

N° d'ordre :

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

-----  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE: CHIMIE

## MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE: CHIMIE PHYSIQUE

### *THEME*

*Extraction sélective du cadmium par une  
membrane polymérique dans un cellule  
microfluidique*

Présenté par : Melle BELARIF LILA

Soutenu publiquement le 28 /09/2017, devant le jury d'examen composé de:

Mr CHAOUCHI Ahcène	Professeur	U.M.M.T.O	Président
Mme KLALECHE/MITICHE Lynda	M.C.A	U.M.M.T.O	Rapporteuse
Mme BENKHEMOU Malika	MAA	U.M.M.T.O	Examinatrice
Mr SAHMOUNE Amar	Professeur	U.M.M.T.O	Examineur

## **REMERCIEMENTS**

*Les travaux de recherches présentés dans ce mémoire ont été réalisés au département de chimie de la faculté des Sciences de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou sous la direction de Mme MITICHE Lynda épouse KLALECHE.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Mme MITICHE épouse KLALECHE Lynda, Maître de Conférence Classe A à l'Université 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, ainsi pour sa gentillesse qu'elle m'a toujours témoignée.*

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

*Mes sincères remerciements vont également à Mr SAHMOUNE Amar, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté d'examiner mon travail et pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire et pour son aide et sa disponibilité tout au long de la réalisation de ce mémoire.*

*Mes remerciements les plus vifs s'adressent aussi à Mme BENKHEMOU Malika, Maître Assistante à l'Université de Tizi-Ouzou, d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer mon travail.*

*Je remercie également tous les membres de notre équipe de laboratoire pour leur aide et leur sympathie.*

*Enfin, je tiens à adresser mes sincères remerciements à ma famille (parents, frères et sœurs) pour leur soutien et pour leurs encouragements permanents.*

# **ANNEXES**

## ANNEXE DES FIGURES

Figures	Titres	Pages
Figure I.1	Schéma d'une membrane solide sélective	6
Figure I.2	Schéma général d'une membrane liquide volumique	7
Figure I.3	Membrane liquide supportée	7
Figure I.4	Représentation du procédé à membrane liquide émulsionnée	8
Figure I.5	Mécanisme de transport à travers une MPP (à sites fixes)	9
Figure I.6	Schéma du transport simple	10
Figure I.7	Schéma du transport facilité simple	10
Figure I.8	Schéma du Co-transport	11
Figure I.9	Schéma de contre transport (pompe à pH)	11
Figure II.1	Formule développée du D2EHPA	15
Figure II.2	Structure dimère de D2EHPA	16
Figure II.3	Structure chimique de 2-nitro phényl octyl éther (2-NPOE)	16
Figure II.4	Structure chimique de TAC	17
Figure II.5	Dispositif expérimental	18
Figure II.6	Représentation schématique de la cellule microfluidique	19
Figure II.7	Schéma de la pompe péristaltique	19
Figure II.8	Schéma de l'appareil de la SAA	21
Figure III.1	Structure des complexes formés avec le D2EHPA.	24
Figure III.2	Images MEB du support triacétate de cellulose Images MEB de ( 0,05 g TAC+ 0,2 ml NPOE), Images MEB de la MPP (0,05 g TAC+ 0,2 ml NPOE + 10% D2EHPA	25
Figure III.3	Thermogrammes des matrices polymères (a) TAC , (b) TAC + 2-NPOE, (c) membrane (TAC + 2-NPOE + D2EHPA)	26
Figure III.4	Schéma du dispositif expérimental du transport du cadmium par le D2EHPA à travers la MPP incorporée dans la cellule microfluidique	27
Figure III.5	Variations de la concentration de $Cd^{2+}$ dans les trois phases en fonction du temps	28
Figure III.6	Variation du rendement de transport de Cd(II) à travers une MPP en fonction de la concentration en transporteur	29
Figure III.7	Variations du pourcentage de $Cd^{2+}$ transporté dans la phase réceptrice à travers une MPP en fonction du pH de la phase (II)	30

Figure III.8	Variations des concentrations des trois métaux divalents en mélange, dans la phase II en fonction du temps à travers les MPP	31
Figure III.9	Variation des concentrations des deux métaux divalents en mélange, dans la phase II en fonction du temps à travers les MPP	32
Figure III.10	Variations des concentrations des deux métaux divalents en mélange, dans la phase II en fonction du temps à travers les MPP	33
Figure III.11	Variation du pourcentage de Cd (II) extrait dans la phase réceptrice en fonction du nombre de cycles d'utilisation.	34

## ***ANNEXE DES TABLEAUX***

<b>Tableaux</b>	<b>Titres</b>	<b>Pages</b>
Tableau I.1	Paramètres physico chimiques des trois métaux	3
Tableau II.1	Liste de produits chimiques utilisés	14
Tableau II.2	Propriétés physiques et chimiques du D2EHPA	15
Tableau II.3	Propriétés physique de chloroforme	17
Tableau II.4	Les conditions standard d'analyse en spectrométrie d'absorption atomique	20

# Sommaire

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
------------------------------------	---

### **Chapitre I: Etude bibliographique**

I.1. Les métaux lourds.....	3
I.1.1. Définition.....	3
I.1.2. Généralités sur les métaux lourds.....	3
I.1.2.1. Nickel.....	4
I.1.2.2. Cadmium.....	4
I.1.2.3. Zinc.....	5
I.1.3. pH de début de précipitation des trois métaux.....	5
I.2. Transport membranaire.....	6
I.2.1. Définition de la membrane.....	6
I.2.2. Membranes liquides.....	7
I.2.2.1. Membranes liquides épaisses (MLV).....	7
I.2.2.2. Membranes liquides supportées (MLS).....	7
I.2.2.3. Membranes liquides à émulsion (MLE).....	8
I.2.3. Membranes polymères plastifiées (MPP).....	8
I.2.3.1. Définition.....	8
I.2.3.2. Composition d'une membrane polymère plastifiée.....	8
I.2.3.3. Mécanisme de transport dans les MPP.....	9
I.2.4. Différents types de transport à travers une membrane liquide.....	10
I.2.4.1. Transport simple.....	10
I.2.4.2. Transport facilité simple.....	10
I.2.4.3. Transport facilité couplé.....	11
I.3. La microfluidique.....	12
I.3.1. Définition.....	12
I.3.2. Applications de la microfluidique.....	12

### **Chapitre II: Techniques expérimentales**

II.1. Introduction.....	14
II.2. Produits chimiques.....	14

II.3. Préparation des solutions.....	14
II.4. Membrane polymère plastifiée (MPP).....	15
II.4.1. Transporteur (Acide di (2-éthylhexyl) phosphorique).....	15
II.4.2. Plastifiant.....	16
II.4.3. Support polymère.....	17
II.4.4. Solvant.....	17
II.4.5. Préparation de la membrane polymère plastifiée (MPP).....	18
II.5. Dispositif expérimental.....	18
II.6. Dosage des métaux et appareillages utilisés.....	20
II.6.1. Spectrométrie d'absorption atomique.....	20
II.6.2. Microscopie électronique à balayage.....	21
II.6.3. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	21

### **Chapitre III: Résultats et discussions**

III.1. Introduction.....	23
III.2. Préparation et caractérisation structurale de la MPP.....	24
III.2.1. Analyse des surfaces de la MPP au microscope à balayage (MEB).....	25
III.2.2. Analyse thermogravimétrique.....	26
III.3. Transport du cadmium par le D2EHPA à travers la MPP.....	27
III.3.1. Dispositif microfluidique expérimental.....	27
III.3.2. Variation de la concentration de Cd(II) en fonction du temps.....	28
III.3.3. Effet de la concentration du transporteur.....	29
III.3.4. Effet du pH de la phase réceptrice.....	30
III.4. Etude Comparative du transport de Cd(II), Zn(II) et Ni(II) à travers les MPP.....	31
III.5. Transport sélectif du cadmium(II) à partir du mélange Cd/Zn.....	32
III.6. Transport sélectif du cadmium(II) à partir du mélange Cd/Ni.....	32
III.7. Stabilité de la membrane dans la cellule microfluidique.....	33
III.8. Conclusion.....	34
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>36</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>38</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**

## **INTRODUCTION GENERALE**

L'eau est la principale substance qui permet toute vie animale et végétale et constitue 60 à 70% de notre organisme. C'est un solvant qui est facilement contaminé par les composés chimiques tels que les nitrates, les dérivés aromatiques ou encore les métaux lourds à cause de son pouvoir élevé de solvatation. Parmi tous les métaux lourds, le cadmium, élément qui nous intéresse particulièrement, fait partie des métaux qui sont uniquement toxiques et qui ne rentrent pas dans le processus biologique. Il est abondamment utilisé dans le traitement de surface pour protéger les aciers contre la corrosion (cadmiage), comme stabilisant pour les plastiques et pigments et dans la fabrication des batteries (Ni/Cd).

Etant donné sa haute toxicité et sa large utilisation, il est donc primordial de préserver l'eau et de développer des techniques séparatives spécifiques et efficaces permettant son extraction, sa séparation et sa récupération à moindre coût. Parmi les techniques de traitement utilisées, les membranes sont des méthodes de choix qui permettent d'envisager ce type de séparation et de récupération en une seule étape et sont particulièrement sélectives lorsqu'elles sont intégrées dans un dispositif microfluidique.

Dans ce travail, nous avons élaboré une membrane polymère plastifiée (MPP) à partir du tri acétate de cellulose (TAC) comme support polymérique et de l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (noté D2EHPA) comme ligand-transporteur et d'un plastifiant 2-nitrophenyl octyl ether (NPOE) que nous avons caractérisée par différentes techniques physico chimiques puis appliquée au transport sélectif des ions métalliques  $Cd^{2+}$  à partir de solutions synthétiques constituées des ions  $Cd^{2+}$ , de mélanges ternaires ( $Cd^{2+} + Ni^{2+} + Zn^{2+}$ ) et binaires ( $Cd^{2+} + Ni^{2+}$ ) et ( $Cd^{2+} + Zn^{2+}$ )

Le travail est présenté dans ce manuscrit comme suit:

Dans le premier chapitre, nous donnerons quelques généralités sur les trois métaux étudiés, une présentation des méthodes de leur récupération et spécifiquement la technique à membranes polymères plastifiées exploitées dans ce travail ainsi que son intégration dans un dispositif microfluidique.

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

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

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

# CHAPITRE I

*Etude bibliographique*

## I. Etude bibliographique

### I.1. Métaux lourds

#### I.1.1. Définition

Les éléments traces métalliques sont généralement définis comme des métaux lourds dont la masse volumique dépasse  $5\text{g/cm}^3$ . Ils sont présents à l'état de traces dans les 3 compartiments (eau, air, sol). Les métaux considérés comme les plus toxiques pour l'homme sont : le cadmium, le plomb, le mercure et l'arsenic. D'autres comme le cuivre, le zinc, le chrome, pourtant nécessaires à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxiques à doses plus importantes.

#### I.1.2. Généralités sur les métaux lourds

Nous nous attacherons à décrire seulement les trois métaux étudiés le nickel, le cadmium et le zinc.

Dans le tableau I.1, nous avons consigné quelques paramètres qui permettent de prévoir les propriétés physiques et chimiques des trois éléments étudiés.

Paramètres	Métaux		
	Nickel	Cadmium	Zinc
Masse atomique	58.71 g/mole	112,4 g/mole	65,40 g/mole
Point de fusion	1453 °C	321 °C	419,52 °C
Point d'ébullition	2732 °C	767 °C	907 °C
Electronégativité	1.8 V	1.7 V	
Potentiel normal $M^{n+}/M$	-0.25 V	-0,402 V	-0,76 V
Rayon atomique	1,24 Å	0,154 nm	0,14 nm
Rayon ionique	0,69 Å	0,097 (+2)	0,074 nm
Masse volumique	8,9 g/cm <sup>3</sup>	8,7 g/cm <sup>3</sup>	7,11 g.cm <sup>-3</sup>
Energie de 1 <sup>ère</sup> ionisation	735 Kj/mole	866 Kj/mol	904,5 Kj/mol
Minerais	Pentlandite: $[(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8]$ , limonite $[(\text{Ni}, \text{Fe})\text{O}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}]$	Oxyde de cadmium Cd O Sulfure de cadmium: Cd S	-Sphalérite: $(\text{ZnS})$ hemimorphite $(\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2, \text{H}_2\text{O})$

Tableau I.1: Paramètres physico chimiques des trois métaux.

### I.1.2.1. Nickel

#### a) Aspects théoriques du nickel

Le nickel est un élément chimique de symbole Ni et de numéro atomique 28, il appartient au huitième groupe (noté VIII<sub>B</sub>) de la classification périodique des éléments. Il fait partie des éléments du bloc (d) appelés couramment les éléments de transition. Il représente le vingt-deuxième élément le plus courant dans la croûte terrestre. C'est un élément de couleur blanc argenté, très brillant par polissage, dur, malléable et ductile.

Le nickel est un excellent catalyseur de réduction, l'hydrogénation en milieu liquide ou gazeux (à température inférieure à 300 °C), de déshydrogénation et de déshydratation (au dessus de 300 °C). Cependant l'état d'oxydation le plus courant est le degré (+2), Tandis que les états (+3) et (+4) n'apparaissent que dans quelques composés. En solution aqueuse, l'ion hydraté Ni<sup>2+</sup> est vert et ses sels sont verts ou bleus.

La chimie de coordination de nickel regroupe une grande variété de ligands mono et poly dentés, susceptibles de former des complexes avec les ions du métal.

#### b) Toxicité

C'est un facteur de risque du cancer des poumons, inscrit à ce titre dans les tableaux de maladies professionnelles. Le nickel est un métal fortement allergisant, responsable de nombreuses dermatoses chez les sujets exposés.

### I.1.2.2. Cadmium

#### a) Aspects théoriques du cadmium

Le cadmium est un élément chimique de symbole Cd appartenant à la 5<sup>ème</sup> ligne et à la 12<sup>ème</sup> colonne de la classification périodique. c'est un élément de transition du bloc(d). son minerai, la greenockite qui est un sulfure (Cd S) présent en faibles proportions de 0.01 à 0.05 % presque dans tous les minerais du zinc. Il est relativement rare, il n'existe pas naturellement à l'état natif, il est souvent présent dans les minerais de plomb, son abondance dans la nature est de 0.15 ppm.

C'est un métal blanc argenté, brillant, mou, très toxique sous toutes ses formes, possède une résistance à la corrosion; ce qui en fait un revêtement de protection pour les métaux ferreux. Le cadmium est peu réactif, il réagit lentement à l'air humide avec l'oxygène, le soufre; le phosphore et les halogènes. Il est attaqué par les acides non oxydants. Il est très semblable au zinc avec un rayon ionique plus important. Il existe essentiellement aux degrés d'oxydation 0 (métal) et sous forme d'ion métallique (+II), ce qui rend discutable sa classification parmi les métaux de transition. Il forme plusieurs complexes de types CdL<sub>m</sub> avec des ligands L tels que: Cd (Et)<sub>2</sub>, [Cd (NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, [Cd (Cl)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>.

## b) Toxicité

L'exposition au cadmium conduit à des maladies comme l'obstruction des poumons, des maladies rénales, l'anémie, la migraine et provoque la maladie d'Itaï-Itaï (fragilité des os). L'OMS recommande de ne pas dépasser un taux de 5 à 7 µg/kg par semaine. La valeur limite d'exposition aux fumées d'oxydes de cadmium est de 0.05 mg/m<sup>3</sup> [1].

### I.1.2.3. Zinc

#### a) Aspects théoriques du zinc

Le zinc est l'élément chimique de numéro atomique 30 et de symbole Zn. Le corps simple zinc est un métal semblable au magnésium dans la mesure où son état d'oxydation courant est +2, donnant un cation de taille comparable à celle de Mg<sup>2+</sup>. C'est le 24<sup>e</sup> élément le plus abondant dans l'écorce terrestre. Il possède cinq isotopes naturels stables. Le zinc est le premier élément du groupe chimique II<sub>B</sub> avec le cadmium et le mercure. Dans le milieu naturel, le zinc est environ 600 fois plus abondant que le cadmium.

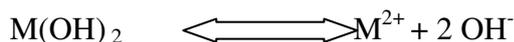
Le zinc pur se présente sous la forme d'un métal bleu-gris. Il est capable de se combiner avec l'oxygène et d'autres non-métaux. L'action des acides dilués sur le zinc dégage du dihydrogène. Avec différents éléments et à la température ambiante, le zinc réagit et forme une patine qui ternit son éclat mais qui est protectrice. Le zinc est un métal bivalent qui possède un caractère réducteur. Il est cassant à froid, Il n'est pas ductile et malléable qu'à des températures allant de 105 °C à 130 °C, voire même 150 °C.

#### b) Toxicité

Le zinc est un oligo-élément nécessaire à la santé humaine. La carence en zinc provoque une perte d'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur et un ralentissement de la cicatrisation des blessures. L'excès de zinc peut être à l'origine de crampes d'estomac, de vomissements ou encore d'anémie.

### I.1.3. pH de début de précipitation des trois métaux

Les trois cations métalliques Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> existent en solution aqueuse à l'état libre à des valeurs de pH inférieures à celles du pH de leur début de précipitation. ils précipitent sous forme d'hydroxydes M(OH)<sub>2</sub>. Cette valeur de pH peut être calculée comme suit:



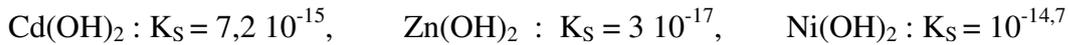
$$K_S = [M^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = [M^{2+}] \cdot (10^{-14} / [H_3O^+])^2 = [M^{2+}] \cdot 10^{(2pH-28)}$$

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

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

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

Produits de solubilité de:



Pour une concentration de  $5 \cdot 10^{-4}$  M :

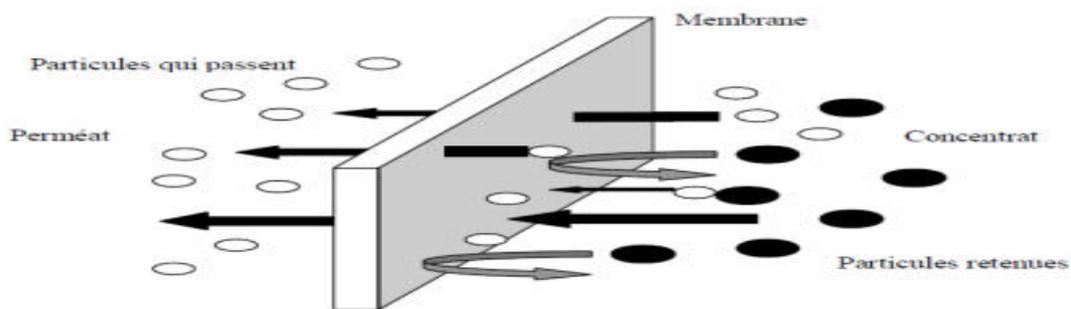
- pH de début de précipitation du Cadmium:  $\text{pH} = 1/2 (28 - 14,14 - \log [\text{Cd}^{2+}]) = 8,58$
- pH de début de précipitation du Zinc:  $\text{pH} = 1/2 (28 - 14,14 - \log [\text{Zn}^{2+}]) = 7,39$
- pH de début de précipitation du Nickel:  $\text{pH} = 1/2 (28 - 14,14 - \log [\text{Ni}^{2+}]) = 8,30$

## I.2. Transport membranaire

### I.2.1. Définition de la membrane

La membrane est définie comme une couche mince semi-perméable dont l'épaisseur peut varier de 100 nm jusqu'à un peu plus de 1 cm. Elle joue le rôle d'une barrière sélective qui sépare les substances dissoutes ou non dans un mélange entre les deux milieux qu'elle sépare. La partie du mélange retenue par la membrane est appelée retenta (ou concentrat) alors que celle qui traverse cette dernière est appelée perméat. La séparation se fait sous l'action d'une force motrice: chimique (concentration) ou physique (pression) selon un mécanisme de séparation défini. Les caractéristiques des membranes sont déterminées par deux paramètres: la perméabilité et la sélectivité.

Le procédé de séparation membranaire est illustré schématiquement (figure I.1).



**Figure I.1: Schéma d'une membrane solide sélective.**

Les membranes se présentent sous différentes formes:

1) Les membranes liquides:

- a) Les membranes liquides épaisses (MLV)
- b) Les membranes liquides supportées (MLS)
- c) Les membranes liquides à émulsion (MLE)

2) Les membranes polymères plastifiées (MPP)

## I.2.2. Membranes liquides

### I.2.2.1. Membranes liquides épaisses (MLV)

Ce type de membrane est le plus utilisé à l'échelle de laboratoire afin d'étudier la séparation et la récupération des ions métalliques contenus dans des solutions aqueuses en utilisant différents extractants (comme le D2EHPA, l'acide laurique etc.), son principe consiste à mettre en contact une phase organique (phase membranaire) avec deux solutions aqueuses (alimentation et réceptrice). Les phases aqueuses sont placées souvent dans les bras d'un tube en U et sont agitées séparément pour éviter leur contact. La figure I.2. suivante montre ce type de membranes.

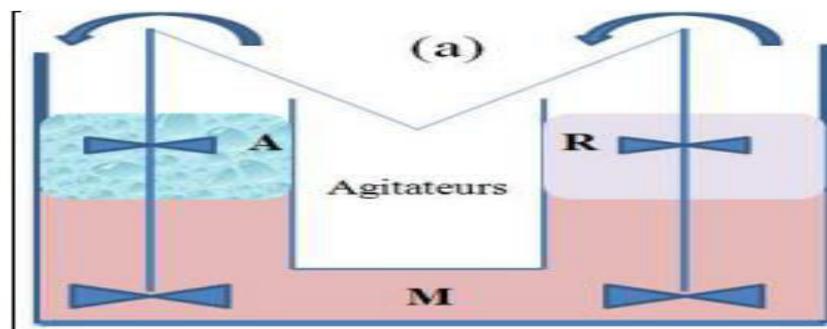


Figure I.2: Schéma général d'une membrane liquide volumique.

### I.2.2.2. Membranes liquides supportées (MLS)

Ce type de membrane est caractérisé par la présence d'un support polymère (le difluorure de polyvinyldène (PVDF) par exemple) mise en contact avec une phase organique appropriée (transporteur + diluant) et de deux solutions aqueuses.

Les pores d'un polymère hydrophobe poreux "membrane" sont remplis de liquide organique, qui est retenu par les forces capillaires, ce qui fournit une phase séparée entre les deux phases aqueuses (d'alimentation et réceptrice). L'extraction par MLS a été employée pour des séparations industrielles, par exemple l'extraction des ions métalliques et des acides organiques à partir des rejets liquides. La figure I.3. suivante montre ce type de membrane:

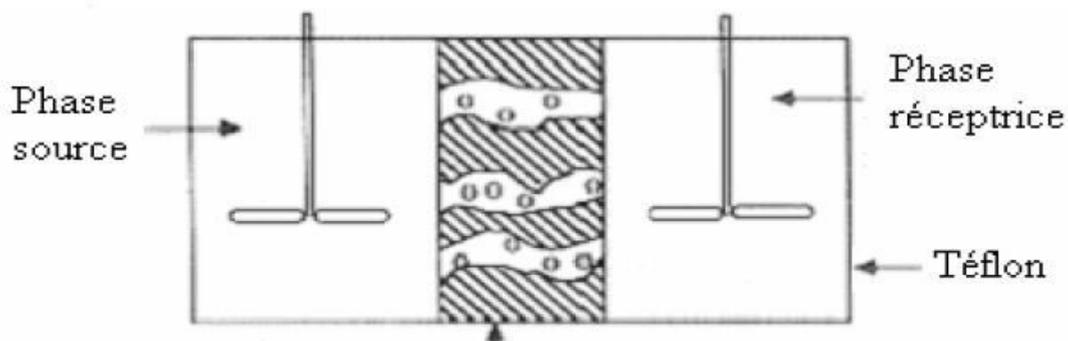


Figure I.3: Membrane liquide supportée.

### I.2.2.3. Membranes liquides à émulsion (MLE)

La technique d'extraction par ce type de membrane est basée sur la formation d'une émulsion stable entre deux solutions immiscibles: une phase interne réceptrice et une phase organique sous l'action d'un agent tension actif afin de stabiliser l'émulsion. L'émulsion obtenue est mise en contact avec une phase externe d'alimentation pour transférer le soluté à extraire vers la phase réceptrice à travers la membrane (Figure I.4).

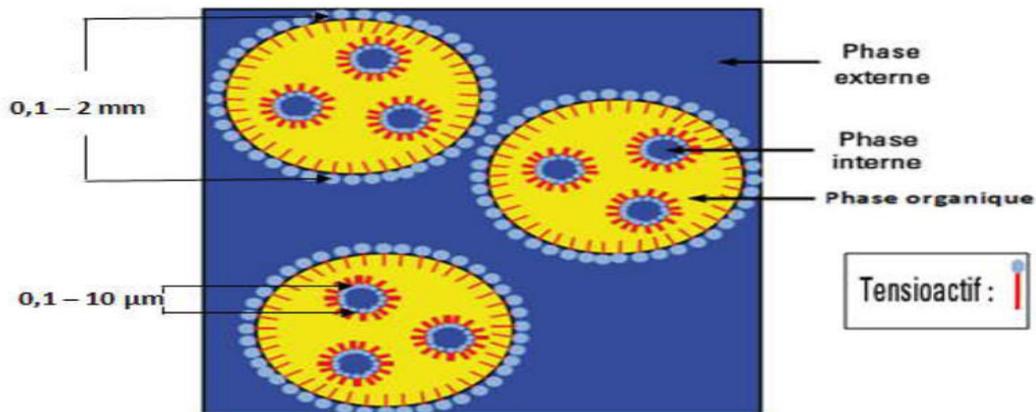


Figure I.4: Représentation du procédé à membrane liquide émulsionnée.

Ce type de membranes a été développé en 1968 [2] afin de récupérer des polluants organiques ou inorganiques et des métaux: métaux alcalins et métaux rares. Cette méthode est généralement applicable pour la séparation de métaux lourds.

### I.2.3. Membranes polymères plastifiées (MPP)

#### I.2.3.1. Définition

Une membrane polymère plastifiée est un système constitué essentiellement d'un transporteur piégé dans une matrice polymère plastifiée à l'aide d'un plastifiant approprié. Dans ce cas la phase membranaire est composée d'un transporteur (complexant) qui assure le transport facilité des espèces chimiques à séparer et d'un plastifiant pour fournir l'élasticité, mélangé avec le polymère de base solubilisé déjà dans un solvant approprié. Elles sont appliquées à l'extraction des ions métalliques et de petites molécules organiques.

#### I.2.3.2. Composition d'une membrane polymère plastifiée

##### a) Polymère de base

Le polymère de base joue un rôle important dans l'établissement de la résistance mécanique de la membrane, parmi les polymères les plus utilisés pour l'élaboration des MPP, on peut citer le chlorure de polyvinyle (PVC) et le triacétate de cellulose (TAC), le choix de ces polymères est du au fait qu'ils ont un caractère presque gel qui favorise le blocage des molécules extractantes dans leurs matrices polymères.

### b) Plastifiant

Le plastifiant est un composé qui introduit dans la matrice du polymère de base afin d'augmenter la distance entre les molécules du polymère et réduire ainsi l'intensité des forces intermédiaires qui existent entre les chaînes du polymère.

L'addition d'un plastifiant à un polymère de base permet de diminuer sa rigidité d'où la possibilité d'obtention de films flexibles.

Le plastifiant présente deux caractéristiques principales tel que la constante diélectrique ( $\epsilon$ ) et la viscosité ( $\eta$ ). Ces deux paramètres ont une grande influence sur les flux du transport.

Parmi les plastifiants les plus utilisés pour l'élaboration des MPP on distingue: le 2-nitrophényl octyl éther (NPOE), le 2-fluorophényl 2-nitrophényl éther (EPNPE), le tris(2-éthylhexyl) phosphate (TEHP) et le tris-n-butoxyéthyl phosphate (TBEP).

### c) Transporteur (Complexant)

Il s'agit d'un agent complexant qui assure la séparation et le transport facilité des ions, il détermine le flux et la sélectivité membranaire pour un ion métallique.

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

#### I.2.3.3. Mécanisme de transport dans les MPP

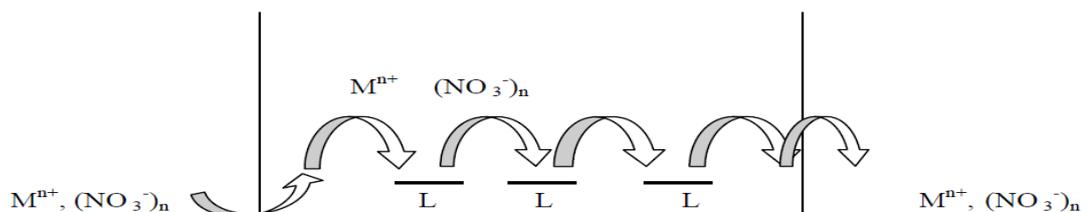
Le transport d'ion métallique à travers une membrane polymère plastifiée est décrit par plusieurs mécanismes:

- le transport par diffusion classique du complexe métallique-transporteur à travers la membrane, comme dans le cas des MLS [3,4]. On distingue quatre étapes:

- Complexation du métal par le transporteur à la première interface
- Diffusion du complexe à travers la membrane
- Décomplexation du complexe à la deuxième interface
- Rétrodiffusion du transporteur vers la première interface

- Le transport se fait par sauts de ces ions métalliques d'un site moléculaire à l'autre (fixed-site jumping) selon le mécanisme de la figure I.5 où le transporteur est présenté comme chimiquement lié dans le cœur du polymère de la membrane [5-7].

- Le transport est assuré par sauts de sites mobiles (mobile-site jumping) [8].



**Figure I.5: Mécanisme de transport à travers une MPP (à sites fixes).**

### I.2.4. Différents types de transport à travers une membrane liquide

Le transport membranaire est un flux de molécules chimiques qui va être mesurer en terme de flux de matériel à travers une unité de surface par unité de temps.

Selon la composition de la membrane et des deux phases (source et réceptrice) on distingue différents types de transport:

#### I.2.4.1. Transport simple

Le passage du soluté M de la phase I vers la phase II à travers la membrane qui contient le diluant sans transporteur se fait dans le sens de gradient de concentration, autrement dit: de la phase la plus concentrée vers la moins concentrée.

Dans ce type de transport la diffusion dépend de la qualité de la membrane (nature, charge et dimension des pores). Un état d'équilibre sera établi et est défini par l'égalité des potentiels chimiques de l'espèce à transporter dans les deux phases aqueuses I et II. Ce type de transport est représenté sur la figure I.6.

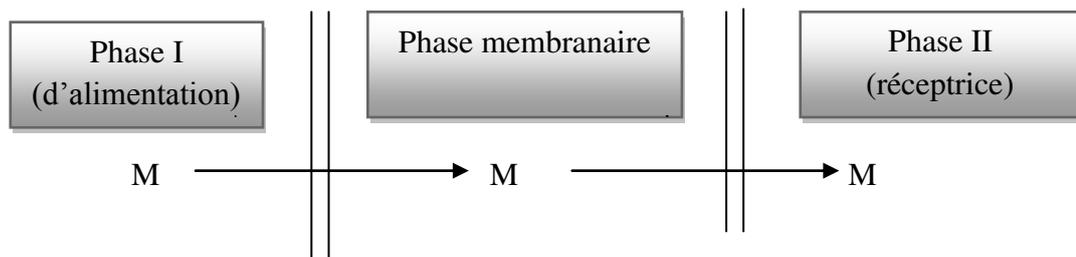


Figure I.6: Schéma du transport simple.

#### I.2.4.2. Transport facilité simple

Ce type de transport est caractérisé par la présence d'un extractant appelé aussi transporteur dans la phase membranaire et un soluté dans la phase (I). Le soluté diffuse à travers la membrane sous forme d'un complexe après sa complexation à la première interface par le transporteur. La diffusion se fait toujours dans le sens du gradient de concentration jusqu'à la deuxième interface où le soluté est libérée dans la phase (II) et le transporteur rediffuse de la deuxième interface vers la première interface. Ce mécanisme de transport est illustré sur la figure I.7.

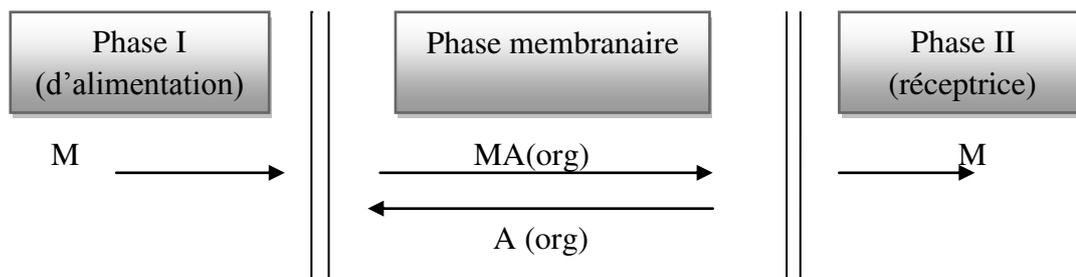


Figure I.7: Schéma du transport facilité simple.

**I.2.4.3. Transport facilité couplé**

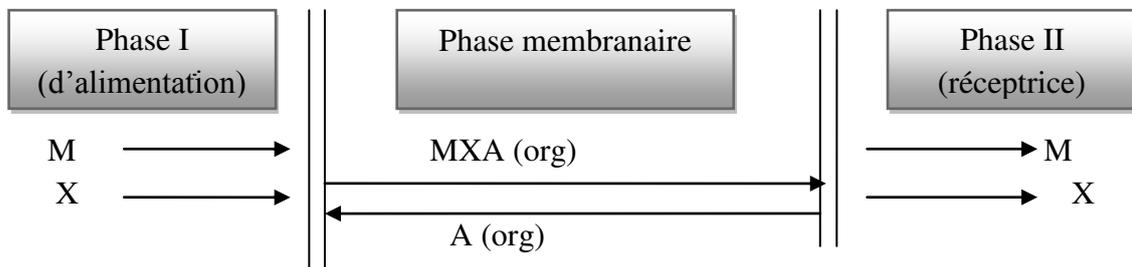
On distingue deux cas; le Co- transport et le contre transport.

**a) Co-transport**

Le Co-transport est caractérisé par la présence de deux espèces chimiques  $M^{m+}$  et  $X^-$  dans la phase aqueuse I (phase d'alimentation) et sont transportées sous forme d'une paire d'ions ( $M^{m+}$ ;  $mX^-$ ) vers la phase aqueuse II (phase réceptrice) à travers la membrane. A chaque interface l'équilibre suivant est réalisé:



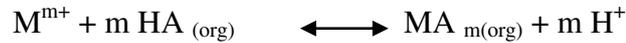
Ce mécanisme de transport est schématisé sur la figure I.8.



**Figure I.8: Schéma du Co-transport.**

**b) Contre-transport**

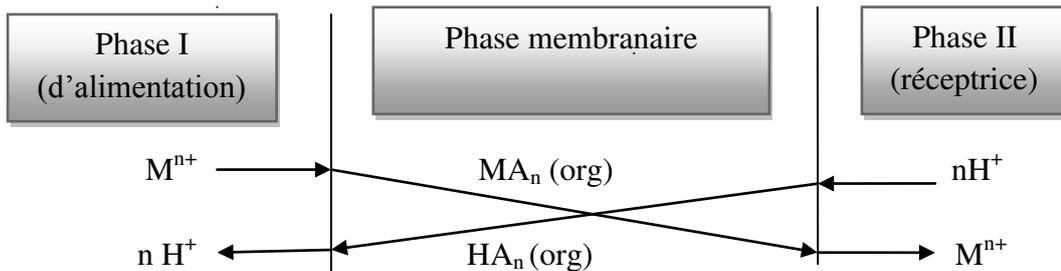
Ce type de transport peut être illustré par des transporteurs acides HL selon l'équilibre suivant:



L'acide HL échange son proton  $H^+$  avec un cation  $M^{m+}$  de la phase d'alimentation pour former le complexe organique  $MA_m$  au niveau de la première interface qui diffuse vers la deuxième interface à travers la phase membranaire où l'extractant libère le cation  $M^{m+}$  dans la phase réceptrice d'où il reprend  $m$  proton ( $mH^+$ ) pour régénérer l'extractant HL qui rediffuse vers la première interface.

Si la différence du pH entre les deux phases est positive c'est à dire:  $[H^+]_{(II)} > [H^+]_{(I)}$

Les directions des flux de cations et de protons sont inversées comme le montre la figure I.9.



**Figure I.9: Schéma de contre transport (pompe à pH).**

## I.3. La microfluidique

### I.3.1. Définition

La microfluidique est la science et la technologie des systèmes manipulant des fluides et dont au moins l'une des dimensions caractéristiques est de l'ordre du micromètre. Elle désigne à la fois la science qui étudie les micro fluides (les fluides dont les canaux d'écoulement mesurent quelques dizaines de micromètres et dont les volumes se mesurent en microlitres) ainsi que les techniques qui permettent de les maîtriser.

La miniaturisation des systèmes consiste à réduire les tailles de dispositifs vers des dimensions submicroniques et à diminuer le volume nécessaire de réactifs. Plusieurs domaines ont été concernés, notamment, la microélectronique [9], mécanique et optique [10], la chimie [11], la biologie [12] et la médecine [13]. les avantages de la miniaturisation sont nombreux, les plus importants sont:

- la réduction de volumes de travail et économie de réactifs et de temps;
- l'amélioration des performances des systèmes ou des techniques de traitement.

### I.3.2. Applications de la microfluidique

Les applications de la microfluidique en chimie ont porté sur la détection de polluants, le contrôle du pH et de la température dans le domaine de l'environnement [11].

Dans le domaine de la récupération des métaux, l'extraction des ions métalliques dans des dispositifs microfluidiques a été également étudiée. Les résultats ont montré que l'extraction dans un dispositif microfluidique réduit le volume et par conséquent la consommation de réactifs qui peuvent être coûteux [9] et offre des performances nettement meilleures que celles des extractions réalisées dans un système conventionnel [14].

Le transport de métaux par les membranes polymères plastifiées (MPP) dans une cellule microfluidique a été peu étudié. Les études réalisées sont:

1. les travaux de Kolev et coll [15] qui traitent la séparation et la détermination du Zn(II) dans des échantillons pharmaceutiques et de galvanisation par une membrane MPP à base de PVC.
2. le transport de l'arsenic (V) par des membranes à fibres creuses [16].
3. les travaux sur l'extraction par les membranes MPP du cadmium (II) [17, 18].

Les résultats obtenus dans ces travaux ont montré que les performances de ces techniques de récupération des métaux sont nettement améliorées lorsque ces dernières sont intégrées dans un système microfluidique.

# CHAPITRE II

*Technique expérimentale*

## II. Technique expérimentale

### II.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les produits chimiques, les méthodes expérimentales et le dispositif microfluidique expérimental utilisés dans ce travail.

### II.2. Produits chimiques

Les solutions aqueuses des ions métalliques  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  sont préparées à partir des sels de nitrates. La membrane polymère plastifiée (MPP) a été élaborée à partir du tiracétate de cellulose (TAC), du plastifiant 2- nitrophényl octyl éther (NPOE) et de l'extractant-transporteur l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA). Dans le tableau II.1 ci-dessus sont consignés quelques caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Produits	Etat physique	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cristaux	290,73	Sigma-Aldrich
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Cristaux	308,48	Sigma-Aldrich
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cristaux	297,49	Sigma-Aldrich
$\text{HNO}_3$	Liquide	63,01 (d=1.33)	Prolabo
NPOE	liquide jaunâtre	251.33	Fluka
$\text{CHCl}_3$	Liquide	119.38	CARLO ERBA
TAC	solide	60.05	Fluka
D2EHPA	liquide visqueux	322.43	ALDRICH

Tableau II.1.: Liste de produits chimiques utilisés

### II.3. Préparation des solutions

Les solutions aqueuses des trois cations métalliques ont été préparées à partir des sels dissous dans de l'eau distillée et le pH de la solution est ajusté par ajout d'une quantité adéquate de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ). La concentration des solutions des trois métaux est de  $2 \cdot 10^{-4}$  M.

## II.4. Membrane polymère plastifiée (MPP)

La membrane polymère plastifiée est constituée d'un support le triacétate de cellulose (TAC), d'un plastifiant le 2- nitrophenylocty éther (2-NPOE) et d'un extractant-transporteur l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) dissous dans le diluant chloroforme (CHCl<sub>3</sub>).

### II.4.1. Transporteur (Acide di (2-éthylhexyl) phosphorique)

L'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique est un liquide visqueux, transparent et incolore. Appelé aussi (D2EHPA), c'est un diester mono acide dont la formule semi-développée est représentée sur la figure II.1. Il trouve des applications dans le domaine de l'industrie: comme premier extractant de l'uranium à partir de ses minerais [19], la récupération et la séparation de plusieurs métaux.

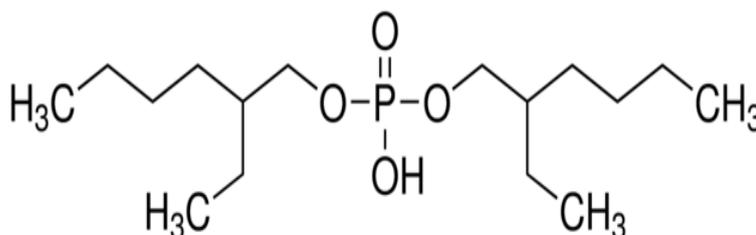


Figure II.1: Formule développée du D2EHPA.

#### a) Propriétés physiques et chimiques du D2EHPA

Les propriétés physiques sont présentées dans le tableau suivant:

Caracteristiques	Valeurs
Masse molaire (g/mole)	322,43
Masse volumique (g/ml) à 25°C	0,976-0,977
Indice de réfraction à 25°C	1,4418
Constante d'acidité pKa	3,5
Constante de dimérisation	5.01.10 <sup>4</sup>
Viscosité dynamique à 20°C	0,56
Temperature d'ébullition à 1 atm (°C)	155
pK <sub>a</sub> constante d'acidité dans l'eau	171
Solubilité du D2EHPA dans l'eau (% mas) à 20°C (% masse)	0,01
Solubilité de l'eau dans le D2EHPA (% mas) à 20°C (% masse)	2,4

Tableau II.2: Propriétés physiques et chimiques du D2EHPA.

## b) Propriétés chimiques du D2EHPA

Le D2EHPA est un extractant d'ions métalliques très stable qui peut être utilisé à la température de 60 °C pendant plusieurs mois dans les opérations d'extraction par solvant et sans risque de décomposition. La décomposition commence à partir de la température de 70°C et devient plus rapide au fur et à mesure que la température augmente.

Le D2EHPA est insoluble dans les solutions aqueuses. Il se comporte comme un surfactant. C'est une substance très soluble dans les solvants organiques (le chloroforme par exemple). Il est généralement présent sous forme d'un dimère dans les solvants non polaires ( Figure II.2.).

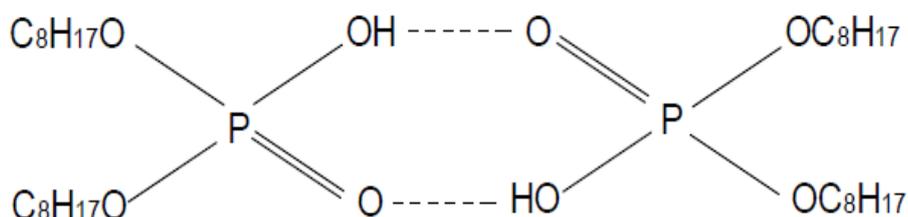


Figure II.2: Structure dimère de D2EHPA.

Dans les solvants polaires (les alcools, les acides organiques), il se trouve sous forme de monomère. Dans les solutions aqueuses alcalines, la solubilité du D2EHPA varie largement avec la concentration et la nature des sels ou des ions contenus dans ces solutions.

### II.4.2. Plastifiant

Le plastifiant utilisé pour élaborer les MPP est le nitro phényl octyl éther qui est un liquide jaunâtre fourni par Flucka, de formule chimique ( $C_{14}H_{21}NO_3$ ) représentée sur la figure suivante, il est non volatil, insoluble dans l'eau et présente une faible viscosité, il est utilisé comme plastifiant dans les MPP et un diluant dans les MLS. Ce solvant présente les meilleures caractéristiques pour assurer la stabilité du complexe (soluté-transporteur).

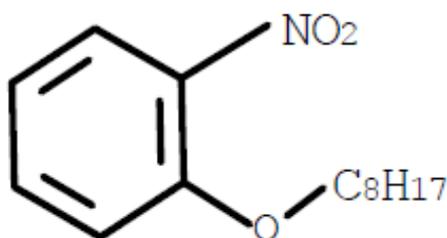


Figure II.3: Structure chimique de nitro phényl octyl éther (NPOE).

Ses propriétés physiques sont les suivantes:

- ✓ masse molaire de  $251,33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- ✓ sa densité est de 1,041 (25 °C),
- ✓ une viscosité de 12,8 mPa
- ✓ température d'ébullition de l'ordre de 197-198 °C.
- ✓ sa constante diélectrique élevée ( $\epsilon=24$ ),

### II.4.3. Support polymère

Le support polymérique utilisé dans notre travail est le triacétate de cellulose (TAC) et cela grâce à la facilité de sa mise en œuvre et les bonnes propriétés mécaniques et chimiques qu'il confère aux membranes MPP, c'est un polymère artificiel qui présente une très grande solubilité dans les solvant organique et surtout dans le chloroforme.

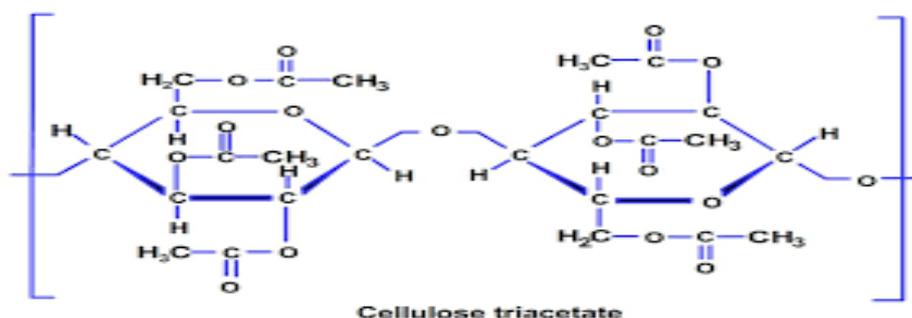


Figure II.4: Structure chimique de TAC.

### II.4.4. Solvant

Le chloroforme est défini comme étant un solvant ou un agent d'extraction industriel, de réactif de laboratoire d'analyse chimique utilisé pour la synthèse de la membrane polymère plastifiée. Ses propriétés physiques sont les suivantes:

Solvant	Masse molaire (g/mol)	densité	Viscosité (mPa.s)	Température d'ébullition (°C)	Masse volumique (g/ml)	Solubilité dans l'eau g/l à 20°C.
Chloroforme	119.378	1.47	0.58	61	1.4798	8

Tableau II. 3: Propriétés physique de chloroforme.

### II.4.5. Préparation de la membrane polymère plastifiée (MPP)

Le protocole suivi pour préparer ce type de membrane est celui présenté par Sugiura, décrit par White et coll [20,21]. Pour synthétiser une membrane polymère plastifiée, une masse de 0,05 g de triacétate de cellulose (TAC) est dissoute dans 10 ml de chloroforme pendant un temps d'agitation de 5h. On ajoute sous agitation magnétique une quantité du plastifiant NPOE et du transporteur (D2EHPA) à la solution pendant 2h. La solution obtenue est versée dans une boîte de Pétri en verre de 9 cm de diamètre puis laissée sur une surface plane de niveau s'évaporer pendant 24 heures. La membrane ainsi obtenue est enlevée de la boîte de Pétri délicatement après ajout d'une goutte d'eau en utilisant une pince à membrane, puis séchée avec un papier absorbant. Le film obtenu est placé entre les deux compartiments de la cellule microfluidique afin d'étudier le transport du cadmium, du nickel et du zinc.

### II.5. Dispositif expérimental

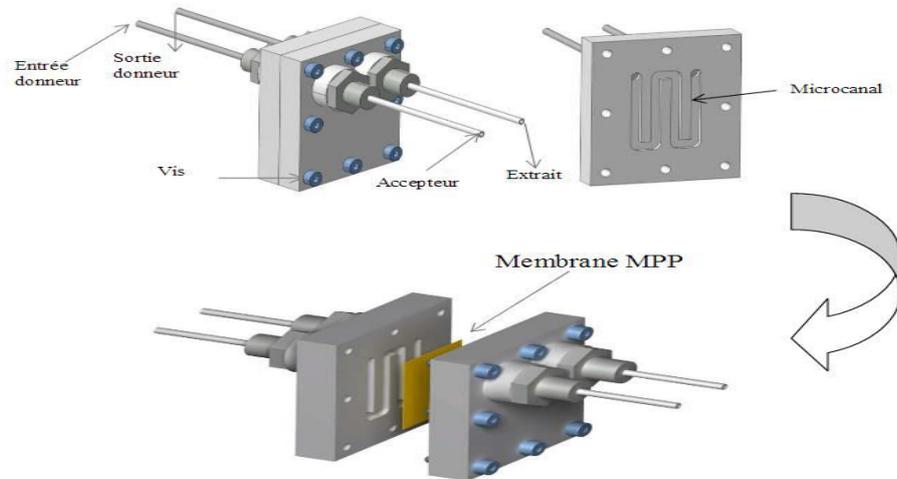
Le transport des cations métalliques à travers la MPP a été réalisé à l'aide d'un montage qui est composé d'une cellule microfluidique, une pompe péristaltique, deux béchers dont lesquelles on met les deux phases aqueuses I et II (source et réceptrice respectivement) pris séparément.



Figure II.5. Dispositif expérimental.

Le système microfluidique est une cellule en téflon constituée de deux plaques en téflon identiques et possédant, sur une des faces, des microcanaux en serpentin de surface égale et qui permettent la circulation des solutions aqueuses de la phase source et de la phase réceptrice. La membrane est placée entre les deux plaques en téflon et présente, dans cette position, une surface de contact active égale à la surface des microcanaux pour les deux solutions aqueuses des phases source et réceptrice. La membrane est maintenue entre les microcanaux des deux plaques de manière étanche par un système de vis de serrage.

Les dimensions de chaque microcanal sont de 1 mm de profondeur, 2,5 mm de largeur et 20 mm de longueur et la surface active de la membrane est égale à  $1,64 \text{ cm}^2$ . Les tuyaux sont de diamètre égal à 1,02 mm.



**Figure II.6: Représentation schématique de la cellule microfluidique.**

Les solutions des phases d'alimentation et réceptrice sont placées dans des flacons en plastique. La circulation, en circuit fermé, de chacune des deux solutions dans les microcanaux est assurée par une pompe péristaltique ISMATEC 849 (Figure II.7) à débit fixe et constant de 3,3 ml/min.



**Figure II.7: Schéma de la pompe péristaltique.**

### III.6. Dosage des métaux et appareillages utilisés

Le dosage du cadmium (II), du nickel (II) et du zinc(II) dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'une spectroscopie d'adsorption atomique à flamme air-acétylène, de marque Shimadzu de type AA 6800, piloté par un micro-ordinateur. Les conditions de dosage de ces trois éléments sont:

Métal	Longueur d'onde (nm)	Domaine de linéarité ( $\mu\text{g/ml}$ )	Type de flamme
Cadmium(II)	228,8	0,01-1,2	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Nickel (II)	232	0,5-2,0	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Zinc(II)	213,9	0,01-2,0	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>

**Tableau II.4. Les conditions standard d'analyse en spectrométrie d'absorption atomique.**

La variation du pH de la phase aqueuse a été suivie à l'aide d'un pH-mètre de type HANNA pH 211. Des prélèvements de 0,5 ml sont effectués des deux phases aqueuses I et II à des intervalles de temps réguliers, dilués puis le métal contenu dans chaque prélèvement est dosé par la spectrométrie d'absorption atomique.

#### III.6.1. Spectrométrie d'absorption atomique

La spectrophotométrie par absorption (SAA) est une méthode quantitative qui permet de doser l'élément à l'état de traces (ordre de ppm). L'élément à doser présent en solution sous forme de composés chimiques est vaporisé dans une flamme sous forme d'aérosol. Celle-ci est produite par combustion d'un combustible (acétylène) et d'un carburant (air). Les gouttelettes arrivent au niveau du dard de la flamme où l'énergie libérée par combustion les vaporise et dissocie le composé chimique contenant l'élément.

Le principe de l'analyse par SAA est basé sur l'absorption d'une radiation par les atomes présents dans la flamme. Cette radiation est caractéristique de l'élément à doser et se présente sous forme de raie d'émission. La quantité de radiations absorbée dépend du nombre d'atome de l'élément étudié se trouvant devant le faisceau. Le schéma de l'appareil est donné sur la figure II.8.

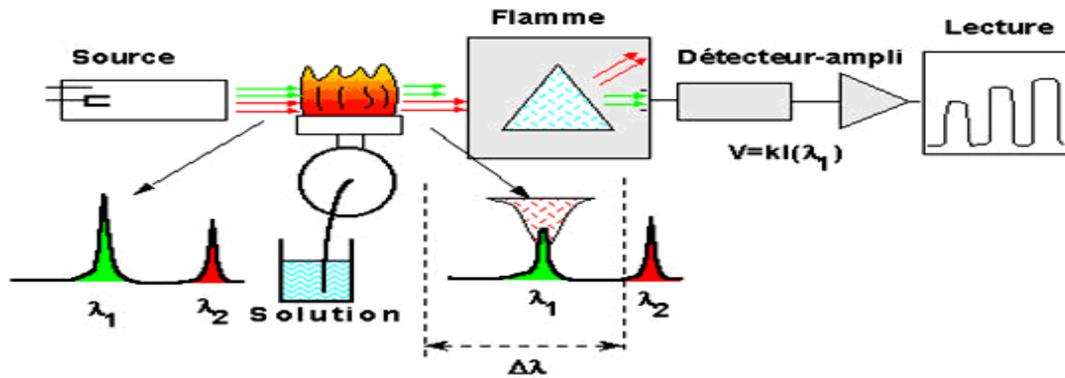


Figure II.8: Schéma de l'appareil de la SAA.

L'énergie d'un faisceau électromagnétique traversant la flamme est en partie absorbée par les atomes libres. Cette absorption entraîne une diminution de l'intensité du faisceau électromagnétique transmis. L'absorbance mesurée dépend de la concentration de l'élément dans la solution, donnée par une relation de la forme:

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

Avec :

$I_0$ : Intensité de la radiation incidente.

$I$ : Intensité de la radiation transmise.

$L$ : Longueur du chemin optique.

$C$ : Concentration de l'élément considéré.

$K$ : Coefficient d'absorption

### III.6.2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'étudier la surface et l'homogénéité de la membrane. Nos membranes ont été étudiées avec un microscope électronique à balayage type HITACHI S4500 qui peut atteindre une résolution de 1,5 nm. L'échantillon membranaire est placé sur un plot, qui, avant d'être introduit dans la chambre à vide du microscope subit une étape de métallisation. En effet, on dépose, par pulvérisation cathodique une fine couche conductrice de platine à la surface de l'échantillon membranaire afin d'éviter la formation de charges électrostatiques gênantes pour la caractérisation.

### III.6.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. L'appareillage utilisé est une ATG 2950 de marque TA-instruments qui peut travailler de la température ambiante jusqu'à 1000 °C sous air ou sous atmosphère inerte (azote) avec une vitesse de montée en température de 10 °C/min.

La variation de la masse, donnée par le système de rééquilibrage, est enregistrée en fonction de la montée en température.

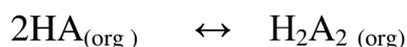
# CHAPITRE III

## *Résultats et discussions*

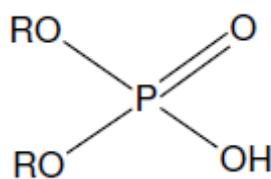
### III. Résultats et discussions

#### III.1. Introduction

L'acide di-(2-ethylhexyl)phosphonique noté D2EHPA fait partie des acides organophosphorés oxygénés comportant un groupement  $\text{POH}(=\text{O})$  possédant de remarquables propriétés extractives vis à vis des cations métalliques. Il est très utilisé dans les études de récupération de métaux par les procédés d'extraction liquide-liquide et membranaires. Il extrait les ions métalliques à la fois par échange cationique et par solvataion. En effet, l'atome d'oxygène doublement lié avec l'atome de phosphore peut former avec un complexe neutre une liaison solvatante. Compte tenu de son pKa relativement faible (3,5), le groupement hydroxyle peut, quant à lui, perdre un proton et réaliser ainsi une liaison covalente. L'acide D2EHPA est, dans la plupart des cas, présent dans les solvants organiques sous forme de dimère. La réaction de dimérisation dans un solvant organique est:

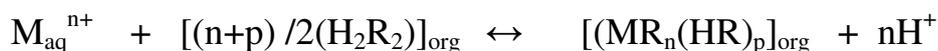


La formule générale est:



Avec  $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-$

Le D2EHPA extrait les métaux dans la plupart des cas selon le mécanisme suivant [22]:



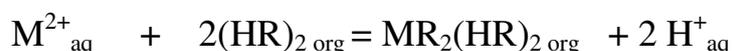
où

$\text{H}_2\text{R}_2$  est le D2EHPA sous forme de dimère,

M est le métal,

n est la valence du métal et p est le nombre de molécules de D2EHPA engagées dans la réaction.

Les métaux divalents sont généralement extraits par le D2EHPA selon l'équilibre suivant [17]:



Les structures des complexes formés sont, par exemple, pour le nickel et le zinc celles représentées par la figures III.1.

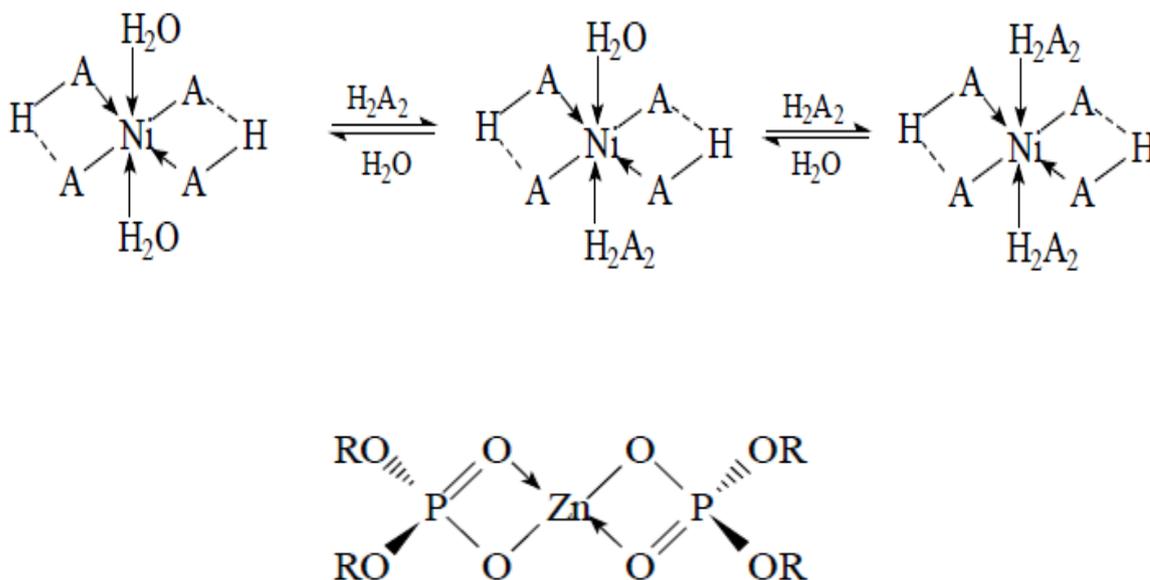


Figure III.1: Structure des complexes formés avec le D2EHPA.

### III.2. Préparation et caractérisation structurale de la MPP

Nous avons préparé une membrane polymère plastifiée MPP dont la composition optimale a été déterminée dans un travail antérieur [23]. La membrane MPP préparée est constituée de 0,05 g de support TAC, de 0,2 ml de plastifiant NPOE et du transporteur D2EHPA à des concentrations variables, comprises entre 2,5 % et 20 % ( $m_t/m_m$ ) avec  $m_t$  masse du transporteur D2EHPA et  $m_m$  la masse totale de la membrane.

Plusieurs techniques physico chimiques telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sont nécessaires pour caractériser la surface d'une membrane.

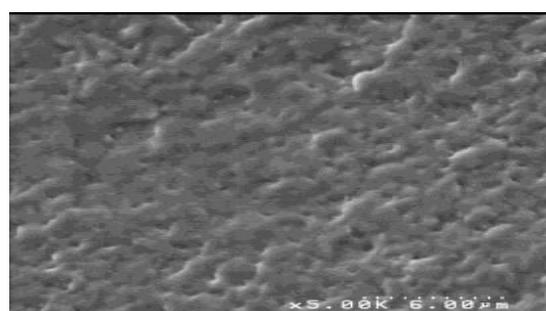
Dans ce travail, nous avons exploité la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse thermogravimétrique (ATG) qui ont permis, respectivement, de déterminer la morphologie de la surface de la membrane, de mettre en évidence d'éventuelles interactions chimiques entre les différents constituants de la membrane et d'identifier les liaisons chimiques.

### III.2. 1. Analyse des surfaces de la MPP au microscope à balayage (MEB)

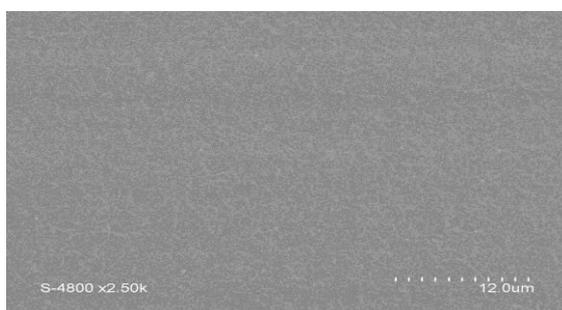
Les images du support TAC seul, du TAC en présence de plastifiant NPOE et de la membrane MPP constituée du TAC, plastifiant NPOE et de l'extractant-transporteur D2EHPA sont représentées sur la figure III.2. Cette figure montre que, dans le cas du support TAC seul (image (a) et (b)), le support polymère présente une surface uniforme, dense et homogène sans macro-vides. Après l'ajout du plastifiant (NPOE), les images (c) et (d) montrent que la surface obtenue ne présente pas de différence entre le polymère de base TAC seul et la membrane (TAC-NPOE). En revanche, la présence du TAC, du NPOE et D2EHPA forme une membrane dont la surface est assez rugueuse comme le montrent les photographies (e) et (f).



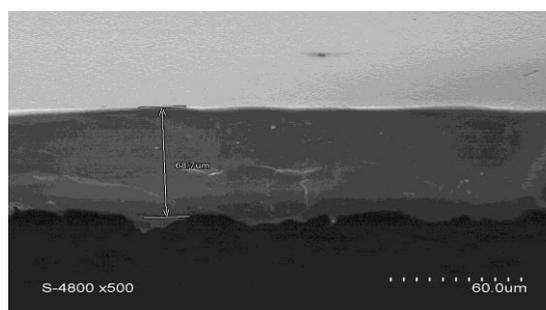
(a) en surface



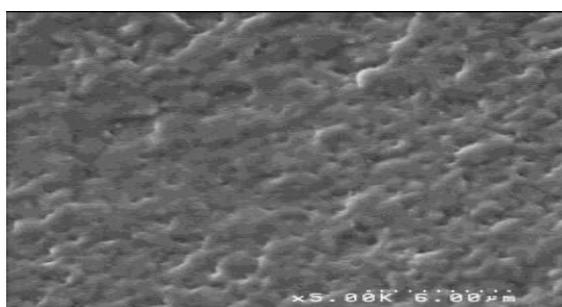
(b) en section



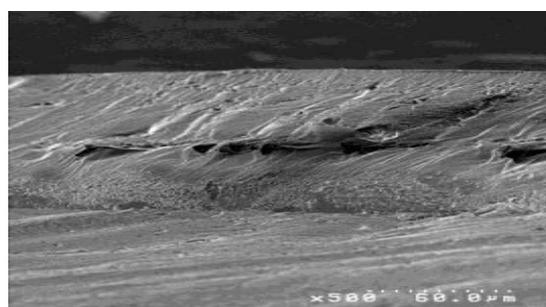
(c) en surface



(d) en section



(e) en surface



(f) en section

**Figure III.2: Images MEB du support triacétate de cellulose (TAC 0,05g).  
Images MEB de (0,05 g TAC+ 0,2 ml NPOE), Images MEB de la MPP (0,05 g TAC+ 0,2 ml  
NPOE + 10% D2EHPA.**

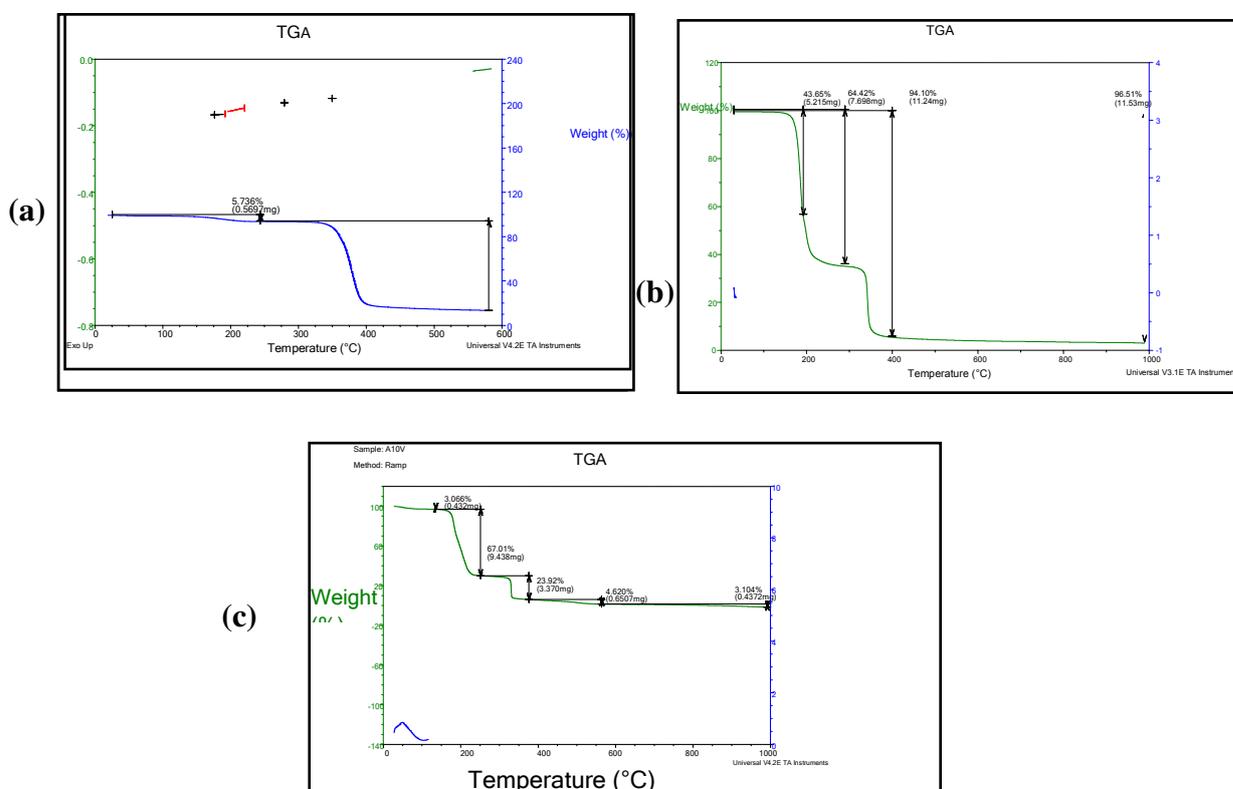
### III.2.2. Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectués dans le but de visualiser les différentes températures de dégradation des membranes étudiées afin de repérer les éventuels changements qui pourront nous renseigner sur les possibles modes d'interactions entre les différents composants.

Sur la figure III.3 sont reportés les thermogrammes (% de perte en poids en fonction de température) du support TAC seul (a), du mélange support + plastifiant TAC + NPOE (b) ainsi que celui de la membrane MPP (TAC + NPOE + D2EHPA) (c).

Les thermogrammes montrent que la dégradation du TAC (thermogramme (a)) se produit après la perte d'eau, en une seule étape et à une température proche de 325 °C (environ 81% de la masse initiale), après quoi, les composés restants sont perdus par carbonisation.

Dans le cas de la membrane contenant NPOE + TAC (thermogramme b), la perte de poids commence à environ 190 °C, ce qui correspond à la perte d'une seule partie (43,65%), à la température d'ébullition de NPOE soit 198 °C. Le poids de NPOE correspondant à 61 % du poids total de l'échantillon de la membrane n'est pas totalement perdu à cette température. À 210 °C, une perte de 21 % du poids de la membrane peut être attribuée au reste du NPOE en interaction présumée avec les chaînes polymères. La dégradation du polymère de TAC commence à environ 370 °C. Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature [24].

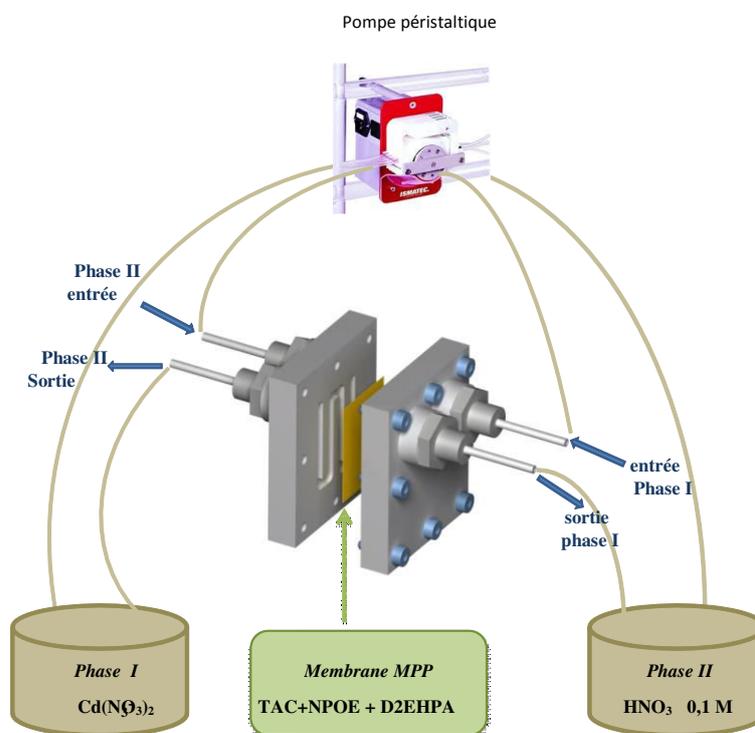


**Figure III.3. Thermogrammes des matrices polymères**  
**(a) TAC , (b) TAC + 2-NPOE, (c) membrane (TAC + 2-NPOE + D2EHPA).**

### III.3. Transport du cadmium par le D2EHPA à travers la MPP

#### III.3.1. Dispositif microfluidique expérimental

Le schéma dispositif expérimental utilisé dans ce travail est représenté sur la figure III.4 ci-dessous.



**Figure III.4: Schéma du dispositif expérimental du transport du cadmium par le D2EHPA à travers la MPP incorporée dans la cellule microfluidique.**

Les solutions des deux phases aqueuses I et II ont la composition suivante:

La phase d'alimentation (I) est une solution aqueuse de Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et/ou de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> à 2.10<sup>-4</sup> M de pH= 5.

La phase réceptrice (II) est une solution aqueuse d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> de pH=1. La membrane MPP préparée est constituée de 0,05 g de support TAC, de 0,2 ml du plastifiant NPOE et du transporteur D2EHPA à des concentrations variables, comprises entre 2,5 % et 20 % (m<sub>t</sub>/m<sub>m</sub>) avec m<sub>t</sub>: masse du transporteur D2EHPA et m<sub>m</sub>: masse totale de la membrane.

Des prélèvements des deux solutions de la phase d'alimentation et réceptrice sont effectuées à des intervalles de temps réguliers et la quantité de métal est dosée par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA).

Le taux de récupération des ions métalliques de la phase d'alimentation vers la phase réceptrice est donné par l'équation suivante :

$$\text{Récupération (\%)} = \frac{C_t \text{ Réceptrice}}{C_0 \text{ source}} \times 100 \quad (1)$$

Où

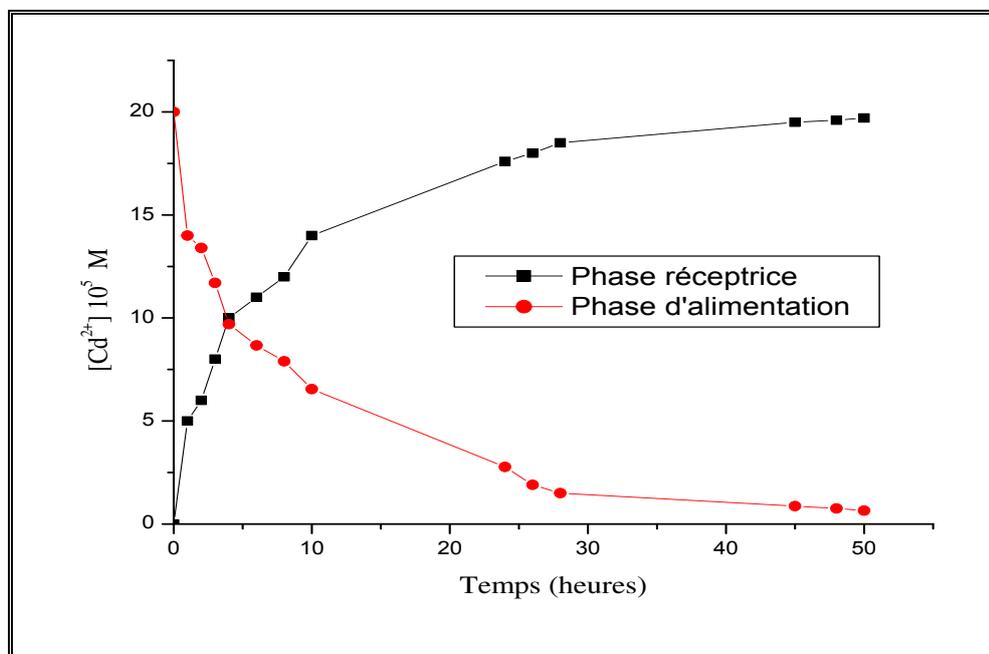
$C_0$  est la concentration initiale du métal dans la phase d'alimentation,

$C_t \text{ réceptrice}$  représente la concentration du métal dans la phase réceptrice à l'instant  $t$ .

### III.3.2. Variation de la concentration de Cd(II) en fonction du temps

Sur la figure III.5 sont portées les courbes représentant la variation des concentrations en cadmium(II) en fonction du temps pour chacune des deux phases aqueuses I et II. Ces courbes montrent que la quantité d'ions Cd(II) dans la phase aqueuse réceptrice augmente au cours du temps, celle de la phase aqueuse d'alimentation diminue tandis que la quantité de Cd(II) accumulée dans la membrane est quasiment nulle. Un état stationnaire est atteint après six heures de transport où la quantité de métal extraite de la phase d'alimentation vers la membrane est égale à celle transférée de la membrane vers la phase réceptrice.

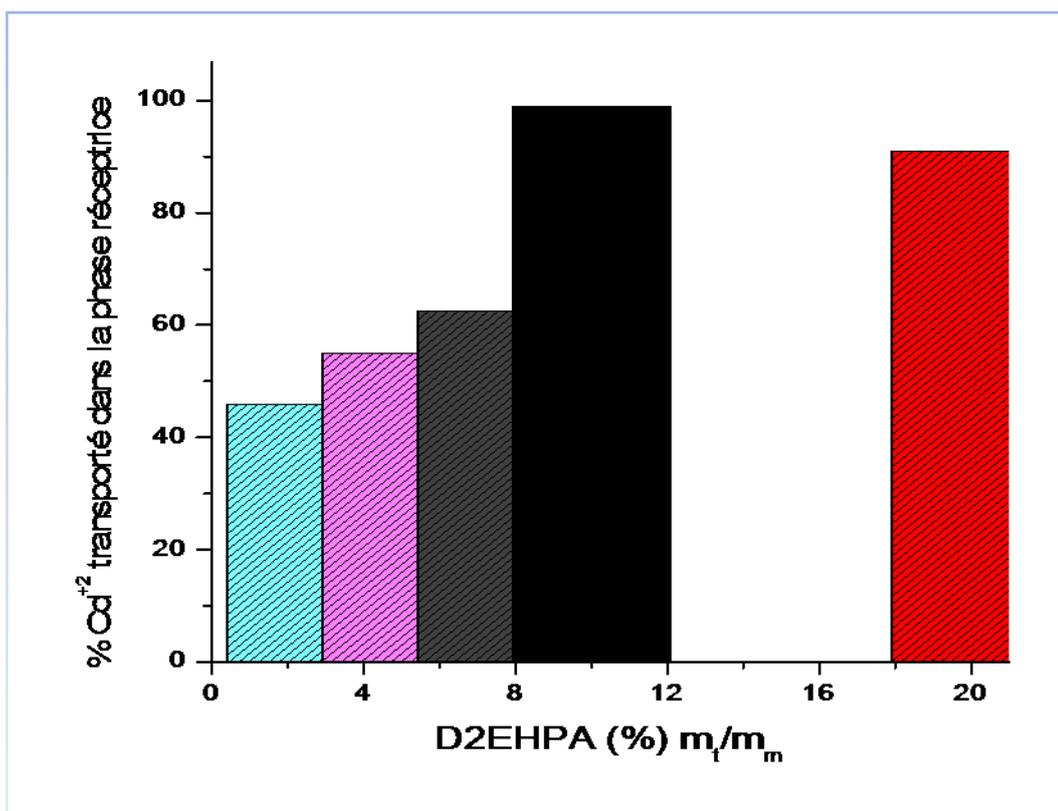
Le mécanisme de transport de l'ion à travers la membrane est contrôlé par des réactions de complexation et de décomplexation à l'interface phase alimentation-membrane et membrane-phase réceptrice respectivement.



**Figure III.5: Variations de la concentration de Cd<sup>2+</sup> dans les trois phases en fonction du temps. [Cd<sup>2+</sup>]<sub>I</sub> = 2.10<sup>-4</sup> M, pH<sub>I</sub> = 5, [HNO<sub>3</sub>]<sub>II</sub> = 10<sup>-1</sup>M. MPP: 0.05g (TAC) + 0.2 ml (NPOE) + 10 % en D2EHPA.**

### III.3.3. Effet de la concentration du transporteur

Afin d'étudier l'effet de la concentration de l'extractant dans la membrane sur l'efficacité de l'extraction et du transport des ions cadmium (II), des membranes ont été préparées à partir de 0,05 g de TAC, de 0,2 ml de NPOE et du transporteur (D2EHPA) à des concentrations variables, allant de 2,5 % à 20 % ( $m_t / m_m$ ) (masse du transporteur / masse totale de la membrane). La phase aqueuse d'alimentation (I) réceptrice (II) sont respectivement une solution aqueuse de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  à  $2 \cdot 10^{-4}$  M de  $\text{pH} = 5$  et d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) à  $\text{pH} = 1$ . Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.6.



**Figure III.6: Variation du rendement de transport de Cd(II) à travers une MPP en fonction de la concentration en transporteur.**

$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{I}} = 2 \cdot 10^{-4}$  M,  $\text{pH} = 5$ ,  $[\text{HNO}_3]_{\text{II}} = 10^{-1}$  M.

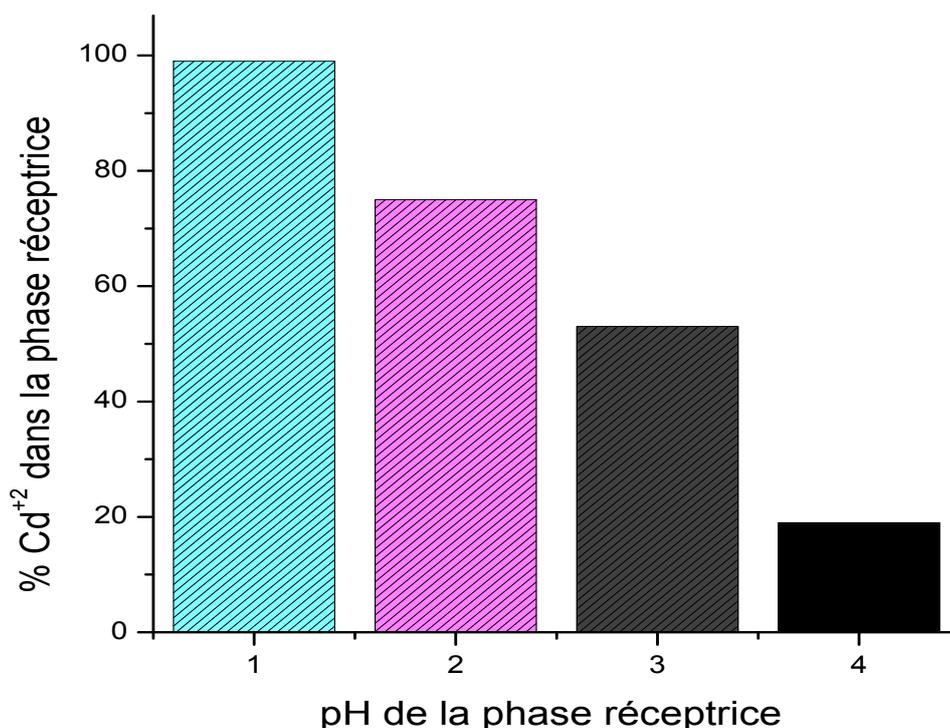
MPP: 0,05g (TAC) + 0,2 ml (NPOE) + X % en D2EHPA

Nous constatons que le pourcentage de Cd(II) extrait dans la phase réceptrice augmente lorsque la concentration en transporteur D2EHPA dans la membrane croît de 2,5% à 10 % ( $m_t/m_m$ ). A la concentration de 10 % ( $m_t/m_m$ ), le taux de Cd(II), il atteint une valeur maximale de 99% dans la phase réceptrice. A des concentrations en D2EHPA supérieure à 10 %, le pourcentage de Cd(II) dans la phase réceptrice diminue. Cette chute du rendement de transport de Cd(II) est probablement due à une augmentation de la viscosité apportée par le D2EHPA dans la membrane, ce qui diminue la vitesse de diffusion du complexe (Cd-D2EHPA) à travers la membrane.

Dans la suite de ce travail, la concentration de 10 % (m<sub>t</sub>/m<sub>m</sub>) en D2EHPA est la concentration optimale qui sera utilisée dans les expériences de transport des deux autres ions Zn<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup> à travers la membrane polymère plastifiée.

### III.3.4. Effet du pH de la phase réceptrice

Des expériences de transport des ions Cd(II) à une concentration de  $2.10^{-4}$  M à travers une MPP contenant le D2EHPA constituée de 0,05 g de TAC, de 0,2 ml, de NPOE et de 10 % de D2EHPA ont été réalisées. La valeur du pH de la phase d'alimentation étant fixé à 5 et celle de la phase aqueuse réceptrice variant de 1 à 4. Sur la figure III.7 est représentée la variation du pourcentage d'ions de Cd(II) transportés en fonction du pH de la phase réceptrice. Cette courbe montre que le pourcentage de Cd(II) extrait dans la phase réceptrice croît lorsque la valeur du pH de cette dernière diminue de la valeur 4 à 1. Un pourcentage de 99 % des ions Cd(II) est transféré à la phase réceptrice lorsque la valeur du pH de cette dernière est égale à 1.



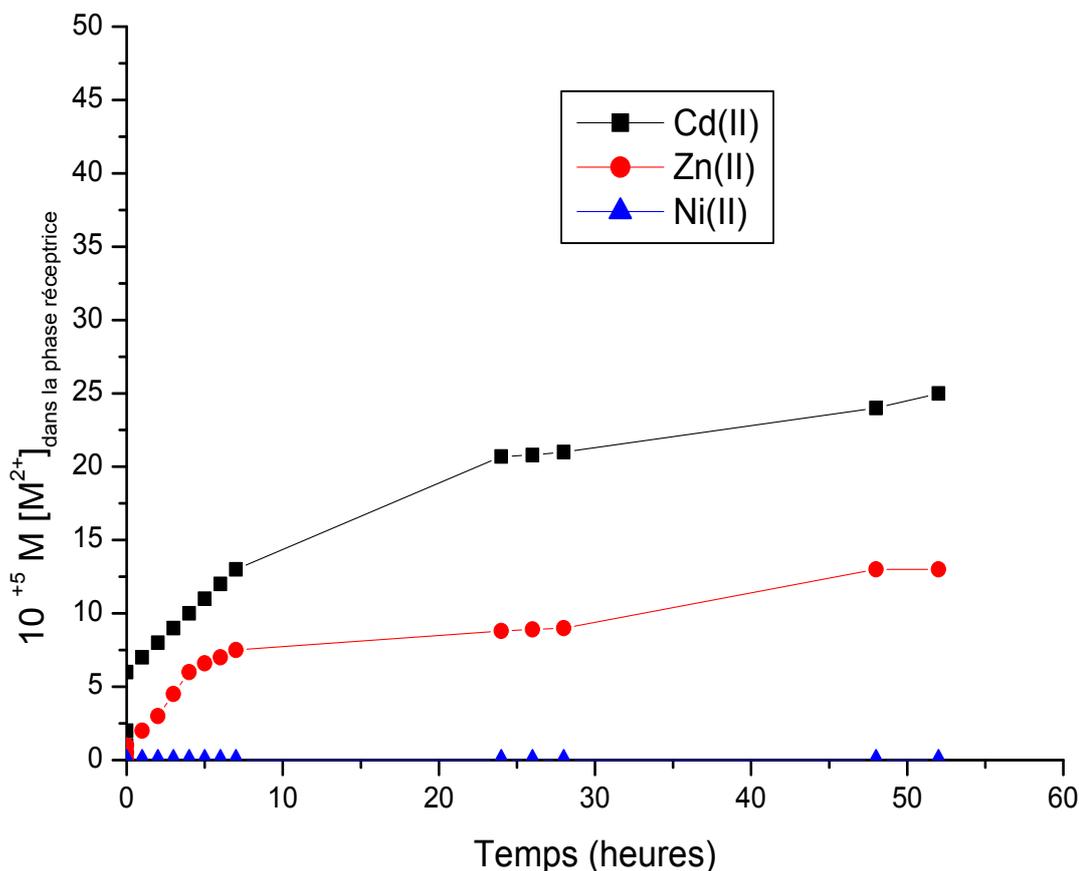
**Figure III.7: Variations du pourcentage de Cd<sup>2+</sup> transporté dans la phase réceptrice à travers une MPP en fonction du pH de la phase (II).**

$[Cd^{2+}]_I = 2.10^{-4}$  M à pH = 5,  $[HNO_3]_{II} = 10^{-1}$  M,  $[D2EHPA] = 10$  %.

La quantité d'ions métalliques transportés est d'autant plus importante que la différence de pH entre les deux phases aqueuses est plus grande. Une différence de deux unités de pH entre les deux phases est suffisante pour la réalisation d'une bonne extraction avec les extractants acides.

### III.4. Etude comparative du transport de Cd(II), de Zn(II) et de Ni(II) à travers les MPP

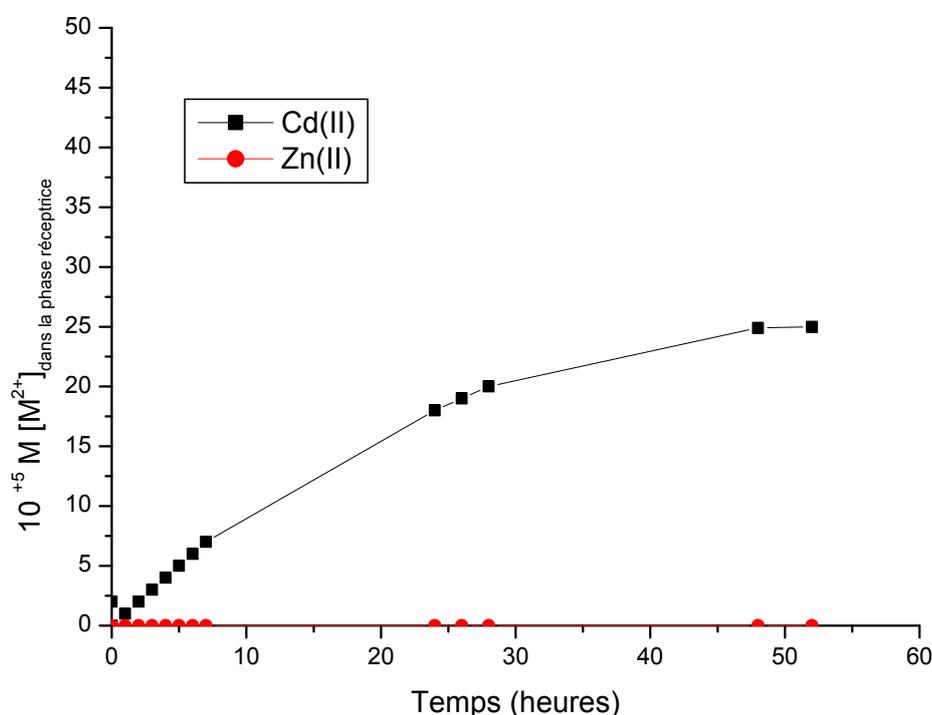
Les performances de la membrane MPP à transporter sélectivement le cadmium à partir d'une solution contenant les trois métaux (Cd(II) + Zn(II) + Ni(II)) ont été testées dans les mêmes conditions expérimentales appliquées précédemment au transport des ions Cd(II). La figure III.8 représente l'évolution de la concentration du cadmium(II), du zinc(II) et du nickel(II) dans la phase réceptrice en fonction du temps. Cette figure montre que la MPP présente une meilleure efficacité vis à vis du transport du zinc. Les taux de transport obtenus après 48h de transport sont de 52,04 % pour le zinc, 25,88 % pour le cadmium et il est quasiment nul pour le nickel.



**Figure III.8: Variations des concentrations des trois métaux divalents en mélange, dans la phase réceptrice en fonction du temps à travers la MPP.  $[M^{2+}]_I = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $[\text{HNO}_3]_{II} = 10^{-1} \text{ M}$ ,  $[\text{D2EHPA}] = 10 \%$ .**

### III.5. Transport sélectif du cadmium(II) à partir du mélange Cd/Zn

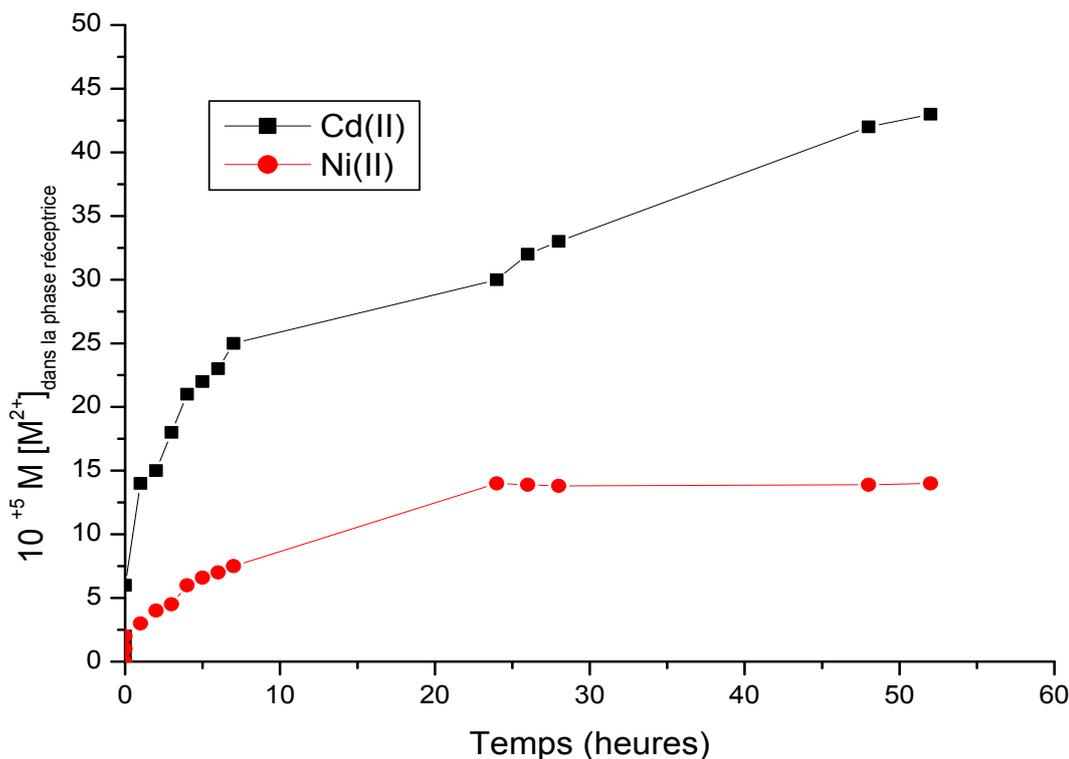
Le transport du cadmium à partir du mélange Cd(II)/Zn(II) à des concentrations de  $5 \cdot 10^{-4}$  M a été étudié dans les mêmes conditions de transport utilisées dans les expériences précédentes. La figure III.9 montre l'évolution de la concentration du cadmium(II), du zinc(II) dans la phase réceptrice en fonction du temps. On voit que la concentration de Cd(II) dans la phase réceptrice augmente linéairement avec le temps de transport. Un taux de transport de 51,6 % est atteint après 48 heures, pour le zinc(II), le taux de transport dans la phase réceptrice est nul.



**Figure III.9: Variations des concentrations des deux métaux divalents en mélange, dans la phase II en fonction du temps à travers les MPP.**  
 $[M^{2+}]_I = 5 \cdot 10^{-4}$  M, pH = 5,  $[HNO_3]_{II} = 10^{-1}$  M, [D2EHPA] = 10 %.

### III.6. Transport sélectif du cadmium(II) à partir du mélange Cd/Ni

La figure III.10 représente l'évolution de la concentration du cadmium(II) et du nickel(II) dans la phase réceptrice en fonction du temps. Ces courbes montrent que la concentration de Cd(II) dans la phase réceptrice augmente linéairement avec le temps, un taux de transport de 84,75 % est atteint au bout de 48 heures de transport. Le nickel est moins bien transporté, le taux de transport est de 33,75 %.



**Figure III.10: Variations des concentrations des deux métaux divalents en mélange, dans la phase II en fonction du temps à travers les MPP.**  
 $[\text{M}^{2+}]_{\text{I}} = 5.10^{-4} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $[\text{HNO}_3]_{\text{II}} = 10^{-1} \text{ M}$ ,  $[\text{D2EHPA}] = 10 \%$ .

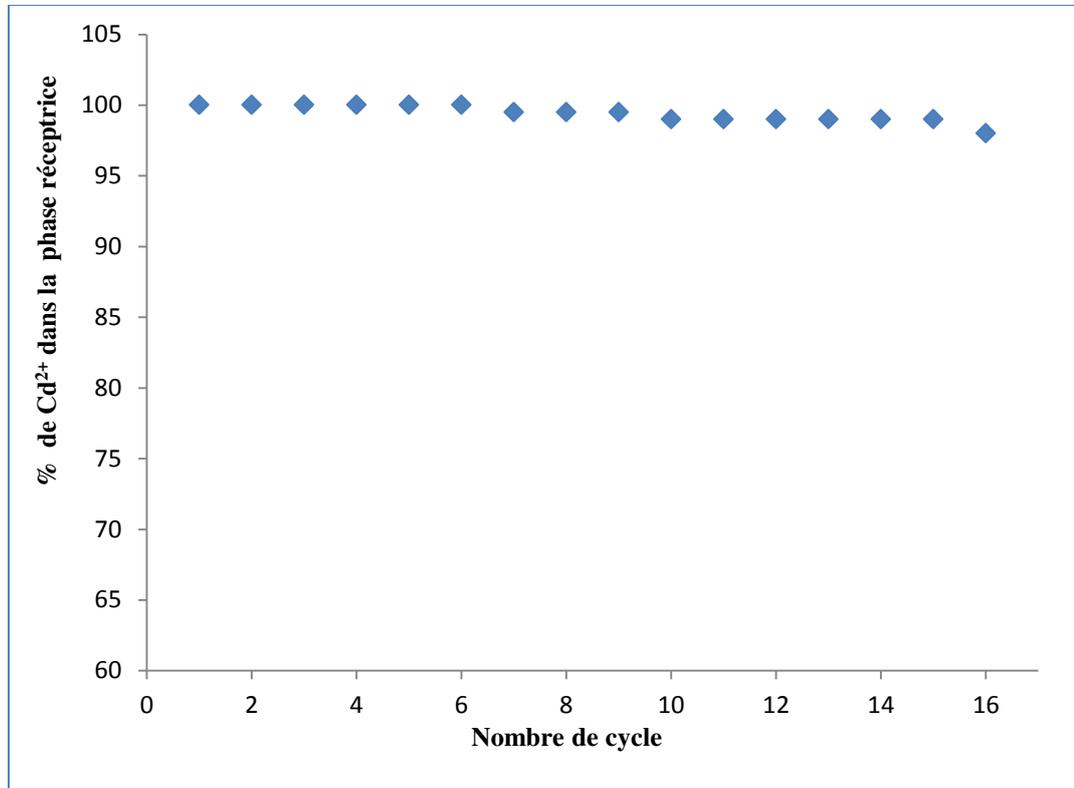
### III.7. Stabilité de la membrane dans la cellule microfluidique

La stabilité des membranes MPP est un paramètre important pour leurs applications industrielles, il est donc nécessaire de l'étudier.

La stabilité de la MPP utilisée au cours de ce travail a été étudiée dans les conditions opératoires optimales déterminées précédemment dans le transport individuel des ions Cd(II) avec la cellule à microfluidique. La membrane a été laissée entre les deux supports de la cellule microfluidique sans jamais être retirée durant tout le temps de l'étude de la stabilité.

Nous avons seulement rincé la membrane entre chaque expérience de transport, en faisant circuler de l'acide nitrique dans les microcanaux pour éliminer toute trace de cadmium dans la membrane. Cette opération a été renouvelée après chaque expérience (cycle de 24h) de transport. Des prélèvements ont été effectués toutes les quatre heures dans les deux phases aqueuses et la quantité de Cd(II) extraite dans la phase réceptrice est dosée par SAA.

Cette membrane a été utilisée pendant 16 jours consécutifs sans que celle-ci perde de son efficacité. La courbe de stabilité représentée sur la figure III.11 montre que le pourcentage de cadmium récupéré à chaque cycle d'utilisation reste constant.



**Figure III.11: Variation du pourcentage de Cd (II) extrait dans la phase réceptrice en fonction du nombre de cycles d'utilisation.**

**Phase source:  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$   $5 \cdot 10^{-4}$  M à pH = 5.**

**Phase réceptrice:  $\text{HNO}_3$  à 0,1M; MPP, débit des deux phases 3ml/ min.**

### III.8. Conclusion

Cette étude montre que l'intégration de la membrane MPP dans la cellule microfluidique développée permet de récupérer quantitativement les ions Cd(II). Elle montre aussi que la séparation du cadmium d'autres métaux est possible. La cellule à microcanaux permet d'atteindre des taux de transfert des ions Cd(II) de la phase aqueuse d'alimentation vers la phase réceptrice via la membrane plus élevés que ceux obtenus déjà dans une cellule classique de transport [25].

# **CONCLUSION GENERALE**

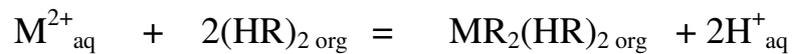
## CONCLUSION GENRALE

Ce travail porte sur l'étude des performances d'une membrane polymère plastifiée MPP à extraire sélectivement le cadmium (II) dans une cellule microfluidique par l'extractant l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA).

L'étude bibliographique a montré que peu de travaux ont été réalisés sur l'extraction liquide-liquide et le transport d'ions métalliques par les MPP dans une cellule microfluidique.

Les résultats de la caractérisation de la MPP constituée de TAC + 2-NPOE + D2EHPA par les différentes techniques MEB et ATG ont montré que les différents constituants cristallisent dans la matrice de la membrane en conservant leur structure sans interactions chimiques entre eux.

Les expériences d'extraction ont permis de confirmer que les métaux divalents sont extraits par le D2EHPA selon l'équilibre:



Les résultats des expériences de transport du cadmium par la MPP intégrée dans une cellule microfluidique ont montré que ce système est suffisamment performant pour extraire le cadmium et permet d'effectuer une séparation sélective de ce dernier des deux autres métaux ( Ni et Zn) étudiés.

Ce travail a montré que la membrane MPP est très efficace pour l'extraction des ions métalliques et présente une grande stabilité au cours du temps.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: Société Française de chimie. « Cadmium the national center for Business and Sustainability », .Hazardous chemicals, 2001.
- [2]: N. N. Li, R. P. Kahn, D. Naden, W . M. Lai, *Hydrometallurgy*, 9 , 277, 1982.
- [3]: S. P. Kusumocahyo, T. Kanamori, K. Sumaru, S. Aomatsu, H. Matasuyama, M. Teramoto, T. Shinbo, « Development of polymer inclusion membranes based on cellulose triacetate carrier-mediated transport of cerium (III) », *J. Mem. Sci.*, 244(1-2), 251 -257. 2004.
- [4]: M. F. Paugam, J. Buffle, « Comparison of carrier-facilitated copper (II) ion transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane », *J. Mem. Sci.*, 147(2), 207-215, 1998.
- [5]: A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, E. Drioli, « Fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver(I), copper(II) and gold(III) ions transport », *J. Mem. Sci.*, 228(2), 149-157, 2004.
- [6]: J. A. Riggs, B. D. Smith, « Facilitated transport of small carbohydrates through plasticized cellulose triacetate membranes. Evidence for Fixed-Site Jumping transport mechanism », *Journal of American Chemical Society.*, 119, 2765-2766, 1997.
- [7]: T.A. Munro, B. D. Smith, « Facilitated transport of amino acids by fixed-site jumping », *Chem. Commun.*, 22, 2167-2168, 1997.
- [8]: K. M. White, B. D. Smith, P.J. Duggan, S. L. Sheahan, E. M. Tyndall, « Mechanism of facilitated saccharide transport through plasticized cellulose triacetate membranes », *J. Mem. Sci.*, 194(2), 165-175, 2001.
- [9]: P. Tebeling, « Introduction to microfluidics », Oxford University Press, New York, 2005.
- [10]: D. Psaltis, S.R. Quake, Y; C. Chenghueil, « Developing optofluidic technology through the fusion of microfluidics and optics », *Nature*, 44, 381, 2006.
- [11]: D. Jamasek, J. Franzke, A. Manz, « Scaling and the design of miniaturized chemical-analysis systems », *Nature*, 442, 374, 2006.
- [12]: B. H. Weigl, L. Bardell, C.R. Cabrera, « Drug. deliv. Lab-on-a-chip for drug », *Advanced Drug Delivery Reviews*, 55, 349-377, 2003.
- [13]: N. Blow, *Nature, Méthods*, « Microfluidics: in search of a killer application », *Nature*, 4, 665, 2007.

- [14]: T. Maryuma, T. Matsushita, J.I. Ichuda, F. Kubota, N. Kamiya, N. Goto, « Liquid Membrane Operations in a Microfluidic Device for Selective Separation of Metal Ions », *Anal. Chem.*, 76 (15), 4495, 2004.
- [15]: L. L. Zhang, R. W. Castrall, S.D. Kolev, « The use of a polymer inclusion membrane in flow injection analysis for the on-line separation and determination of zinc », *Talanta*, 84, 1278, 2011.
- [16]: K. Hylton, S. Mitra, « A microfluidic hollow fiber membrane extractor for arsenic(V) detection », *Anal Chim Acta*, 607, 45, 2008.
- [17]: K. Annane, A. Sahmoune, Patrice Montels, Sophie Tingry, « Polymer inclusion membrane extraction of cadmium(II) with Aliquat 336 in micro-channel cell », *Chemical Engineering Research and Design*, 94, 605-610, 2015.
- [18]: S. Iadaden, thèse de Magister, « Extraction microfluidique de cations métalliques divalents par membranes d'affinité », UMMTO, 2012.
- [19]: D. S. Flett, « Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractant », *J. of organometallic chem.*, 690, 2426, 2005.
- [20]: M. Sugiura, M. Kikkawa, S. Urita, « Effect of plasticizer on carrier-mediated transport of zinc ions through cellulose triacetate membrane », *Sep. Sci. Technol.*, 22, 2263-2268, 1987.
- [21]: M. Sugiura, « Effect of quaternary ammonium salts on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membrane », *Sep. Sci. Technol.*, 28, 1153-1463, 1993.
- [22]: Arnaud Buch, thèse de doctorat, « Etude thermodynamique et cinétique de l'extraction liquide-liquide du nickel(II) par la 2-ethylhexanal oxime et un mélange de 2-ethylhexanal oxime et d'acide di-2-(ethylhexyl) phosphorique », Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2001.
- [23]: R. K. Biswas, M. A. Habib, M.N. Islam, Some « Physicochemical Properties of (D2EHPA) .1. Distribution, Dimerization, and Acid Dissociation Constants of D2EHPA in a Kerosene/0.10  $\text{Kmol m}^{-3}$  ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ )  $\text{Cl}^-$  system and Extraction of Mn (II) », *Industrial Engineering Chemistry Research* 39,155-160, 2000.
- [24]: O. Kebiche-Senhadji, L. Mansouri, S. Tingry, P. Seta et M. Benamor, « Facilitated Cd(II) Transport across TAC Polymer Inclusion Membrane Using Anion (Aliquat 336) and Cation (D2EHPA) Metal Carriers », *Journal of Membrane Science*, 310, 438-445, 2008.
- [25]: O. Senhadji -kebbiche, thèse doctorat, « Transport des métaux par les membranes d'affinité. Etude et application », Université de Béjaia, 2008.