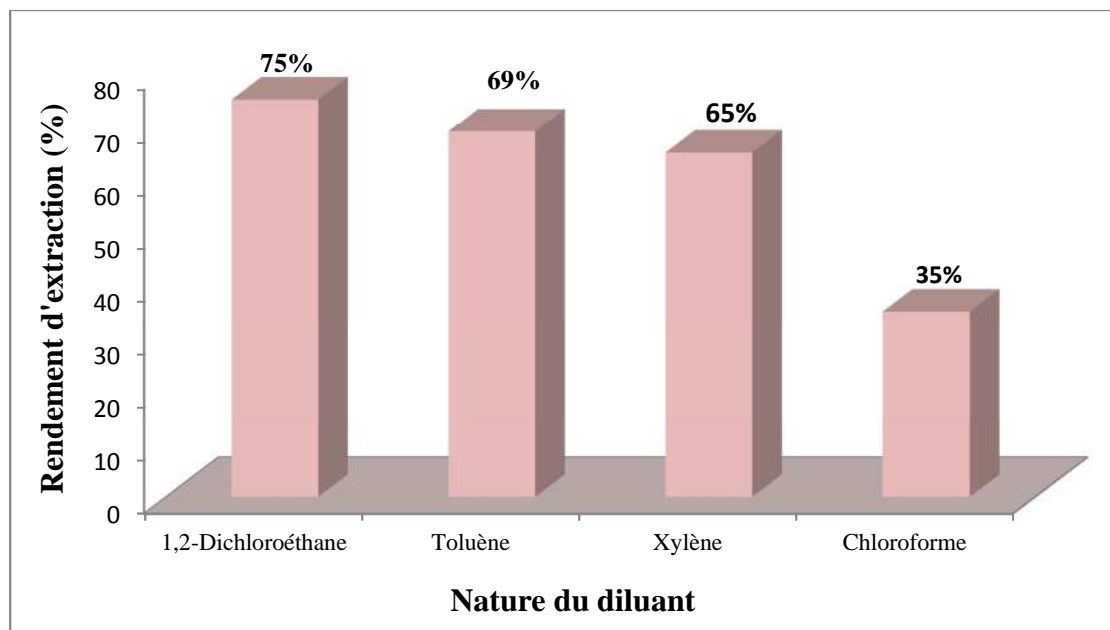
- La nature du solvant organique.
- La concentration initiale de la solution métallique.
- La force ionique de la phase aqueuse.
- La concentration de l'aliquat 336.
- Le temps d'agitation.
- Effet de la nature de la phase réceptrice sur la désextraction du plomb.
- Détermination de la nature des espèces [Métal-Ligand] formées.
- Le pH initial de la phase aqueuse.
- Le rapport volumique ( $V_{org}/V_{aq}$ ).

##### IV.1.2.a. Effet du diluant sur l'extraction du plomb (II) par l'Aliquat 336

Du fait que l'effet du diluant organique sur l'extraction liquide-liquide est assez important, des solvants organiques de différentes natures ont été testés pour étudier l'extraction du plomb de concentration  $2 \cdot 10^{-3}M$  dans NaCl 0.5M en utilisant l'Aliquat 336 à  $10^{-2}M$  comme extractant. Pour cela, on introduit dans des tubes à essais 5 ml de la solution aqueuse et 5 ml de la solution organique. Mettre les tubes sous agitation sur un agitateur magnétique pendant une durée de temps suffisante. Une fois les deux phases séparées, la phase aqueuse est analysée par SAA. Pour tout le long de notre travail on a utilisé un rapport de volume égal à 1 ( $V_{org} / V_{aq} = 1$ ).

En outre, on a constaté que l'efficacité de l'extraction des ions Pb (II) en fonction des différents diluants, est selon l'ordre suivant: 1,2-dichloroéthane > toluène > xylène > chloroforme.

Dans le cas du 1,2-dichloroéthane, on remarque que l'extraction du plomb (II) est meilleure, les solvants tels que le toluène, le xylène, peuvent aussi être utilisés avec succès, mais le 1,2-dichloroéthane demeure le plus préféré. Pour le chloroforme, on observe que l'extraction du Pb (II) est la plus faible ceci est probablement dû aux interactions intermoléculaire forte entre l'Aliquat 336 et ce diluant ce qui diminue l'activité des molécules d'Aliquat et peut être aussi dû à l'entraînement de molécules d'eau en phase organique qui est plus important dans le chloroforme que dans le toluène et xylène.



**Figure IV.2 : Evolution du rendement d'extraction du plomb en fonction de la nature du diluant.  $[Pb^{2+}] = 2 \cdot 10^{-3} M$ ;  $[NaCl] = 0,5 M$ ;  $[Aliquat\ 336] = 10^{-2} M$ ;  $V_{org}/V_{aq} = 1$ ;  $PHi = 5,65$ ; temps d'agitation = 10 mn,  $T = 298 K$ .**

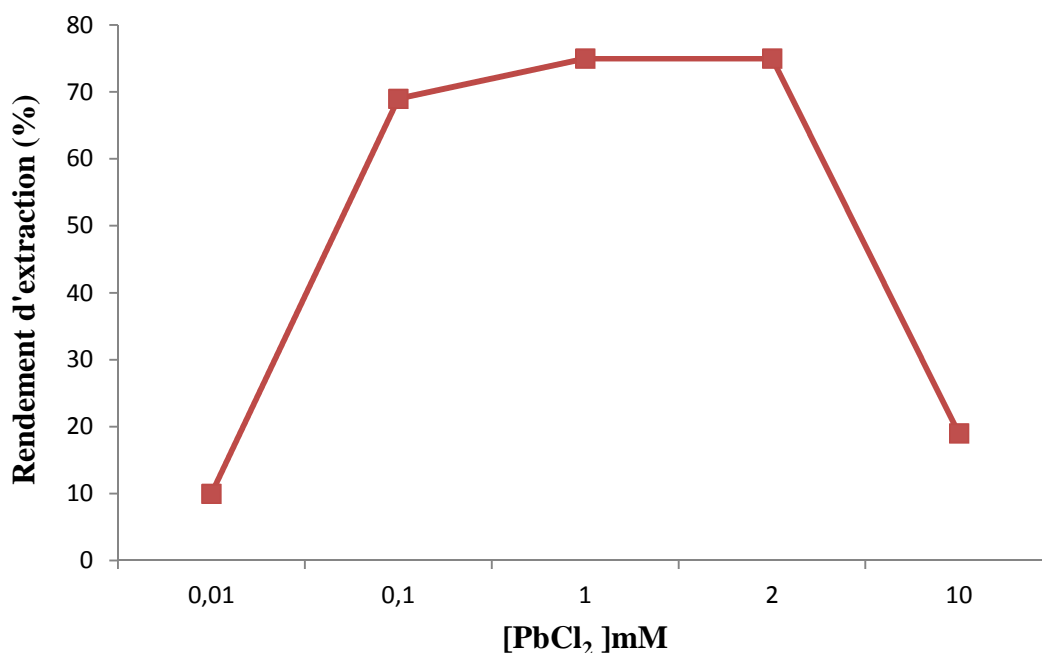
#### IV.1.2.b. Effet de la concentration du métal

L'étude de l'influence de la variation de la concentration initiale du plomb(II) sur le rendement d'extraction a été réalisée dans l'intervalle allant de  $10^{-5}$  à  $10^{-2}$  M. Les autres paramètres ont été maintenus constants.

On récupère la phase aqueuse par décantation à l'aide d'une ampoule à décanter, la phase aqueuse sera en haut et la phase organique en bas puisque le solvant qu'on a utilisé a une densité plus grande que celle de l'eau.

Les résultats présentés dans la figure IV.3 montrent que le rendement d'extraction augmente fortement avec l'augmentation de la concentration initiale de  $Pb^{2+}$  et atteint une valeur maximale de 75% pour une concentration en Pb (II) comprise entre  $10^{-3}$  et  $2 \cdot 10^{-3} M$ .

On constate que lorsqu'on concentre la solution d'alimentation en plomb ( $10^{-2} M$ ), le rendement d'extraction diminue de 56%, ceci est dû à l'augmentation de gradient en concentration métallique d'où la saturation de l'interface d'extraction.



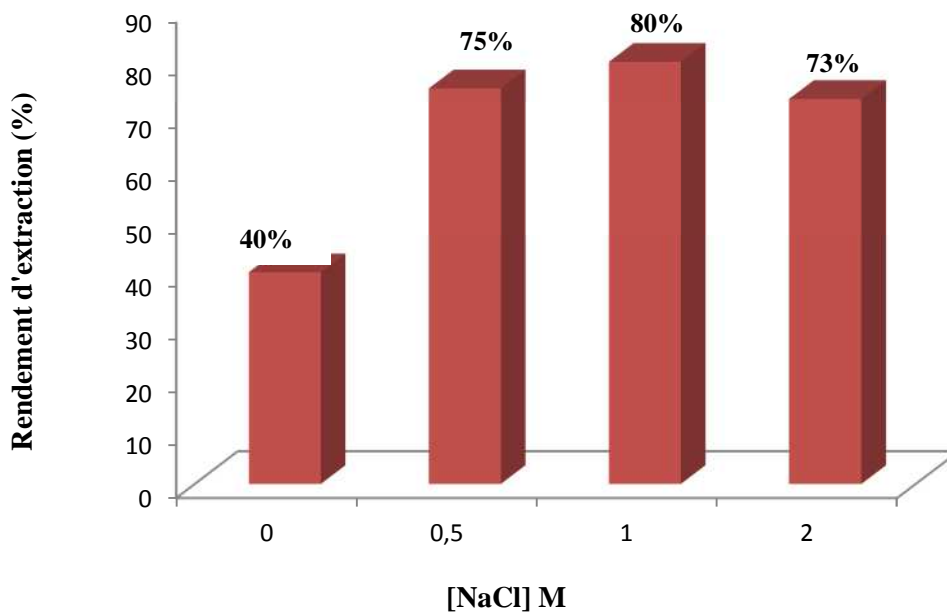
**Figure IV.3: Effet de la concentration du métal [Pb<sup>+2</sup>] sur l'extraction du plomb.**  
 [NaCl]=0,5M; [Aliquat 366 ]=10<sup>-2</sup> M; t=10min; V<sub>org</sub>/V<sub>aq</sub>=1; pHi=5,65; T=298K.

#### IV.1.2.c. Effet de la concentration de NaCl sur le transport du plomb

Pour étudier l'influence de la concentration en chlorure dans la phase aqueuse métallique sur l'extraction du plomb, des expériences ont été effectuées avec des solutions de plomb à 2 mM et à des concentrations en chlorure (NaCl) allant de 0 jusqu'à 2M, puis on ajoute 5ml de la phase organique, on met les tubes sous agitation pendant 10 minutes, on sépare les deux phases par décantation puis on analyse les phases aqueuses par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA).

Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.4 sous forme d'histogrammes. En absence de NaCl, l'extraction du plomb est faible. En présence de NaCl, le plomb est extrait car NaCl favorise la formation de  $PbCl_3^-$ . Le taux d'extraction augmente lorsque la concentration en NaCl devient égale à 1M.

On remarque le rendement d'extraction chute lorsque la quantité de NaCl augmente (2M), ceci est peut être attribué aux ions de sodium qui peuvent être extraits dans la phase organique sous forme de paires d'ion.

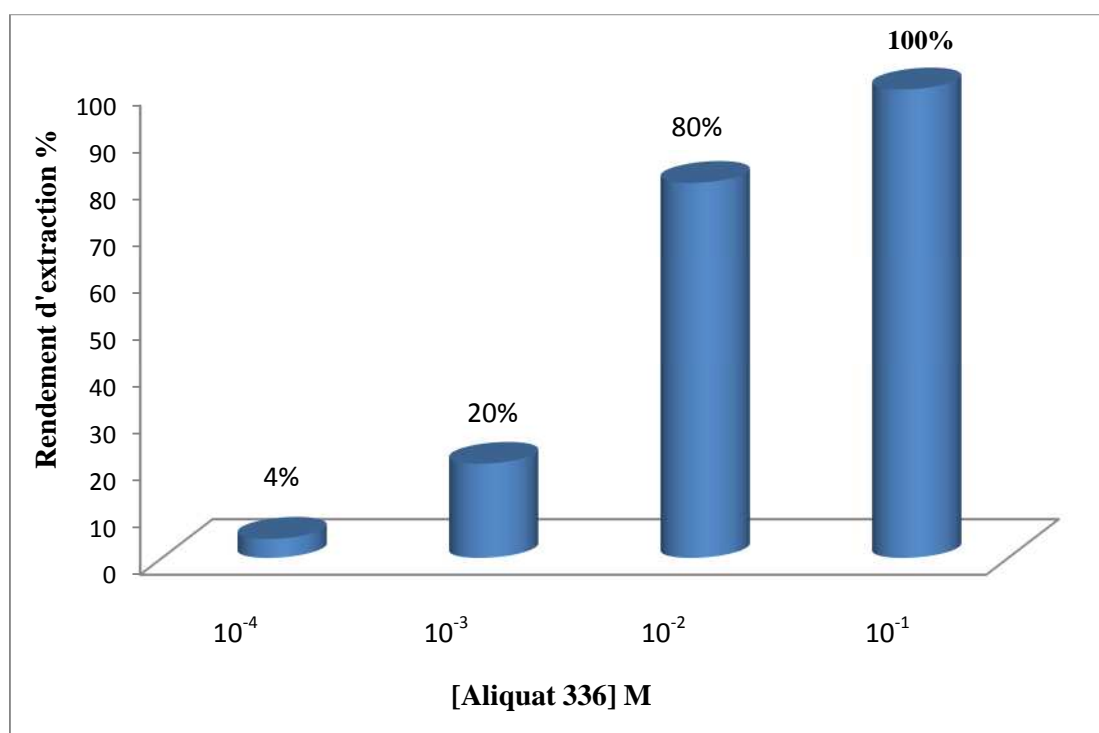


**Figure IV.4: Influence de la concentration de NaCl sur le rendement d'extraction de  $Pb^{2+}$ .  $[Pb^{2+}] = 2 \cdot 10^{-3} M$ ;  $[Aliquat\ 336] = 10^{-2} M$ ;  $V_{org}/V_{aq} = 1$ ;  $pH_i = 5,65$ ;  $T = 298K$ .**

#### **IV.1.2.d. Influence de la concentration de l'Aliquat 336**

L'étude de l'extraction est réalisée pour des solutions en Pb (II) de concentration égale à  $2 \cdot 10^{-3} M$  avec différentes concentration d'extractant comprises entre 0,1 et 100 mM. Les autres paramètres sont fixés:  $V_{org}/V_{aq} = 1$ ;  $t = 10$  min;  $pH_i = 5,65$  et  $T = 25^\circ C$ . 10 minutes d'agitation est le temps suffisant pour atteindre l'équilibre.

Après que le temps soit écoulé, on sépare les deux phases par décantation puis on analyse la phase aqueuse par SAA. Les résultats obtenus (figure IV.5) montrent que le rendement d'extraction augmente avec la concentration d'extractant, il a atteint les 100 % à une concentration égale à  $10^{-1} M$ .

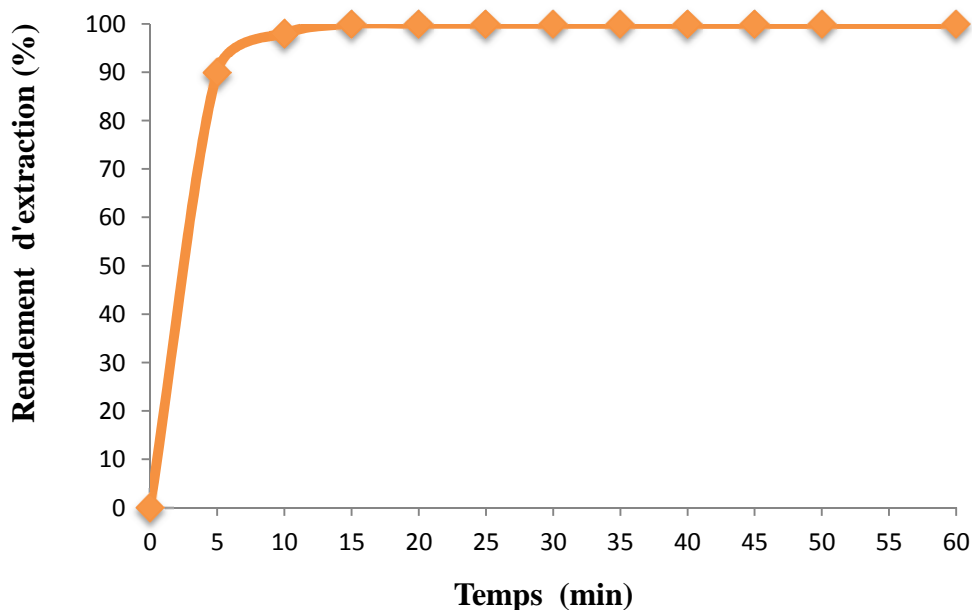


**Figure IV.5: Effet de la concentration de l'Aliquat 336 sur le rendement d'extraction de  $Pb^{2+}$ .  $[Pb^{2+}] = 2 \cdot 10^{-3} M$ ;  $[NaCl] = 1 M$ ;  $V_{ogr}/V_{aq} = 1$ ;  $pH_i = 5,65$ ;  $T = 298 K$ .**

#### IV.1.2.e. Cinétique d'extraction (temps d'agitation)

Afin d'établir le temps de contact nécessaire pour atteindre le maximum de rendement, on a effectué l'étude cinétique de transfert du soluté de la phase aqueuse à la phase organique, des volumes égaux de la solution aqueuse ( $2 \cdot 10^{-3} M$  de  $Pb(II)$ ,  $pH_i = 5,65$ ) et organique ( $10^{-1} M$  pour l'Aliquat dans le 1,2-dichloroéthane) ont été contactés à des temps allant de 5 à 60 min. Des prélèvements de 0,5 ml de la solution métallique à différents temps (chaque 5 mn) sont effectués et les échantillons sont analysés par SAA.

La figure IV.6 montre que l'extraction de  $Pb(II)$  par l'Aliquat 336 est très rapide. En effet, dès la 10<sup>ème</sup> minute, 99 % du cation métallique a été extrait. Ces résultats montrent que le temps suggéré comme étant suffisant pour atteindre l'équilibre est de l'ordre de 10 minutes.



**Figure IV.6: Rendement d'extraction des ions  $Pb^{2+}$  en fonction du temps.**  
 $[Pb^{2+}] = 2.10^{-3}M$ ;  $[Aliquat\ 336] = 10^{-1}M$ ;  $V_{org}/V_{aq} = 1$ ;  $pHi = 5,65$ ;  $T = 298K$ .

#### IV.1.2.f. Effet de la nature de la phase réceptrice sur la dés extraction du plomb

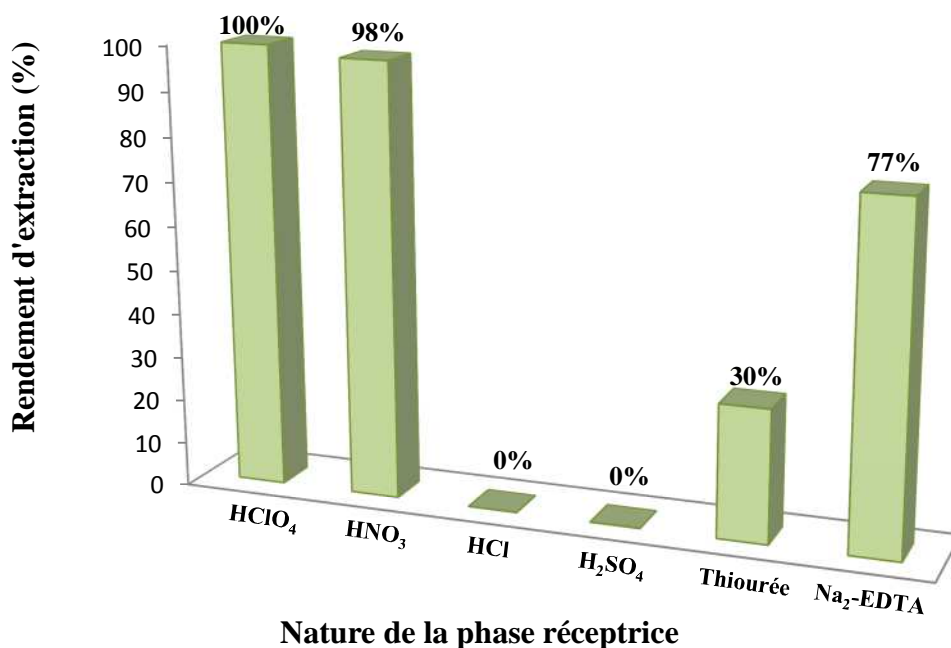
Pour la récupération des ions Pb (II) retenus sur l'extractant étudié, 5mL de la précédente phase organique qui a été contactée pendant 10 minutes avec une solution métallique de Pb sont mélangés avec 5mL de dés extractant grâce à un barreau magnétique. 0,5 mL de solution aqueuse est prélevé et dosé par SAA.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.7. La meilleure efficacité d'extraction par  $HClO_4$  est due à la plus forte tendance de cet acide à protonner les amines telle que l'aliquat 336 que celle d'autres anions acides comme  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  et  $SO_4^{2-}$  en raison de la petite taille de leur rayon hydraté qui varie dans l'ordre  $ClO_4^- > NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$  [28].

Le mécanisme d'extraction du Pb(II) à partir du milieu perchlorique par l'Aliquat336 est donné par l'équation suivante :



La récupération du plomb dans le cas de HCl est défavorable, car HCl génère des chlorures dans la phase réceptrice.



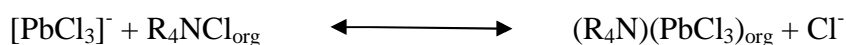
**Figure IV.7: Rendement d'extraction du plomb en fonction de la nature de la phase réceptrice : HClO<sub>4</sub> (1M), HNO<sub>3</sub> (1 M), HCl (1 M), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M), Thiourée (NH<sub>2</sub>CSNH<sub>2</sub>) 0,05M/HCl 10<sup>-1</sup>M, Na<sub>2</sub>-EDTA 10<sup>-2</sup> M. Phase source: [Pb<sup>2+</sup>]=2.10<sup>-3</sup>M; [NaCl]=1M; pHi=5,65. Membrane : [Aliquat 336]=10<sup>-1</sup>M; V<sub>org</sub>/V<sub>aq</sub>=1; t=10min; T=298K.**

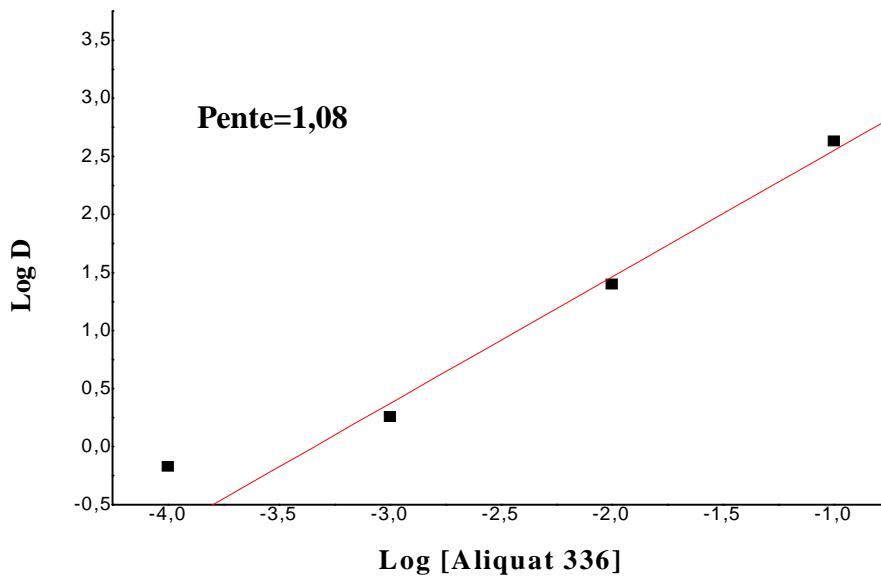
#### IV.1.2.g. Détermination de la nature des espèces [Métal-Ligand] formées

La stœchiométrie du complexe extrait peut être déterminée en utilisant la méthode des pentes. Comme le montre la figure IV.8, la droite représentante la variation de log du coefficient de distribution (D) en fonction du log de la concentration en Aliquat 336 à pH initial 5,65 a une pente égale ou voisine de 1.

Ceci indique que l'espèce extraite dans la phase organique a pour stœchiométrie PbL c'est-à-dire l'association d'une mole de (R<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup>) pour l'extraction d'une mole de Pb(II).

La pente représente le nombre de ligands (nombre de molécules d'Aliquat mises en jeu dans l'extraction). Le mécanisme d'extraction du plomb par l'Aliquat 336 peut être représenté comme suit:





**Figure IV.8 : Log de D en fonction de log [Aliquat 336],  $[Pb^{2+}] = 2.10^{-3}M$ ;  $[NaCl] = 1M$ ;  $[Aliquat 336] = 10^{-1}M$ ;  $V_{org}/V_{aq} = 1$ ;  $pHi = 5,65$ ;  $t = 10min$ ;  $T = 298K$ .**

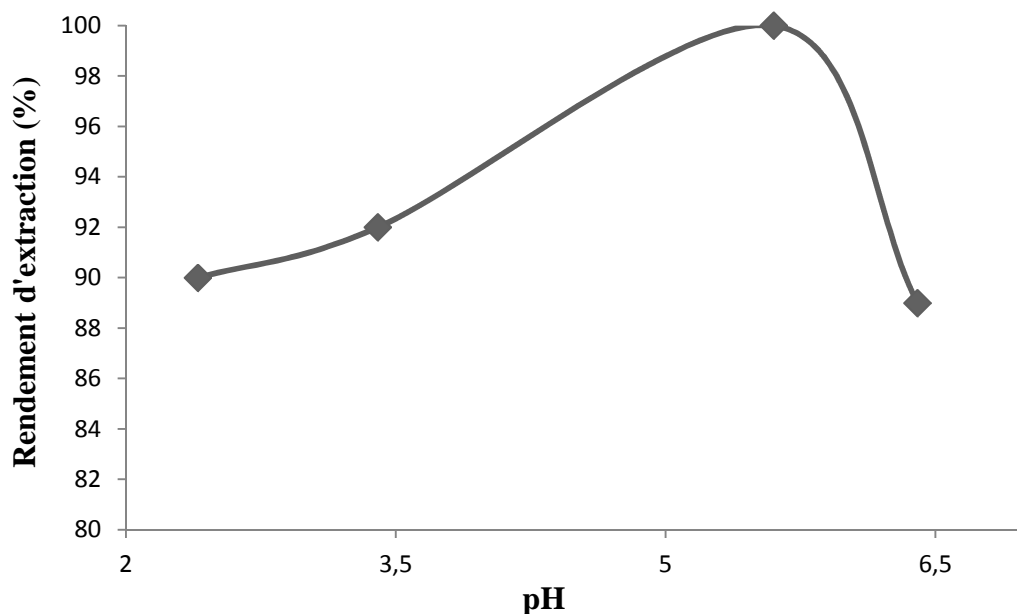
#### IV.1.2.h. Effet du pH initial de la phase aqueuse

L'étude de la variation du pH initial de la phase aqueuse sur l'extraction des ions Pb(II) a été réalisée en variant le pH initial de la phase aqueuse entre 2,0 et 6,3; en ajoutant des quantités adéquates d'acide chlorhydrique (pour abaisser le pH) ou d'hydroxyde de sodium (pour augmenter le pH) à la solution aqueuse en Pb (II). Le pH est contrôlé à l'aide d'un pH-mètre « Microprocesseur » de type pH 211.

On garde les autres paramètres fixes:  $[Pb(II)] = 2.10^{-3}M$  ;  $[Aliquat 336] = 10^{-1}M$  ;  $V_{org}/V_{aq} = 1$  et  $T = 25^{\circ}C$ .

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.9. Cette dernière montre que le rendement d'extraction de Pb(II) augmente jusqu'à  $pHi = 5,65$ ; puis il diminue pour des pH supérieurs à 6. Le meilleur rendement d'extraction est obtenu à  $pHi = 5,65$  ( $R(\%) = 100\%$ ). Ce résultat nous permet de constater que le rendement maximal d'extraction obtenu  $pHi = 5,65$  est lié seulement à l'espèce chimique libre  $Pb^{2+}$ . La diminution de rendement d'extraction pour des valeurs de  $pHi \geq 6$  s'explique par le fait que les cations de sodium provenant de la solution NaOH (solution utilisée pour ajuster le  $pHi$ ) entrent en compétition avec le plomb lors de leur extraction, donc la forme hydroxyde de plomb devient importante.

L'étude de l'extraction au delà d'une valeur de pH supérieure à 6,3 n'est plus envisageable, puisqu'à partir de ce pH un début de précipitation a été observé, lié à la transformation de Pb(II) en hydroxyde Pb(OH)<sub>2</sub>.



**Figure IV.9 : Variation du rendement d'extraction de Pb (II) en fonction du pH**  
 [Pb<sup>2+</sup>]=2.10<sup>-3</sup>M; [NaCl]=1M ;[Aliquat 336]=10<sup>-1</sup>M ; V<sub>org</sub>/V<sub>aq</sub>=1; t=10min; T=298K.

#### IV.1.2.i. Effet du rapport volumique

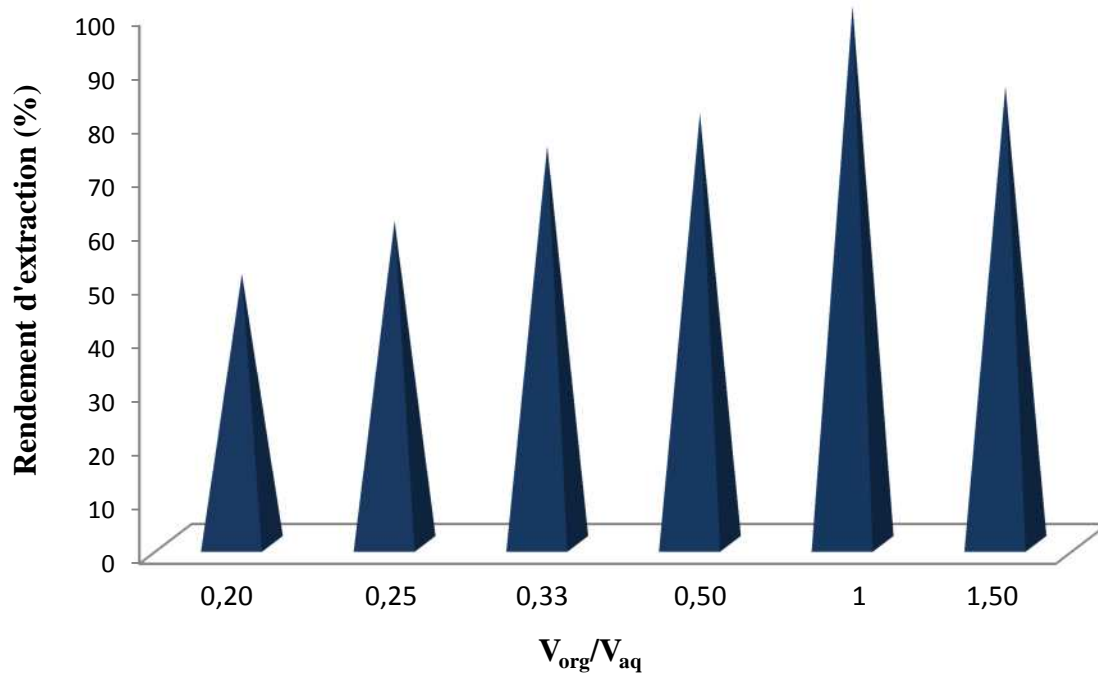
L'effet de la variation du rapport volumique (V<sub>org</sub>/V<sub>aq</sub>) des deux phases sur le rendement d'extraction a été étudié dans le domaine allant de 1,5 à 0,2. Les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes: [Pb(II)]=2.10<sup>-3</sup>M; [Aliquat 336] = 10<sup>-1</sup>M ; pHi = 5.65, T = 25°C.

L'étude de ce paramètre est très importante, il permet de limiter la consommation des solvants organiques qui est l'un des inconvénients de la technique d'extraction liquide - liquide.

Les résultats présentés dans le tableau IV.1 et la figure IV.10 montrent qu'un rapport volumique V<sub>org</sub>/V<sub>aq</sub> égal à 1, correspond au meilleur rendement d'extraction (100%).

V <sub>org</sub> /V <sub>aq</sub>	7,5/5 (1,5)	5/5 (1)	5/10 (0,5)	5/15 (0,33)	5/20 (0,25)	5/25 (0,2)
Rendement %	85	100	80	74	60	50

**Tableau IV.1 : Le rendement d'extraction du plomb (II) en fonction du rapport volumique**



**Figure IV.10: Evolution du rendement d'extraction en fonction du rapport volumique.**  
**[Pb<sup>2+</sup>]=2.10<sup>-3</sup>M; [NaCl]=1M;[Aliquat 336]=10<sup>-1</sup>M; t=10min; pHi=5,65; T=298K.**

## **IV.2. Etude du transport de Pb (II) a travers les membranes liquide supportées et les membranes polymères plastifiées**

Les membranes MLS et MPP sont des systèmes membranaires où le volume de la phase organique est réduit. Ce type de membranes moins consommateurs de solvants est très intéressant dans l'utilisation de complexants spécifiques qui présentant une grande efficacité pour l'extraction et la récupération des espèces métalliques toxiques.

### **IV.2.1. Transport des ions Pb<sup>2+</sup> par la membrane liquide supportée (MLS)**

Les expériences de transport des ions Pb (II) ont été effectuées dans la cellule de transport classique en utilisant des membranes liquides supportées (MLS) de type Celgard 2500, celgard 2400 et accurel imprégnées d'une phase organique constituée d'un extractant basique (Aliquat 336) dissous dans différents diluants pendant 24 heures.

La composition des trois phases (source, réceptrice et membranaire) est la suivante :

## MEMBRANE MLS

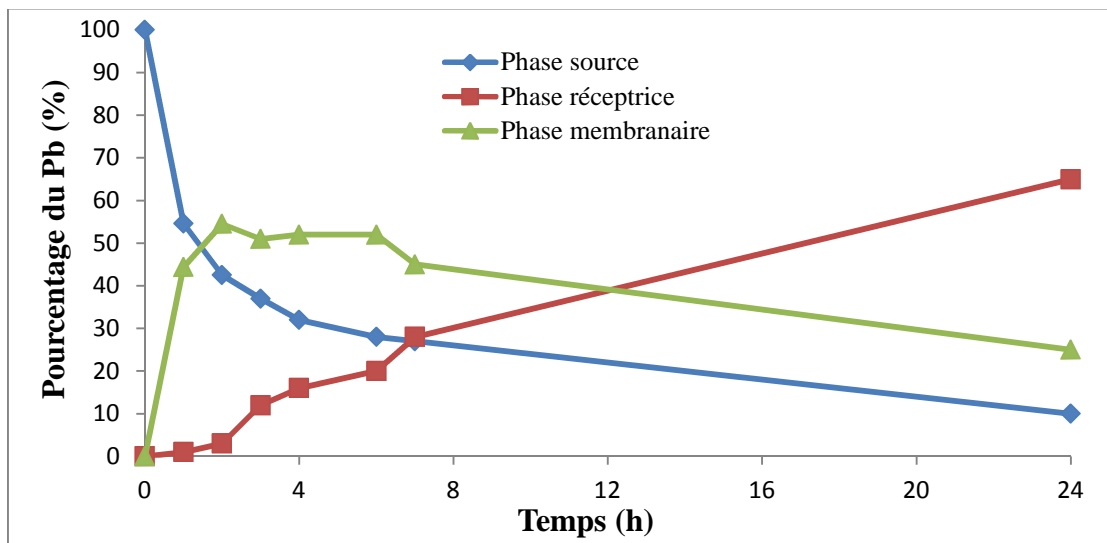
<i>Phase I</i>	<i>Membrane</i>	<i>Phase II</i>
[Pb <sup>2+</sup> ]: 2mM	Celgard 2500 imprégnée par	HNO <sub>3</sub> 1M
NaCl 1M	Aliquat 336 10 <sup>-2</sup> M	Volume =150mL
pH =5,65	Surface = 3,14cm <sup>2</sup>	Agitation= 900tr/min
Volume =150 mL		
Agitation = 900tr/min		

Nous avons étudié l'influence de différents paramètres sur le transport du plomb tels que : effet du diluant, la nature de la membrane, la composition de la phase réceptrice et la concentration de l'extractant.

### IV.2.1.a. Profil de concentration de Pb(II) dans les trois phases en fonction du temps

La figure IV.11 représente les variations des concentrations en Pb<sup>2+</sup> dans le compartiment source et receveur et dans la membrane. Nous remarquons que la concentration du plomb dans la phase source diminue pour les premières heures, tandis que la concentration de ce métal dans la phase réceptrice augmente faiblement.

Au bout de 24 heures de transport, la quantité de Pb (II) extraite de la phase source vers la membrane atteint 90% alors que celle récupérée dans la phase réceptrice n'est que de 65%. Nous constatons également qu'une quantité du plomb égale à 25% est retenue dans la membrane.



**Figure IV.11 : Variation de pourcentage du Pb (II) dans la phase donneur (a), la phase réceptrice (b) et dans la membrane (c) en fonction du temps.**

**Phase source: PbCl<sub>2</sub> 2.10<sup>-3</sup> M /NaCl 1M à pH = 5,65; phase réceptrice: HNO<sub>3</sub> (1 M).**

#### IV.2.1.b. Effet de la nature de la membrane

Pour étudier l'influence de l'épaisseur, la porosité et la dimension des pores, trois supports polypropylènes de caractéristiques physiques différentes ont été utilisés afin de déterminer le rendement d'extraction du plomb. Les membranes utilisées sont la Celgard 2500, Celgard 2400 et Accurel et sont imprégnées par l'Aliquat 336.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV.2, on remarque que le rendement diminue quand l'épaisseur du support augmente.

Les différentes membranes transportent le Pb selon l'ordre suivant :

**Celgard 2500 ( 65%) > Celgard 2400 ( 54%) >>> Accurel (6%)**

La membrane Celgard 2500 de porosité la plus élevée et de diamètre des pores de  $4.10^{-2}$  mm présente une plus grande capacité à transporter le plomb que les deux autres types de membranes. L'influence de la concentration du transporteur a été examinée dans le cas du support Celgard 2500 immergé dans une phase organique contenant l'Aliquat 336 à  $10^{-1}$ M pendant 24 heures. Le même rendement d'extraction a été observé.

Support	Porosité (%)	Dimension effective du pore ( $\mu\text{m}$ )	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Pourcentage restant dans Phase I (%)	Pourcentage d'extraction dans Phase II (%)
<b>Celgard 2500</b>	45	$4.10^{-2}$	25	<b>0</b>	<b>65</b>
<b>Celgard 2400</b>	38	$2.10^{-2}$	25	<b>25</b>	<b>54</b>
<b>Accurel</b>	-	$10^{-1}$	75-110	<b>94</b>	<b>6</b>

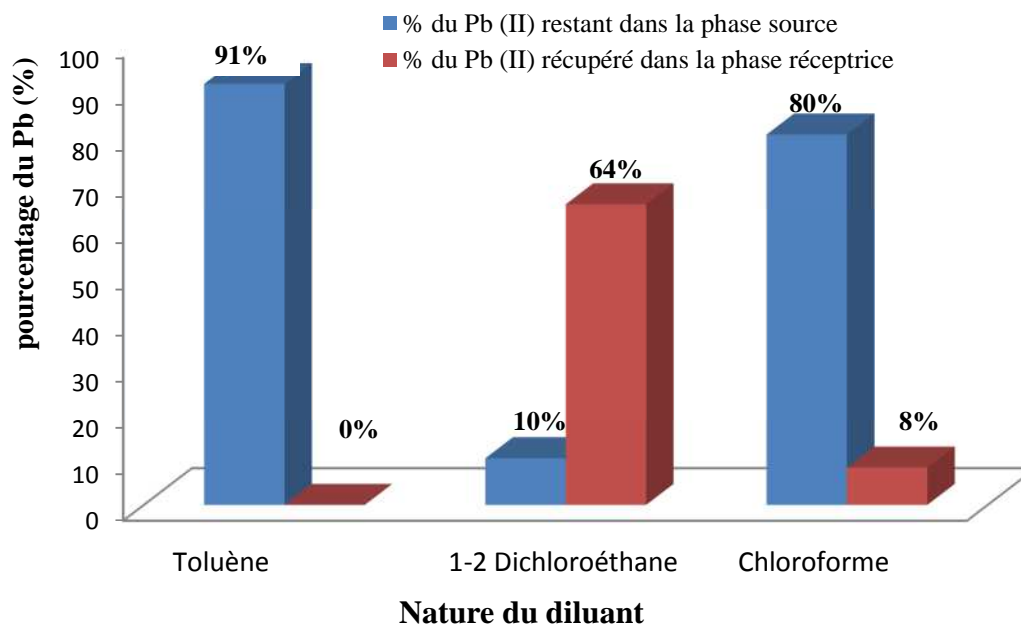
**Tableau IV.2 : Comparaison des pourcentages de transport du plomb (II) entre les différentes membranes MLS dans les mêmes conditions expérimentale.**

#### IV.2.1.c. Effet du diluant

Trois différents solvants mélangés avec l'aliquat 336 à savoir: le chloroforme, toluène et le 1,2-dichloroéthane ont été utilisés pour déterminer l'influence du diluant sur le pourcentage de transport du plomb à travers la membrane MLS (celgard 2500), les autres conditions ont été maintenues.

Les histogrammes de la figure IV.12 montrent que les pourcentages les plus élevés sont obtenus lorsque la membrane est imprégnée par l'Aliquat 336 dissous dans le 1,2-

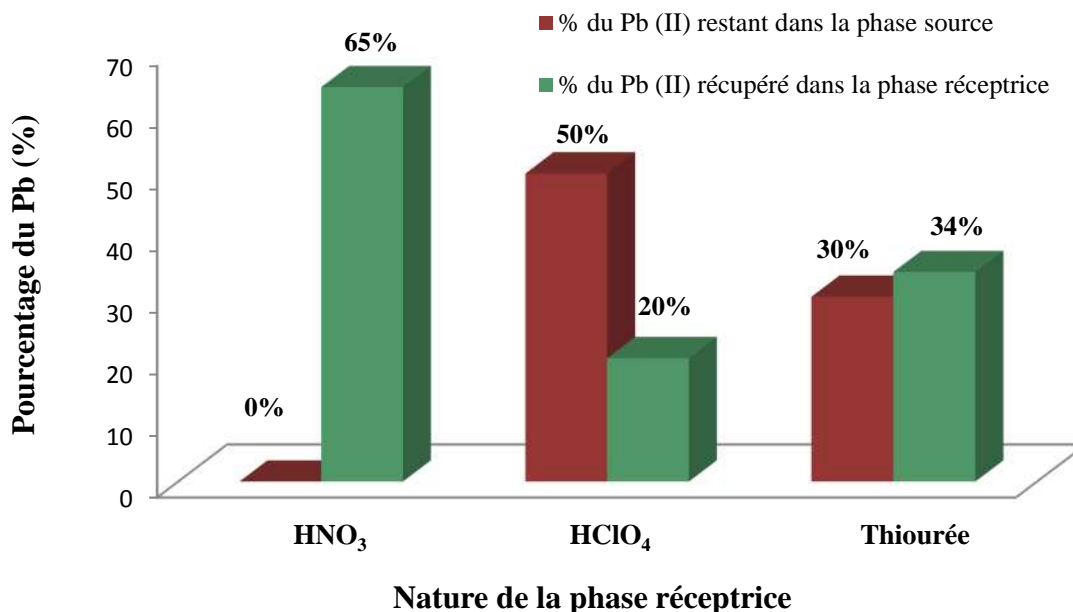
dichloroéthane. Ce dernier présente une constante diélectrique ( $\epsilon$ ) plus élevée que les autres solvants donc il solvate mieux le transporteur au sein de la membrane MLS et facilite la diffusion du complexe transporteur-métal.



**Figure IV.12: Effet du diluant sur le pourcentage de  $Pb^{2+}$  dans les deux phases aqueuses. Phase source:  $2 \cdot 10^{-3} M PbCl_2/NaCl 1M$ ;  $pH=5,65$ . Phase réceptrice  $HNO_3 1M$ ; membrane Celgard 2500;  $t=24h$ .**

#### IV.4.1.c. Influence de la composition de la phase réceptrice

Nous avons étudié l'influence des acides  $HNO_3$  et  $HClO_4$  à  $1M$  et celle de la thiourée à  $5 \cdot 10^{-2} M$  dans  $HCl 10^{-1} M$  sur le transport des ions  $Pb^{2+}$  à travers la membrane MLS (Celgard 2500). Les résultats sont présentés sur la figure IV.13 sous forme d'histogrammes, ils montrent que l'acide  $HNO_3$  conduit à un taux de réextraction du plomb nettement plus élevé que celui de  $HClO_4$  et la thiourée.



**Figure IV.13: Pourcentage de Pb<sup>2+</sup> transporté dans la phase source et réceptrice à travers une MLS en fonction de la nature de la phase réceptrice HClO<sub>4</sub> (1M); HNO<sub>3</sub> (1M), Thiourée 5.10<sup>-2</sup>M/HCl 10<sup>-1</sup>M. Phase source: 15 mL de PbCl<sub>2</sub> à 2.10<sup>-3</sup> M dans NaCl 1M, pH = 5.65; t= 24h**

#### IV.2.2. Transport des ions Pb<sup>2+</sup> par la membrane polymère plastifiée (MPP)

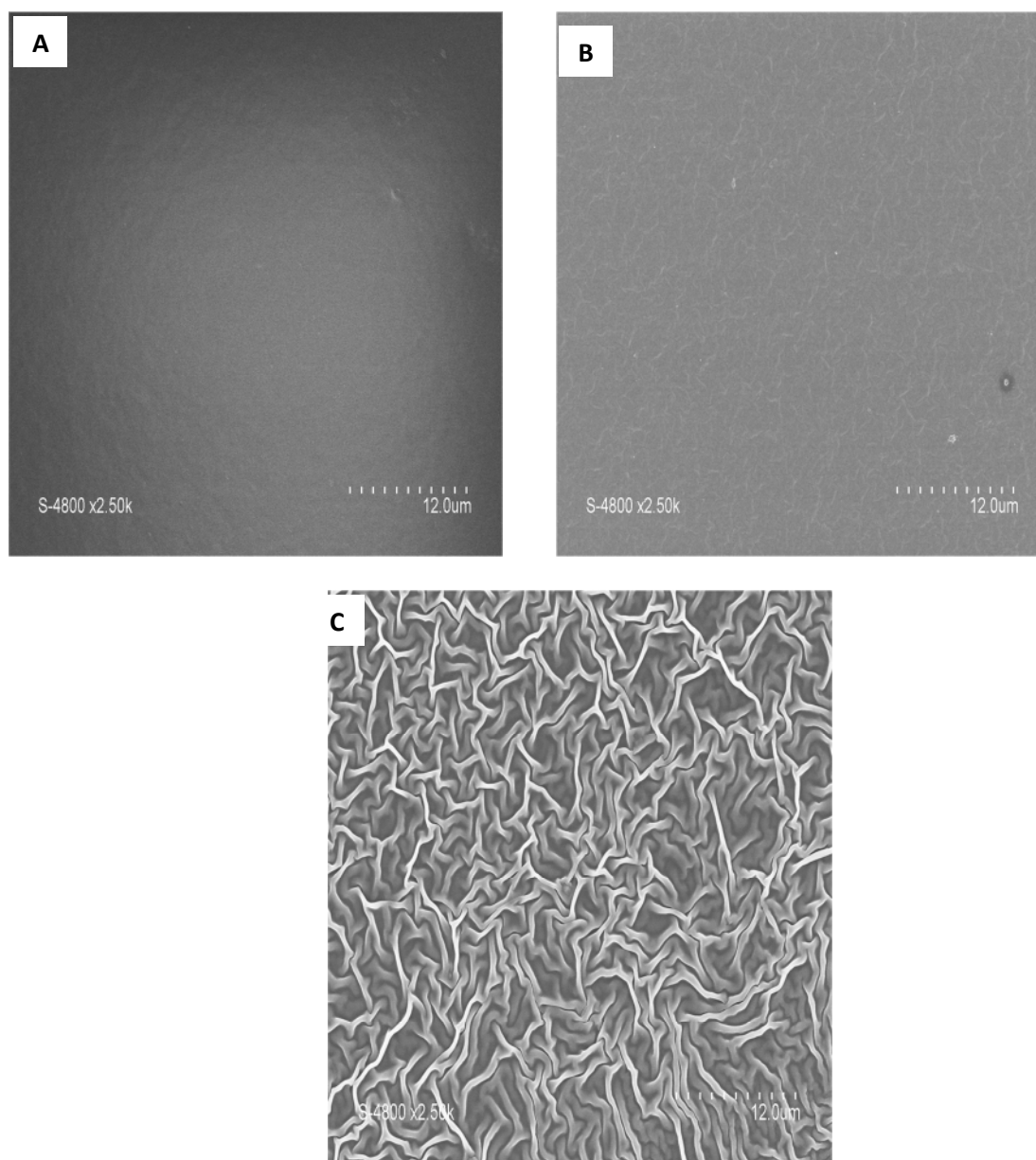
Dans cette partie, nous allons étudier la possibilité d'extraire les ions Pb<sup>2+</sup> par les MPP. Dans un premier temps, deux méthodes d'analyses ont été utilisées pour caractériser la morphologie de la membrane MPP constituée d'un film polymère CTA-Aliquat 336-NPOE.

##### IV.2.2.1. Caractérisation de la membrane polymère plastifiée (MPP)

- *Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)*

La figure IV.14 montre les images MEB de surface des différentes membranes obtenues à partir d'un ou plusieurs constituants.

On remarque que le polymère de base (TAC) possède une surface uniforme, dense et sans porosité apparente. L'addition du plastifiant (2-NPOE) ne modifie presque pas l'apparence entre le polymère de base seul et la matrice membranaire (TAC-2NPOE). Après l'ajout d'aliquat 336, on constate que la membrane a un aspect fritté comme illustré sur la figure IV.14(c)).



**Figure IV.14: Images MEB de différentes membranes élaborées à partir de:**  
**(A) TAC, (B) TAC + 2-NPOE, (C) TAC + 2-NPOE+ Aliquat 336.**

- *Caractérisation par infra rouge (IR)*

Le tableau IV.3 résume les principaux bandes et pics d'absorption et les groupements fonctionnels correspondants aux différents constituants de la membrane.

La figure IV.15 représente les différents spectres IR de MPP à différentes compositions.

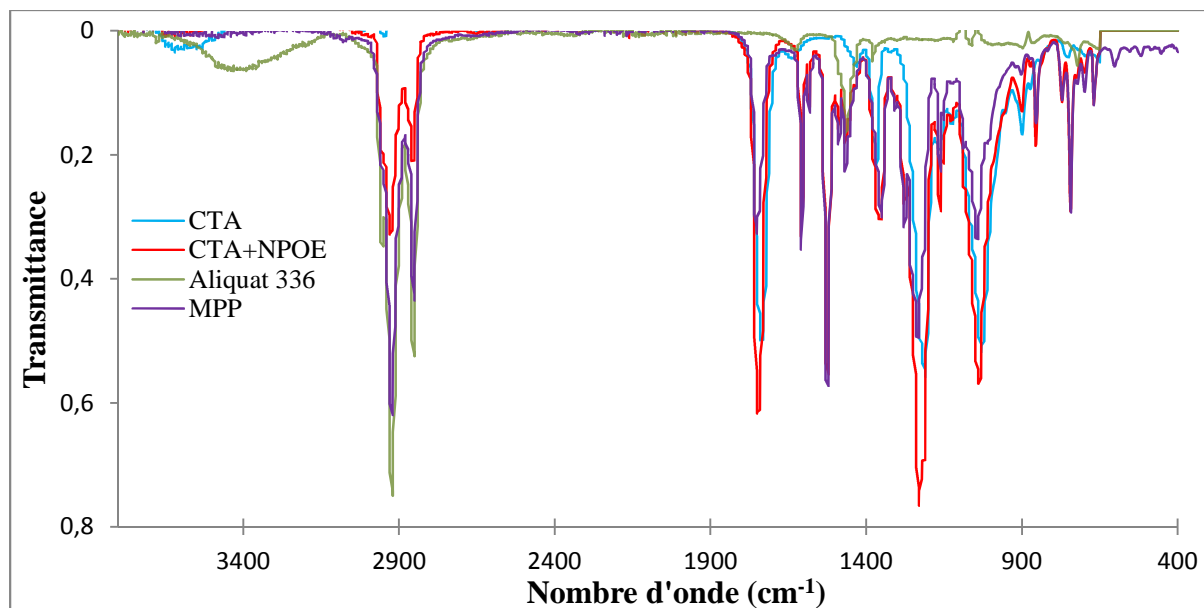
Nous remarquons l'apparition d'une nouvelle bande à  $1466\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la liaison  $(R)_3-N^+$ . Par ailleurs, les mêmes bandes indiquées dans le spectre de la membrane de

référence (constituants individuels (2-NPOE, TAC)) ont été observés dans le cas de la membrane MPP contenant l'extractant (TAC+2-NPOE+Aliquat).

Ceci signifie que les interactions entre les différents constituants des MPP sont faibles et de type Van Der Waals ou liaison hydrogène.

<b>Membrane</b>	<b>Bande et pic (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Groupe ment</b>
<b>TAC</b>	3620 1735 1211 à 1030 2950 1367 1432	O-H C=O C-O-C C-H (CH <sub>3</sub> ) C-H CH <sub>2</sub>
<b>2-NPOE</b>	1525 1465 2960 à 2850 1127 1351 720 730 à 675	NO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> de l'octyl -CH <sub>2</sub> - C-O C-N -CH <sub>2</sub> - C-H
<b>TAC + 2-NPOE</b>	1523,6 1748 1127 817,11 1231, 1164	Phényl (2NPOE) C=O (TAC) C-O-C (2-NPOE) C-O-C (TAC) R-O-CH <sub>2</sub> (2-NPOE,TAC)
<b>Aliquat 336 pur</b>	1466 et 1377 2850-2930 722 3300-3500	Groupe ammonium quaternaires -CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> Vibration d'élongation N-Cl

**Tableau IV.3: Bandes d'absorption des groupements fonctionnels caractérisant la membrane MPP à différentes compositions**



**Figure IV.15: Spectres IR des différents constituants de la membrane MPP**

#### IV.2.2.2. Conditions expérimentales de réalisation du transport

Le transport de  $Pb^{2+}$  à travers la membrane polymère plastifiée contenant l'extractant spécifique Aliquat 336 a été réalisé. Les mêmes conditions optimales obtenues par les MLS ont été aussi appliquées dans l'étude du transport de Pb(II) à travers la membrane polymère plastifiée (MPP). Une étude comparative du transport de ce métal à travers les deux types de membranes a été réalisée.

#### MEMBRANE MPP

##### *Phase I*

[ $Pb^{2+}$ ]: 2mM  
 NaCl 1M  
 pH= 5,65  
 t = 24h  
 Agitation= 900tr/min  
 Volume =150mL

##### *Membrane*

CTA= 0,1g  
 2-NPOE=0,2mL  
 Aliquat=0,15mL  
 Surface = 3,14cm<sup>2</sup>

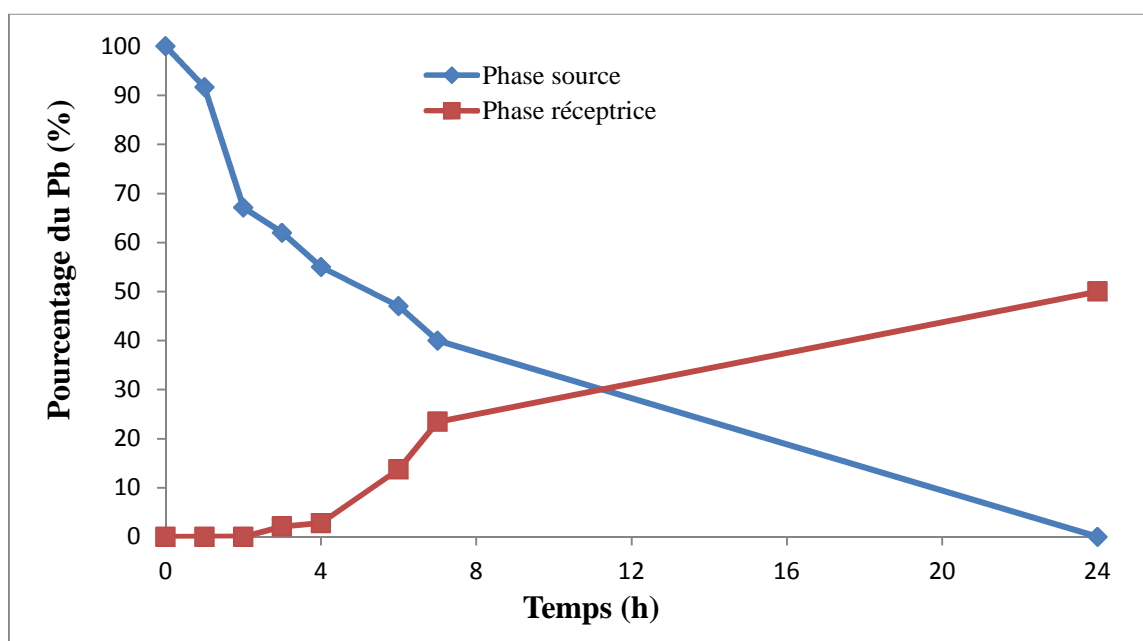
##### *Phase II*

HNO<sub>3</sub> 1M  
 t = 24h  
 Agitation = 900tr/min  
 Volume =150mL

La figure IV.16 illustre l'évolution du pourcentage d'extraction du plomb pour chacune des deux phases aqueuses I et II en fonction du temps.

Il apparaît qu'après 7 heures de transport, la quantité de Pb(II) extraite de la phase d'alimentation est de 60% alors que celle récupérée dans la phase réceptrice n'est que de 23 % et qu'un taux maximal de plomb égal à 50% est extrait dans la phase réceptrice après 24 heures de transport. Une quantité importante du plomb est accumulée dans la membrane, elle est égale à 50%.

Il ressort de ce résultat que la diffusion du plomb (II) est relativement lente à travers la MPP. Ce lent processus de transport du métal s'explique par la viscosité interne apparente plus élevée du milieu MPP.



**Figure IV.16 : Pourcentage du plomb dans les compartiments amont et aval en fonction du temps, phase I :  $[Pb(II)] = 2 \cdot 10^{-3}$  M/NaCl 1M à pH = 5,65, phase II :  $HNO_3$  à 1 M, membrane MPP: 0,1 g CTA + 0,2 ml NPOE + 0,15 mL Aliquat 336.**

#### IV.2.3. Comparaison du transport de Pb dans les MLS et les MPP

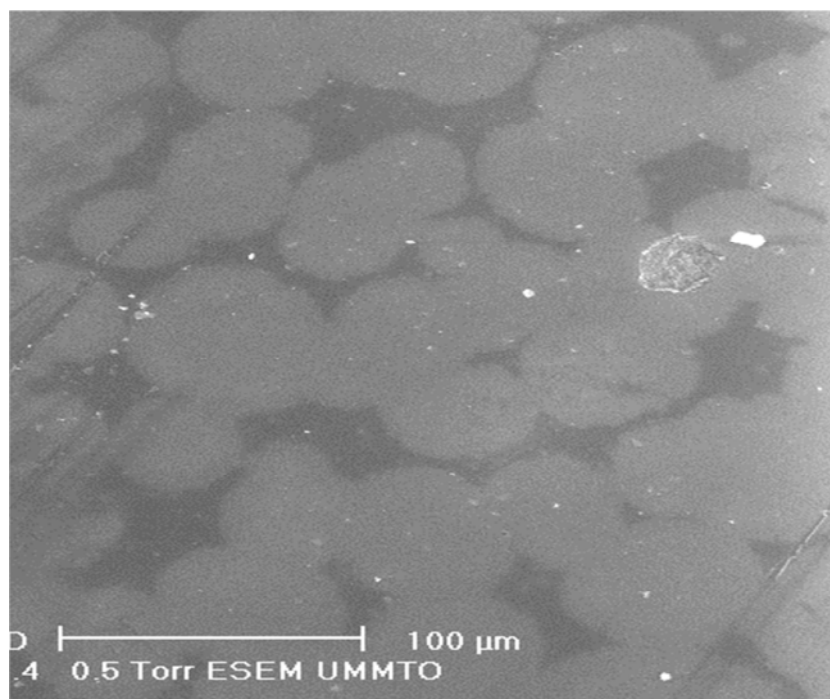
Nous avons comparé l'efficacité du transport du plomb (II) à travers les deux types de membranes MLS et les MPP obtenues dans les mêmes conditions expérimentales. Dans le tableau IV.4, nous avons rassemblé le pourcentage du plomb restant et récupéré dans la phase source et réceptrice respectivement.

	MLS (Celgard 2500)	MPP
% de Pb(II) restant dans la phase I	6%	0%
% de Pb(II) dans la phase II	66%	50%

**Tableau IV.4: Comparaison des pourcentages de transport du Pb (II) entre les membranes MLS et MPP dans les mêmes conditions expérimentale, t=24h.**

Nous remarquons que le transport du plomb dans la MLS est plus important que dans la MPP. Ce faible rendement peut être attribué à la grande rétention du métal dans la membrane polymère plastifiée.

La saturation des pores de la membrane MPP a été confirmée par une observation au microscope électronique à balayage (MEB) de la surface de la membrane, où nous avons remarqué la présence d'agglomérats du complexe (Aliquat 336-Pb) sur cette dernière (figure IV.17), d'où la difficulté de la réextraction du plomb dans la phase réceptrice.



**Figure IV.17 : Images MEB d'une surface de la membrane MPP après transport**

## ***CONCLUSION GENERALE***

L'objectif de ce travail est l'étude de l'extraction liquide-liquide et le transport du plomb à travers les membranes d'affinité (MLS et MPP) en utilisant l'Aliquat 336 comme transporteur.

Dans la première partie nous avons effectué l'étude de l'extraction liquide-liquide du plomb (II) par l'Aliquat 336 dissout dans différents diluants. Nous avons aboutit aux conclusions suivantes :

- ✓ Le 1,2-dichloroéthane est le meilleur solvant.
- ✓ L'optimisation du temps de contact montre que 10 min sont suffisantes pour atteindre l'équilibre d'extraction.
- ✓ L'ajout du sel NaCl à une concentration 1M favorise de manière importante l'extraction du plomb.
- ✓ La méthode des pentes représentée par le tracé de  $\text{Log } D = f(\text{Log } [\text{Aliquat } 336])$ , montre que la stoechiométrie entre l'extractant et le métal est de 1/1.
- ✓ Le pH de la phase aqueuse optimal pour faire cette extraction est égale à 5,65.
- ✓ La récupération totale du Pb(II) est possible avec une solution d'acide perchlorique 1M.
- ✓ Le rapport volumique  $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}} = 1$ , est optimal pour avoir une bonne extraction.
- ✓ En variant la concentration initiale de la phase d'alimentation, le Pb(II) atteint les 100 % d'extraction à une concentration de 2mM

La deuxième partie de ce travail à été consacrée à l'étude du transport membranaire du plomb. Les résultats obtenus ont montré que:

- La membrane celgard 2500 qui présente une grande porosité est celle qui a donné le meilleur rendement de transport des ions Pb (II).
- Le 1,2-dichloroéthane a été choisi comme diluant en raison de sa plus grande constante diélectrique.
- L'acide nitrique conduit à un taux de desextraction du Pb nettement plus élevé.
- Une étude comparative de l'efficacité du transport de Pb(II) à travers les membranes MLS et MPP dans les mêmes conditions expérimentales, ont révélé que le rendement d'extraction est plus élevé dans la MLS que dans la MPP.

Les résultats obtenus ouvrent des perspectives intéressantes quant à l'utilisation des membranes d'affinité pour l'extraction et la séparation du plomb dans un système microfluidique. Cette technologie est très attractive pour des raisons économiques et technologiques.

## ***REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

- [1]: Rickard, DT., Nriagu, J.E., «aqueous environmental chemistry of lead », in the biogeochemistry of lead in the environment, (1978)219-284.
- [2] C.Roustit, Le saturnisme chez l'enfant, de l'épidémiologie à la santé publique, Archives de Pédiatrie, Vol.2(9) (1995)886-890.
- [3] D. FAYE, Thèse de Doctorat, détection fluorimétrique en circuit microfluidique des ions  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  en milieu aqueux. Université de CACHAN (2011).
- [4] Cote, G. "Extraction liquide-liquide." Techniques de l'Ingénieurs : J 2760, (1998).
- [5] LO TC, BAIRD MH, HANSON C. Handbook of Solvent Extraction. Ed. Wiley Interscience, 1983; NewYork
- [6] S.Loeb, S. Sourirajan, UCLA Water Resources Center Report WR CC-34, Los Angeles, California (1960).
- [7] M. Burgard, L. Jurdy, H.S. Park, R. Heimbürger, Nouveau Journal de Chimie, 7 (1983) 575.
- [8] N. N. Li, R. P. Cahn, D. Naden, R. W. M. Lai, Hydrometallurgy, 9(1982) 277.
- [9] N.Pont, V.Salvado ,C.Fontas, J.Membr.Sci. 318 (2008) 340.
- [10] C.Fontas, R.Tayeb, S.Tingry, M.Hidalgo, P.Seta, J.Membr.Sci. 263 (2005) 96.
- [11] C. Fontas, V. Salvado, M. Hidalgo, Solvent Extr. Ion Exch. 17 (1999) 149.
- [12] C. Fontas, C. Palet, V. Salvado, M. Hidalgo, J. Membr. Sci. 178 (2000)131.
- [13] C. Fontas, V. Salvado, M. Hidalgo, Ind. Eng. Chem. Res. 41(2002) 1616.
- [14] M Resina, C Fontas, C Palet, M Munoz, J. Membr. Sci. 311 (2008) 235.
- [15] C. Fontas, E. Antico, V. Salvado, M. Valiente, M. Hidalgo, Anal. Chim. Acta. 346 (1997) 199.
- [16] R.S. Juang, H.C kao, W.H.Wu, J.Membr.Sci. 228 (2004)169.
- [17] C. Fontas, I. Queralt, M .Hidalgo, Spectrochim.Acta PartB, 61 (2006) 407.
- [18] Y.Y.N. Bonggotgetsakul, M. Ashokkumar, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, J. Membr. Sci. 365 (2010) 242.
- [19] R.Guell, E.Antico, S.Kolev, J.Benavente,V.Salvado´, C.Fontas, J.Membr.Sci. 383 (2011) 88.
- [20] Y.M. Scindia, A.K. Pandey, A.V.R. Reddy, J. Membr. Sci. 249 (2005) 143.
- [21] N.Pont, V.Salvado ,C.Fontas, J.Membr.Sci. 318 (2008) 340.
- [22] O.Kebiche-Senhadji, L. Mansouri, S.Tingry, P.Seta, M. Benamor, J.Membr.Sci. 310 (2008) 438.
- [23] C. Fontas, R. Tayeb, M. Dhahbi, E. Gaudichet, F. ThomINETTE, P. Roy, K. Steenkeste, M.P.Fontaine-Aupart, S.Tingry, E.Tronel-Peyroz, P. Seta, J.Membr.Sci. 290 (2007) 62.
- [24] K. ANNANE, Thèse de Doctorat, Extraction et transport des ions de cadmium (II) par membranes d'affinité dans des dispositifs microfluidiques. Université de Tizi-Ouzou (2015).
- [25] O. Kebiche-Senhadji, S. Tingry, P. Seta, M. Benamor, Desalination, 258 (2010) 59.
- [26] C.A. Kozlowski, W. Walkowiak, J. Membr. Sci. 266 (2005) 143.
- [27] K.M.White, B.D.Smith, P.J.Duggan,S.L.Sheahan, E.M. Tyndall, J. Membr. Sci.,194,2001,165.
- [28] M.H.H. Mahmoud,, Sep. Purif. Technol. 84 (2012) 63.

# **ANNEXES**

## **TABLE DES TABLEAUX**

## ***PARTIE THEORIQUE***

### ***CHAPITRE I : APERÇU GENERAL SUR LE PLMOB***

Tableau I.1: Propriétés physico-chimiques du plomb. ....	2
--	---

### ***CHAPITRE II: GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE ET LE TRANSPORT A TRAVERS UNE MEMBRANE LIQUIDE***

Tableau II.1: Quelques travaux réalisés avec les membranes polymères plastifiées en utilisant un transporteur basique. ....	15
---	----

## ***PARTIE EXPERIMENTALE***

### ***CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES***

Tableau III.1: Propriétés physico-chimique de l'Aliquat 336. ....	20
Tableau III.2: Propriétés du solvant organique utilisé. ....	21
Tableau III.3: Liste des composés inorganiques utilisés. ....	22
Tableau III.4: Caractéristiques des membranes utilisées. ....	22
Tableau III.5: Conditions standards d'analyse du plomb en spectrophotométrie d'absorption atomique .....	28

### ***CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSION***

Tableau IV.1: Le rendement d'extraction de Pb (II) en fonction du rapport volumique. ....	39
Tableau IV.2 : Comparaison des pourcentages de transport du plomb (II) entre les différentes membranes MLS dans les mêmes conditions expérimentale. ....	42
Tableau IV.3: Bandes d'absorption des groupements fonctionnels caractérisant la membrane MPP à différentes compositions. ....	46
Tableau IV.4: Comparaison des pourcentages de transport du Pb (II) entre les membranes MLS et MPP dans les mêmes conditions expérimentale. ....	49

## **TABLE DES FIGURES**

## ***PARTIE THEORIQUE***

### ***CHAPITRE I: APERÇU GENERAL SUR LE PLMOB***

Figure I.1 : Diagramme de précipitation du plomb en fonction du pH.....	3
---	---

### ***CHAPITRE II: GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE ET LE TRANSPORT A TRAVERS UNE MEMBRANE LIQUIDE***

Figure II.1:Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide .....	4
Figure II.2: Pénétration à travers la membrane .....	9
Figure II.3: Classification des membranes.....	9
Figure II.4: Exemple d'une membrane symétrique.....	10
Figure II.5: Exemple d'une membrane asymétrique.....	10
Figure II.6: Schéma du transport à travers une membrane liquide .....	11
Figure II.7: Dispositifs de mise en œuvre de membrane liquide épaisse .....	11
Figure II.8: Schéma du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée.....	12
Figure II.9: Exemple de membrane liquide supportée .....	13
Figure II.10: Représentation schématique du processus de transfert d'un soluté à travers une membrane liquide. a) transport simple b) transport facilité. ....	16
Figure II.11: Représentation schématique du principe du co-transport.....	16
Figure II.12: Représentation schématique du principe du contre-transport.....	17
Figure II.13: Mécanisme de transport de Cd (II) à travers une MLS contenant le Lasalocide A comme ionophore.....	18
Figure II.14: Mécanisme de transport Pt(IV) ( $\text{PtCl}_6^{2-}$ ) à travers une MLS contenant l'Aliquat 336 comme ionophore.....	18
Figure II.15: Mécanisme de transport à travers une MPP basé sur la coalescence de domaines liquides.....	18

## ***PARTIE EXPERIMENTALE***

### ***CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES***

Figure III.1: Schéma de l'extraction liquide-liquide.....	19
Figure III.2: Formule chimique de l'Aliquat 336.....	20
Figure III.3: Formule chimique du 2-nitrophényl octyl éther (2-NPOE).....	21
Figure III.4: Vue microscopique des supports polypropylène vierge .....	23

Figure III.5: Formule chimique du triacétate de cellulose (TAC).....	24
Figure III.6: Structure de TAC (image MEB).....	24
Figure III.7 :Représentation schématique de la cellule de transport .....	27
Figure III.8: Schéma du montage expérimental utilisé pour l'étude du transport du plomb à travers une MLS et une MPP .....	27
Figure III.9: Schéma de fonctionnement de la spectrométrie d'absorption atomique .....	28
Figure III.10: Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'absorption atomique...	28
Figure III.11: Ensemble de radiations émises lors de l'interaction faisceau et l'échantillon...	29

## **CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSION**

Figure IV.1: Procédé d'extraction liquide – liquide.....	30
Figure IV. 2: Evolution du rendement d'extraction du plomb en fonction de la nature du diluant.....	32
Figure IV.3: Effet de la concentration du métal $[PbCl_2]$ .sur l'extraction du plomb. ....	33
Figure IV.4: Influence de la concentration de NaCl sur le pourcentage d'extraction de $Pb^{2+}$ . 34	
Figure IV.5:Effet de la concentration de l'aliquat 336 sur le rendement d'extraction de $Pb^{2+}$ 35	
Figure IV.6: Rendement d'extraction des ions $Pb^{2+}$ en fonction du temps. ....	36
Figure IV.7: Pourcentage d'extraction du plomb en fonction de la nature de la phase réceptrice. ....	37
Figure IV.8 : Log de D en fonction de log [Aliquat 336].....	38
Figure IV.9 :Variation du rendement d'extraction de Pb (II) en fonction du pH .....	39
Figure IV.10: Evolution du rendement d'extraction du plomb en fonction du rapport volumique.....	40
Figure IV.11 : Variation de la concentration de Pb (II) en fonction du temps. ....	41
Figure IV.12 : Effet du diluant sur le pourcentage de $Pb^{2+}$ dans les deux phases aqueuses. ....	43
Figure IV.13: Variations du pourcentage de $Pb^{2+}$ à travers une MLS en fonction de la nature de la phase réceptrice .....	44
Figure IV.14: Images MEB de différentes membranes élaborées à partir de:TAC, (B) TAC + 2-NPOE, (C) TAC + 2-NPOE+ Aliquat 336.....	45
Figure IV.15: Spectres IR des différents constituants de la membrane MPP .....	47
Figure IV.16 : Variation de la concentration du plomb dans les compartiments amont et aval en fonction du temps.....	48
Figure IV.17: Images MEB d'une surface de la membrane MPP après transport.....	49