

32-660 G-1

---

*Résumé*

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE BLIDA

FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR

INSTITUT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

**MEMOIRE DE MAGISTER**

**Présenté par: Nadjat TAOUALIT**

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE  
MAGISTER EN CHIMIE INDUSTRIELLE  
Option : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Thème

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EXTRACTION  
LIQUIDE-GEL DE L'ARGENT: CINETIQUE,  
THERMODYNAMIQUE ET TRANSPORT A TRAVERS  
UNE MEMBRANE POLYMERIQUE (GEL)**

Soutenue devant le jury:

Président : M<sup>r</sup>. H. KERDJOU DJ

Examineurs : M<sup>me</sup>. Z. SAHRAOUI

M<sup>r</sup>. M. BEZZINA

M<sup>r</sup>. M.W. NACEUR

Rapporteur : M<sup>r</sup>. D. E. HADJ BOUSSAAD

Professeur USTHB

Professeur USTB

Maître de conférence USTB

Maître de conférence USTB

Maître de conférence USTB

ALGERIE 1999

---

## Résumé

Certains polymères gonflent dans des solvants organiques qui peuvent être choisis parmi les solvants usuels de l'extraction liquide-liquide de métaux, en formant des gels extractants hydrophobes. Le principe de ce processus consiste à plonger le gel extractant dans une solution aqueuse d'ions métalliques. Cette technique combine les avantages de l'extraction liquide-liquide et ceux de l'extraction liquide-solide.

Dans ce travail, l'utilisation des gels permet de traiter de grands volumes de phases aqueuses avec de faible quantité de solutions extractantes sans problèmes de séparation de phase. Ceci présente une possibilité intéressante pour la concentration de métaux.

Deux types de polybutadiène ont été utilisés, le polybutadiène à 0,1 % dicumyl peroxyde vulcanisé à 160 °C, l'un pendant 5 minutes et l'autre pendant 15 minutes.

Le présent travail, consiste à la récupération des gels capables d'extraire l'argent en milieu sulfurique 0,5 M par les extractants : TOPO, TBP et HDEHP.

Ce travail fait l'objet d'un examen de l'aspect thermodynamique de l'extraction liquide-liquide de l'argent en présence de différents extractants.

La diffusion des complexes dans les gels permet de séparer plusieurs espèces métalliques à partir d'un mélange d'un ou de plusieurs métaux.

## Abstract

Some polymers swell in organic solvent which can be chosen amongst those commonly used in metals liquid-liquid extraction to form extracting hydrophobic gel. The principle of the process is immersing an extracting gel in an aqueous solution of metallic ions.

In fact, this technic combines the advantages of liquid-liquid extraction with those liquid-solid extraction. Actually, the used polymers allow to treat great volume of aqueous solution with small quantity of extracting liquid containing in gel without phase separation difficulties.

This, presents an interesting possibility for metals' concentration. The used polymers are the cross-linked polybutadiene Br cross-linked of dicumyl peroxide.

The present work, shows that it is possible to prepare some gels capable to extract the silver in 0,5 M sulfuric solution by the extractings : TOPO, TBP and HDEHP.

This work has for object to examine thermodynamic aspect for silver's liquid-liquid extraction in presence of different extractings.

The diffusion of complex in gels allows to separate many metallic species from a mixing of one or many metals.

Avant Propos

Ce travail a été réalisé :  
au laboratoire de traitement des eaux de l'Institut de Chimie Industrielle de l'Université de Blida  
et  
au laboratoire central de la base logistique de Béni-Mered (B.C.L)  
sous la direction et la responsabilité scientifique de monsieur le professeur  
D.E. HADJ-BOUSSAAD.

C'est avec un grand plaisir pour moi de pouvoir exprimer mes chaleureux remerciements et toute ma reconnaissance à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Qu'il me soit permis de remercier très sincèrement le professeur D.E.HADJ-BOUSSAAD pour avoir accepté de me diriger tout au long de ma recherche et de saluer ses compétences scientifiques.

Je remercie respectivement :

Monsieur H.KERDJOU DJ, professeur à l'U.S.T.H.B, qui me fait un grand honneur en acceptant de présider le Jury de cette thèse.

Madame Z.SAHRAOUI, professeur à l'U.S.T.B, d'avoir bien voulu juger ce travail.

Monsieur M. BEZINA, professeur à l'U.S.T.B, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de participer au Jury.

Monsieur W. NACEUR, maître de conférence à l'U.S.T.B, d'accepter d'examiner cette thèse.

J'exprime ma profonde reconnaissance à ma chère famille en particulier mes parents et mon mari pour leur aide et soutien moral, surtout pour la patience, la compréhension et la confiance dont ils ont fait preuve. Sans oublier ma belle famille, mes amis et mes camarades R. TIBERKAK, M. HOUARI, M. LEZHARI, H. ABDI, M. EZZRAIMI de l'U.S.T.B. et A. AMISSAID de l'U.S.T.H.B, qui ont fait preuve de serviabilité et qui m'ont apporté leur aide et leur soutien moral et matériel. Mes sincères remerciements s'adressent à mademoiselle M. BOUSSAHA et ses parents qui m'ont beaucoup aidé dans la réalisation de ce travail. Je tiens à remercier la direction de l'institut mécanique surtout monsieur S. BETROUNI et tout le personnel du laboratoire de la B.C.L en particulier monsieur M. ZAIMA et monsieur S. AKSAS pour leur aide et leur amabilité et tous les techniciens de l'Institut de chimie industrielle de l'université de Blida ainsi que monsieur F. ALOUANI du Centre Espace Informatique de Blida.

## ملخص

إن بعض المتماثلات العملاقة "البوليميرات" تتفرد بميزة الإنتفاخ عند تواجدها في وسط يتكون من مذيبات عضوية مختارة من بين المذيبات المستعملة في إستخلاص السوائل بالسوائل المعنية ذلك بتكوين مواد إستخلاص هلامية نفورة من الماء.

تعتمد هذه الطريقة أساساً على غطس الهلام ذي الخاصية الإستخلاصية في محلول مائي يحتوي على شوارد معدنية .

هذه الطريقة تربط ما بين إيجابيات إستخلاص السوائل بالسوائل و إيجابيات إستخلاص السوائل بالمواد الصلبة.

إستعمال المواد الهلامية تسمح بمعالجة محاليل مائية ذات حجم كبير بإستعمال كميات قليلة من المواد الإستخلاصية بدون أية مشاكل.

هذه المواد الهلامية قادرة على إستخلاص معدن الفضة في وسط كبريتي (0,5 M) بإستعمال المواد الإستخلاصية TOPO، TBP، HDEHP

هذا العمل يهدف إلى دراسة الحالة الديناميكية الحرارية لعملية إستخلاص السوائل بالسوائل لمعدن الفضة بوجود مختلف المواد الإستخلاصية.

مرور المركبات المتحصل عليها عبر هذه المواد الهلامية تسمح لنا بإستخلاص معادن مختلفة.

## NOMENCLATURE

$[Ag^+]_{initiale}$	Concentration de l'argent initiale dans la phase aqueuse
$[Ag^+]_{}$	Concentration de l'argent à l'équilibre dans la phase aqueuse
$[Ag^+]_r$	Concentration de l'argent restante dans la phase aqueuse
$[Ag^+]_{gel}$	Concentration de l'argent dans le gel (organique)
$[Ag^+]_{diff}$	Concentration de l'argent diffusante
$[Cu^{2+}]_{initiale}$	Concentration initiale du cuivre dans la phase aqueuse
$[Cu^{2+}]_{}$	Concentration du cuivre à l'équilibre dans la phase aqueuse
$[Cu^{2+}]_r$	Concentration restante du cuivre dans la phase aqueuse
$[Cu^{2+}]_{gel}$	Concentration du cuivre dans le gel (organique)
$D_{diff}$	Coefficient de diffusion
$D_{Ag^+}$	Coefficient de distribution des ions $Ag^+$
$[E]_{initiale}$	Concentration initiale de l'extractant dans la phase organique
$[E]_{restante}$	Concentration restante de l'extractant dans la phase organique à l'équilibre
$[E]_{gel}$	Concentration de l'extractant dans le gel (absorbée)
$E (\%)$	Rendement de l'extraction
F.C.	Facteur de concentration
$J$	Flux de diffusion
HDEHP ou DEHPA	Acide di (ethyl-2 hexyl)phosphorique
$m_i$	Masse initiale du polymère(sec)
$m_{gel}$	Masse du gel
TBP	Tributylphosphate
TOPO	Tri(n-octyl)phosphine oxyde
$\bar{V}$ ou $V_{org}$	Volume de la phase organique(d'imprégnation)
$V$ ou $V_{aq}$	Volume de la phase aqueuse
$\alpha$	Facteur de séparation

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	2
<b>CHAPITRE I : PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE</b>	
I. Extraction liquide-liquide	9
I.1. Introduction	10
I.2. Définitions	10
I.2.1. Lois de distribution	10
I.2.2. Coefficient de distribution	11
I.2.3. Efficacité de l'extraction	11
I.2.4. Facteur de séparation	12
I.3. Principaux extractants et mécanismes d'extractions	12
I.4. Extraction par échange de cations_Extractants acides	13
I.5. Extraction par chélation_Extractants acides	15
I.6. Extraction par échange d'anions_Extractants basiques	15
I.7. Extraction par solvation_Extractants neutres	17
I.8. Choix de l'extractant	18
I.9. Rôle du solvant	19
I.10. Le synergisme en extraction liquide-liquide	19
I.10.1. Synergisme	19
I.10.2. Phénomène antagoniste et synergisme négatif	19
I.11. Quelques caractéristiques des extractants utilisés	20
I.11.1. Propriétés physico-chimiques	20
a) TOPO	20
b) TBP	20
c) DEHPA	21
<b>CHAPITRE II : POLYMÈRES RÉTICULÉS</b>	
II. Polymères réticulés	22
II.1. Obtention du polybutadiène	23
II.2. Réaction de réticulation	23
II.3. Réaction de vulcanisation	23

II.3.1. Vulcanisation par le soufre . . . . .	24
II.3.2. Vulcanisation par les peroxydes . . . . .	24
II.4. Propriétés des polybutadiènes à l'état vulcanisé . . . . .	24
II.5. Caractéristiques des polymères utilisés BR <sub>1</sub> BR <sub>2</sub> . . . . .	25
II.6. Comportement des polymères en présence de solvants . . . . .	25
II.6.1. Phénomène de gonflement et solubilité . . . . .	25
II.6.1. Paramètre de solubilité et prévision de la solubilité . . . . .	25

métal ligand à travers la membrane polymérique

**CHAPITRE III : PRINCIPES DE L'EXTRACTION LIQUIDE-GEL**

III. Principe de l'extraction liquide-gel . . . . .	28
III.1. Gonflement des polymères . . . . .	29
III.1.1. Taux de gonflement massique . . . . .	29
III.1.2. Taux de gonflement volumique . . . . .	29
III.1.3. Gonflement des polymères utilisés . . . . .	30
III.1.4. Mode opératoire . . . . .	30
III.1.5. Résultats et interprétations . . . . .	30
III.2. Comportement de l'extractant vis-à-vis du support polymérique et du diluant . . . . .	40
III.3. Concentration et récupération des ions Ag <sup>+</sup> par les différents systèmes.	
Extraction liquide-gel en milieu sulfurique . . . . .	46
III.3.1. Mode opératoire . . . . .	46
III.3.2. Résultats . . . . .	47
III.3.3. Conclusion . . . . .	47

**CHAPITRE IV : THERMODYNAMIQUE DE EXTRACTION LIQUIDE-GEL**

IV.1. Nature du complexé extrait . . . . .	70
IV.2. Variation de logD en fonction de log[HL] . . . . .	71
IV.2.1. Mode opératoire . . . . .	71
IV.2.2. Résultats . . . . .	71
IV.3. Variation de logD en fonction du pH . . . . .	73
IV.4. Résultats . . . . .	74

## CHAPITRE V : TRANSPORT DE METAUX A TRAVERS UNE MEMBRANE-GEL

V. Diffusion des complexes dans les gels . . . . .	78
V.1. Rappel du traitement mathématique du phénomène de diffusion . . . . .	79
V.1.1. Définition du coefficient de diffusion . . . . .	79
V.1.2. Mesure des coefficients de diffusion dans les membranes gels : Etude de passage de l'espèce métallique ou des complexes "métal-ligand" à travers la membrane polymérique . . . . .	80
V.1.3. Calcul du coefficient de perméabilité . . . . .	80
V.2. Transport des ions $Ag^+$ seuls et du mélange $Ag^+/Cu^{2+}$ . . . . .	82
V.2.1. Définition du phénomène de transport . . . . .	82
V.2.1.1. Définition . . . . .	82
V.2.1.2. Transport par l'intermédiaire d'un transporteur . . . . .	82
V.2.2. Différents type de transports; modèles proposés . . . . .	82
V.2.2.1. Transport simple . . . . .	82
V.2.2.2. Transport couplé . . . . .	83
V.3. Description de quelques types de membranes . . . . .	83
V.3.1. Les membranes épaisses . . . . .	83
V.3.2. Les membranes à émulsion . . . . .	83
V.3.3. Les membranes supportées . . . . .	83
V.4. Application des membranes liquides-gel . . . . .	83
V.4.1. Système expérimental . . . . .	84
V.4.2. Cas du transport simple . . . . .	84
V.4.2.1. Mode opératoire . . . . .	84
V.4.2.2. Extraction et transport des ions $Ag^+$ à travers une membrane liquide supportée. Vérification de la loi de <b>FICK</b> . . . . .	85
a) Taux d'imprégnation ou de gonflement . . . . .	85
b) Conditions expérimentales . . . . .	85
V.4.2.3. Résultats et discussions . . . . .	85
V.4.2.4. Calcul de la perméabilité . . . . .	85
V.4.2.5. Conclusion . . . . .	87



V.4.3. Cas du transport couplé des ions $\text{Ag}^+$ en présence d'ions $\text{Cu}^{2+}$ . . . . .	95
V.4.3.1. Mode opératoire . . . . .	95
V.4.3.2. Résultats et discussions . . . . .	96
V.4.3.3. Comparaison entre le transport à co-courant et à contre-courant . . . . .	96
V.4.3.4. Récupération des espèces métalliques . . . . .	97
V.4.3.5. Conclusion . . . . .	98

CONCLUSION GENERALE . . . . .	113
-------------------------------	-----

ANNEXES

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

En devenant sédentaire, l'homme a dû trouver le moyen de se débarrasser des eaux sales, de ses déchets organiques et de ceux de ses animaux.

Dans la nature, les déchets organiques qui se trouvent en excès sont détruits par des processus naturels de dilution, oxydation, putréfaction et filtration. Dissoutes par la pluie, les matières solides étaient oxydées et devenaient des engrais naturels.

Les déchets de nature liquide, solide ou gazeuse, issus de l'industrie peuvent être toxiques pour les êtres vivants. Ils peuvent aussi de plus en plus modifier le milieu naturel avec des conséquences imprévisibles.

Les modes de traitement sont variés : ils diffèrent selon les formes de ses sujets.

L'industrie du traitement de surface fait partie de cet ensemble polluant. En effet, elle génère des effluents liquides : eau chargée de polluants acides ou basiques d'une part, métaux ou éléments toxiques dissous d'autre part. Pour des considérations aussi bien économiques qu'écologiques, trouver des procédés propres qui, non seulement évitent les rejets toxiques dans la nature mais aussi, assurent leur recyclage, devient une nécessité.

Parmi ces moyens, on trouve l'extraction liquide-liquide. Cette technique physico-chimique de séparation en plein essor industriel, utilise des connaissances relevant de domaine traditionnel et divers de génie chimique (thermodynamique et cinétique de l'échange de matière, hydrodynamique, résistance et corrosion des métaux sous contrainte), et plus récemment, de nouveaux domaines, dont elle a suscité le développement, telles que la chimie des solvants et des solutions, l'hydrodynamique et la coalescence des émulsions et des dispersions diphasiques[1].

Son développement industriel a connu plusieurs phases d'expansion successives :

- 1940-1955 : Pour l'industrie nucléaire (séparation des radioéléments et pharmaceutiques).
- 1955-1965 : Pour l'industrie pétrolière.
- Ces dernières années : Dans l'hydrométallurgie.

Cette technique permet de concentrer des espèces métalliques, initialement présentes dans une solution (le plus souvent aqueuse) par transfert sélectif dans une solution non miscible à la première (le plus souvent organique).

La phase organique est généralement constituée d'un composé organique appelé extractant, en solution dans un solvant organique non miscible à l'eau.

L'extractant réagit sur l'espèce à extraire par formation de liaisons covalentes ou par interactions électrostatiques pour former un composé extractible.

En se basant sur les avantages de l'extraction par solvant, de nouveaux procédés sont apparus, en particulier la séparation par membranes liquides, initiée par Li [2,3] en 1968, où le transfert de matière s'effectue en une seule étape.

Parfois, on rencontre lors de l'extraction liquide-liquide des problèmes d'émulsion qui compliquent la séparation de phases qui la rendent difficile, dès fois impossible, souvent avec des pertes d'extractants dues à la solubilisation et à l'entraînement en phase aqueuse. Pour remédier à cette éventualité, plusieurs chercheurs ont proposé d'absorber la phase organique extractante sur des supports solides tels que les polymères. Ce sont, donc, des gels (membranes) hydrophobes gonflés par des extractants organiques spécifiques. Les performances de ce procédé sur le plan de la sélectivité et du rendement d'extraction sont avérées très intéressantes.

Notre objectif essentiel est le traitement des effluents aqueux dilués contenant des éléments métalliques nocifs à l'environnement et/ou à haute valeur ajoutée.

Les gels organiques résultent de la fixation du solvant d'extraction sur des supports solides.

Le polystyrène sous forme de billes [4,5] ou des polymères de type styrène-divinylbenzène [6,7], les mousses polyuréthanes [8-15], et le caoutchouc silicone [16] ont été les premiers à être utilisés. De ce fait, la phase organique mobile dans le système d'extraction par solvant est remplacée par une phase immobilisée dans une matrice solide.

En choisissant des solvants parmi ceux utilisés habituellement en extraction liquide-liquide, nous pouvons obtenir des membranes (gels) dotées de propriétés extractives intéressantes vis-à-vis de métaux. Ainsi, la phase organique, mobile dans le processus d'extraction par solvant, est remplacée par une phase immobilisée dans une matrice solide. Cette modification peut aider à éliminer les émulsions, réduire les quantités de solvants mises en œuvre et limiter de ce fait les pertes en extractant.

L'extraction liquide-gel, permet de combiner les effets favorables de l'extraction liquide-liquide et ceux de l'extraction liquide-solide, c'est une technique qui peut être mise en œuvre pour résoudre des problèmes analytiques mais aussi, pour séparer et récupérer des éléments métalliques avec une faible quantité de solvants en jouant sur le rapport des volumes des phases. Ceci commence par ailleurs à être appliqué à la purification de métaux tels que le cuivre, le zinc, le cobalt, etc.

Les avantages de ce procédé sont soulignés comme suit :

- Simplicité de la mise en œuvre.
- Faible demande d'énergie.
- Restitution possible de l'espèce extraite dans une nouvelle phase aqueuse.
- Volume restreint de la phase organique.

Sur la base de cette idée, d'intérêt économique et écologique de la méthode, nous avons estimé qu'en employant des polymères solubles dans des solvants organiques choisis parmi les solvants usuels, de l'extraction liquide-liquide, nous pouvons obtenir des gels hydrophobes capables d'extraire des métaux précieux tel que l'argent.

L'étude bibliographique montre que ce sont les chercheurs anglais qui avaient eu la première idée d'immobilisation des solvants d'extraction par absorption sur des polymères faiblement réticulés dans les années 50 [4]. Cette invention décrit l'extraction du cuivre en milieu sulfurique par des gels préparés à base de billes de polystyrène réticulé imprégnées par de la dithizone en solution dans le tétrachlorure de carbone. Le même polymère gonflé dans une solution de dithiol dans le tétrachlorure de carbone est utilisé pour la séparation du cadmium, du plomb et de l'étain en milieu chlorhydrique. Dans ce procédé, le gel est placé dans des colonnes.

Un brevet américain est apparu sur la base de cette idée [5]. L'inventeur signale que l'extraction liquide-liquide des métaux lourds, l'uranium et les terres rares en milieu nitrates en particulier par le tributylphosphate (TBP) dans différents diluants, se heurte au problème d'émulsion gênant la séparation des deux phases liquides immiscibles. Pour palier à cette difficulté et améliorer le processus de récupération de ces métaux, des gels extractants obtenus par imprégnation des billes de polystyrène réticulé avec des solutions de TBP dans le tétrachlorure de carbone ou le kérosène, ont été utilisés.

Mais, depuis ces deux brevets, très peu de travaux traitant de l'extraction liquide-gel, sur un plan fondamental notamment, sont apparus, malgré les études extensives et les nombreuses applications de l'extraction liquide-liquide [17-22].

Des chercheurs japonais ont repris la même idée dans les années 70 [23-26]. Ils ont étudié l'extraction liquide-liquide du mercure, du cobalt, du zinc et du plomb en utilisant des gels préparés à base de billes de polystyrène réticulé, gonflées dans des solutions de dithizone ou de thiothényltrifluoroacétone dans le chlorobenzène.

Afin d'extraire le cobalt et le cuivre à l'état de traces [27], ces chercheurs ont utilisés des gels préparés par absorption de solution de 1-nitroso-2-naphtol dans le chlorobenzène sur du polystyrène réticulé.

Ces auteurs signalent qu'une difficulté est apparue avec un extractant parmi tous ceux qu'ils ont utilisé. Il s'agit d'un extractant aminé, l'Aliquat 336 (chlorure de méthyltrioctylammonium) en solution à 2% dans le chlorobenzène. En effet, le polymère en gonflant absorbe préférentiellement le diluent par rapport à l'extractant. Ainsi, la concentration finale de l'extractant aminé dans le gel est égale au quart de sa concentration initiale dans la solution surnageante [23].

Des chercheurs égyptiens [28,29] se sont intéressés à l'extraction de l'uranium, du thorium, du cerium et du cobalt en milieu nitrique. Les gels extractants hydrophobes ont été préparés par gonflement du divinylbenzène-styrène dans l'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique en solution dans le nitrosobenzène. L'utilisation de ces gels sous forme de billes dans des colonnes permet la séparation du thorium, cérium ou cobalt à partir de solutions aqueuses d'uranium.

A la suite de ces travaux, un brevet [30] décrivant l'extraction liquide-gel du cuivre en milieu ammoniacal est apparu.

Différents extractants du cuivre ( $\beta$ -dicétones, hydroxyoxymies, hydroxyquinolines, amines macrocycliques, éthers macrocycliques) ainsi qu'un grand nombre de polymères ont été utilisés pour préparer les gels d'extraction.

L'extraction liquide-gel des métaux précieux a été étudiée par LORET et BRUNETTE [31,32]. Ces auteurs ont utilisé trois modes de préparation des gels. Le premier mode a consisté à imprégner du polybutadiène par des solutions d'éther couronne dans le chloroforme pour extraire l'or et l'argent en milieu cyanure. Le deuxième a

consisté à gonfler du PVC dans le TBP pour extraire l'or en milieu chlorure. Des résultats très intéressants ont été obtenus, notamment l'effet de concentration observé, jusqu'à 1500 fois le volume du gel PVC/TBP, et une quantité d'or fixé dépassant 10% du poids du gel.

Le troisième mode a consisté à imprégner du butadiène-styrène par des solutions de chlorure de trioctylammonium dans le toluène pour extraire du platine en milieu chlorure. Cependant, deux problèmes sont à signaler. Il s'agit, d'une part, de la mauvaise pénétration de l'extractant aminé dans le gel et de sa mauvaise tenue dans le gel, d'autre part.

Plus récemment, les chercheurs égyptiens déjà signalés et al [33,34] se sont intéressés à l'extraction de certains éléments actinides et lanthanides à partir de différents milieux acides. Ils ont utilisé des mousses de polyuréthane imprégnées de solutions d'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique (HDEHP) dans le dichlorobenzène.

Cet extractant a été, aussi, utilisé par d'autres chercheurs [35,36] après immobilisation sur des résines macroporeuses. Il s'agissait de la séparation du zinc et du cuivre à partir de solutions aqueuses en milieu sulfate.

Une autre méthode a été utilisée pour pouvoir fixer la molécule extractante sur des supports solides. Il s'agit du greffage des éthers-couronnes sur du styrène-divinylbenzène pour purifier des solutions de terres rares, contenant des traces de métaux alcalino-terreux [37,38].

Enfin, citons le travail de BELHADJI et al [39,40] dont les recherches ont porté sur l'extraction liquide-gel du zinc en milieu perchlorate par un extractant acide (acide di[éthyl-2 hexyl] phosphorique ou D<sub>2</sub>EHPA ou HDEHP) ; et celui de MERAD et al [41,42] qui se sont intéressés à l'extraction liquide-gel du lanthane en milieu nitrate, par un extractant solvatant : le tri[n-octyl] phosphine oxyde (TOPO). Ce dernier extractant a, aussi, été utilisé par BENGOUFA et al pour extraire et concentrer l'argent [43]. Les travaux de SADEK-BOUZIANE et al [44] d'une part, de ceux de AIT-AMAR et al [45] d'autre part, ont porté sur l'extraction liquide-gel de l'uranium à partir de l'acide-phosphorique par, respectivement, le TOPO et le tri[n-butyl] phosphate (TBP). Citons enfin le travail de BENOMAR et al [46], qui ont effectué l'extraction liquide-gel du chrome +VI en milieu KOH (30 %) par l'extraction chélatant : HDEHP.

Le présent travail consiste donc à étudier l'extraction liquide-gel de l'argent de concentration connue dans une solution aqueuse par trois types d'extractants.

Il s'agit de :

- Extractant solvatant neutre : le tri(n-octyl) phosphine oxyde : TOPO.
- Extractant solvatant neutre : le tri(n-butyl) phosphate : TBP.
- Extractant chélatant acide : l'acide di(éthyl-2 hexyl) phosphorique : HDEHP ou D<sub>2</sub>EHPA.

Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'argent provenant des résidus des bains de fixation photographiques, en présence de nombreux autres cations et anions, afin de déterminer la concentration de ce métal dans le rejet industriel en milieu sulfurique.

- Plusieurs sources d'effluents nous ont permis d'aboutir. Il s'agit de différents photographes privés.

Le résidu d'argent dans ce genre d'effluents se situe aux environs de  $0,5 \cdot 10^{-5}$  M en milieu sulfurique 0,5 M.

Deux polymères sont utilisés, c'est du polybutadiène type BR à 0,1 % de dicumyl peroxyde vulcanisé à 160 °C respectivement pendant 5 et 15 minutes. L'un est plus réticulé que l'autre.

Notre travail est divisé en trois grandes parties.

Dans la première partie nous traitons des principes de l'extraction liquide-liquide ; liquide-gel et sur les polymères (réticulés).

La deuxième partie est consacrée à la partie expérimentale dans laquelle nous développons :

1. Le gonflement des polymères au contact de solvants organiques usuels susceptibles d'être choisis pour la suite du travail.
2. Une étude sur la pénétration des extractants dilués dans les deux types de polymères.
3. Une étude cinétique et thermodynamique de l'extraction liquide-gel de l'argent en milieu sulfurique.
4. La détermination de la nature des espèces (complexes) extraites et des réactions mises en jeu (stoechiométrie de la réaction).

5. La diffusion des complexes dans les gels et la vérification de la loi de Fick.  
Enfin, nous terminons par une conclusion générale.

## CHAPITRE 1

### PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE



1.1. Introduction

Lorsqu'une solution aqueuse d'un sel métallique est agitée avec un solvant organique non miscible à l'eau, il peut se produire que ce sel ou l'un des ions qui le constituent se redistribue entre les deux phases liquides en présence. A mesure que s'effectue ce transfert, le potentiel chimique de l'espèce considérée en phase organique s'accroît tandis que son potentiel en phase aqueuse s'abaisse ou lorsqu'ils deviennent égaux, l'équilibre est atteint et les concentrations  $\alpha$  et  $\beta$  dans chaque phase organique et aqueuse cessent de varier.

Dans le cas le plus habituel, c'est-à-dire à température et pression constantes, la règle des phases sous sa forme simplifiée  $v = c - f$  (avec  $f =$  nombre de phases et  $c =$  nombre de degrés de liberté indépendants) nous indique qu'un système comportant deux phases liquides ( $f = 2$ ) additionné d'un soluté ( $c = 1$ ) a un degré de liberté égal à l'unité. En d'autres termes, ceci signifie que si l'on choisit arbitrairement la concentration du corps dissout dans l'une des phases, sa concentration dans l'autre est trouvée du même coup d'équilibre.

**CHAPITRE I**

**PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE**

concentrations dans chaque phase est une simple proportionnalité:

1.2. Définitions

1.2.1. Loi de distribution

Par définition,

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \tag{1.1}$$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \tag{1.2}$$

avec  $\mu$  : potentiel chimique en phase aqueuse

$\mu^0$  : potentiel chimique standard en phase aqueuse

$a$  : potentiel chimique en phase organique

$\mu^0$  : potentiel chimique standard en phase organique

et  $\alpha$  : activité thermodynamique du métal en phase aqueuse

A l'équilibre d'extraction

$$\mu = \mu^0 \tag{1.3}$$

$$\frac{\beta}{\alpha} = \exp\left(-\frac{\Delta\mu^0}{RT}\right) \tag{1.4}$$

## I.1. Introduction

Lorsqu'une solution aqueuse d'un sel métallique est agitée avec un solvant organique non miscible à l'eau, il peut se produire que ce sel ou l'un des ions qui le constituent, se redistribue entre les deux phases liquides en présence. A mesure que s'effectue ce transfert, le potentiel chimique de l'espèce apparue en phase organique s'accroît tandis que son potentiel en phase aqueuse s'abaisse ou lorsqu'ils deviennent égaux, l'équilibre est atteint et les concentrations  $\bar{c}$  et  $c$  dans chaque phase organique et aqueuse cessent de varier.

Dans le cas le plus habituel, c'est-à-dire à température et pression constantes, la règle des phases sous sa forme simplifiée  $\nu = c - f$  (avec  $f$  = nombre de phases et  $c$  = nombre de constituants indépendants) nous indique qu'un système comportant deux phases liquides ( $f = 2$ ) additionné d'un soluté ( $c = 3$ ) présente une variance  $\nu$  égale à l'unité. En d'autres termes, ceci signifie que si l'on choisit arbitrairement la concentration du corps dissous dans l'une des phases, sa concentration dans l'autre se trouve du même coup déterminée.

Des considérations thermodynamiques relatives au potentiel chimique du soluté permettent d'établir que, dans le cas de solutions infiniment diluées, la relation qui lie entre les concentrations dans chaque phase est une simple proportionnalité.

## I.2. Définitions

### I.2.1. Lois de distribution

Par définition

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad \text{I.1}$$

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}^0 + RT \ln \bar{a} \quad \text{I.2}$$

avec  $\mu$  : potentiel chimique en phase aqueuse

$\mu^0$  : potentiel chimique à l'état standard en phase aqueuse

$\bar{\mu}$  : potentiel chimique en phase organique

$\bar{\mu}^0$  : potentiel chimique standard en phase organique

et  $a$  : activité thermodynamique du métal en phase aqueuse.

A l'équilibre d'extraction :

$$\mu = \bar{\mu} \quad \text{I.3}$$

d'où

$$\frac{\bar{a}}{a} = \exp\left(-\frac{\Delta\mu^0}{RT}\right) \quad \text{I.4}$$

La loi donnée par la relation (I.1), dite loi thermodynamique de distribution, implique qu'à température et pression constantes, le rapport  $\bar{a}/a$  est constant à l'équilibre.

$$\text{Ainsi } \frac{\bar{a}}{a} = K_d \quad \text{I.5}$$

où  $K_d$  est la constante de distribution de l'espèce  $M$  entre les deux phases. Dans chaque phase, l'activité thermodynamique  $a$  est liée à la concentration  $c$  par la loi de Berthelot-Nernst :

$$a = c \cdot f \quad \text{I.6}$$

avec  $f$  : facteur d'activité

Dans le cas des solutions infiniment diluées,  $f$  tend vers 1 d'où :

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\bar{a}}{a} = \frac{\bar{c}}{c} \quad \text{I.7}$$

$$K_d = \frac{\bar{c}}{c} \quad \text{I.8}$$

### I.2.2. Coefficient de distribution

La relation (I.8) n'est valable que si le soluté se trouve sous la même forme chimique dans les deux phases. Comme cela est rarement le cas, un paramètre plus utile est utilisé.

Il s'agit du coefficient de distribution  $D$  :

$$\frac{\bar{c}}{c} = D \quad \text{I.9}$$

Dans cette relation, le coefficient  $D$  ne pourra être considéré comme constant que si la molarité du corps dissout est négligeable devant celle des solvants mis en jeu. Dans le cas contraire, il diminuera au fur et à mesure que  $\bar{c}$  et  $c$  s'accroîtront.

### I.2.3. Efficacité de l'extraction

L'extraction liquide-liquide est souvent exprimée par son efficacité ou le taux de métal extrait :

$$E\% = \frac{\bar{c} \cdot \bar{v}}{c \cdot v + \bar{c} \cdot \bar{v}} \times 100 \quad \text{I.10}$$

$v$  : volume de la phase aqueuse ;  $\bar{v}$  : volume de la phase organique.

Cette relation peut être écrite en fonction du coefficient de distribution, on a :

$$E\% = \frac{D}{D + \frac{v}{v}} \times 100 \quad \text{I.11}$$

Dans le cas où les volumes organique et aqueux sont égaux, on aura :

$$E\% = \frac{D}{D + 1} \times 100 \quad \text{I.12}$$

#### 1.2.4. Facteur de séparation

Soient deux espèces métalliques A et B, dont les coefficients de distribution respectifs sont  $D_A$  et  $D_B$ , l'efficacité de la séparation obtenue en un équilibre est donnée par le facteur de séparation :

$$\alpha_{AB} = \frac{D_A}{D_B} \quad \text{I.13}$$

La séparation est d'autant plus efficace que le rapport  $\alpha_{AB}$  est différent de l'unité.

La proportion d'un constituant A qui peut être extraite d'une phase aqueuse par un seul équilibrage avec une phase organique ne dépend pas seulement du coefficient de distribution  $D_A$  mais aussi du rapport de volume des phases mises en présence ou de leurs débits respectifs en cas d'extraction continue.

En augmentant la proportion de solvant utilisé, on augmente le rendement de l'extraction de A mais on diminue en même temps sa concentration finale en phase organique.

La séparation complète de deux constituants suppose l'extraction totale est exclusive de l'un d'eux. Il est assez exceptionnel que ce résultat puisse être obtenu en un unique équilibrage de phases. Le phénomène est cependant largement mis à profit pour réaliser des séparations à caractère analytique.

Plus généralement, une séparation poussée ne pourra être obtenue qu'en répétant plusieurs fois les équilibrages élémentaires de phases.

### I.3. Principaux extractants et mécanismes d'extractions

La classification des extractants se fait en considérant à la fois leurs propriétés physico-chimiques, ainsi que les mécanismes d'extraction qu'ils induisent [47-49].

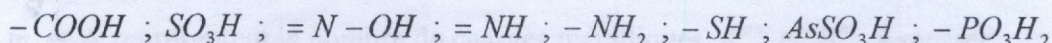
Ils sont groupés en quatre types de réactions (Tableau I.1).

Tableau I.1 : Différents types d'extractants en extraction liquide-liquide

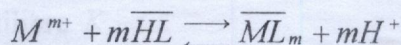
- Un échange de cations (extractants acides),
- Une réaction de chélation (extractants acides - agents chélatants),
- Un échange d'anions (extractants basiques),
- Une réaction de solvatation (extractants neutres).

#### I.4. Extraction par échange de cations - Extractants acides

Les extractants acides sont caractérisés par un groupement donneur susceptible de libérer un proton, par exemple :



Ils échangent leurs protons avec le cation minéral de la solution aqueuse suivant l'équilibre :



(avec  $M^{m+}$  désignant le cation de valence  $m$  et  $HL$  l'acide extractant).

De l'expression de la constante d'équilibre :

$$K_e = \frac{[\overline{ML}_m][H^+]^n}{[M^{m+}][\overline{HL}]^m} \quad \text{I.14}$$

et de celle du coefficient de distribution :

$$D = \frac{\overline{M}}{M} = \frac{[\overline{ML}_m]}{[M^{m+}]} \quad \text{I.15}$$

dérivé la relation :

$$\log D = \log K_e + mpH + m \log [\overline{HL}] \quad \text{I.16}$$

Celle-ci montre que l'extraction est d'autant plus efficace que l'acidité de l'extractant, sa molarité, la charge du cation métallique, et en enfin le pH de la solution aqueuse sont plus élevés à condition que des phénomènes d'hydrolyse n'interviennent pas.

La dés extraction quant à elle, s'effectue avec des solutions suffisamment acides.

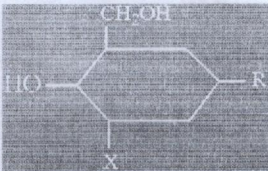


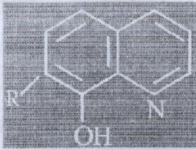
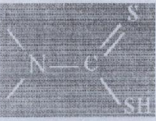
L'étude des courbes  $\log D$  en fonction du pH et  $\log D$  en fonction de  $\log [\overline{HL}]$ , permet de déterminer le nombre de protons échangés et, par conséquent la nature du complexe présent dans la phase organique.

### I.5. Extraction par chélation - Extractants Acides

Dans un système d'extraction par chélation, la molécule d'extractant fonctionne à la fois comme échangeur de cation et comme solvant, elle possède donc, d'une part, un groupe fonctionnel acide faible  $-OH$  ou  $-SH$  et, d'autre part, un atome donneur d'électrons, généralement oxygène ou azote ( $>C=O$ ,  $-N=$ ,  $-N=O$ ) capable d'établir des liaisons covalentes avec le métal, tandis que l'hydrogène acide est remplacé par une charge du cation métallique à extraire, ce qui sature ses électrovalences, ce dernier est simultanément solvate par, l'atome donneur, ce qui sature ses sites de coordination, il se forme ainsi un cycle qui sera particulièrement stable s'il comporte cinq ou six maillons (ou chaînons).

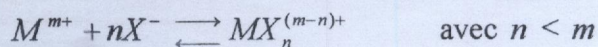
On trouve dans le Tableau II.3 une liste des groupements chélatants les plus connus en chimie extractive.

Tableau I.3 : Agents chélatants

Nom chimique	Structure chimique
Polyols	
$\beta$ -dicétones	 Forme énolique
Monoximes	
8-hydroxyquinoline	
dithiocarbamates	

### I.6. Extraction par échange d'anions extractants basiques

Dans ce système, l'ion métallique  $M^{m+}$  forme un ligand anionique  $X^-$ , un complexe anionique :

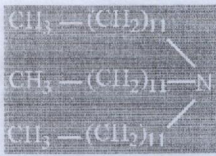
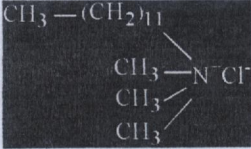


où  $m$  est la charge de l'ion métallique et  $n$  le nombre de ligands liés au métal.

Ce complexe métallique peut être extrait par des cations organiques lipophiles en produisant des paires d'ions extractibles. L'anion  $X^-$  est souvent celui de l'acide dans lequel l'ion  $M^{m+}$  se trouve en solution (exemple :  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $SCN^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ). En raison de l'affinité très variable des cations métalliques vis-à-vis de ces anions minéraux, des séparations extrêmement sélectives seront susceptibles d'être réalisées.

On trouvera dans le tableau I.4 une liste de quelques échangeurs anioniques utilisés en hydrométallurgie.

Tableau I.4 : Principaux échangeurs anioniques

Nom chimique	Structure chimique
<p>Amines primaires :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Primène <i>JMT</i></li> <li>- Primène <i>81 R</i></li> </ul>	<p><math>RHN_2</math> avec <math>R</math> radical en <math>C_{18 \text{ à } 24}</math></p> <p><math>RHN_2</math> avec <math>R</math> radical en <math>C_{12 \text{ à } 14}</math></p>
<p>Amines secondaires :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Amberlites <i>LA1</i> et <i>LA2</i></li> <li>- Adogen 283</li> </ul>	<p><math>RHN_2</math> avec <math>R</math> radical en <math>C_{11 \text{ à } 14}</math></p> <p>di(tridécyl)amine</p>
<p>Amines tertiaires :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Adogen 381 : TiOA</li> <li>- Adogen 381 : TiOA</li> </ul>	<p><math>R_3N</math> avec <math>R</math> radical en <math>C_{8 \text{ à } 10}</math></p> <p>Tri(isooctyl)amine</p> <p><math>R = CH_3 - \underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH} - CH_2 - \underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH} - CH_2 - CH_2 -</math></p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Adogen 363 :</li> </ul>	<p>Trilaurylamine</p> 
<p>Sels d'ammonium quaternaires</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Aliquat 336 :</li> </ul>	<p>Chlorure de triméthyl lauryl ammonium</p> 

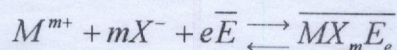
### I.7. Extraction par solvatation - Extractants neutres

Les atomes d'oxygène liés directement ou par l'intermédiaire d'atomes de phosphore ou de soufre au squelette carboné d'un composé organique ont la faculté d'engager un doublet électronique dans une liaison de coordination avec les protons et certains atomes métalliques.

Ce caractère "solvatant" des atomes d'oxygène confère à la molécule organique qui les porte des propriétés extractives vis-à-vis des acides et des sels métalliques électriquement neutre.

L'extractant agit donc par son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur - donneur avec des espèces métalliques neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve sous une forme moléculaire électriquement neutre.

Dans le cas d'un extractant  $E$ , d'un cation métallique  $M^{m+}$  et d'anion  $X^-$ , l'extraction est décrite par l'équilibre suivant :



De cet équilibre découle l'expression du coefficient de distribution :

$$\log D = \log K + m \log [X^-] + e \log [\bar{E}] \quad \text{I.19}$$

On voit que tout accroissement de la concentration de l'extractant  $E$  accroît le rendement d'extraction, et que le fait de charger la phase aqueuse par un sel non extractible de l'anion minéral  $X^-$  favorise aussi l'extraction.

L'étude des courbes  $\log D = f(\log [X^-])$  et  $\log D = f(\log [\bar{E}])$  permet de déterminer la nature des complexes présents dans la phase organique.

Le tableau I.5 regroupe quelques extractants de ce type.

Les composés organiques de structure analogue mais dans lesquels l'oxygène est remplacé par un autre atome donneur d'électrons (S, P) sont également solvatants et possèdent des propriétés extractives comparables.

Dans le cas où l'oxygène est lié aux radicaux carbonés par l'intermédiaire du phosphore, il représente un pouvoir donneur fort qui s'élève graduellement d'un terme à l'autre de la série :

phosphates < phosphonates < phosphinates < oxydes de phosphine.



Tableau I.5 : Agents solvatants (extractants neutres)

Nom chimique	Structure chimique
Tri (n-butyl) phosphate : (TBP)	
Oxyde de tri (n-octyl) phosphine : (TOPO)	
Méthyle isobutylcétone : Hexone (MIBK)	
Dibutylcarbitol : Butex	
Diméthyl sulfoxyde : (DMSO)	

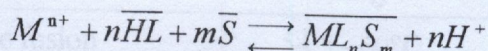
### I.8. Choix de l'extractant

Le choix de l'extractant est une opération délicate. Celui-ci doit répondre à plusieurs critères parmi lesquels on peut citer :

- Très grande sélectivité,
- Très bonne stabilité,
- Faible solubilité dans la phase aqueuse,
- Très grande solubilité dans la phase organique,
- Solubilité élevée du complexe extractant-métal dans la phase organique,
- Vitesse d'extraction et réextraction rapides,
- Faible coût,
- Faible toxicité.

Les travaux des chimistes analystes ont permis de sélectionner des réactifs appropriés au dosage des ions minéraux. Leurs travaux ont constitué un guide précieux pour la recherche de nouveaux extractants. Cependant, ces réactifs forment des complexes organiques ; de plus les analystes ne reculent plus devant l'emploi des réactifs exotiques, onéreux ou même toxiques. C'est ainsi que des réactifs utilisés couramment en chimie analytique ont conduit à des

Dans la grande majorité des cas, les synergismes s'interprètent par la formation en phase organique de complexes mixtes, la distribution de l'espèce métallique entre les phases obéit alors à la réaction :



Caractérisée par la constante :

$$K = \frac{[\overline{ML_nS_m}] \cdot [H^+]^n}{[M^{n+}] \cdot [\overline{HL}]^n \cdot [\overline{S}]^m} \quad \text{I.20}$$

Le coefficient de distribution  $D$  de l'espèce métallique

$$D = \frac{[\overline{ML_nS_m}]}{[M^{n+}]} \quad \text{I.21}$$

peut alors être exprimé de la façon suivante :

$$D = \frac{K [\overline{HL}]^n \cdot [\overline{S}]^m}{[H^+]^n} \quad \text{I.22}$$

expression dont la transformée logarithmique est :

$$\log D = \log K + n \log [\overline{HL}] + m \log [\overline{S}] + n \text{pH} \quad \text{I.23}$$

le paramètre  $m$  pouvant être variable avec la nature de l'espèce métallique.

## I.11. Quelques caractéristiques des extractants utilisés

### I.11.1. Propriétés physico-chimiques

#### (a) TOPO

Le tri(*n*-octyl) phosphine oxyde se présente sous forme de cristaux blancs. C'est un produit très soluble dans plusieurs solvants organiques (kérosène, alcool, benzène et autres) mais par contre très peu soluble dans l'eau. Le tableau (I.6) illustre quelques propriétés physiques du TOPO, la longueur des radicaux alkyl favorise la solubilité dans la plupart des solvants organiques et son insolubilité dans les solutions aqueuses.

Le TOPO est une substance stable qui ne subit aucune dégradation dans les milieux habituels d'extraction. Aucune décomposition chimique du TOPO n'est observée à température ambiante et cela même pour des temps de contacts assez plongés. Son recyclage est rarement requis. Les stabilités chimiques et thermiques intrinsèques du TOPO sont directement liées à la structure même de la molécule [50].

Tableau I.6 : Quelques propriétés physiques du TOPO [50]

- Formule chimique	$(n\text{ C}_8\text{ H}_{17})_3\text{ P} = 0$
- Masse moléculaire	386,65 g
- Température de fusion	54,5 - 60°C
- Température d'ébullition	180 - 205°C à P = 1 Torr
- Densité	0,88 à T = 20°C

## (b) TBP

Le tri(n-butyl)phosphate est l'extractant le plus utilisé des extractants organophosphorés grâce à son pouvoir extractant élevé et sa stabilité tant du point de vue chimique que physique remarquable.

Plusieurs décompositions du TBP sont observées, la plus évidente c'est la thermique. De plus, la décomposition du TBP peut être catalysée par les acides issus de sa dégradation même.

L'oxychlorure de phosphate ( $\text{POCl}_3$ ), l'eau, l'oxygène de l'air et bien d'autres produits, sont connus, pour être des agents dégradants du TBP [51].

## (c) HDEHP

L'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique, appelé aussi di(2-éthylhexyl)phosphate est un liquide visqueux, transparent et incolore. D'autres propriétés physiques de cet acide sont résumées dans le tableau I.7 [52].

Tableau I.7 : Quelques propriétés physiques du DEHPA

Caractéristiques	Valeurs
- Masse molaire (g/mol)	322,43
- Masse volumique (g/ml) à 25°C	0,976 - 0,977
- Indice de réfraction à 25°C	1,4418
- pKa ( $k_a$ : constante d'acidité)	1,72
- Viscosité dynamique (poise) à 20°C	0,56
- Température d'ébullition (°C) à 0,015 Torr	155
- Solubilité du DEHPA dans l'eau (% mas.) à 20°C	0,01
- Solubilité de l'eau dans DEHPA (% mas.) à 20°C	2,4

Cette substance est souvent désignée dans la littérature par diverses nomenclatures abrégées telles :  $\text{D}_2\text{EHPA}$ , HDEHP, DEHPA et  $\text{D}_2\text{EHP}$ . Par ailleurs, le DEHPA est connu comme produit dangereux car il cause de très graves brûlures de la peau et des muqueuses. Il est par contre très peu corrosif pour la plupart des métaux. Le DEHPA est très soluble dans les solvants organiques mais très peu dans les solutions aqueuses.

Les élastomères[53], comme les matières plastiques (ou plastomères) sont des composés macromoléculaires résultant de l'enchaînement de petites molécules appelées motifs monomères. La polymérisation de motifs monomères identiques donne des homopolymères.

Quant à celle de motifs monomères différents, conduits aux copolymères. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, les élastomères présentent l'avantage de supporter des déformations importantes sans rupture et avec retour à l'état initial. Ce comportement élastique et stable est assuré par la réticulation du polymère.

Les polybutadiènes ont été les premiers élastomères synthétiques d'un grand intérêt industriel.

### II.1. Obtention du polybutadiène

La plupart des élastomères résultent de la polymérisation ou la copolymérisation de l'un des trois diènes suivants :

- butadiène
- isoprène (méthyl-2-butadiène)
- chloroprène (chloro-2-butadiène)

## CHAPITRE II

### POLYMERES RETICULES

La polymérisation d'un diène conduit à un macromolécule linéaire polybutadiène (quadrène  $RH_2$ ) symbolisé par  $[(CH_2-CH=CH-CH_2)_n]$ . La structure de cette molécule est la suivante :

Ces chaînes macromoléculaires possèdent une double liaison tous les quatre atomes de carbone. Cette caractéristique permet de les relier facilement entre elles.

### II.2. Réactions de réticulation

Les réactions de réticulation, dites aussi de pontage, permettent de transformer des macromolécules linéaires en macromolécules tridimensionnelles, en créant des liaisons covalentes entre les chaînes. En faisant varier le nombre de ponts inter-chaînes, il est possible d'obtenir un réseau macromoléculaire plus ou moins dense. Le taux de réticulation d'un polymère peut être estimé en mesurant son taux de gonflement, qui est d'autant plus important que le nombre de ponts intermoléculaires est plus faible [54]. Un des exemples le plus caractéristique de la réticulation par voie chimique est la réaction de vulcanisation des polymères du type polybutadiène par le soufre.

### II.3. Réaction de vulcanisation

Tes chaînes macromoléculaires constituant le réseau polyrétrique, peuvent classer les uns par rapport aux autres, sans que les ponts de réticulation soient en contact. Ce qui conduit à une flexibilité du matériau.

Les élastomères[53], comme les matières plastiques (ou plastomères) sont des composés macromoléculaires résultant de l'enchaînement de petites molécules appelées motifs monomères. La polymérisation de motifs monomères identiques donne des homopolymères.

Quant à celle de motifs monomères différents, conduits aux copolymères. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, les élastomères présentent l'avantage de supporter des déformations importantes sans rupture et avec retour à l'état initial. Ce comportement élastique et stable est assuré par la réticulation du polymère.

Les polybutadiènes ont été les premiers élastomères synthétiques d'un grand intérêt industriel.

### II.1. Obtention du polybutadiène

La plupart des élastomères résultent de la polymérisation ou la copolymérisation de l'un des trois diènes suivants :

- butadiène
- isoprène (méthyl-2 butadiène)
- chloroprène (chloro-2 butadiène)

La polymérisation du butadiène conduit à la formation d'une macromolécule linéaire : polybutadiène (butadiène Rubber) symbolisé par BR. La structure de cette molécule est la suivante :  $(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 -)_n$

Ces chaînes macromoléculaires présentent une double liaison tous les quatre atomes de carbone. Cette caractéristique permet de les relier facilement entre elle.

### II.2. Réaction de réticulation

Les réactions de réticulation, dites aussi de pontage, permettent de transformer des macromolécules linéaires en macromolécules tridimensionnelles, en créant des liaisons covalentes entre les chaînes. En faisant varier le nombre de ponts inter chaînes, il est possible d'obtenir un réseau macromoléculaire plus ou moins serré. Le taux de réticulation d'un polymère peut être estimé en mesurant son taux de gonflement qui est d'autant plus important que le nombre de ponts intermoléculaires est plus faible[54]. Un des exemples le plus caractéristique de la réticulation par voie chimique est la réaction de vulcanisation des polymères du type polybutadiène par le soufre.

### II.3. Réaction de vulcanisation

Les chaînes macromoléculaires constituant le réseau polymérique, peuvent glisser les unes par rapport aux autres, sous une contrainte déterminée, ce qui conduit à une déchéance du matériau.

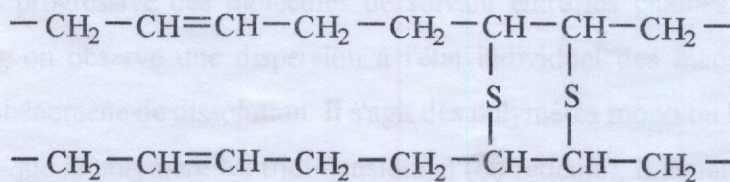
La vulcanisation est une opération indispensable pour empêcher le phénomène d'écoulement visqueux. Elle permet de ce fait, d'améliorer les propriétés élastiques de ces matériaux.

### II.3.1. Vulcanisation par le soufre

La vulcanisation par le soufre conduit à la formation de ponts de soufre entre les chaînes porteuses de double liaisons. De ce fait, les phénomènes d'écoulement visqueux dans le polymère disparaissent et les déformations permanentes qu'il peut subir par étirement ou compression sont supprimés. Cette vulcanisation nécessite :

- Un apport d'énergie, le plus souvent d'origine thermique,
- des activateurs, généralement constitués du couple oxyde de zinc et acide stéarique,
- un ou plusieurs accélérateurs forment avec le soufre en présence d'activateurs (ZnO et acide stéarique) et d'accélérateurs, est le système le plus utilisé. Son utilisation conduit à la création de ponts de soufre (liaison carbone-soufre) entre les chaînes macromoléculaires.

Le schéma suivant représente ce type de liaison.



### II.3.2. Vulcanisation par les peroxydes

La vulcanisation par les peroxydes organiques est applicable à tous les polymères contenant des groupements hydrocarbonés. Elle fait intervenir un mécanisme de pontage tout à fait différent, qui ne nécessite que la mobilité de quelques atomes d'hydrogène.

Dans le cas des polybutadiènes (notés BR), le peroxyde de dicumyl est le plus souvent utilisé en raison de sa stabilité. Il conduit à la formation des liaisons carbone-carbone entre les chaînes hydrocarbonées. Même si elle est lente, et ne donne pas les meilleures propriétés mécaniques, la vulcanisation par un peroxyde est préférée à celle du soufre, car la présence de ce dernier dans le polymère peut modifier les propriétés extractantes des gels.

## II.4. Propriétés des polybutadiènes à l'état vulcanisé

Les polybutadiènes présentent les propriétés suivantes quand ils sont à l'état vulcanisé :

- Faible résistance au déchirement,
- Remarquable tenue à basse température,
- Très faible échauffement interne (sous sollicitations dynamiques),
- Excellente résistance à l'abrasion mais glissance importante sur sol mouillé,

- Résistance au vieillissement (au chaud, ozone),
- Faible résistance aux hydrocarbures et aux huiles.

### II.5. Caractéristiques des polymères utilisés BR1 et BR2

Dans ce travail, nous avons utilisé deux types de polybutadiènes à 0,1 % de dicumyl peroxyde, vulcanisé à 160 °C, respectivement l'un pendant 15 mn, désigné par BR1, l'autre pendant 5 mn désigné par BR2. Le polymère BR1 est plus réticulé que le polymère BR2.

Ces polybutadiènes sont fabriqués par l'Institut de Recherche et d'Applications des Polymères (France). Ils se présentent sous forme de plaques d'environ 1 mm et d'épaisseur.

### II.6. Comportement des polymères en présence de solvants

#### II.6.1. Phénomène de gonflement et solubilité

Lorsqu'un composé macromoléculaire est mis en contact d'un solvant, il subit une augmentation de volume appelée : Gonflement. Il résulte de la dilatation du réseau provoquée par la pénétration progressive des molécules de solvant entre les chaînes macromoléculaires. Dans certains cas, on observe une dispersion à l'état individuel des macromolécules dans le solvant : C'est le phénomène de dissolution. Il s'agit des polymères mono ou bidimensionnel.

Cependant, lorsque le polymère est tridimensionnel (ou réticulé), il apparaît insoluble dans le solvant, il subit seulement un gonflement limité, car les liaisons pontales maintiennent la résistance mécanique du système. C'est le cas par exemple des polymères que nous utilisons dans ce travail ; une fois gonflés, ces polymères forment des gels facilement manipulables. Ce gonflement peut être très faible ou même nul dans le cas des polymères ayant un taux de réticulation élevé. Le phénomène de solubilité des polymères dépend, d'une part, essentiellement [55] des interactions solvant-polymère et des interactions interchaînes qui maintiennent la cohésion du réseau polymérique d'autre part.

Si les premières interactions l'emportent sur les deuxièmes, les macromolécules auront tendance à l'entourer de molécules de solvant et le polymère sera soluble. Par contre, si les énergies de ces interactions sont de même ordre de grandeur, on aura une solubilisation optimale des chaînes macromoléculaires. Ces paramètres interactionnels propres au solvant et au polymère (paramètre de solubilité  $\delta$ ) sont déterminés par la thermodynamique des solutions macromoléculaires.

#### II.6.2. Paramètre de solubilité et prévision de la solubilité

L'état d'équilibre d'un système binaire est lié à la variation d'Enthalpie libre, lors du mélange solvant-soluté, appelée Enthalpie libre du mélange  $\Delta G_m$  qui s'écrit :

$$\Delta G_m = G_{1,2} - (G_1 + G_2) \quad \text{II.1}$$

avec  $G_1$  : Enthalpie libre du solvant pur,  $G_2$  : Enthalpie libre du soluté pur,  $G_{1,2}$  : Enthalpie libre de la solution.

$\Delta G_m$  peut s'exprimer en fonction des variations d'entropie et d'Enthalpie  $\Delta S_m$  et  $\Delta H_m$ . On a :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{II.2}$$

Pour que le soluté soit soluble dans le solvant, il faut que la variation d'Enthalpie libre  $\Delta G_m$  soit négative.

La variation d'entropie  $\Delta S_m$  est donnée par la théorie de Flory et Huggins. Cette théorie tient compte de divers arrangements pris par les motifs monomères constituant la macromolécule, sous l'action d'agitation thermique. Dans de tels arrangements, la structure du solvant intervient ; pour cela, on considère la macromolécule constituée d'un enchaînement de plusieurs segments qui peuvent librement s'orienter les uns par rapport aux autres.

$\Delta S_m$  d'un tel système s'écrit :

$$\Delta S_m = -R(N_s \log \phi_s + N_p \log \phi_p) \quad \text{II.3}$$

où  $R$  : constante des gaz parfaits,

$N_s$  : nombre de moles de solvant,

$N_p$  : nombre de mole de polymère,

$\phi_s$  : fraction volumique de solvant,

$\phi_p$  : fraction volumique de polymère.

La variation d'Enthalpie  $\Delta H_m$  est déterminée à partir des énergies d'interaction solvant-solvant, solvant-soluté et soluté-soluté.

$$\Delta H_m = R.T.X_{s,p}.N_s.\phi_s \quad \text{II.4}$$

avec  $X_{s,p}$ , le paramètre d'interaction polymère-solvant qui s'écrit sous la forme :

$$X_{s,p} = \frac{V}{N_s.R.T}\phi_s(\delta_s - \delta_p)^2 \quad \text{II.5}$$

et puisque  $\phi_s$  peut s'exprimer en fonction du volume molaire du solvant  $V_s$ , par :

$$\phi_s = \frac{N_s.V_s}{V} \quad \text{II.6}$$

on a :

$$X_{s,p} = \frac{V_s}{R.T}(\delta_s - \delta_p)^2 \quad \text{II.7}$$



avec  $V$  : volume de la solution,

$\delta_s$  : paramètre de solubilité du solvant,

$\delta_p$  : paramètre de solubilité du polymère.

$$\delta_s = \left[ \frac{\varepsilon_{s,s} \cdot Z}{2V_s} \right]^{1/2} \quad \text{et} \quad \delta_p = \left[ \frac{\varepsilon_{p,p} \cdot Z}{2V_p} \right]^{1/2}$$

où :  $\varepsilon$  : énergie d'interaction,

$Z$  : indice de coordination.

Les paramètres de solubilité  $\delta$  sont exprimés en  $[\text{cal} / \text{cm}^3]^{1/2}$ .

Si on remplace  $X_{s,p}$  par son expression dans la relation donnant la variation d'Enthalpie,  $\Delta H_m$  prend alors la forme :

$$\Delta H_m = V \cdot \phi_s \cdot \phi_p (\delta_s - \delta_p)^2 \quad \text{II.8}$$

Cette équation montre bien que  $\Delta H_m \geq 0$ .

La relation (II.3) donnant la variation d'entropie, montre que  $\Delta S_m$  est positive. La solubilité sera donc d'autant plus importante que  $\Delta H_m$  sera voisine de zéro, donc lorsque  $\delta_s$  sera très proche de  $\delta_p$ .

Les valeurs de  $\delta_s$  et  $\delta_p$  pour quelques solvants et polymères courants [17,55] sont rassemblés dans le tableau suivant.

Tableau II.1 : Paramètres de solubilité de quelques solvants et polymères

Polymères	$\delta_p$ [cal / cm <sup>3</sup> ] <sup>1/2</sup>	solvants	$\delta_s$ [cal / cm <sup>3</sup> ] <sup>1/2</sup>
Polyéthylène	7,9	n-pentane	7,05
Copolymère : éthylène-propylène	7,9	n-heptane	7,45
Polyisoprène	8,2	n-octane	7,55
Polybutadiène	8,4	Cyclohexane	8,20
Copolymère : butadiène-styrène (85/15)*	8,5	Tétrachlorure de carbone	8,60
Copolymère : butadiène-styrène (60/40)*	8,7	Toluène	8,90
Polystyrène	9,1	Benzène	9,15
Acétate de polyvinyle	9,4	Chloroforme	9,30
Chlorure de polyvinyle	9,5	dichloro-1,2 éthane	9,90
Copolymère : butadiène-acétonitrile (61/39)*	10,3	Acrylonitrile	10,5
Polyacrylonitrile	15,4	Méthanol	14,5
		Phénol	14,5

\* Composition en poids

La première étape de l'extraction liquide-gel consiste à préparer le gel extractant. Cette étape est réalisée par le gonflement du polymère dans une solution organique d'extractant. Celle-ci peut être un extractant pur si celui-ci est un liquide capable de dilater suffisamment le réseau macromoléculaire, ou bien un extractant solide ou liquide dissous dans un diluant.

Dans le premier cas, la quantité d'extractant dans le gel est déterminée par simple mesure du poids de polymère avant et après le gonflement.

Cette quantité dépend à la fois du temps de gonflement et la solubilité du polymère dans l'extractant.

Dans le second cas, le diluant et l'extractant ne pénètrent pas forcément d'une façon homogène dans le polymère.

Généralement, le polymère absorbe plus par rapport à l'extractant, ce qui entraîne la concentration de la phase organique sur laquelle.

Dans ces conditions, la composition exacte de l'extractant dans le gel, en fin de gonflement, est

## PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-GEL

Le gel ainsi obtenu est immédiatement pesé afin de déterminer le volume de la phase organique extractante dans le gel. A la suite de cette opération, le gel est plongé dans une solution aqueuse, chargée d'un ou de plusieurs métaux à extraire.

### III.1. Gonflement des polymères

#### III.1.1. Taux de gonflement massique

Un polymère sec de masse  $m_0$  est placé dans un excès de solvant organique. Après l'équilibre, le gel obtenu est pesé soit  $m_g$  à masse.

Le taux de gonflement massique est égal à  $\frac{m_g - m_0}{m_0}$  exprimé en grammes de gel par gramme de polymère sec.

## PARTIE EXPERIMENTALE

#### III.1.2. Taux de gonflement volumique

Le volume d'absorption  $V$  est le nombre de ml de liquide organique qui a pénétré dans le polymère. Il est égal à l'accroissement de masse du polymère sur la densité du solvant organique pénétrant.

Le taux de gonflement volumique est alors égal à  $\frac{V}{m_0}$ . Il est exprimé en millilitres par gramme de polymère sec.

### III.1.3. Gonflement des polymères utilisés

La première étape de l'extraction liquide-gel consiste à préparer le gel extractant. Cette étape est réalisée par le gonflement du polymère dans une solution organique d'extractant. Celle-ci peut être un extractant pur si celui-ci est un liquide capable de dilater suffisamment le réseau macromoléculaire, ou bien un extractant solide ou liquide dissout dans un diluant.

Dans le premier cas, la quantité d'extractant dans le gel est déterminée par simple mesure du poids de polymère avant et après le gonflement.

Cette quantité dépend à la fois du temps de gonflement et la solubilité du polymère dans l'extractant.

Dans le second cas, le diluant et l'extractant ne pénètrent pas forcément d'une façon homogène dans le polymère.

Généralement, le polymère absorbe préférentiellement le diluant par rapport à l'extractant, ce qui entraîne la concentration de la phase organique surnageante.

Dans ces conditions, la composition exacte de l'extractant dans le gel en fin de gonflement, est déterminée soit par titration de l'extractant dans le gel, soit par la mesure des pénétrations relatives du diluant et de l'extractant en fonction du temps.

Le gel ainsi obtenu est immédiatement pesé afin de déterminer le volume de la phase organique extractante dans le gel. A la suite de cette opération, le gel est plongé dans une solution aqueuse, chargée d'un ou de plusieurs métaux à extraire.

## III.1. Gonflement des polymères

### III.1.1. Taux de gonflement massique

Un polymère sec, de masse  $m_i$  est placé dans un excès de solvant organique. Après l'équilibre, le gel obtenu est pesé, soit  $m_{gel}$  sa masse.

Le taux de gonflement massique est égal à  $\frac{m_{gel}}{m_{initiale}}$  exprimé en gramme de gel par gramme de polymère sec.

### III.1.2 Taux de gonflement volumique

Le volume d'imprégnation  $\bar{V}$  est le nombre de ml de liquide organique qui a pénétré dans le polymère. Il est égal à l'accroissement de masse du polymère sur la densité du solvant organique pénétrant.

Le taux de gonflement volumique est alors égal à  $\bar{V}/m_i$ . Il est exprimé en millilitres par gramme du réticulat sec.

### III.1.3. Gonflement des polymères utilisés

Deux types de polymères ont été utilisés comme support de la phase organique extractante. Il s'agit du polybutadiène à 0,1 % de dicumylperoxyde réticulé, l'un pendant 15 minutes et l'autre pendant 5 minutes, désigné par *BR1* et *BR2*.

### III.1.4. Mode opératoire

Cinq types de solvants organiques et deux types d'extractants liquides (le troisième est un solide) ont été utilisés dans cette partie d'étude. Il s'agit de :

- Deux extractants neutres : TBP  
TOPO
- Un extractant acide : DEHPA
- Deux aliphatiques : n-pentane  
n-heptane
- Un aromatique : toluène
- Un organochloré : chloroforme
- Une coupe pétrolière : kérosène

Les différentes concentrations d'extractant choisies sont respectivement 0,02 M ; 0,2 M et 2,88 M dans les diluants précédents.

Dans le but de déterminer le taux de gonflement maximum des polymères, des échantillons de 90 mg de *BR1* et *BR2* ont été plongés chacun dans un flacon contenant 2 ml de l'un des solvants organiques indiqués précédemment, après les avoir lavés à l'eau distillée et à l'acétone. Tous les flacons ont été placés dans un bain thermorégulé à 25 °C sous agitation mécanique.

Le gain en poids pour chaque polymère a été suivi par pesées successives, effectuées en fonction du temps, jusqu'à l'obtention d'un gain en poids stationnaire qui correspond à l'équilibre de gonflement.

L'échantillon est débarrassé avant chaque pesée de l'excès de diluant se trouvant sur sa surface en le secouant puis remis rapidement dans la solution de gonflement pour la suite des opérations.

### III.1.5. Résultats et interprétations

Les figures III.1 à III.4 présentent la variation du taux de gonflement massique  $\tau$  en fonction du temps dans les différents diluants, d'une part, et dans les extractants d'autre part.

Tableau III.2 : Taux de gonflement massique de BR1 et BR2 dans les solutions organiques extractant - diluant ; ( $m_{initiale(BR1, BR2)} \approx 90 \text{ mg}$ )

Système	$\tau$ obtenu en présence de HDEHP à différentes concentrations			$\tau$ obtenu en présence de TBP à différentes concentrations			$\tau$ obtenu en présence de TOPO à différentes concentrations		
	0,02 M	0,2 M	2,88 M	0,02 M	0,2 M	2,88 M	0,02 M	0,2 M	2,88 M
BR <sub>1</sub> /Toluène	4,33	7,00	1,56	7,44	4,67	1,57	5,11	6,33	2,33
BR <sub>2</sub> /Toluène	5,57	7,75	1,62	9,83	8,50	1,62	7,11	7,25	3,22
BR <sub>1</sub> /Chloroforme	9,69	8,00	1,45	9,23	6,14	6,50	8,72	6,50	1,23
BR <sub>2</sub> /Chloroforme	13,57	8,30	1,62	18,00	7,00	8,67	12,27	13,60	1,69
BR <sub>1</sub> /n-pentane	2,00	1,28	1,18	2,00	2,18	1,54	2,09	2	1,57
BR <sub>2</sub> /n-pentane	2,33	1,85	1,25	2,63	3,25	1,62	2,11	2,07	1,80
BR <sub>1</sub> /n-heptane	2,89	2,00	1,18	2,92	3,09	1,30	3,375	2,83	1,62
BR <sub>2</sub> /n-heptane	3,03	3,00	1,30	4,00	3,67	1,50	3,57	3,30	2,40
BR <sub>1</sub> /Kérosène	1,93	2,54	1,33	2,00	2,80	1,78	2,41	3,05	1,80
BR <sub>2</sub> /Kérosène	4,50	4,33	1,50	2,60	3,00	1,89	3,75	3,17	1,87

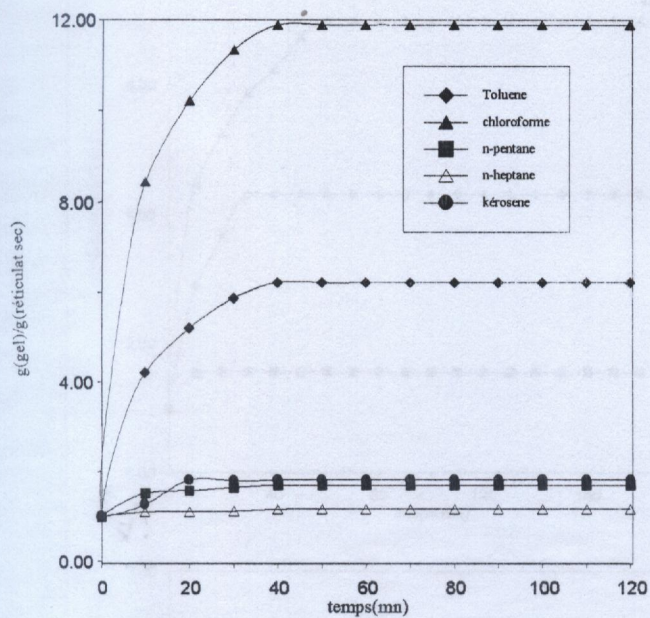


Fig III.1: Gonflement de BR1 dans les diluants purs .

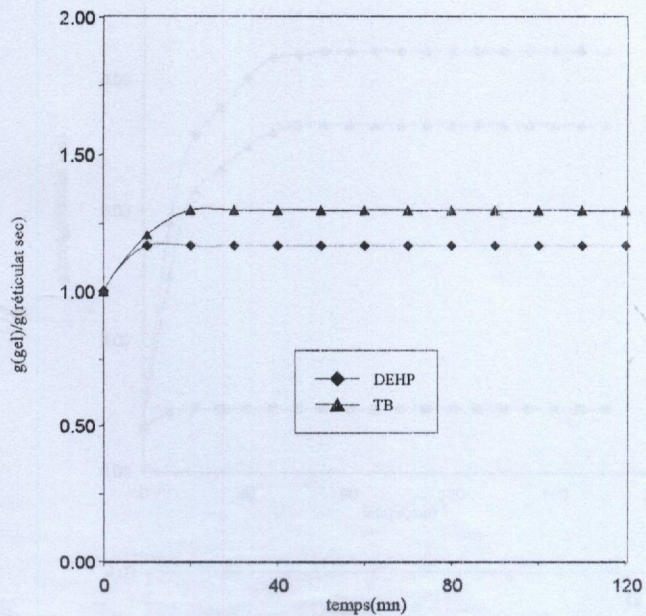


Fig III.2 :Gonflement de BR1 dans les extractants purs.

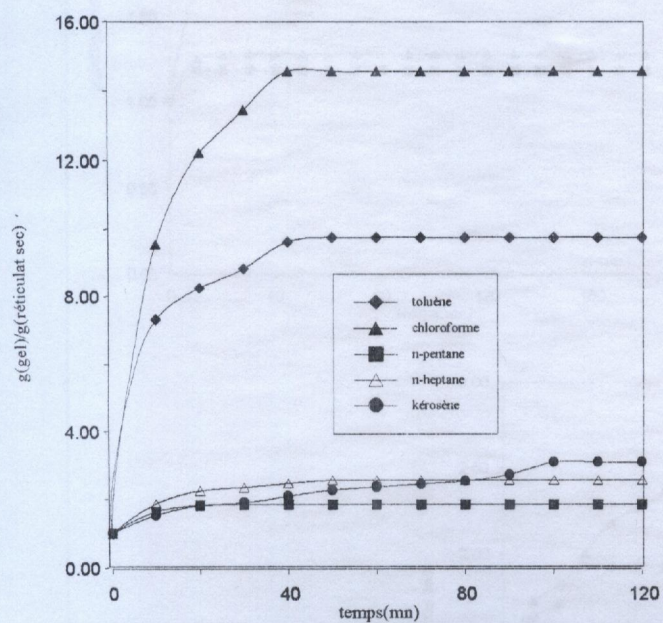


Fig III.3 : Gonflement de BR2 dans les diluants purs.

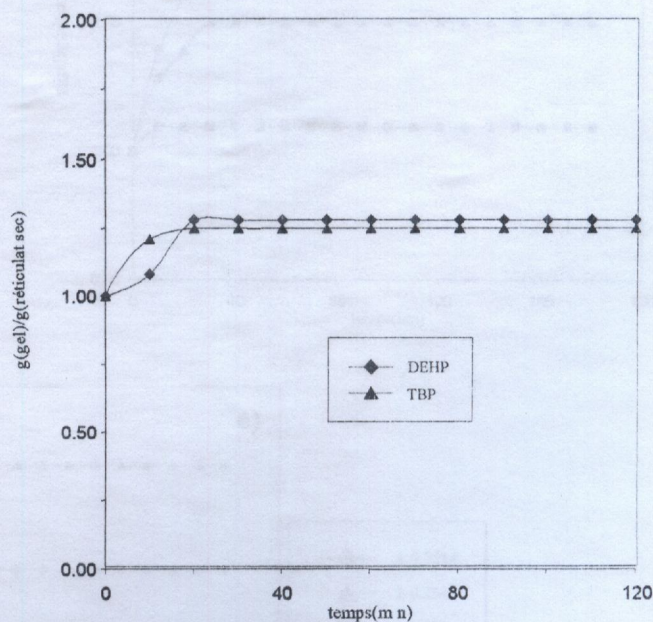


Fig III.4 : Gonflement de BR2 dans les extractants purs

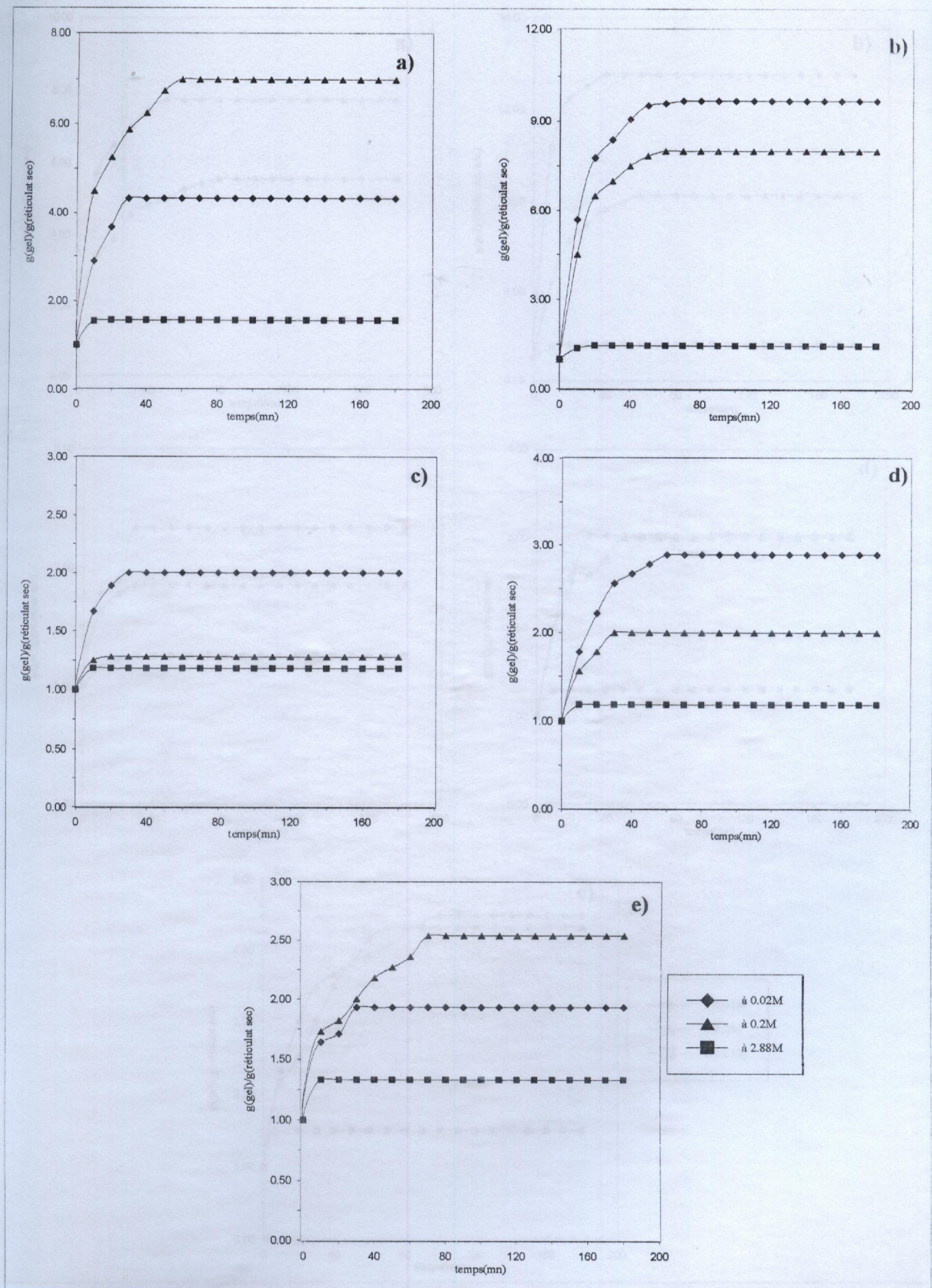


Fig. III.5 : Variation du taux de gonflement massique de BR<sub>1</sub> pour les systèmes DEHPA/diluant: a) : toluène ; b) : chloroforme ; c) : n-pentane ; d) : n-heptane ; e) : kérosène

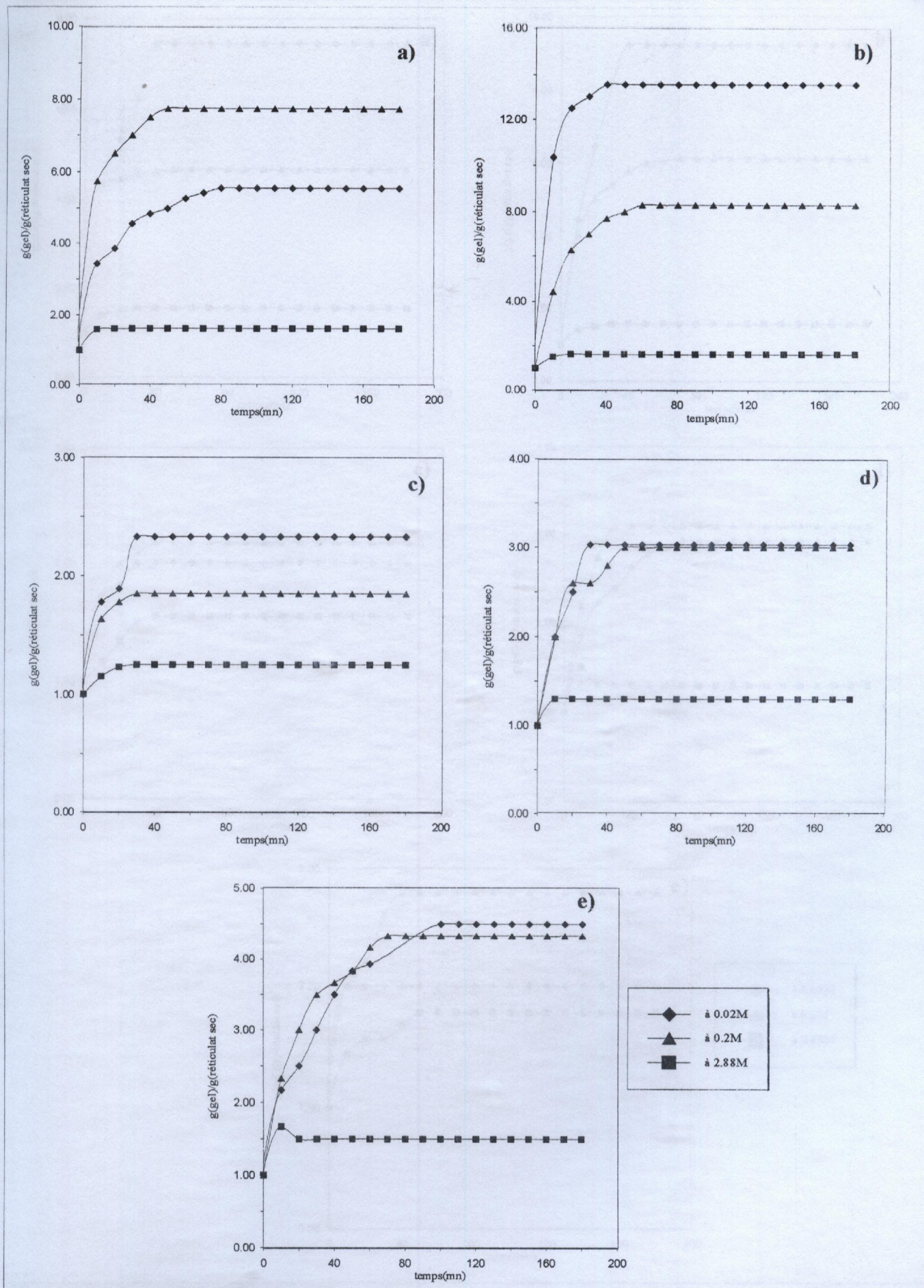


Fig. III.6 : Variation du taux de gonflement massique de BR<sub>2</sub> pour les systèmes DEHPA/diluant: a) : toluène ; b) : chloroforme ; c) : n-pentane ; d) : n-heptane ; e) : kérosène



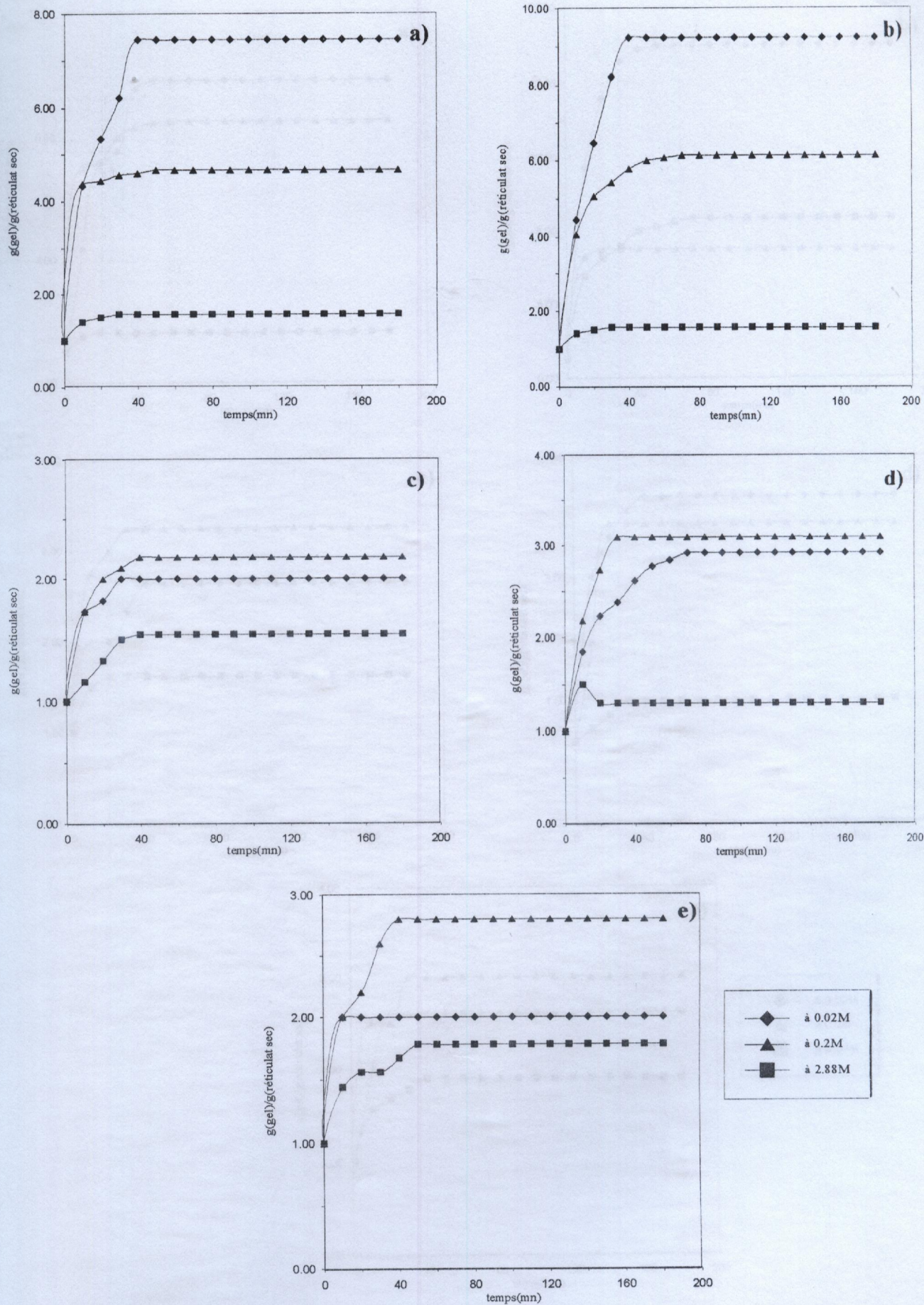


Fig. III.7 : Variation du taux de gonflement massique de BR<sub>1</sub> pour les systèmes TBP/diluant: a) : toluène ; b) : chloroforme ; c) : n-pentane ; d) : n-heptane ; e) : kérosène

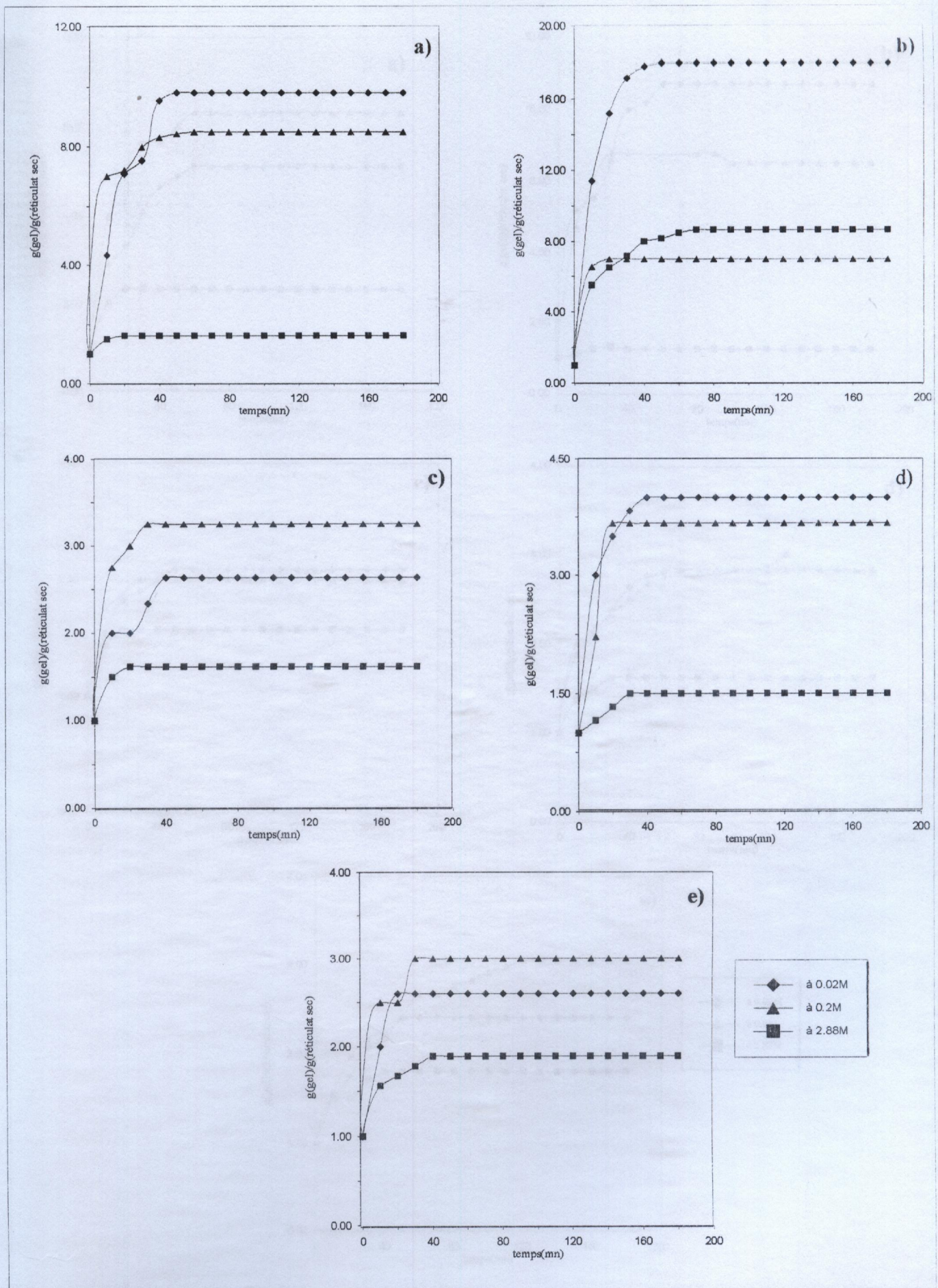


Fig. III.8 : Variation du taux de gonflement massique de  $\text{BR}_2$  pour les systèmes TBP/diluant: a) : toluène ; b) : chloroforme ; c) : n-pentane ; d) : n-heptane ; e) : kérosène

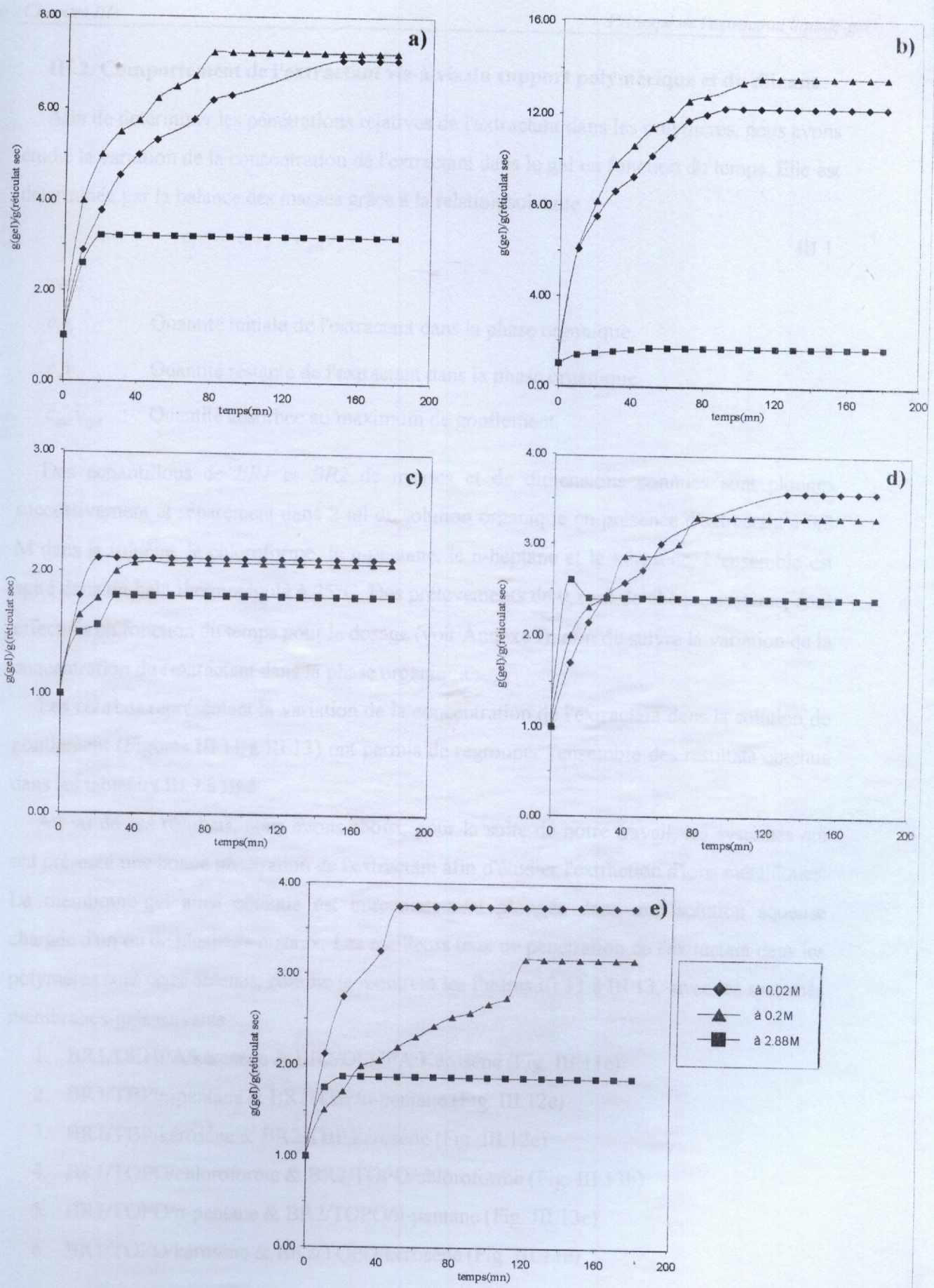


Fig. III.10 : Variation du taux de gonflement massique de BR<sub>2</sub> pour les systèmes TOPO/diluant: a) : toluène ; b) : chloroforme ; c) : n-pentane ; d) : n-heptane ; e) : kérosène

### III.2. Comportement de l'extractant vis-à-vis du support polymérique et du diluant

Afin de déterminer les pénétrations relatives de l'extractant dans les polymères, nous avons étudié la variation de la concentration de l'extractant dans le gel en fonction du temps. Elle est déterminée par la balance des masses grâce à la relation suivante :

$$c_i v_i = c_r v_r + c_{gel} v_{gel} \quad \text{III.1}$$

avec :

- $c_i v_i$  : Quantité initiale de l'extractant dans la phase organique.
- $c_r v_r$  : Quantité restante de l'extractant dans la phase organique.
- $c_{gel} v_{gel}$  : Quantité absorbée au maximum de gonflement.

Des échantillons de *BR1* et *BR2* de masses et de dimensions connues sont plongés successivement et séparément dans 2 ml de solution organique en présence d'extractant à 0,2 M dans le toluène, le chloroforme, le n-pentane, le n-heptane et le kérosène. L'ensemble est agité dans un bain thermostaté à 25°C. Des prélèvements de 0,2 ml de chaque système, sont effectués en fonction du temps pour le dosage (voir Annexe I), afin de suivre la variation de la concentration de l'extractant dans la phase organique.

Les courbes représentant la variation de la concentration de l'extractant dans la solution de gonflement (Figures III.11 à III.13) ont permis de regrouper l'ensemble des résultats obtenus dans les tableaux III.3 à III.5.

Au vu de ces résultats, nous avons choisi, pour la suite de notre travail, les systèmes qui ont présenté une bonne pénétration de l'extractant afin d'étudier l'extraction d'ions métalliques. La membrane-gel ainsi obtenue est immédiatement plongée dans une solution aqueuse chargée d'un ou de plusieurs métaux. Les meilleurs taux de pénétration de l'extractant dans les polymères sont ceux obtenus, comme le montrent les figures III.11 à III.13, avec les systèmes membranes-gels suivants :

1. BR1/DEHPA/kérosène & BR2/DEHPA/Kérosène (Fig. III.11e)
2. BR1/TBP/n-pentane & BR2/TBP/n-pentane (Fig. III.12c)
3. BR1/TBP/kérosène & BR2/TBP/kérosène (Fig. III.12e)
4. BR1/TOPO/chloroforme & BR2/TOPO/chloroforme (Fig. III.13b)
5. BR1/TOPO/n-pentane & BR2/TOPO/n-pentane (Fig. III.13c)
6. BR1/TOPO/kérosène & BR2/TOPO/kérosène (Fig. III.13e)

Tableau III.3 : Concentration de TOPO dans la solution restante et dans le gel

$$[\overline{\text{TOPO}}]_{\text{initial}} = 0,2 \text{ M}$$

Système Membrane-gel	$[\overline{\text{TOPO}}]_{\text{restant}} \text{ (M)}$	$[\overline{\text{TOPO}}]_{\text{gel}} \text{ (M)}$	% Pénétration
BR <sub>1</sub> /TOPO/Toluène	0,164	0,217	18
BR <sub>2</sub> /TOPO/Toluène	0,150	0,271	25
BR <sub>1</sub> /TOPO/Chloroforme	0,040	0,274	80
BR <sub>2</sub> /TOPO/Chloroforme	0,050	0,700	75
BR <sub>1</sub> /TOPO/n-pentane	0,022	2,030	89
BR <sub>2</sub> /TOPO/n-pentane	0,020	4,620	90
BR <sub>1</sub> /TOPO/n-heptane	0,124	0,060	38
BR <sub>2</sub> /TOPO/n-heptane	0,112	0,383	44
BR <sub>1</sub> /TOPO/Kérosène	0,016	2,170	92
BR <sub>2</sub> /TOPO/Kérosène	0,016	1,200	92

Tableau III.4 : Concentration de HDEHP dans la solution restante et dans le gel

$$[\overline{\text{HDEHP}}]_{\text{initial}} = 0,2 \text{ M}$$

Système Membrane-gel	$[\overline{\text{HDEHP}}]_{\text{restant}} \text{ (M)}$	$[\overline{\text{HDEHP}}]_{\text{gel}} \text{ (M)}$	% Pénétration
BR <sub>1</sub> /DEHPA/Toluène	0,170	0,204	15
BR <sub>2</sub> /DEHPA/Toluène	0,180	0,173	10
BR <sub>1</sub> /DEHPA/Chloroforme	0,200	0,100	0
BR <sub>2</sub> /DEHPA/Chloroforme	0,200	0,086	0
BR <sub>1</sub> /DEHPA/n-pentane	0,180	0,791	10
BR <sub>2</sub> /DEHPA/n-pentane	0,200	0,482	0
BR <sub>1</sub> /DEHPA/n-heptane	0,200	0,325	0
BR <sub>2</sub> /DEHPA/n-heptane	0,190	0,294	5
BR <sub>1</sub> /DEHPA/Kérosène	0,030	1,530	85
BR <sub>2</sub> /DEHPA/Kérosène	0,020	1,080	90

Tableau III.5 : Concentration de TBP dans la solution restante et dans le gel

$$[TBP]_{\text{initial}} = 0,2 \text{ M}$$

Système Membrane-gel	$[TBP]_{\text{restant}}$ (M)	$[TBP]_{\text{gel}}$ (M)	% Pénétration
BR <sub>1</sub> /TBP/Toluène	0,068	0,313	66
BR <sub>2</sub> /TBP/Toluène	0,070	0,609	65
BR <sub>1</sub> /TBP/Chloroforme	0,170	0,450	15
BR <sub>2</sub> /TBP/Chloroforme	0,160	0,260	20
BR <sub>1</sub> /TBP/n-pentane	0,040	1,850	80
BR <sub>2</sub> /TBP/n-pentane	0,040	2,500	80
BR <sub>1</sub> /TBP/n-heptane	0,160	0,359	20
BR <sub>2</sub> /TBP/n-heptane	0,110	0,597	45
BR <sub>1</sub> /TBP/Kérosène	0,720	18,24	75
BR <sub>2</sub> /TBP/Kérosène	0,790	20,50	72,6

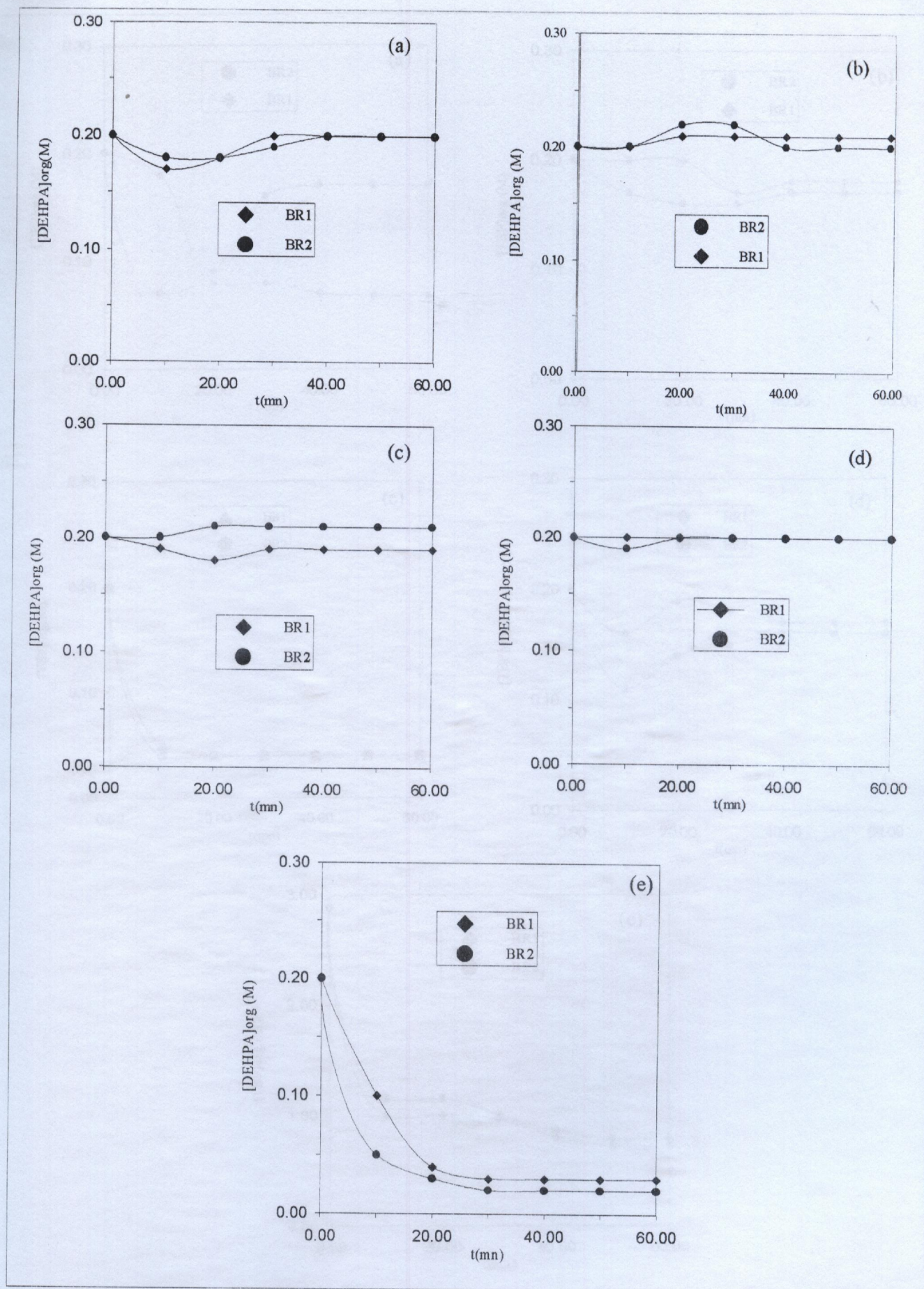


Figure III.11: Variation de  $[DEHPA]_{org}$  dans la solution de gonflement du système BR<sub>1</sub> et BR<sub>2</sub>/DEHPA/diluant:  
 (a): toluène; (b): chloroforme; (c): n-pentane; (d): n-heptane; (e): kérosène.

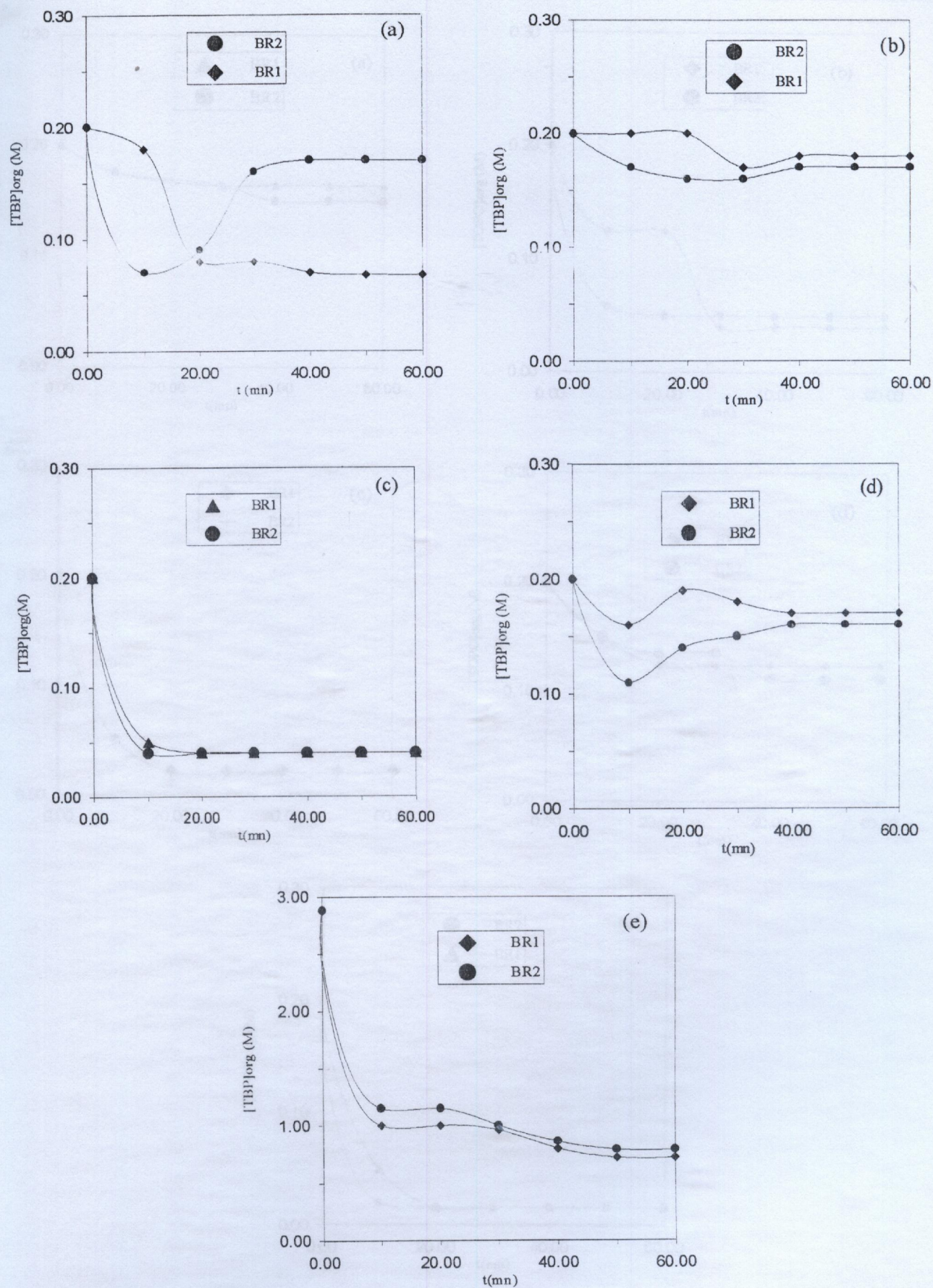


Figure III.12: Variation de  $[TBP]_{org}$  dans la solution de gonflement du système BR<sub>1</sub> et BR<sub>2</sub>/TBP/diluant:

(a): toluène; (b): chloroforme; (c): n-pentane; (d): n-heptane; (e): kérosène



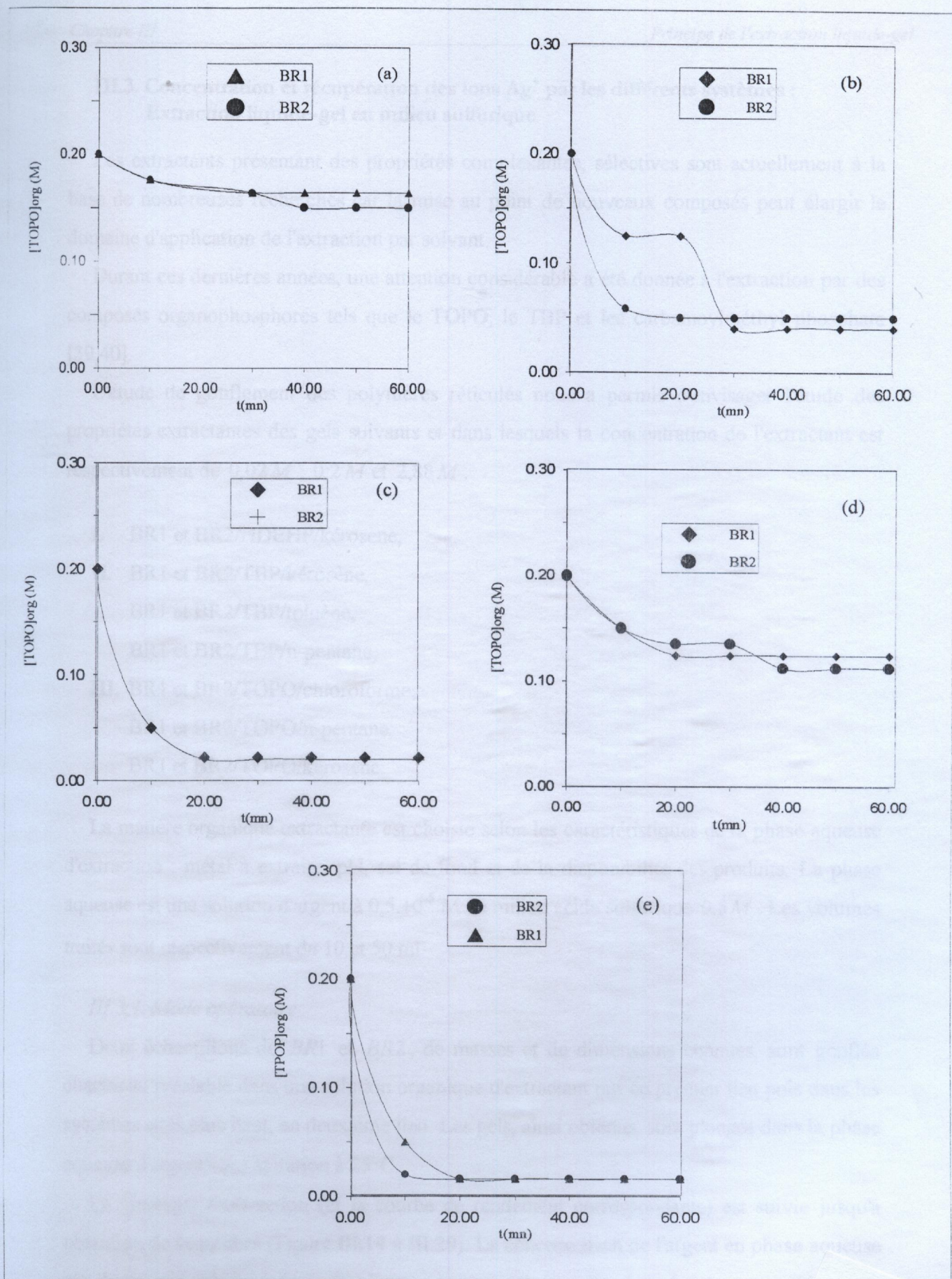


Figure III.13: Variation de  $[TOPO]_{org}$  dans la solution de gonflement du système F BR<sub>2</sub>/TOPO/diluant:  
 (a): toluène; (b): chloroforme; (c): n-pentane; (d): n-heptane; (e): ké

### III.3. Concentration et récupération des ions $Ag^+$ par les différents systèmes : Extraction liquide-gel en milieu sulfurique

Les extractants présentant des propriétés complexantes, sélectives sont actuellement à la base de nombreuses recherches car la mise au point de nouveaux composés peut élargir le domaine d'application de l'extraction par solvant.

Durant ces dernières années, une attention considérable a été donnée à l'extraction par des composés organophosphorés tels que le TOPO, le TBP et les carbamoylméthyl phosphate [39,40].

L'étude de gonflement des polymères réticulés nous a permis d'envisager l'étude des propriétés extractantes des gels suivants et dans lesquels la concentration de l'extractant est respectivement de  $0,02 M$  ;  $0,2 M$  et  $2,88 M$  :

I. BR1 et BR2/HDEHP/kérosène,

II. BR1 et BR2/TBP/kérosène,

BR1 et BR2/TBP/toluène,

BR1 et BR2/TBP/n-pentane,

III. BR1 et BR2/TOPO/chloroforme,

BR1 et BR2/TOPO/n-pentane,

BR1 et BR2/TOPO/kérosène.

La matière organique extractante est choisie selon les caractéristiques de la phase aqueuse d'extraction : métal à extraire, pH, sel de fond et de la disponibilité des produits. La phase aqueuse est une solution d'argent à  $0,5 \cdot 10^{-5} M$  en milieu acide sulfurique  $0,5 M$ . Les volumes traités sont respectivement de 10 et 50 ml.

#### III.3.1. Mode opératoire

Deux échantillons de BR1 et BR2, de masses et de dimensions connues, sont gonflés chacun au préalable dans une solution organique d'extractant pur en premier lieu puis dans les systèmes cités plus haut, en deuxième lieu. Les gels, ainsi obtenus, sont plongés dans la phase aqueuse d'argent sous agitation à  $25^\circ C$ .

La cinétique d'extraction (et la courbe de rendement correspondante) est suivie jusqu'à obtention de l'équilibre (Figure III.14 à III.29). La concentration de l'argent en phase aqueuse est dosée par colorimétrie à  $501,7 nm$  (Annexe II) et celle dans la phase organique est déterminée par la balance des masses évoquée plus haut.

Un paramètre important peut être calculé pour mieux rendre compte de la capacité qu'a le gel à concentrer l'espèce extraite (ici l'argent). Il s'agit du facteur de concentration noté  $f.c$ . Il est égale au rapport de la concentration de l'argent dans le gel sur la concentration initiale dans

la phase aqueuse ( $f.c = \frac{[\overline{Ag^+}]}{[Ag^+]_{initial}}$ ).

### III.3.2 - Résultats

Nous avons regroupé les résultats obtenus dans les tableaux donnant les rendements et les facteurs de concentration pour chaque système (membrane-gel) cités plus haut (Tableau III.6 à III.20).

Nous observons que la cinétique d'extraction des ions  $Ag^+$  par les extractants purs est rapide (Figure III.14). Les rendements sont de l'ordre de 0 à 14 % pour les systèmes BR1/HDEHP et BR2/HDEHP et de 50 % pour les systèmes BR1/TBP et BR2/TBP.

La cinétique d'extraction de l'argent par les membranes-gels, citées plus haut, est rapide (Figures III.15 à III.29) - pour des volumes de 10 ou de 50 ml -. L'équilibre est atteint au bout de 10 minutes environ. Les facteurs de concentration sont de l'ordre de 15 à 45 fois pour une concentration en extractant de 0,2 M et pour un volume traité de 10 ml. Les rendements correspondants tournent autour de 50 à 60 % . Lorsque le volume traité passe à 50 ml, les rendements ne sont guère améliorés par contre les facteurs de concentration sont multipliés par un facteur allant de 5 à 10.

### III.3.3 - Conclusion

Pour une masse identique de réticulat sec, c'est le polymère le plus réticulé qui concentre le mieux l'espèce métallique. Les meilleurs rendements (50 à 60%) et les meilleurs facteurs de concentration (> 80 fois pour un  $V = 10\text{ ml}$  et > 650 fois pour un  $V = 50\text{ ml}$ ) obtenus sont rassemblés dans le tableau récapitulatif (III.21).

Le choix du système de membrane-gel à utiliser se fera bien évidemment selon les objectifs à atteindre (simple concentration ou extraction-récupération du métal).

Un compromis pourra, néanmoins, être fait pour atteindre les deux objectifs à la fois.

Un paramètre important peut être calculé pour mieux rendre compte de la capacité qu'a le gel à concentrer l'espèce extraite (ici l'argent). Il s'agit du facteur de concentration noté  $f.c$ . Il est égale au rapport de la concentration de l'argent dans le gel sur la concentration initiale dans

la phase aqueuse ( $f.c = \frac{[\overline{Ag^+}]}{[Ag^+]_{initial}}$ ).

### III.3.2 - Résultats

Nous avons regroupé les résultats obtenus dans les tableaux donnant les rendements et les facteurs de concentration pour chaque système (membrane-gel) cités plus haut (Tableau III.6 à III.20).

Nous observons que la cinétique d'extraction des ions  $Ag^+$  par les extractants purs est rapide (Figure III.14). Les rendements sont de l'ordre de 0 à 14 % pour les systèmes BR1/HDEHP et BR2/HDEHP et de 50 % pour les systèmes BR1/TBP et BR2/TBP.

La cinétique d'extraction de l'argent par les membranes-gels, citées plus haut, est rapide (Figures III.15 à III.29) - pour des volumes de 10 ou de 50 ml -. L'équilibre est atteint au bout de 10 minutes environ. Les facteurs de concentration sont de l'ordre de 15 à 45 fois pour une concentration en extractant de 0,2 M et pour un volume traité de 10 ml. Les rendements correspondants tournent autour de 50 à 60 % . Lorsque le volume traité passe à 50 ml, les rendements ne sont guère améliorés par contre les facteurs de concentration sont multipliés par un facteur allant de 5 à 10.

### III.3.3 - Conclusion

Pour une masse identique de réticulat sec, c'est le polymère le plus réticulé qui concentre le mieux l'espèce métallique. Les meilleurs rendements (50 à 60%) et les meilleurs facteurs de concentration (> 80 fois pour un  $V = 10\text{ ml}$  et > 650 fois pour un  $V = 50\text{ ml}$ ) obtenus sont rassemblés dans le tableau récapitulatif (III.21).

Le choix du système de membrane-gel à utiliser se fera bien évidemment selon les objectifs à atteindre (simple concentration ou extraction-récupération du métal).

Un compromis pourra, néanmoins, être fait pour atteindre les deux objectifs à la fois.

Tableau (III.6) : Rendements et facteurs de concentration pour les systèmes se composant d'extractant pur

$$[Ag^+]_{ini} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Système	$m_i$ (g)	$m_{gel}$ (g)	$V_{imp.}$ (ml)	$\frac{V}{V_{imp}}$	$[Ag^+]_{r,aq}$ $10^{+5} \text{ M}$	$[Ag^+]_{gel}$ $10^{+3} \text{ M}$	$D_{Ag^+}$	$E(\%)$	$f.c$
BR1/HDEHP	0,12	0,14	0,019	526,31	0,47	0,405	86,22	14,1	81
BR2/HDEHP	0,07	0,09	0,019	526,30	0,50	0	0	0	0
BR1/TBP	0,10	0,13	0,030	233,33	0,27	0,626	231,85	53,7	125
BR2/TBP	0,08	0,10	0,020	500,00	0,27	1,150	283,33	43,4	230

Tableau (III.7) : Rendements et facteurs de concentration obtenus par les systèmes BR1/HDEHP/kérosène &amp; BR2/HDEHP/kérosène

$$V_{aq} = 10 \text{ ml} ; [Ag^+]_{ini} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

	$[HDEHP]$ (M)	$m_i$ (g)	$m_{gel}$ (g)	$V_{imp.}$ (ml)	$\frac{V}{V_{imp}}$	$[Ag^+]_{r,aq}$ $10^{+5} \text{ M}$	$[Ag^+]_{gel}$ $10^{+3} \text{ M}$	$D_{Ag^+}$	$E(\%)$	$f.c$
B	0,02	0,11	0,22	0,11	90,90	0,28	0,22	78,57	46,4	44
R	0,20	0,12	0,29	0,17	23,53	0,23	0,077	33,50	58,7	15,5
1	2,88	0,12	0,16	0,04	125	0,30	0,325	108,33	46,4	65
B	0,02	0,06	0,27	0,21	33,33	0,22	0,104	47,19	58,6	21
R	0,20	0,09	0,28	0,19	52,63	0,28	0,13	46,61	47,0	26
2	2,88	0,06	0,09	0,03	233,33	0,27	0,626	232,10	49,9	125

Tableau (III.8) : Rendements et facteurs de concentration obtenus par les systèmes BR1/TBP/kérosène &amp; BR2/TBP/kérosène

$$V_{aq} = 10 \text{ ml} ; [Ag^+]_{ini} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

	$[TBP]$ (M)	$m_i$ (g)	$m_{gel}$ (g)	$V_{imp.}$ (ml)	$\frac{V}{V_{imp}}$	$[Ag^+]_{r,aq}$ $10^{+5} \text{ M}$	$[Ag^+]_{gel}$ $10^{+3} \text{ M}$	$D_{Ag^+}$	$E(\%)$	$f.c$
B	0,02	0,13	0,34	0,21	38,09	0,36	0,07	19,57	33,9	14
R	0,20	0,10	0,27	0,17	52,90	0,27	0,137	50,98	49,1	27
1	2,88	0,09	0,16	0,07	128,57	0,305	0,294	96,48	42,9	59
B	0,02	0,13	0,33	0,20	40	0,33	0,0845	19,48	39,0	17
R	0,20	0,11	0,27	0,16	56,25	0,27	0,146	54,17	49,0	29
2	2,88	0,09	0,17	0,08	112,50	0,28	0,28	100,89	47,3	56

Tableau (III.9) : Rendements et facteurs de concentration obtenus par les systèmes  
BR1/TBP/n-pentane & BR2/TBP/n-pentane

$$V_{aq} = 10 \text{ ml} ; [Ag^+]_{ini} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

	[TBP] (M)	$m_i$ (g)	$m_{gel}$ (g)	$V_{imp.}$ (ml)	$\frac{V}{V_{imp}}$	$[Ag^+]_{r,aq}$ $10^{+5} \text{ M}$	$[Ag^+]_{gel}$ $10^{+3} \text{ M}$	$D_{Ag^+}$	$E(\%)$	$f.c$
B	0,02	0,11	0,22	0,189	31,74	0,18	0,1110	61,73	66	22
R	0,20	0,09	0,19	0,15	66,67	0,18	0,2250	125,18	65,3	45
I	2,88	0,11	0,17	0,069	130,43	0,18	0,4430	246,37	65,4	89
B	0,02	0,06	0,14	0,138	50,72	0,24	0,1490	62,19	55,1	29
R	0,20	0,07	0,15	0,123	65,04	0,18	0,2200	123,75	65,6	44
2	2,88	0,09	0,14	0,057	122,80	0,20	0,4030	201,75	62,2	81

Tableau (III.10) : Rendements et facteurs de concentration obtenus par les systèmes  
BR1/TBP/toluène & BR2/TBP/toluène

$$V_{aq} = 10 \text{ ml} ; [Ag^+]_{ini} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

	[TBP] (M)	$m_i$ (g)	$m_{gel}$ (g)	$V_{imp.}$ (ml)	$\frac{V}{V_{imp}}$	$[Ag^+]_{r,aq}$ $10^{+5} \text{ M}$	$[Ag^+]_{gel}$ $10^{+3} \text{ M}$	$D_{Ag^+}$	$E(\%)$	$f.c$
B	0,02	0,091	0,68	0,680	17,24	0,365	0,0295	8,10	32,0	6,0
R	0,20	0,07	0,35	0,322	27,95	0,210	0,0870	41,70	60,0	17,5
I	2,88	0,08	0,13	0,053	188,68	0,335	0,374	111,80	37,2	75
B	0,02	0,061	0,58	0,600	11,76	0,370	0,0270	5,60	32,3	5,5
R	0,20	0,05	0,45	0,460	19,56	0,190	0,0640	34,096	63,5	13
2	2,88	0,09	0,15	0,064	156,25	0,300	0,3600	119,80	43,4	72

Tableau (III.11) : Rendements et facteurs de concentration obtenus par les systèmes  
BR1/TOPO/chloroforme & BR2/TOPO/chloroforme

$$V_{aq} = 10 \text{ ml} ; [Ag^+]_{ini} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

	[TOPO] (M)	$m_i$ (g)	$m_{gel}$ (g)	$V_{imp.}$ (ml)	$\frac{V}{V_{imp}}$	$[Ag^+]_{r,aq}$ $10^{+5} \text{ M}$	$[Ag^+]_{gel}$ $10^{+3} \text{ M}$	$D_{Ag^+}$	$E(\%)$	$f.c$
B	0,02	0,11	0,95	0,57	12,30	0,28	0,032	11,43	48,1	7
R	0,20	0,08	0,87	0,54	14,8	0,27	0,039	14,47	49,4	8
I	2,88	0,13	0,16	0,022	318,2	0,28	0,830	295,45	48,2	166
B	0,02	0,11	1,35	0,845	10,65	0,31	0,024	7,742	42,0	5
R	0,20	0,12	1,27	0,787	11,43	0,26	0,030	11,82	50,8	6
2	2,88	0,13	0,22	0,066	106,10	0,31	0,248	80,156	43,0	50

Tableau (III.12) : Rendements et facteurs de concentration obtenus par les systèmes  
BR1/TOPO/n-pentane & BR2/TOPO/n-pentane

$$V_{aq} = 10 \text{ ml} ; [Ag^+]_{ini} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

	[TOPO] (M)	$m_i$ (g)	$m_{gel}$ (g)	$V_{imp.}$ (ml)	$\frac{V}{V_{imp}}$	$[Ag^+]_{r,aq}$ $10^{+5} \text{ M}$	$[Ag^+]_{gel}$ $10^{+3} \text{ M}$	$D_{Ag^+}$	E(%)	f.c
B	0,02	0,11	0,23	0,196	45,92	0,28	0,104	37,14	47,7	21
R	0,20	0,08	0,19	0,174	40,23	0,27	0,108	40,01	50,5	22
I	2,00	0,07	0,11	0,06	166,67	0,275	0,430	153,01	47,9	84
B	0,02	0,10	0,21	0,18	50,00	0,28	0,125	44,64	47,3	25
R	0,20	0,12	0,24	0,19	52,63	0,27	0,135	50,09	48,7	27
2	2,00	0,08	0,12	0,06	166,67	0,26	0,440	170,51	50,6	88

Tableau (III.13) : Rendements et facteurs de concentration obtenus par les systèmes  
BR1/TOPO/kérosène & BR2/TOPO/kérosène

$$V_{aq} = 10 \text{ ml} ; [Ag^+]_{ini} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

	[TOPO] (M)	$m_i$ (g)	$m_{gel}$ (g)	$V_{imp.}$ (ml)	$\frac{V}{V_{imp}}$	$[Ag^+]_{r,aq}$ $10^{+5} \text{ M}$	$[Ag^+]_{gel}$ $10^{+3} \text{ M}$	$D_{Ag^+}$	E(%)	f.c
B	0,02	0,10	0,25	0,15	66,7	0,44	0,069	15,68	19,1	14
R	0,20	0,08	0,26	0,18	55,6	0,24	0,157	65,74	54,2	31
I	2,88	0,08	0,15	0,07	128,6	0,305	0,294	96,48	42,9	50
B	0,02	0,10	0,27	0,17	58,8	0,44	0,061	13,86	19,1	12
R	0,20	0,12	0,38	0,26	30,8	0,25	0,086	34,61	52,9	17
2	2,88	0,10	0,18	0,08	100	0,29	0,246	84,91	45,9	49

Tableau (III.14) : Rendements et facteurs de concentration obtenus par les systèmes  
BR1/TBP/kérosène & BR2/TBP/kérosène

$$V_{aq} = 50 \text{ ml} ; [Ag^+]_{ini} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

	[TBP] (M)	$m_i$ (g)	$m_{gel}$ (g)	$V_{imp.}$ (ml)	$\frac{V}{V_{imp}}$	$[Ag^+]_{r,aq}$ $10^{+5} \text{ M}$	$[Ag^+]_{gel}$ $10^{+3} \text{ M}$	$D_{Ag^+}$	E(%)	f.c
B	0,02	0,07	0,29	0,22	227,27	0,28	0,510	183,11	44,6	102
R	0,20	0,10	0,27	0,17	294,11	0,27	0,700	256,43	46,6	140
I	2,88	0,09	0,14	0,05	1000,0	0,305	2,011	659,34	39,8	402
B	0,02	0,12	0,34	0,22	222,73	0,28	0,500	179,54	44,6	100
R	0,20	0,11	0,27	0,16	306,25	0,27	0,721	267,13	46,6	144
2	2,88	0,12	0,19	0,07	700,00	0,28	1,580	564,28	44,6	316



Tableau (III.15) : Rendements et facteurs de concentration obtenus par les systèmes  
BR1/TBP/n-pentane et BR2/TBP/n-pentane

$$V_{aq} = 50 \text{ ml} ; [Ag^+]_{ini} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

	[TBP] (M)	$m_i$ (g)	$m_{gel}$ (g)	$V_{imp.}$ (ml)	$\frac{V}{V_{imp}}$	$[Ag^+]_{r,aq}$ $10^{+5} \text{ M}$	$[Ag^+]_{gel}$ $10^{+3} \text{ M}$	$D_{Ag^+}$	$E(\%)$	$f.c$
B	0,02	0,12	0,22	0,172	284,9	0,22	0,810	368,4	56,4	162
R	0,20	0,09	0,19	0,150	333,3	0,20	1,013	506,7	60,3	202
1	2,88	0,09	0,13	0,046	1021,7	0,19	3,270	1724,3	62,8	654
B	0,02	0,06	0,13	0,12	383,3	0,22	1,091	496,2	56,4	218
R	0,20	0,07	0,15	0,120	391,7	0,19	1,230	647,4	62,8	246
2	2,88	0,06	0,09	0,034	1411,8	0,22	4,017	1825,9	56,4	803

Tableau (III.16) : Rendements et facteurs de concentration obtenus par les systèmes  
BR1/TBP/toluène & BR2/TBP/toluène ;  $V_{aq} = 50 \text{ ml}$

$$[Ag^+]_{ini} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

	[TBP] (M)	$m_i$ (g)	$m_{gel}$ (g)	$V_{imp.}$ (ml)	$\frac{V}{V_{imp}}$	$[Ag^+]_{r,aq}$ $10^{+5} \text{ M}$	$[Ag^+]_{gel}$ $10^{+3} \text{ M}$	$D_{Ag^+}$	$E(\%)$	$f.c$
B	0,02	0,091	0,68	0,680	84,48	0,38	0,108	28,40	25,2	22
R	0,20	0,070	0,35	0,322	155,28	0,30	0,320	106,67	40,7	64
1	2,88	0,080	0,13	0,053	200,00	0,35	0,350	99,73	33,3	70
B	0,02	0,610	0,58	0,600	70,59	0,39	0,0834	21,38	23,2	17
R	0,20	0,050	0,45	0,460	108,69	0,27	0,255	94,76	46,6	51
2	2,88	0,090	0,15	0,064	156,25	0,33	0,317	96,11	38,1	63

Tableau (III.17) : Rendements et facteurs de concentration obtenus par les systèmes  
BR1/TOPO/chloroforme & BR2/TOPO/chloroforme

$$V_{aq} = 50 \text{ ml} ; [Ag^+]_{ini} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

	[TOPO] (M)	$m_i$ (g)	$m_{gel}$ (g)	$V_{imp.}$ (ml)	$\frac{V}{V_{imp}}$	$[Ag^+]_{r,aq}$ $10^{+5} \text{ M}$	$[Ag^+]_{gel}$ $10^{+3} \text{ M}$	$D_{Ag^+}$	$E(\%)$	$f.c$
B	0,02	0,11	0,96	0,58	84,48	0,24	0,223	92,92	52,5	45
R	0,20	0,09	0,89	0,548	85,77	0,28	0,193	69,21	44,7	39
1	2,88	0,10	0,14	0,029	1655,2	0,31	3,25	1048,4	38,8	650
B	0,02	0,06	0,99	0,634	78,86	0,24	0,209	87,083	52,5	42
R	0,20	0,12	1,04	0,630	74,60	0,26	0,183	70,45	48,6	37
2	2,88	0,13	0,22	0,066	727,27	0,305	1,46	478,69	39,8	292



Tableau (III.18) : Rendements et facteurs de concentration obtenus par les systèmes  
BR1/TOPO/n-pentane & BR2/TOPO/n-pentane

$$V_{aq} = 50 \text{ ml} ; [Ag^+]_{ini} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

	[TOPO] (M)	$m_i$ (g)	$m_{gel}$ (g)	$V_{imp.}$ (ml)	$\frac{V}{V_{imp}}$	$[Ag^+]_{r,aq}$ $10^{+5} \text{ M}$	$[Ag^+]_{gel}$ $10^{+3} \text{ M}$	$D_{Ag^+}$	$E(\%)$	$f.c$
B	0,02	0,11	0,22	0,18	272,22	0,31	0,534	172,26	38,8	107
R	0,20	0,08	0,19	0,174	281,61	0,28	0,623	222,25	44,6	125
I	2,88	0,07	0,11	0,06	816,67	0,275	1,880	683,64	45,6	376
B	0,02	0,09	0,20	0,18	266,67	0,305	0,537	176,06	39,8	107
R	0,20	0,13	0,24	0,174	275,86	0,32	0,515	160,92	36,8	103
2	2,88	0,08	0,12	0,06	800,00	0,275	1,840	671,21	45,6	369

Tableau (III.19) : Rendements et facteurs de concentration obtenus par les systèmes  
BR1/TOPO/kérosène & BR2/TOPO/kérosène

$$V_{aq} = 50 \text{ ml} ; [Ag^+]_{ini} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

	[TOPO] (M)	$m_i$ (g)	$m_{gel}$ (g)	$V_{imp.}$ (ml)	$\frac{V}{V_{imp}}$	$[Ag^+]_{r,aq}$ $10^{+5} \text{ M}$	$[Ag^+]_{gel}$ $10^{+3} \text{ M}$	$D_{Ag^+}$	$E(\%)$	$f.c$
B	0,02	0,12	0,30	0,18	277,78	0,31	0,545	175,80	38,8	109
R	0,20	0,08	0,29	0,21	228,57	0,28	0,516	184,35	44,6	103
I	2,88	0,10	0,16	0,060	833,33	0,33	1,470	445,96	34,9	294
B	0,02	0,07	0,25	0,18	277,78	0,31	0,545	175,80	38,8	109
R	0,20	0,06	0,29	0,23	213,04	0,31	0,418	134,92	38,8	84
2	2,88	0,09	0,15	0,06	833,33	0,305	1,670	549,45	39,8	334

Tableau (III.20) : Rendements et facteurs de concentration obtenus par les systèmes  
BR1/HDEHP/kérosène & BR2/HDEHP/kérosène

$$V_{aq} = 50 \text{ ml} ; [Ag^+]_{ini} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

	[HDEHP] (M)	$m_i$ (g)	$m_{gel}$ (g)	$V_{imp.}$ (ml)	$\frac{V}{V_{imp}}$	$[Ag^+]_{r,aq}$ $10^{+5} \text{ M}$	$[Ag^+]_{gel}$ $10^{+3} \text{ M}$	$D_{Ag^+}$	$E(\%)$	$f.c$
B	0,02	0,14	0,27	0,13	369,23	0,24	0,978	407,69	51,5	195
R	0,20	0,13	0,30	0,17	288,23	0,24	0,763	317,91	52,5	153
I	2,88	0,10	0,13	0,03	1666,7	0,26	4,08	1571,8	48,6	816
B	0,02	0,06	0,27	0,21	228,57	0,26	0,560	215,75	48,6	112
R	0,20	0,07	0,27	0,20	250,00	0,26	0,613	235,77	48,5	123
2	2,88	0,10	0,15	0,05	960,00	0,26	2,356	906,15	48,5	417

Tableau (III.21) : Meilleurs rendements et facteurs de concentration obtenus

$V_{aq} = 10 \text{ ml}$			$V_{aq} = 50 \text{ ml}$				
E (%)	SYSTEME	f.c	SYSTEME	E (%)	SYSTEME	f.c	SYSTEME
54	BR <sub>1</sub> /TOPO 0,2 M /Kérosène	88	BR <sub>2</sub> /TOPO 2 M /n-pentane	52,5	BR <sub>1</sub> /TOPO 0,02 M /Chloroforme	650	BR <sub>1</sub> /TOPO 2,88 M /Chloroforme
59	BR <sub>1</sub> /DEHPA 0,2 M /Kérosène	125	BR <sub>2</sub> /DEHPA 2,88 M /Kérosène	52,5	BR <sub>1</sub> /DEHPA 0,02 M /Kérosène	803	BR <sub>2</sub> /TBP 2,88 M /n-pentane
66	BR <sub>1</sub> /TBP 0,02 M /n-pentane	89	BR <sub>1</sub> /TBP 2,88 M/n-pentane	62,8	BR <sub>1</sub> /TBP 2,88 M /n-pentane	-	-
65	BR <sub>1</sub> /TBP 0,2 M & 2,88 M /n-pentane	-	-	52,5	BR <sub>1</sub> /DEHPA 0,2 M /Kérosène	816	BR <sub>1</sub> /DEHPA 2,88 M /Kérosène
65	BR <sub>2</sub> /TBP 0,2 M /n-pentane	-	-	62,8	BR <sub>2</sub> /TBP 0,2 M /n-pentane	-	-

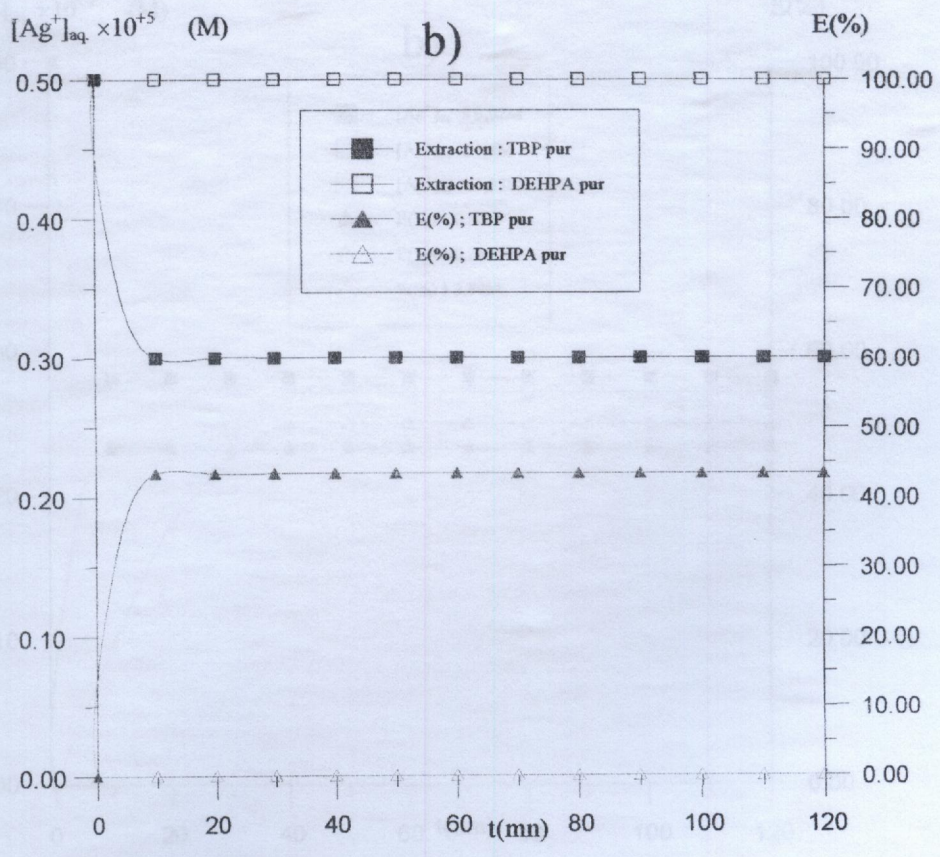
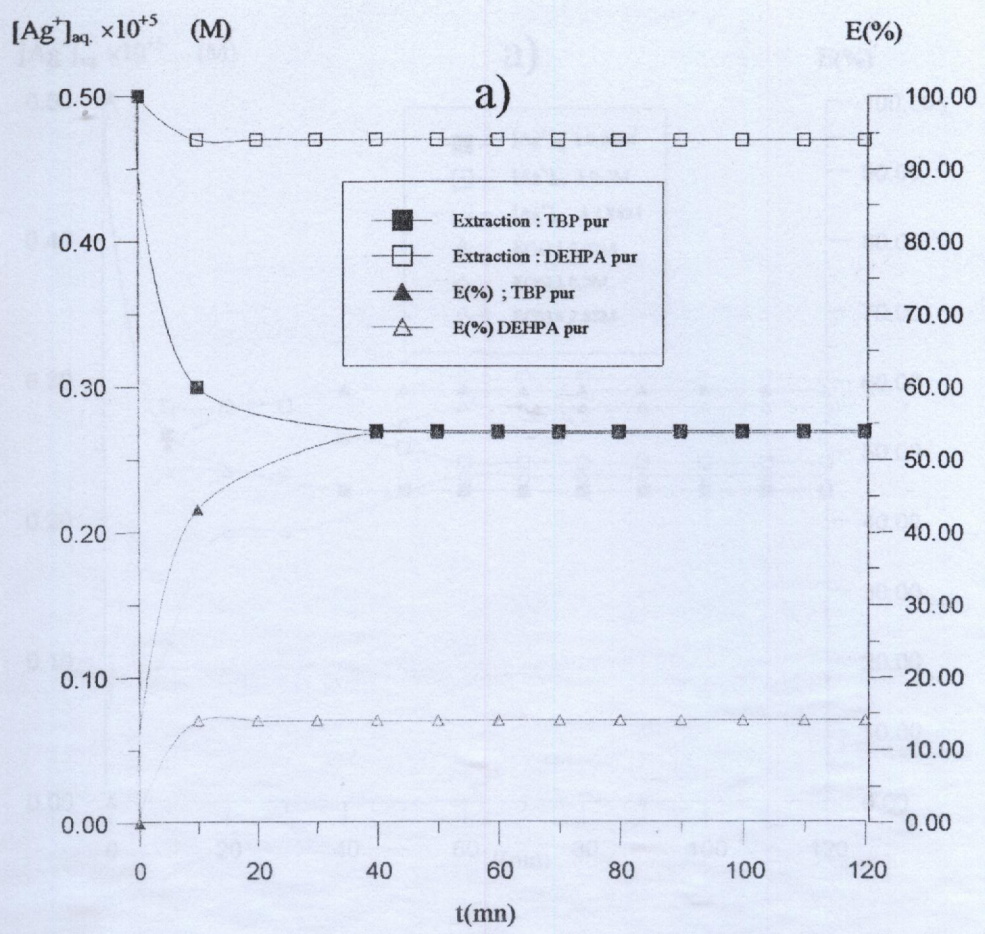


Fig.III.14 : Cinétique et rendement d'extraction des ions  $Ag^+$  par les systèmes:  
 a) :  $BR_1$ /extractant pur ; b) :  $BR_2$ /extractant pur.

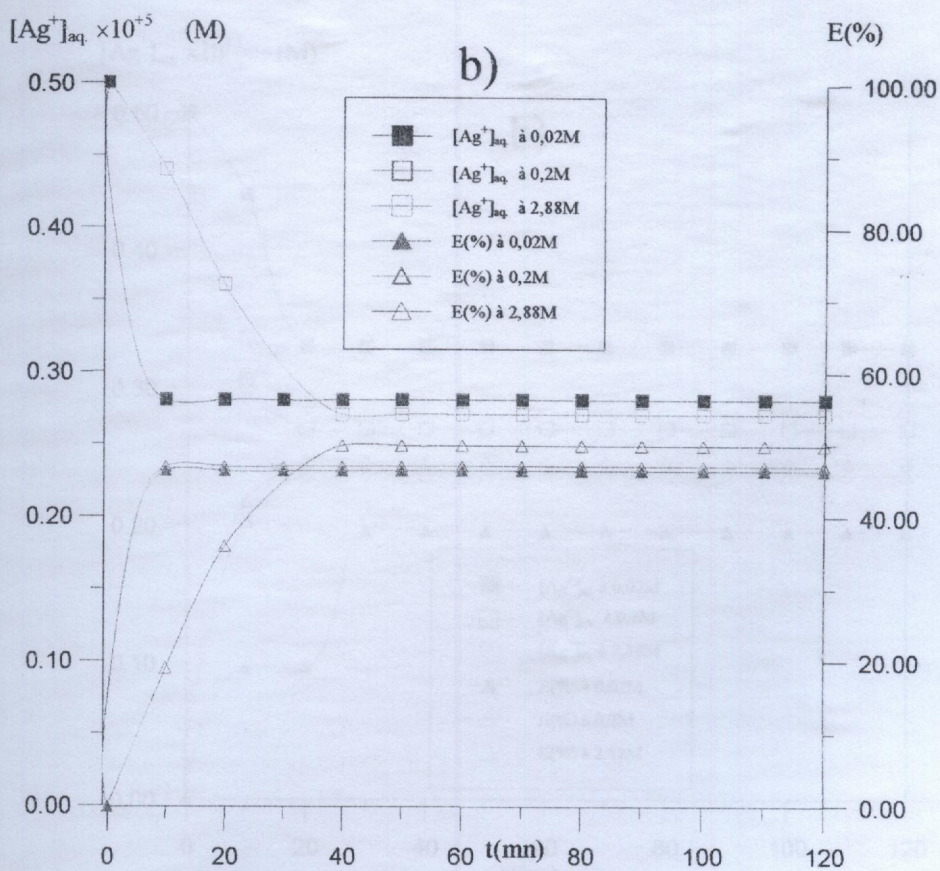
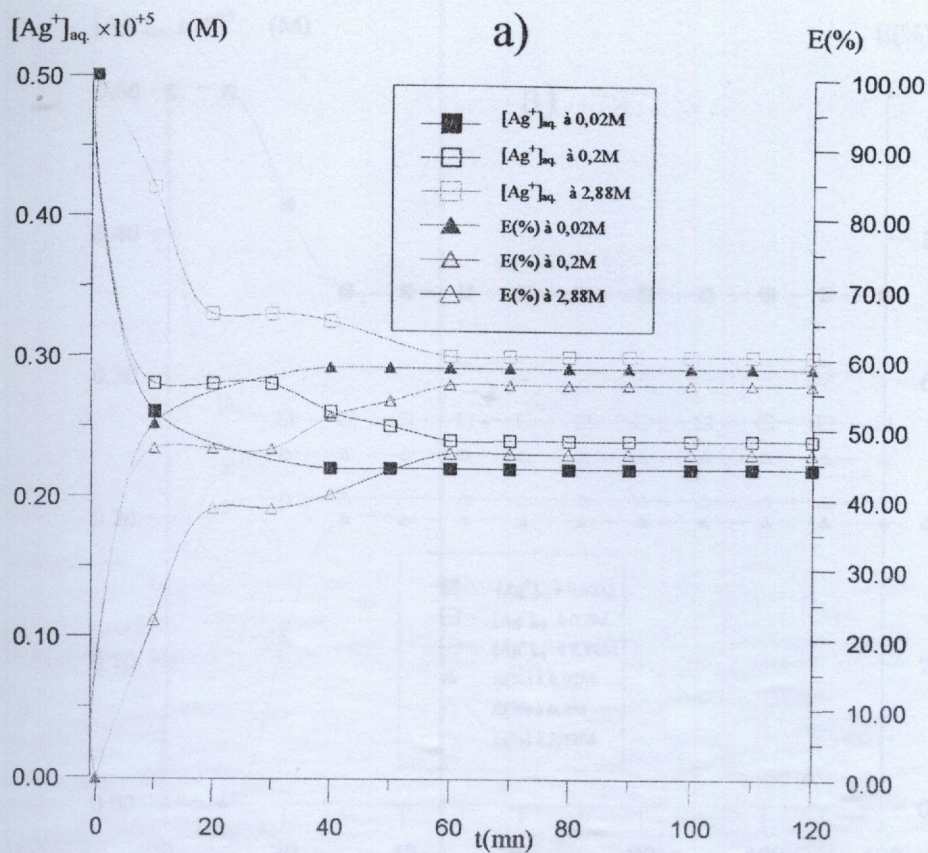


Fig.III.15 : Cinétique et rendement d'extraction des ions  $Ag^+$  par les systèmes :  
 a) :  $BR_1/DEHPA/kérosène$  ; b) :  $BR_2/DEHPA/kérosène$  ( $V=10$  ml)

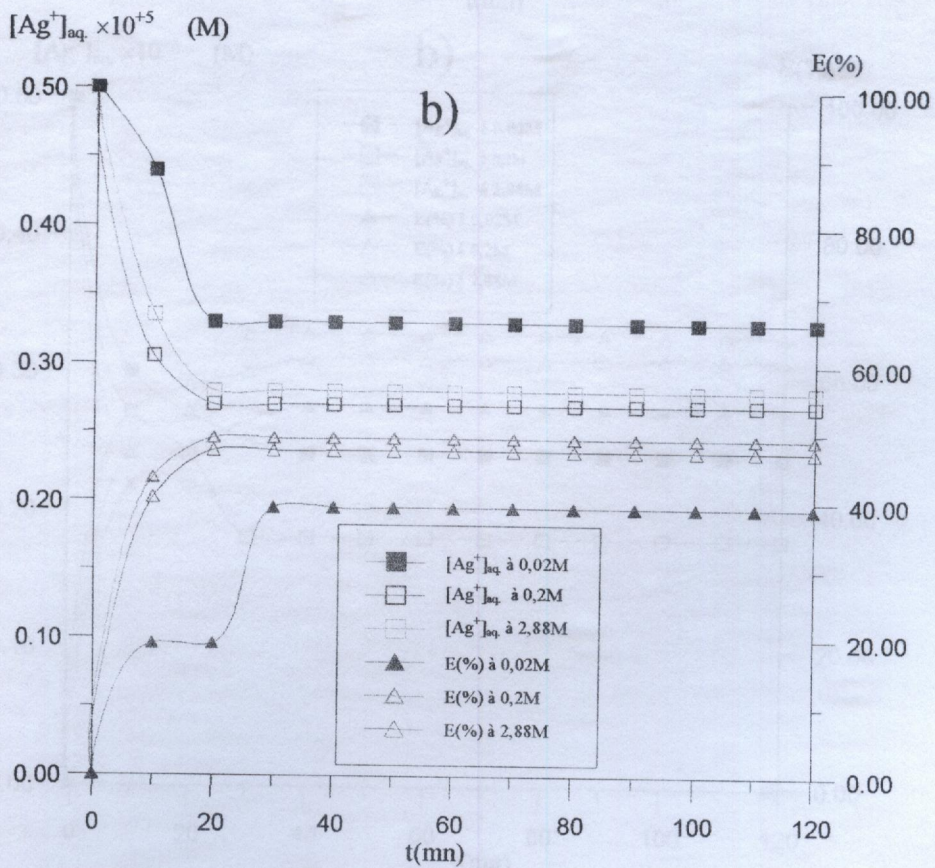
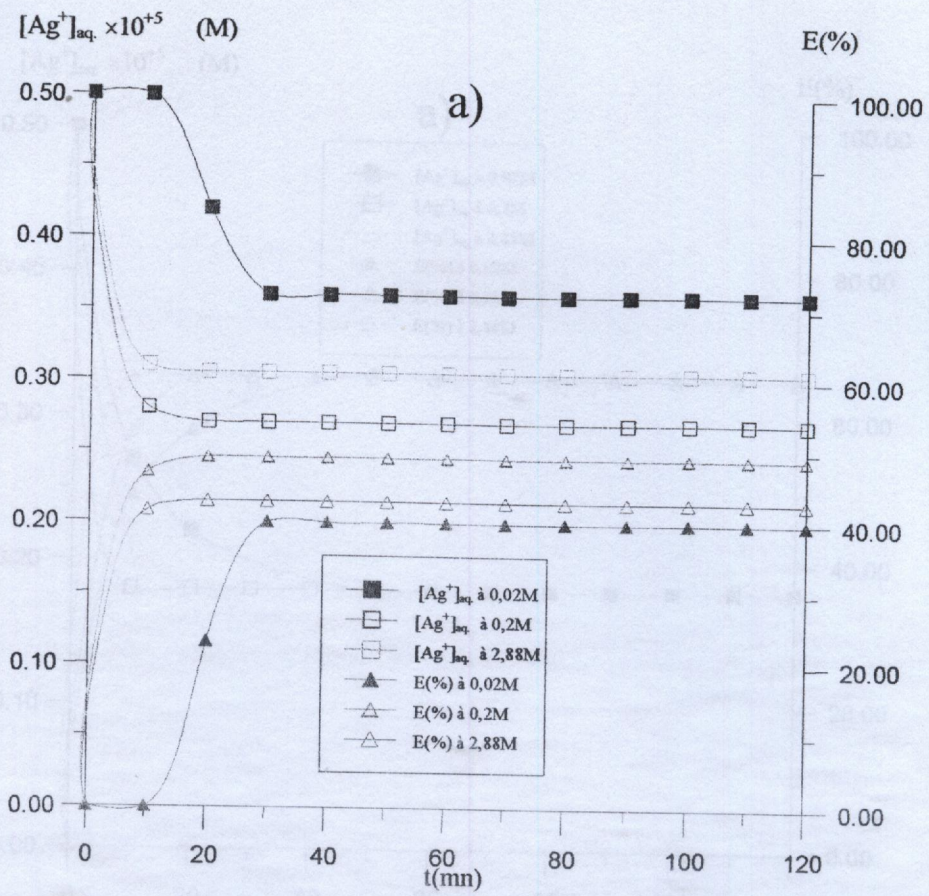


Fig.III.16 : Cinétique et rendement d'extraction des ions  $Ag^+$  par les systèmes :  
 a) : BR<sub>1</sub>/TBP/kérosène ; b) : BR<sub>2</sub>/TBP/kérosène ( $V=10$  ml)

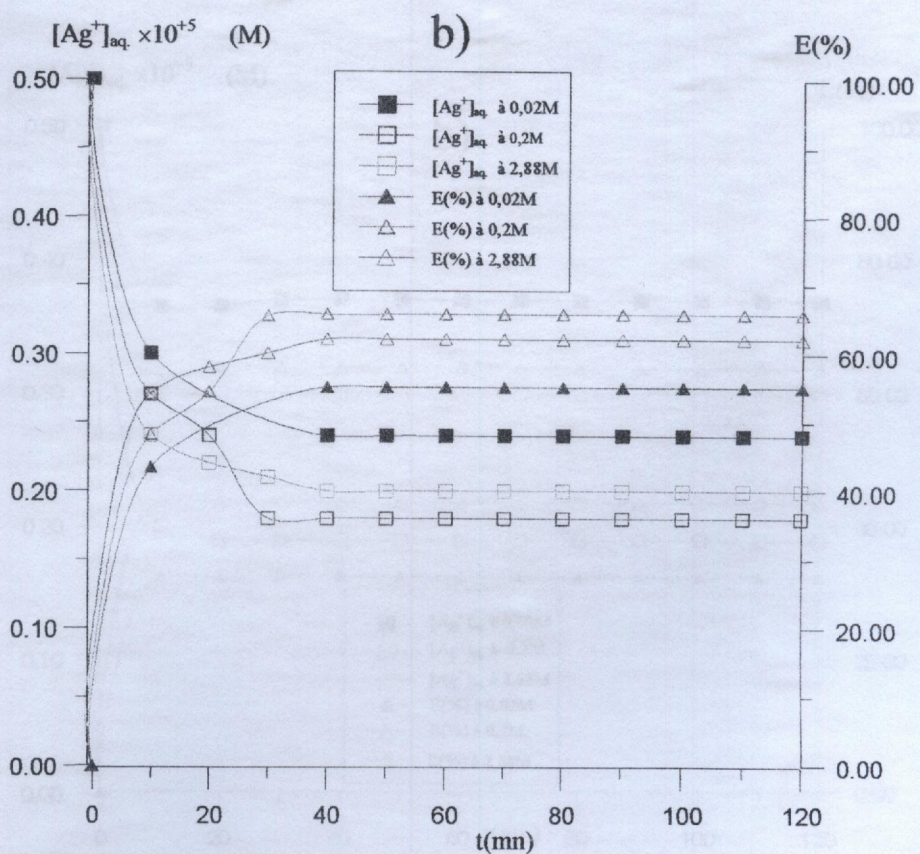
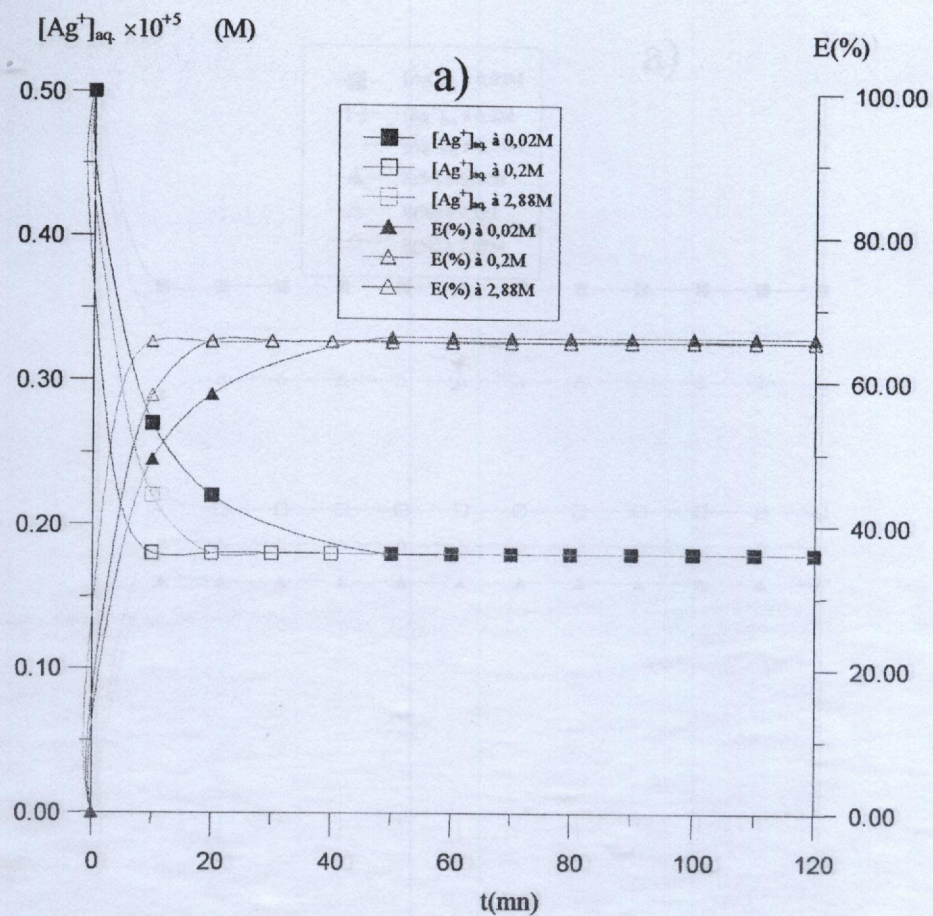


Fig.III.17 : Cinétique et rendement d'extraction des ions  $Ag^+$  par les systèmes :  
 a) :  $BR_1/TBP/n$ -pentane ; b) :  $BR_2/TBP/n$ -pentane ( $V=10$  ml)

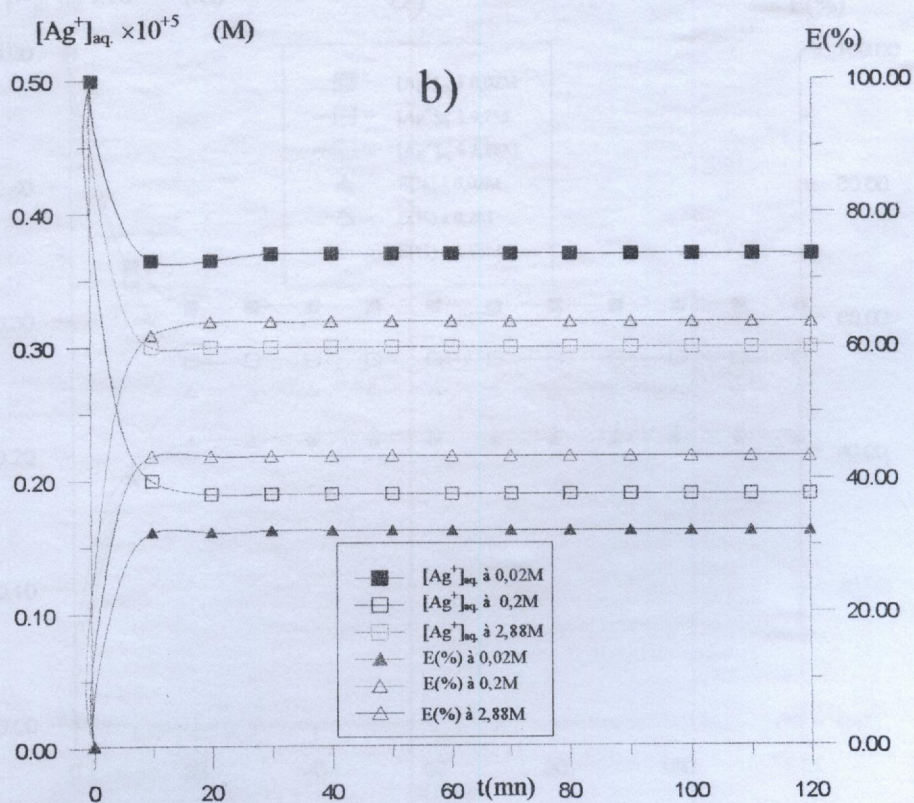
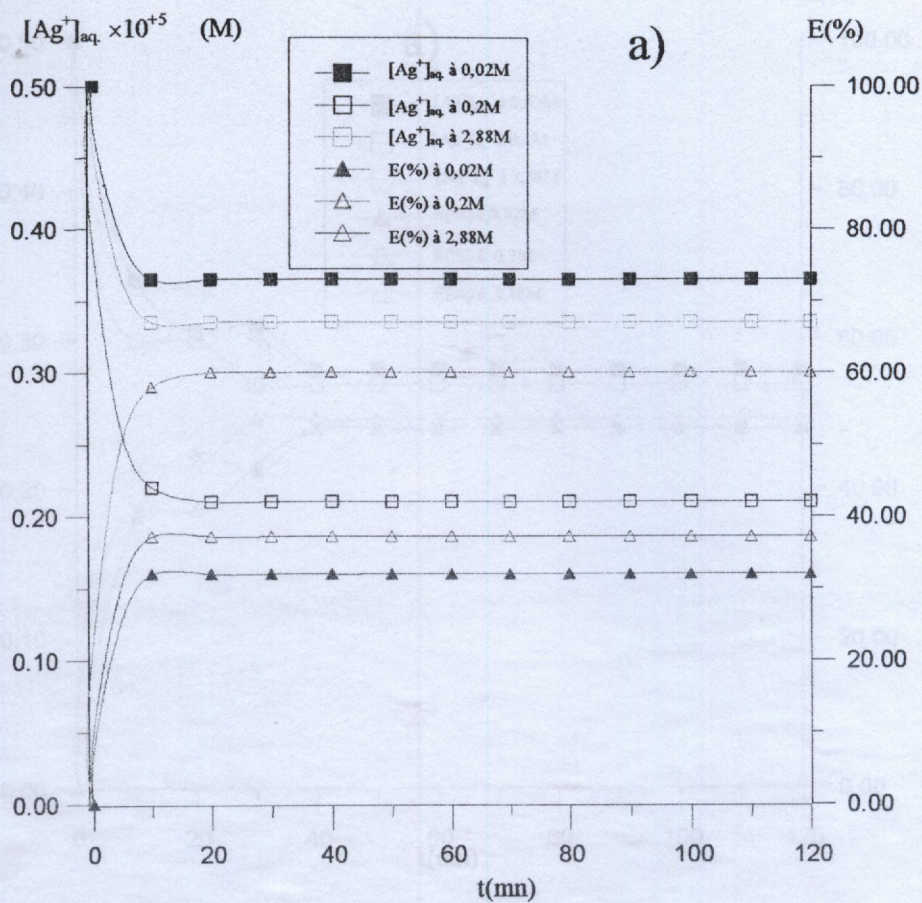


Fig.III.18 : Cinétique et rendement d'extraction des ions  $\text{Ag}^+$  par les systèmes :  
 a) :  $\text{BR}_1/\text{TBP}/\text{toluène}$  ; b) :  $\text{BR}_2/\text{TBP}/\text{toluène}$  ( $V=10 \text{ ml}$ )

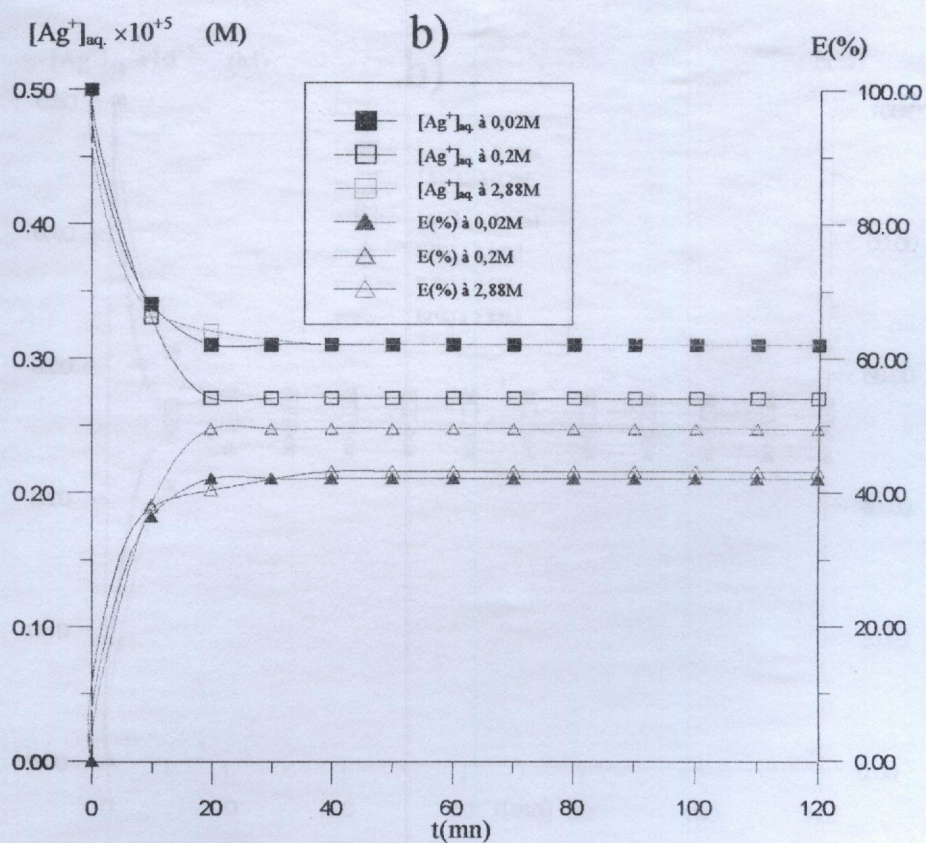
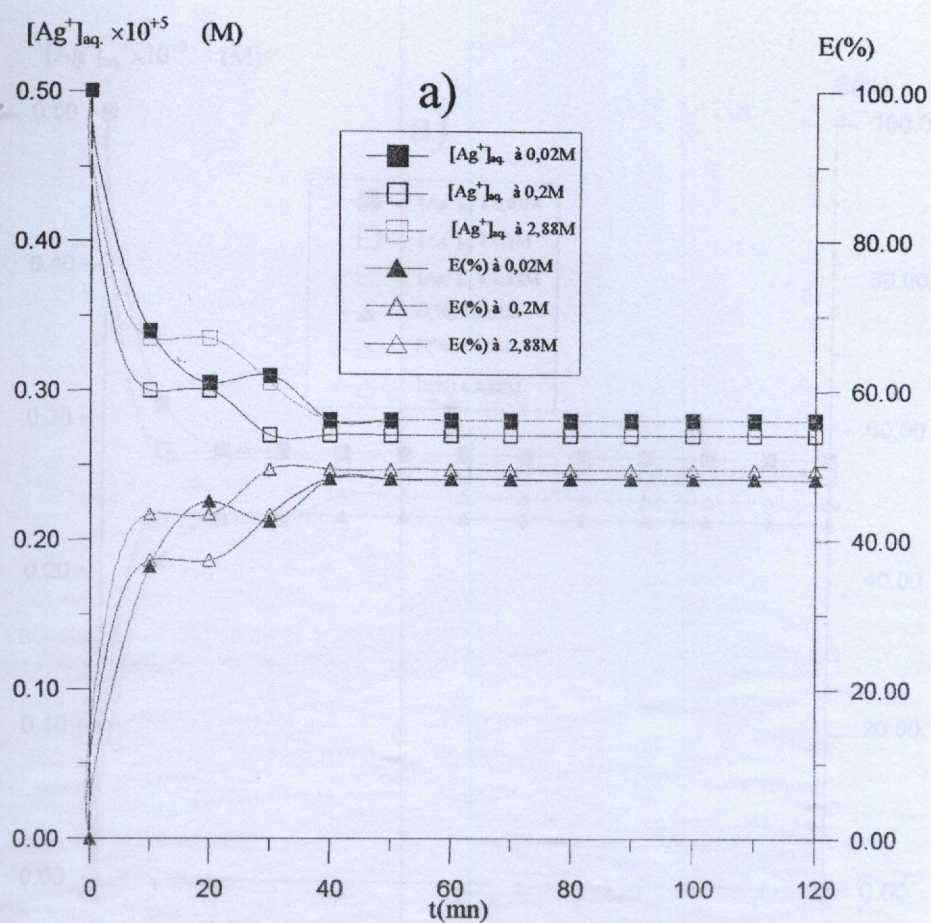


Fig.III.19 : Cinétique et rendement d'extraction des ions  $Ag^+$  par les systèmes :  
 a) : BR<sub>1</sub>/ TOPO/chloroforme ; b) : BR<sub>2</sub>/ TOPO/chloroforme ( $V=10$  ml)



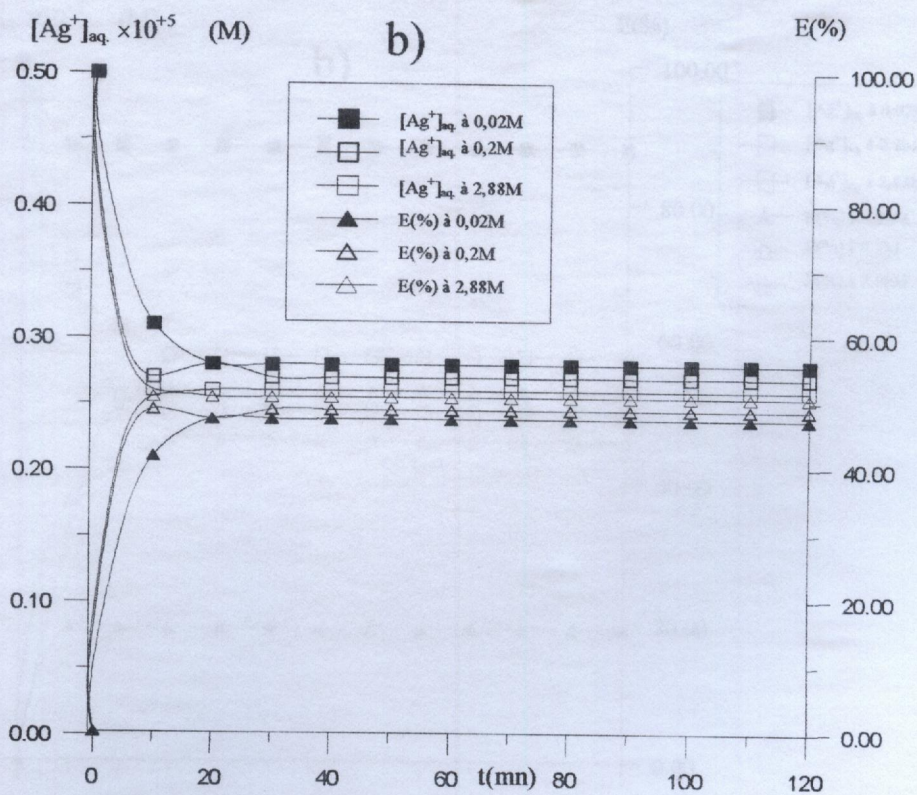
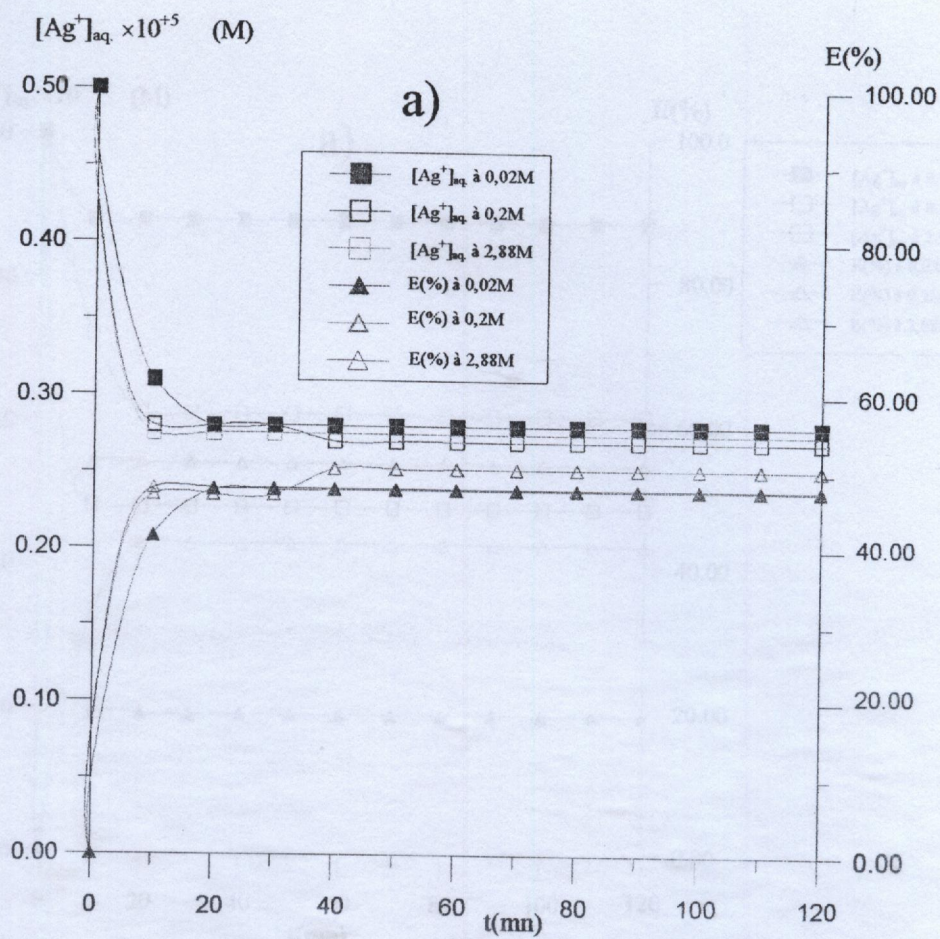


Fig.III.20 : Cinétique et rendement d'extraction des ions  $Ag^+$  par les systèmes :  
 a) :  $BR_1/ TOPO/n$ -pentane ; b) :  $BR_2/ TOPO/ n$ -pentane ( $V=10$  ml)

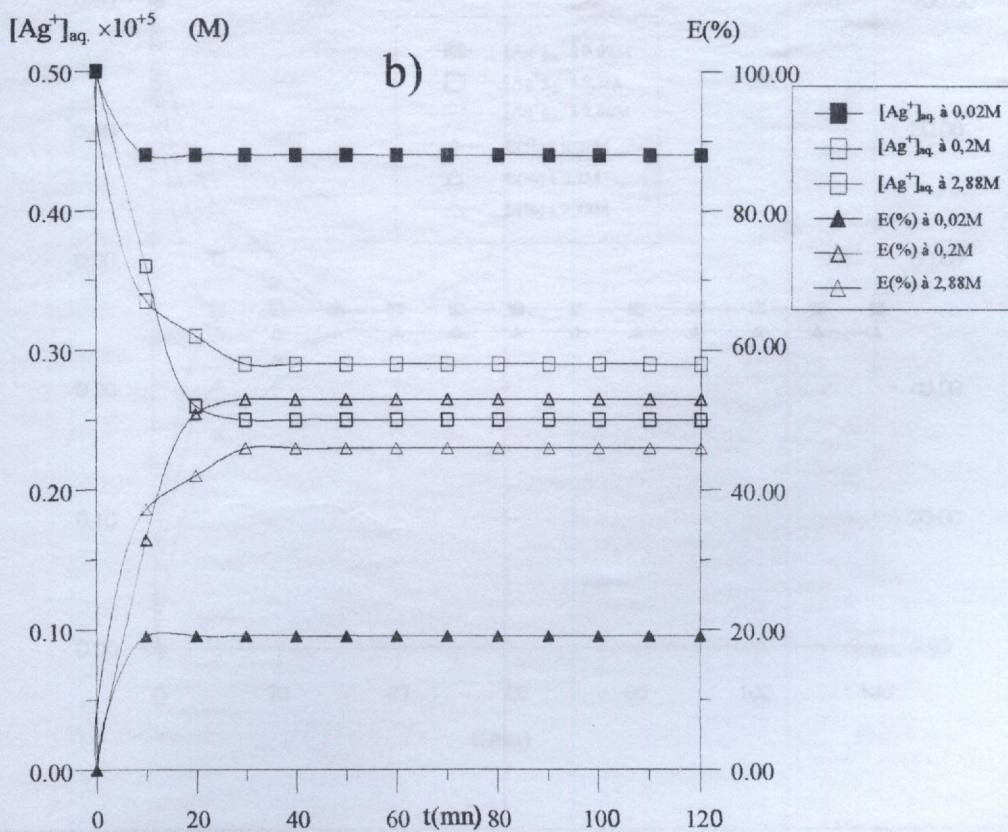
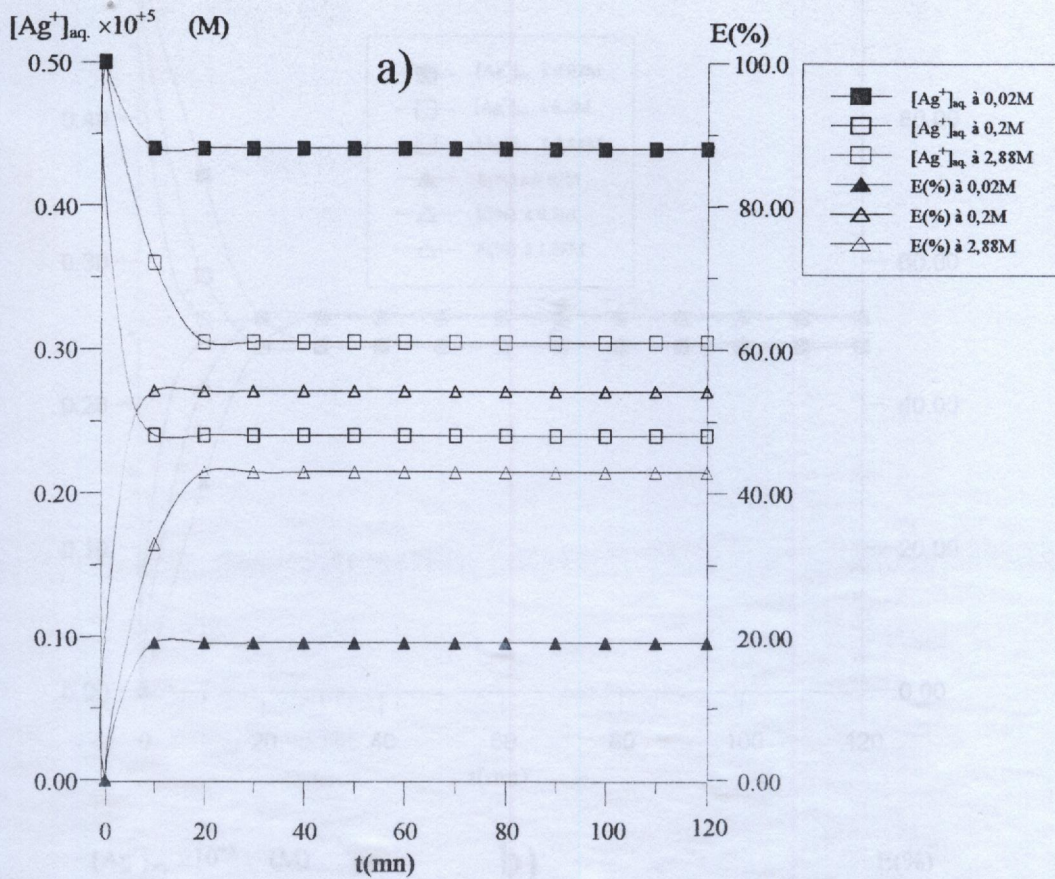


Fig.III.21 : Cinétique et rendement d'extraction des ions  $Ag^+$  par les systèmes :  
 a) : BR<sub>1</sub>/ TOPO/ kérosène ; b) : BR<sub>2</sub>/ TOPO/ kérosène ( $V=10$  ml)

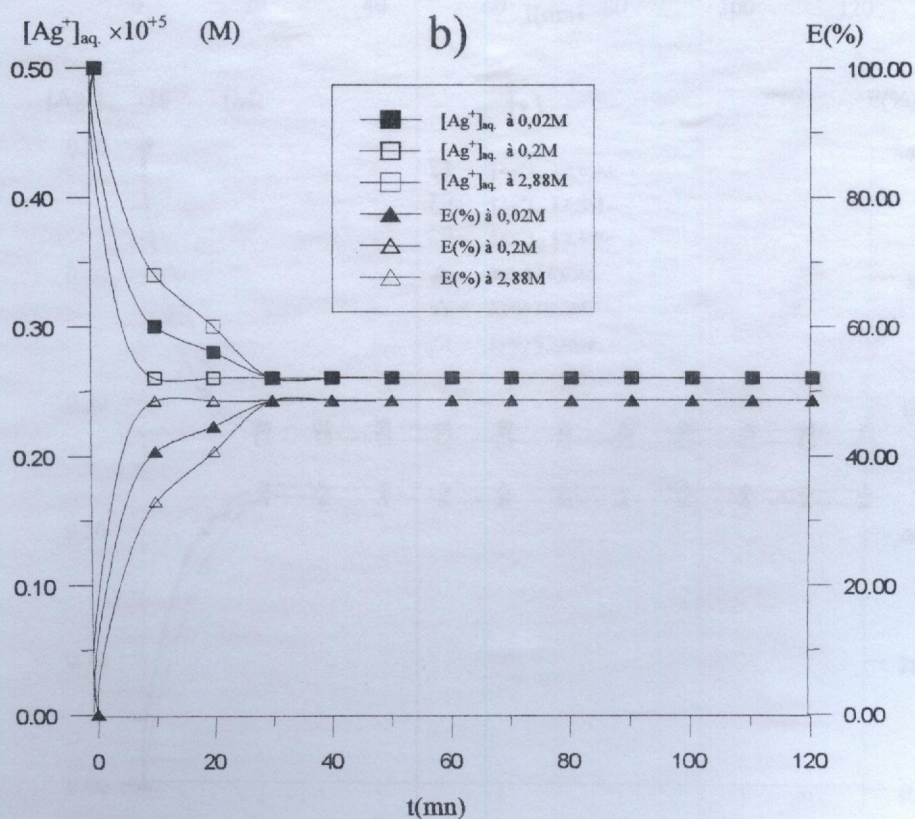
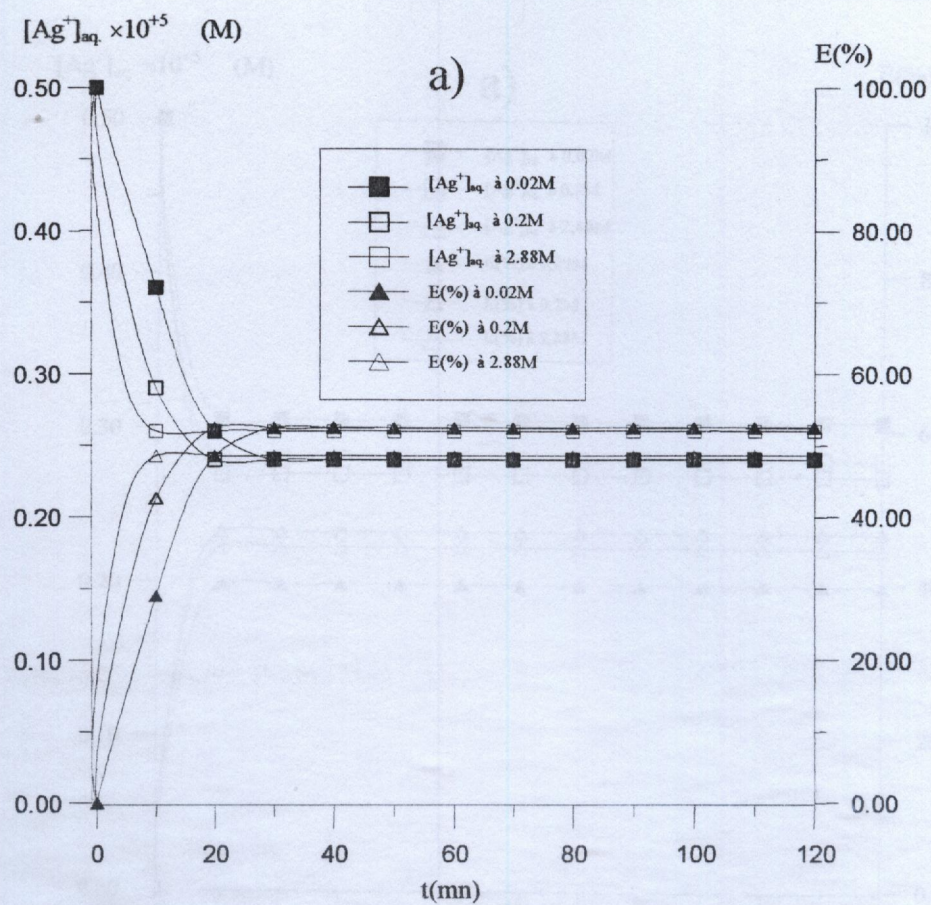


Fig.III.22 : Cinétique et rendement d'extraction des ions  $Ag^+$  par les systèmes :  
 a) :  $BR_1$ /DEHPA/kérosène ; b) :  $BR_2$ /DEHPA/kérosène ( $V=50$  ml)

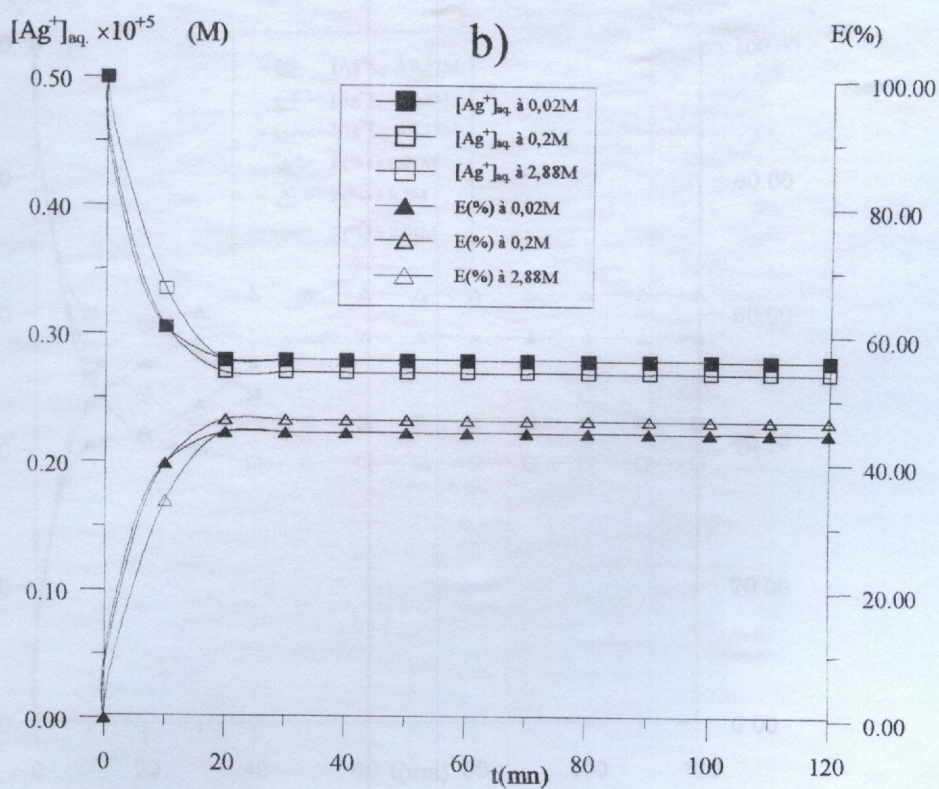
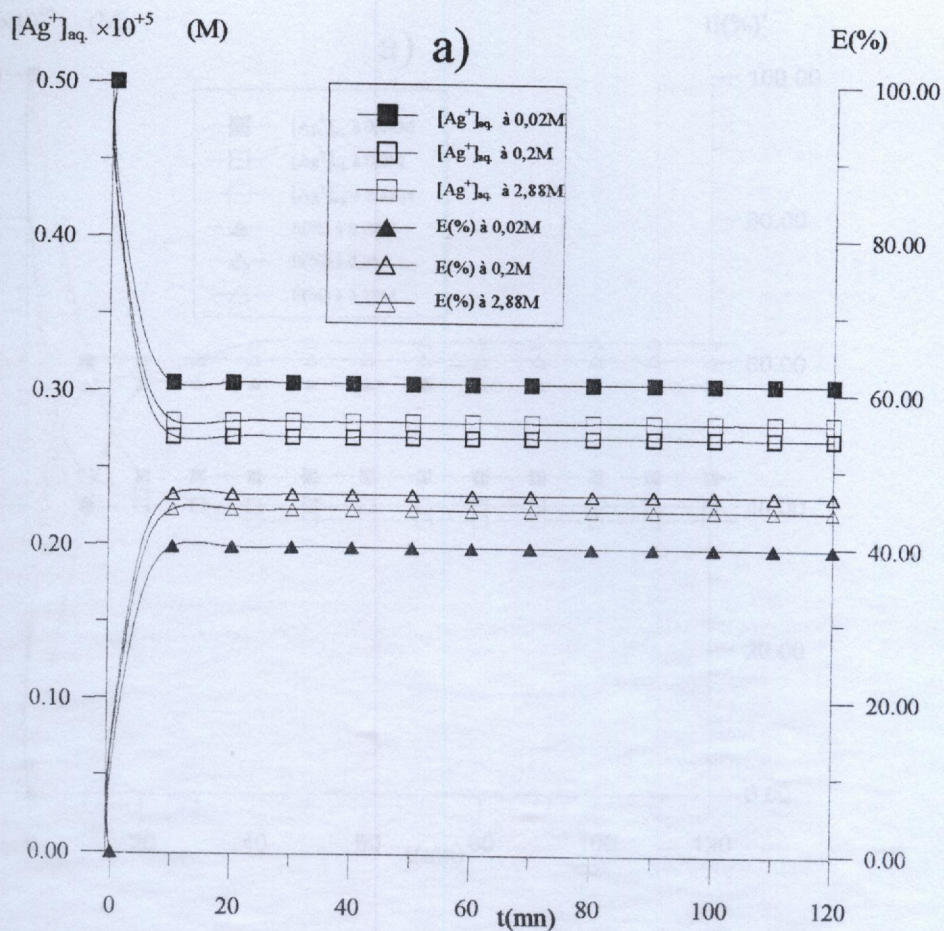


Fig.III.23 : Cinétique et rendement d'extraction des ions  $Ag^+$  par les systèmes :  
 a) : BR<sub>1</sub>/ TBP/kérosène ; b) : BR<sub>2</sub>/ TBP/kérosène ( $V=50$  ml)

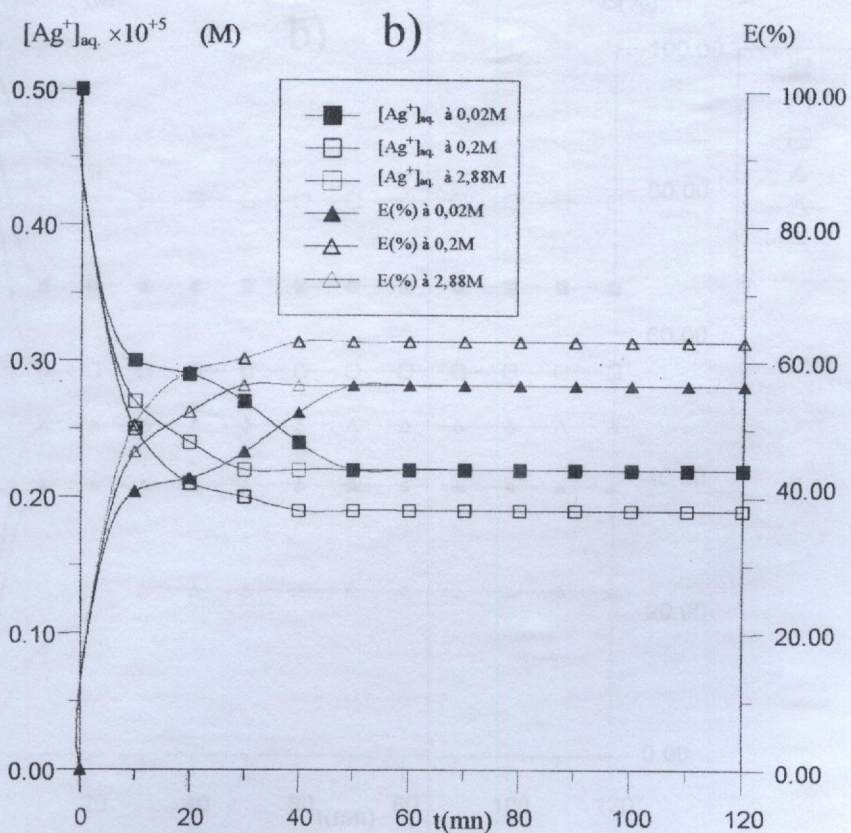
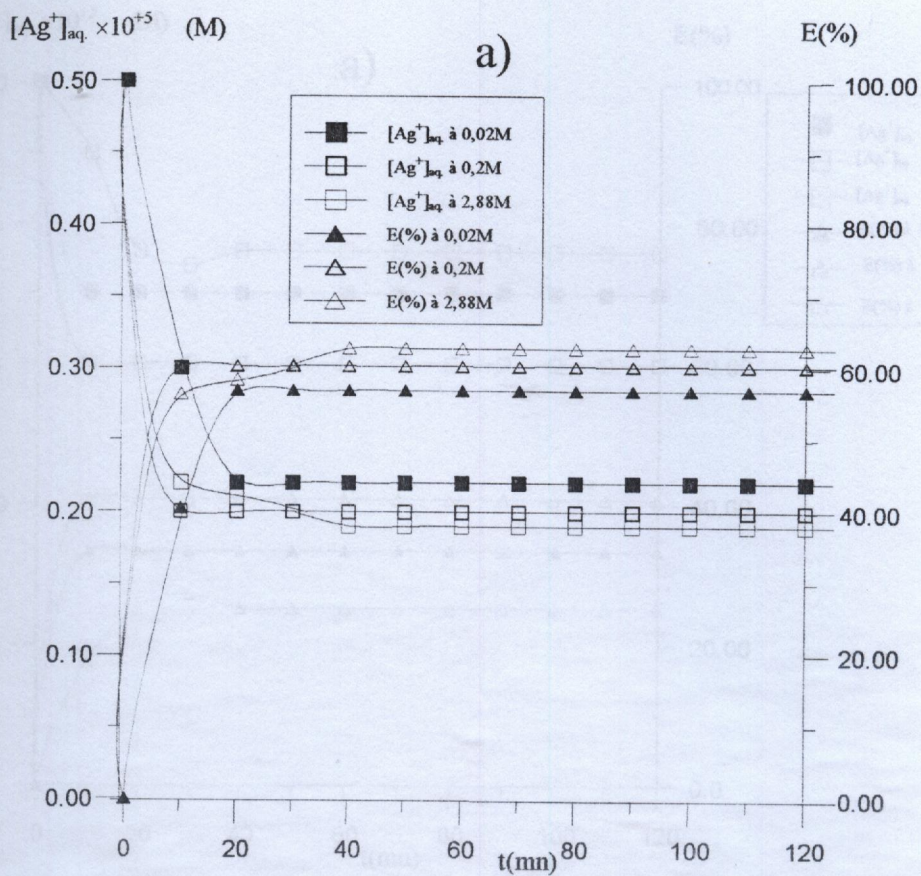


Fig.III.24 : Cinétique et rendement d'extraction des ions  $Ag^+$  par les systèmes :  
 a) :  $BR_1/TBP/n$ -pentane ; b) :  $BR_2/TBP/n$ -pentane ( $V=50$  ml)

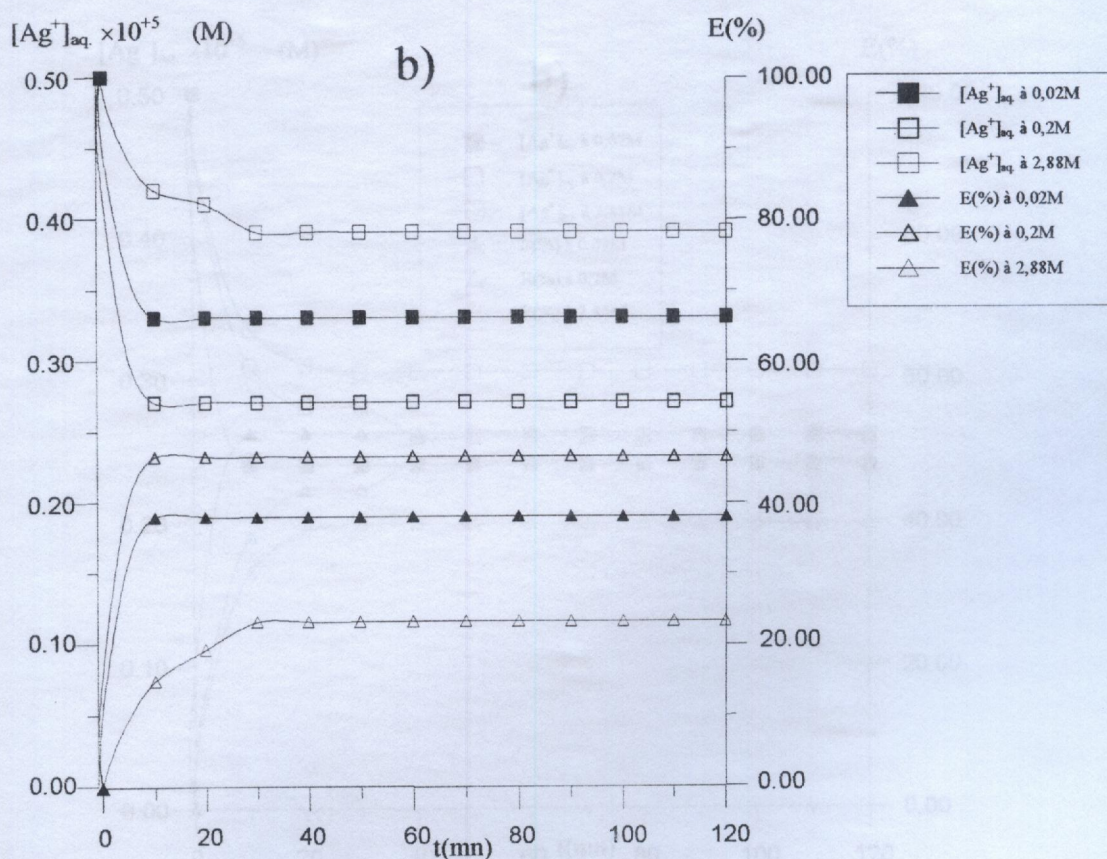
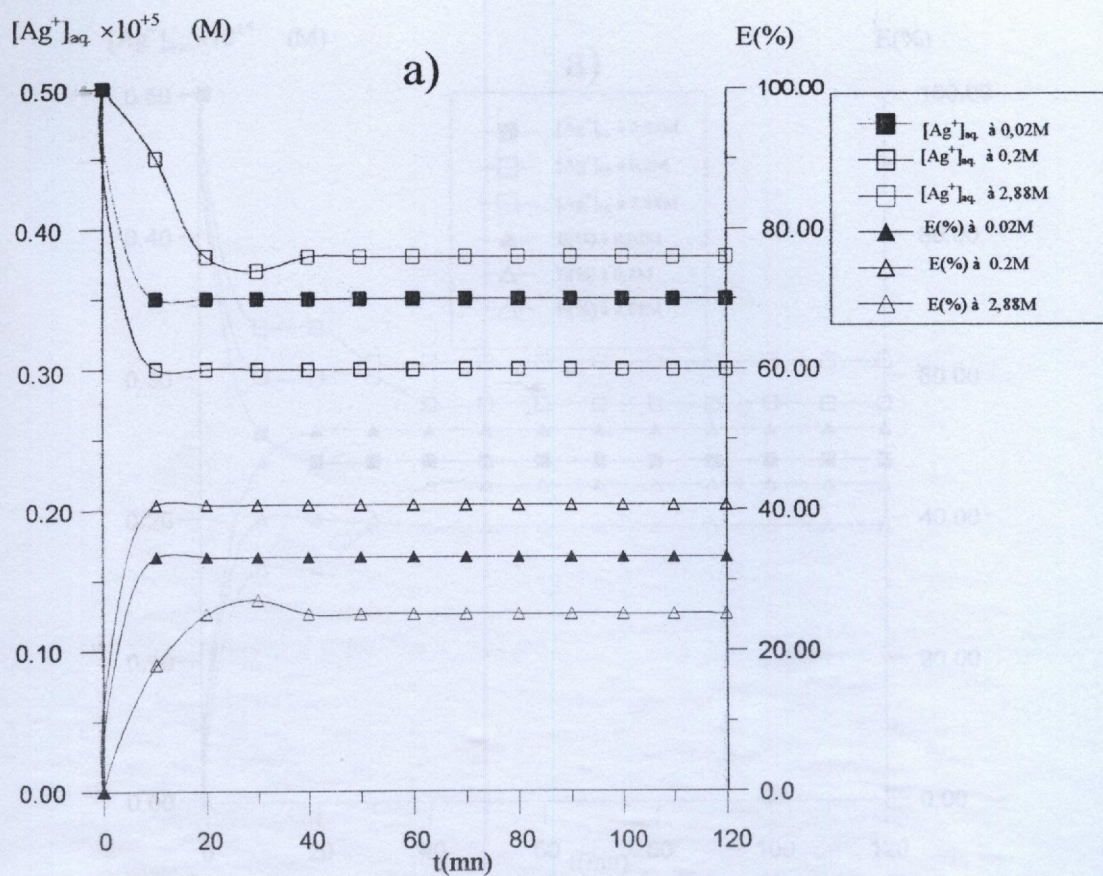


Fig.III.25 : Cinétique et rendement d'extraction des ions  $Ag^+$  par les systèmes :  
 a) :  $BR_1$ / TBP/ toluène ; b) :  $BR_2$ / TBP/ toluène ( $V=50 \text{ ml}$ )

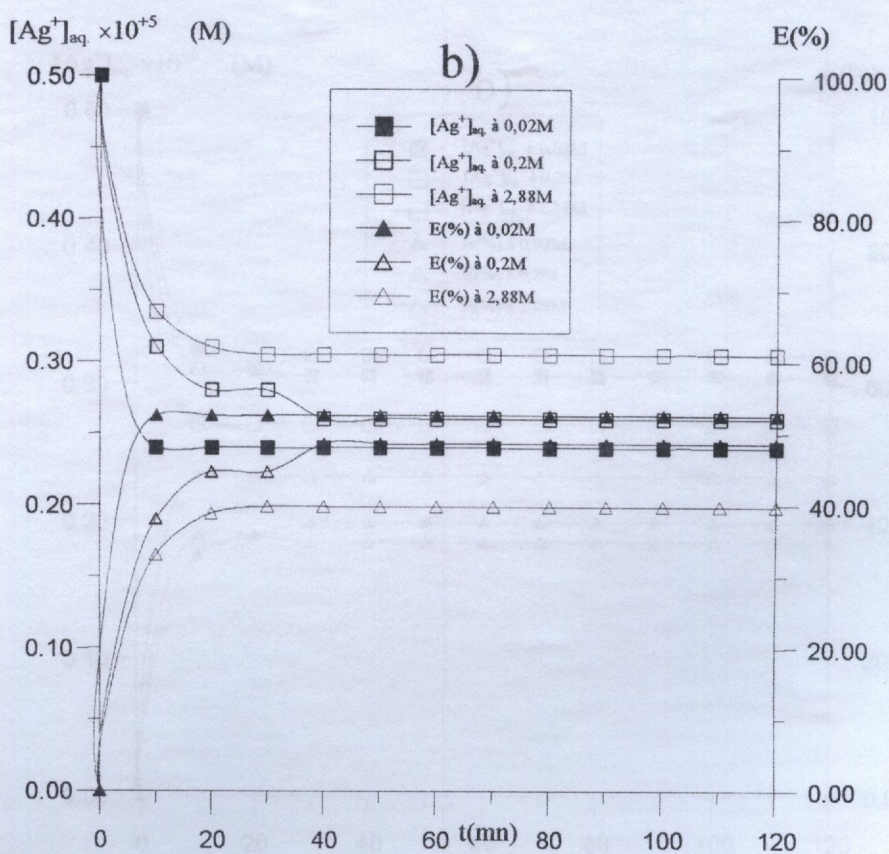
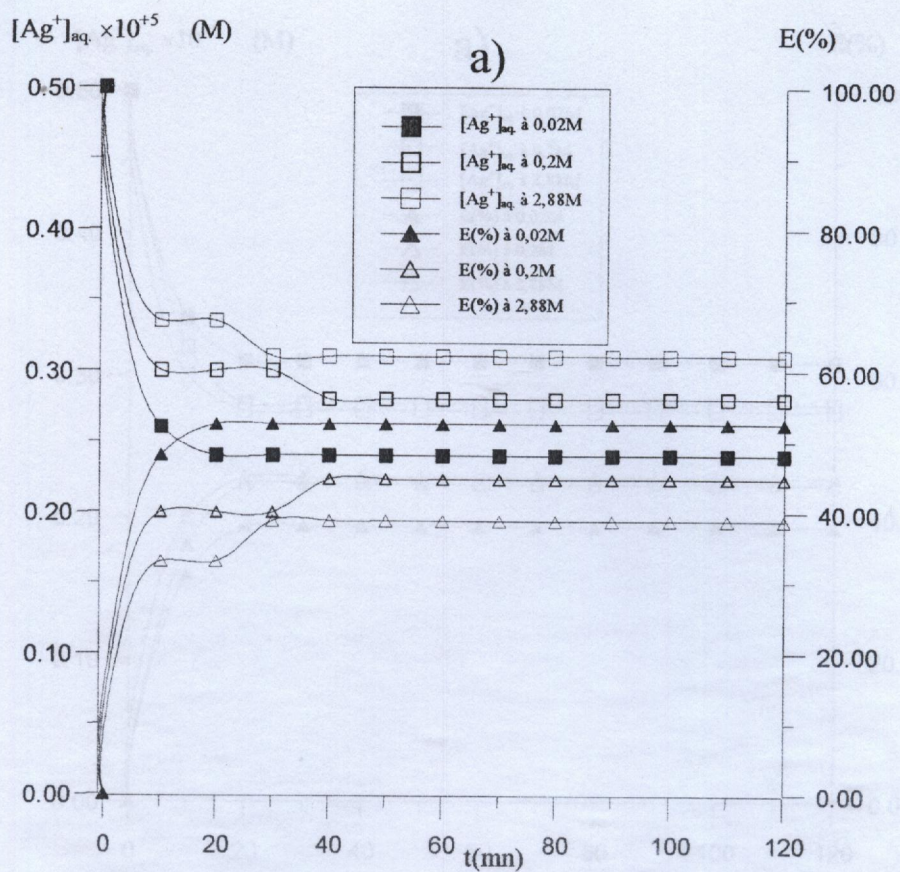


Fig.III.26 : Cinétique et rendement d'extraction des ions  $Ag^+$  par les systèmes :  
 a) :  $BR_1$ / TOPO/chloroforme ; b) :  $BR_2$ / TOPO/chloroforme ( $V=50$  ml)

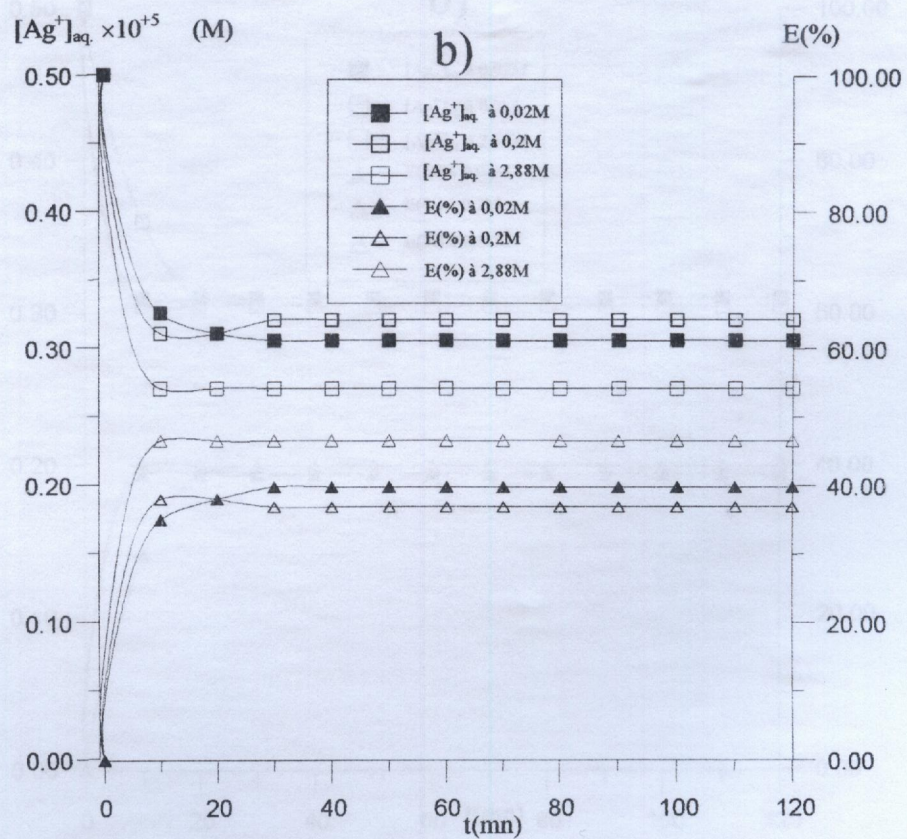
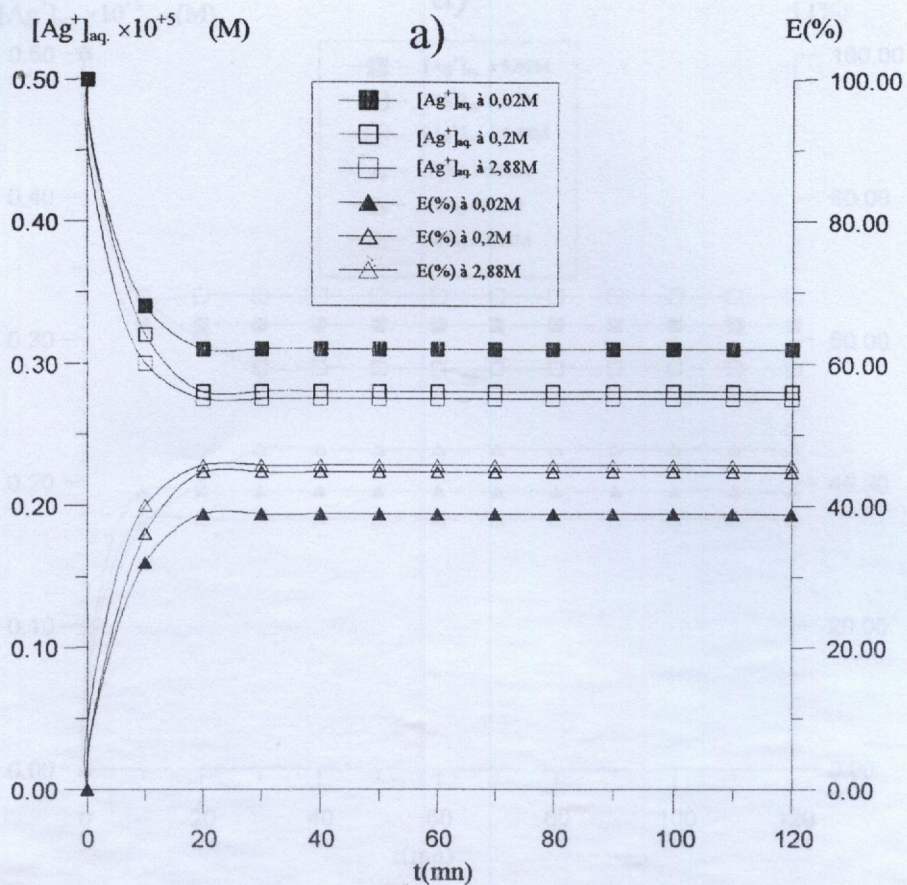


Fig.III.27 : Cinétique et rendement d'extraction des ions  $Ag^+$  par les systèmes :  
 a) :  $BR_1/ TOPO/n$ -pentane ; b) :  $BR_2/ TOPO/n$ -pentane ( $V=50$  ml )



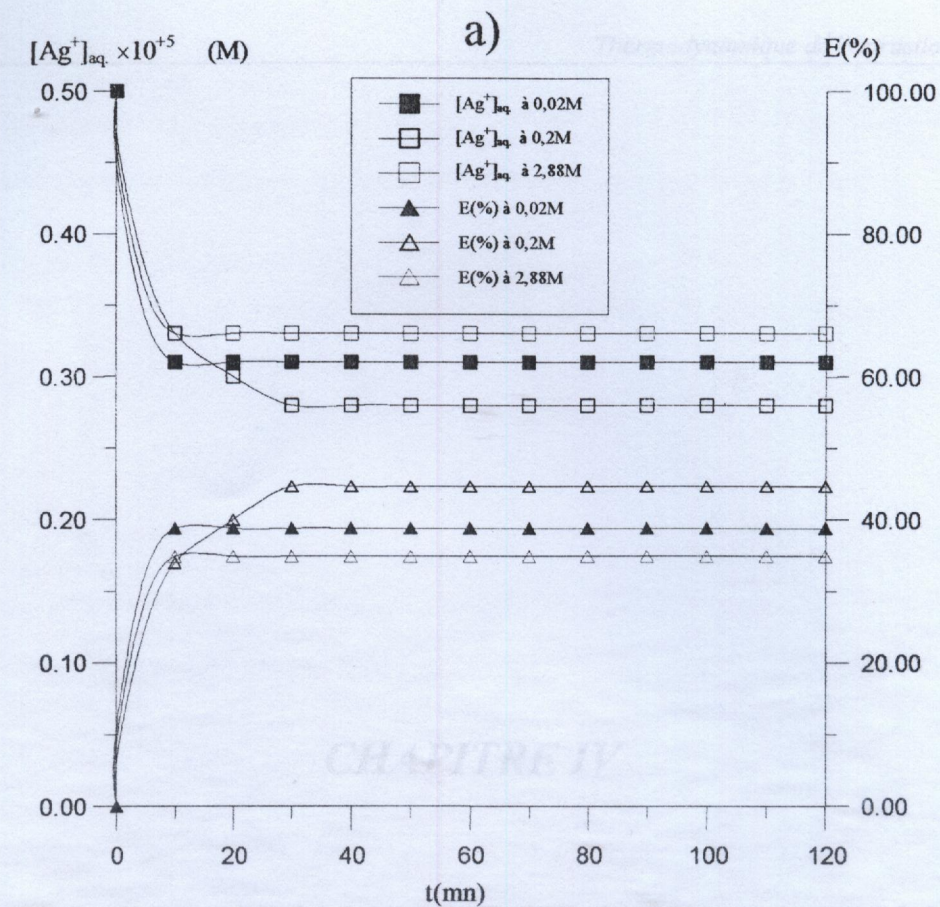
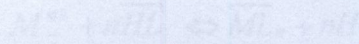


Fig.III.28 : Cinétique et rendement d'extraction des ions  $Ag^+$  par les systèmes :  
 a) :  $BR_1/ TOPO/ kerosène$  ; b) :  $BR_2/ TOPO/ kerosène$  ( $V=50$  ml)

IV.1. Nature du complexe extrait

L'extraction par les extractants acides se produit selon le mécanisme suivant :



Avec  $M^{n+}$  désignant le cation de valence  $n$  et  $HL$ , l'acide extractant utilisé. De l'expression de la constante d'équilibre :

$$K_e = \frac{[ML_n][H^+]^n}{[M^{n+}][HL]^n} \tag{IV.1}$$

et celle du coefficient de distribution  $D_n = \frac{[M]}{[M^{n+}]}$  IV.2

Dérive la relation :

### CHAPITRE IV

L'étude des courbes  $\log D = f(pH)$  et  $\log D = f(\log [HL])$  permet de déterminer le

## THERMODYNAMIQUE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-GEL

Si les parties des deux courbes  $\log D = f(pH)$  et  $\log D = f(\log [HL])$  nous obtenons un ensemble mixte de forme  $ML_{(n-p)}$  (avec une partie  $p$ )

L'équation chimique serait alors du type



Avec  $X$ , l'anion présent dans la phase aqueuse.

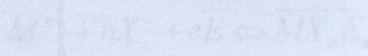
A  $[X] = c$  on a :

$$\log D_n = \log K_e + (n-p)pH + (n-p)\log [HL] \tag{IV.3}$$

Si  $(n-p)$  est nul, on a le complexe mixte  $(MX_{(n-p)})$  qui est extrait

Si  $(n-p) \neq 0$  pas extrait, les espèces  $(MX_{(n-p)})$  et  $(HL)_n$  sont extraites

Dans le cas d'une extraction par solvataion (extractant neutre), l'équation chimique se symbolise comme suit :

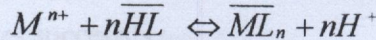


La constante de cet équilibre est donnée par la relation :

$$K_e = \frac{[ML_n]}{[M^{n+}][L]^n [B]^c} \tag{IV.4}$$

### IV.1. Nature du complexe extrait

L'extraction par les extractants acides se produit selon le mécanisme suivant :



Avec  $M^{n+}$  désignant le cation de valence  $n$  et  $HL$ , l'acide extractant utilisé. De l'expression de la constante d'équilibre :

$$K_e = \frac{[\overline{ML}_n] \cdot [H^+]^n}{[M^{n+}] [\overline{HL}]^n} \quad \text{IV.1}$$

et celle du coefficient de distribution  $D_M = \frac{[\overline{M}]}{[M]} = \frac{[\overline{ML}_n]}{[M^{n+}]}$  IV.2

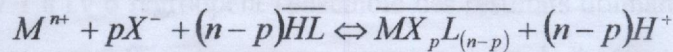
Dérive la relation :

$$\log D = \log K_e + n\text{pH} + n \log [\overline{HL}] \quad \text{IV.3}$$

L'étude des courbes  $\log D = f(\text{pH})$  et  $\log D = f(\log [\overline{HL}])$  permet de déterminer le nombre de protons échangés et, par conséquent, la nature du complexe présent dans la phase organique.

Si les pentes des deux courbes sont différentes, cela veut dire que nous obtenons un complexe mixte de forme  $\overline{MX}_p L_{n-p}$  (avec une pente  $< n$ ).

L'équation chimique serait alors du type :



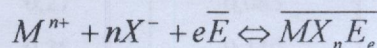
Avec  $X^-$ , l'anion présent dans la phase aqueuse.

A  $[X^-] = \text{cte.}$ , on a :

$$\log D_{Ag} = \log K_e + (n-p)\text{pH} + (n-p) \log [\overline{HL}] \quad \text{IV.4}$$

- Si  $(n-p)$  est entier, c'est le complexe mixte  $\overline{MX}_p L_{(n-p)}$  qui est extrait.
- Si  $(n-p)$  n'est pas entier, les espèces  $\overline{MX}_p L_{(n-p)}$  et  $\overline{HL}_n$  sont extraites.

Dans le cas d'une extraction par solvatation (extractant neutres), l'équation chimique se symbolise comme suit :



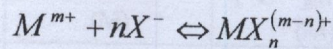
La constante de cet équilibre est donnée par la relation :

$$K_e = \frac{[\overline{MX}_n E_n]}{[M^{n+}] \cdot [X^-]^n \cdot [\overline{E}]^n} \quad \text{IV.5}$$

Le coefficient de distribution, sous forme logarithmique, s'écrit :

$$\log D_M = \log K_e + n \log [X^-] + e \log [E] \quad \text{IV.6}$$

Si on tient compte des équilibres successifs :



de constante  $\beta_x$ , alors, le coefficient de distribution, sous forme logarithmique, s'écrira :

$$\log D_M = \log K_e + n \log [X^-] + e \log [E] - \log [1 + \sum \beta_x [X^-]^n] \quad \text{IV.7}$$

L'équation de  $\log D$  permet de construire la courbe  $\log D_M = f(\log [E])$  et de ce fait, obtenir le coefficient  $n$ , pente de la droite.

## IV.2. Variation de $\log D_M = f(\log [HL])$

### IV.2.1. Mode opératoire

Les phases aqueuses d'extraction sont des solutions d'argent à  $0,5 \cdot 10^{-5} M$  préparées à partir d'un sel d'argent, dans l'acide sulfurique à  $0,5 M$ . Les phases organiques sont obtenues par gonflement des échantillons de réticulats de BR1 et BR2 dans des solutions constituées d'extractant dilué. Une fois les gels obtenus, ils sont plongés dans des flacons contenant chacun  $10 ml$  de la solution aqueuse d'argent sous agitation à  $25^\circ C$ .

### IV.2.2. Résultats

Les tableaux IV.1 à IV.6 regroupent l'ensemble des résultats donnant les concentrations à l'équilibre de l'argent pour différentes concentrations initiales de l'extractant.

Tableau (IV.1) : Cas du système HDEHP/kérosène (pH = 1,7 - 2)

	[HDEHP] (M)	$\log [HDEHP]$	$[Ag^+]_{reste} \times 10^{+5}$ (M)	$[Ag^+]_{gel} \times 10^{+3}$ (M)	$D_M$	$\log D_M$
B R 1	0,1	-1	0,28	0,045	16,071	1,206
	0,2	-0,699	0,23	0,077	33,478	1,524
	0,5	-0,301	0,25	0,117	46,800	1,670
	1,0	0	0,26	0,163	62,960	1,800
B R 2	0,1	-1	0,27	0,085	31,480	1,498
	0,2	-0,699	0,26	0,140	53,840	1,731
	0,5	-0,301	0,28	0,280	100	2,000
	1,0	0	0,29	0,510	175,86	2,240

Tableau (IV.2) : Cas du système TOPO/chloroforme (pH = 1,7 - 2)

	$[\overline{TOPO}]$ (M)	$\log[\overline{TOPO}]$	$[Ag^+]_{reste} \times 10^{+5}$ (M)	$[Ag^+]_{gel} \times 10^{+3}$ (M)	$D_M$	$\log D_M$
B R 1	0,1	-1	0,30	0,019	6,333	0,8
	0,2	-0,699	0,27	0,039	14,144	1,16
	0,5	-0,301	0,27	0,085	31,480	1,498
	1,0	0	0,28	0,222	79,280	1,899
B R 2	0,1	-1	0,29	0,012	4,138	0,616
	0,2	-0,699	0,26	0,030	11,540	1,062
	0,5	-0,301	0,18	0,0569	31,610	1,500
	1,0	0	0,31	0,186	60,000	1,778

Tableau (IV.3) : Cas du système TOPO/n-pentane (pH = 1,7 - 2)

	$[\overline{TOPO}]$ (M)	$\log[\overline{TOPO}]$	$[Ag^+]_{reste} \times 10^{+5}$ (M)	$[Ag^+]_{gel} \times 10^{+3}$ (M)	$D_M$	$\log D_M$
B R 1	0,1	-1	0,26	0,082	31,540	1,5
	0,2	-0,699	0,27	0,108	40	1,602
	0,5	-0,301	0,25	0,310	124	2,1
	1,0	0	0,25	0,630	252	2,4
B R 2	0,1	-1	0,29	0,073	25,12	1,4
	0,2	-0,699	0,27	0,135	50	1,7
	0,5	-0,301	0,28	0,352	125,9	2,1
	1,0	0	0,27	0,678	251,11	2,4

Tableau (IV.4) : Cas du système TOPO/kérosène (pH = 1,7 - 2)

	$[\overline{TOPO}]$ (M)	$\log[\overline{TOPO}]$	$[Ag^+]_{reste} \times 10^{+5}$ (M)	$[Ag^+]_{gel} \times 10^{+3}$ (M)	$D_M$	$\log D_M$
B R 1	0,1	-1	0,25	0,099	39,81	1,600
	0,2	-0,699	0,24	0,157	65,41	1,815
	0,5	-0,301	0,25	0,396	158,50	2,200
	1,0	0	0,26	0,850	326,92	2,514
B R 2	0,1	-1	0,27	0,048	17,78	1,250
	0,2	-0,699	0,25	0,086	34,40	1,536
	0,5	-0,301	0,26	0,206	79,23	1,900
	1,0	0	0,26	0,412	158,46	2,200

Tableau (IV.5) : Cas du système TBP/kérosène (pH = 1,7 - 2)

	$[TBP]$ (M)	$\log[TBP]$	$[Ag^+]_{reste} \times 10^{+5}$ (M)	$[Ag^+]_{gel} \times 10^{+3}$ (M)	$D_M$	$\log D_M$
B	0,1	-1	0,30	0,075	25,00	1,400
B	0,2	-0,699	0,27	0,137	50,74	1,705
R	0,5	-0,301	0,27	0,317	113,70	2,070
1	1,0	0	0,28	0,564	201,41	2,304
B	0,1	-1	0,26	0,103	39,61	1,600
B	0,2	-0,699	0,24	0,177	73,75	1,867
R	0,5	-0,301	0,25	0,396	158,40	2,200
2	1,0	0	0,25	0,790	316,00	2,500

Tableau (IV.6) : Cas du système TBP/n-pentane (pH = 1,7 - 2)

	$[TBP]$ (M)	$\log[TBP]$	$[Ag^+]_{reste} \times 10^{+5}$ (M)	$[Ag^+]_{gel} \times 10^{+3}$ (M)	$D_M$	$\log D_M$
B	0,1	-1	0,18	0,225	125	2,097
B	0,2	-0,699	0,20	0,100	50	1,699
R	0,5	-0,301	0,18	0,569	316,22	2,500
1	1,0	0	0,19	1,119	588,89	2,770
B	0,1	-1	0,21	0,166	79,04	1,898
B	0,2	-0,699	0,17	0,230	135,29	2,130
R	0,5	-0,301	0,19	0,756	397,89	2,600
2	1,0	0	0,20	1,517	758,50	2,880

### IV.3. Variation logarithmique du coefficient de diffusion en fonction du pH

Les phases aqueuses sont des solutions d'argent  $0,5 \cdot 10^{-5} M$  dans un milieu sulfurique  $0,5 M$ . Le pH de chaque phase a été ajusté à l'aide d'une solution de NaOH 10 %.

Les phases organiques sont obtenues par le gonflement des réticulats de BR1 et BR2 dans des solutions d'extractant à  $0,2 M$ .

A l'équilibre, nous obtenons les résultats qui sont présentés dans le tableau IV.7.

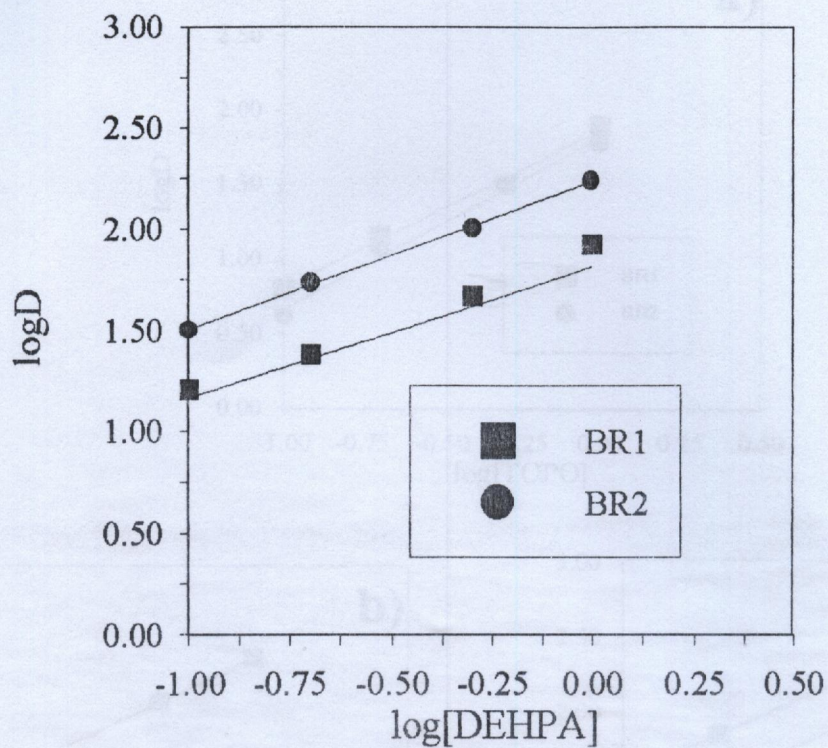


Fig. IV.1 : Variation de logD en fonction de log[HL] à pH constant.

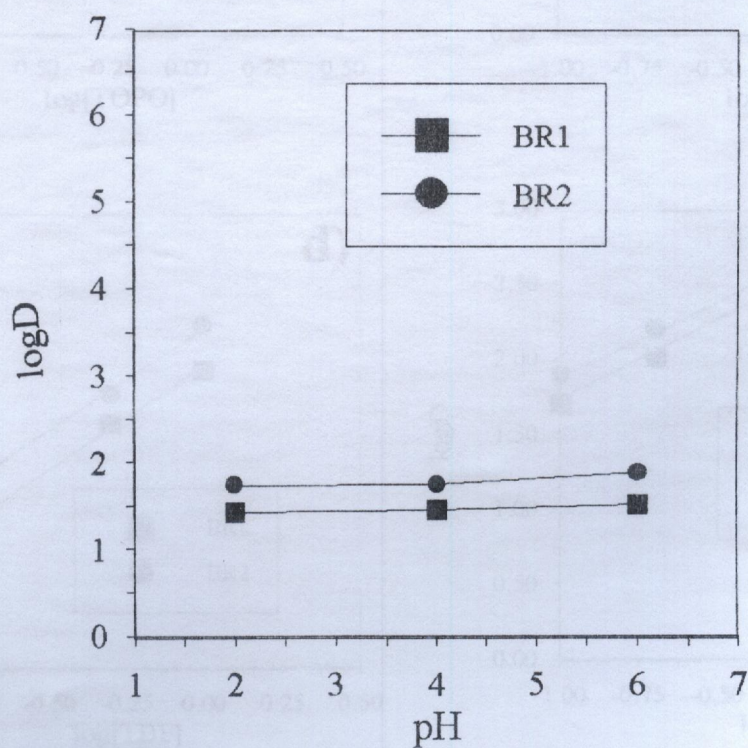


Fig. IV.2 : Variation de logD en fonction de pH à [HL] constant.

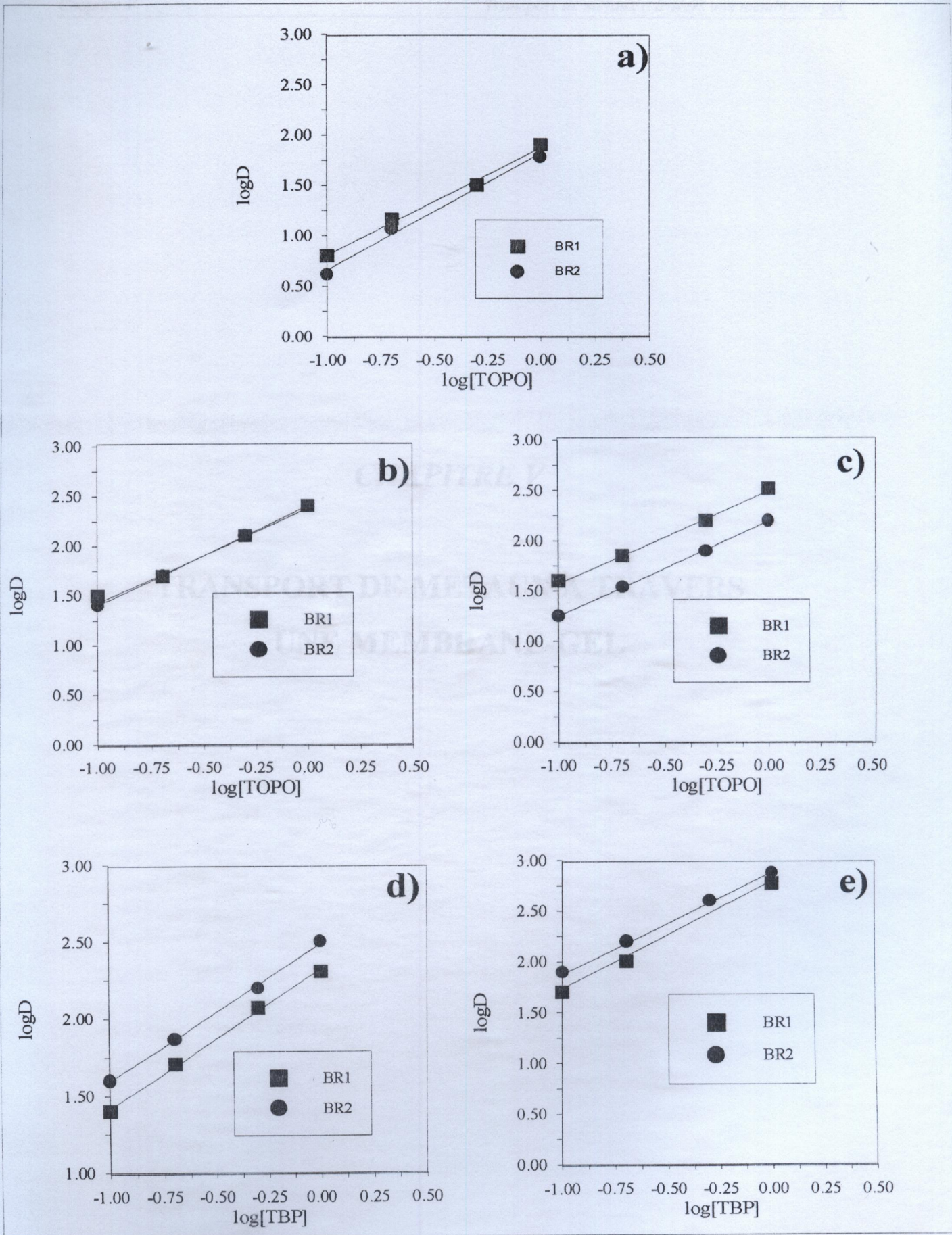


Fig IV.3 : Variation de  $\log D$  en fonction de  $\log[E]$  à pH constant :

- a) : TOPO/chloroforme ; d) : TBP/kérosène  
 b) : TOPO/n-pentane ; e) : TBP/n-pentane  
 c) : TOPO/kérosène



### V. Diffusion des complexes dans les gels

Dans le cas des transferts liquide-gel, les échanges sont limités par la surface du gel. D'autre part, si, si que les phases liquides peuvent être agitées, le liquide organique emprisonné dans le réseau polymérique est immobile. Le déplacement des solutés dans le gel s'effectue donc par diffusion.

De plus, le réseau macromoléculaire qui retient le phase organique peut provoquer un ralentissement de la diffusion [58] car :

- Il constitue un obstacle matériel qui s'oppose aux mouvements de translation des complexes.
- Des impuretés (molécules organiques de taille plus ou moins grande) peuvent être présentes dans le liquide interstitiel.
- Le polymère peut dans certains cas interagir avec les particules diffusantes.

Diverses théories ont été proposées pour expliquer le comportement diffusional des solutés dans les gels.

Van der Hoff et al [59,60] ont montré, en considérant que la diffusion dans les gels s'effectue dans le volume libre de solvant, que les coefficients de diffusion des solutés sont fonction de :

## TRANSPORT DE METAUX A TRAVERS UNE MEMBRANE-GEL

N. A. Peppas et al [61] ont complété cette théorie en faisant intervenir le degré de relaxation du gel  $\alpha$  entre deux jonctions macromoléculaires, et la surface de diffusion efficace, qui est la surface disponible pour la diffusion, après les chaînes polymériques.

La phénoménologie de diffusion intervient également dans la phase aqueuse. En effet, l'interface phase aqueuse - membrane gel, qui est le siège de la réaction de complexation de la phase aqueuse par le ligand, comporte un film liquide non agité, dont l'épaisseur dépend de la vitesse de diffusion de la phase aqueuse.

Cette phase est schématisée sur la figure suivante :



## V. Diffusion des complexes dans les gels

Dans le cas des transferts liquide-gel, les échanges sont limités par la surface du gel. D'autre part, alors que les phases liquides peuvent être agitées, le liquide organique emprisonné dans le réseau polymérique est immobile. Le déplacement des solutés dans le gel s'effectue donc par diffusion.

De plus, le réseau macromoléculaire qui retient la phase organique peut provoquer un ralentissement de la diffusion [58] car :

- Il constitue un obstacle matériel qui s'oppose aux mouvements de translation des particules,
- Des impuretés (molécules organiques de taille plus ou moins grande) peuvent être présentes dans le liquide interstitiel,
- Le polymère peut dans certains cas interagir avec les particules diffusantes.

Diverses théories ont été développées afin de prévoir le comportement diffusionnel des solutés dans les gels.

Yasuda et al [59,60] ont montré, en considérant que la diffusion dans les gels s'effectue dans le volume libre de solvant, que les coefficients de diffusion des solutés sont fonction de la taille de ces derniers, ainsi que du degré de gonflement du polymère.

N.A. Peppas et al [61] ont complété cette théorie en faisant intervenir le degré de réticulation du polymère, la masse moyenne de polymère comprise entre deux jonctions inter-chaînes, et la surface de diffusion efficace, qui est la surface disponible pour la diffusion, entre les chaînes polymériques.

Le phénomène de diffusion intervient également dans la phase aqueuse. En effet, l'interface phase aqueuse - membrane gel, qui est le siège de la réaction de complexation de la paire d'ions par le ligand, comporte un film liquide non agité, dont l'épaisseur dépend de la force d'agitation de la phase aqueuse.

Cette phase est schématisée sur la figure suivante :

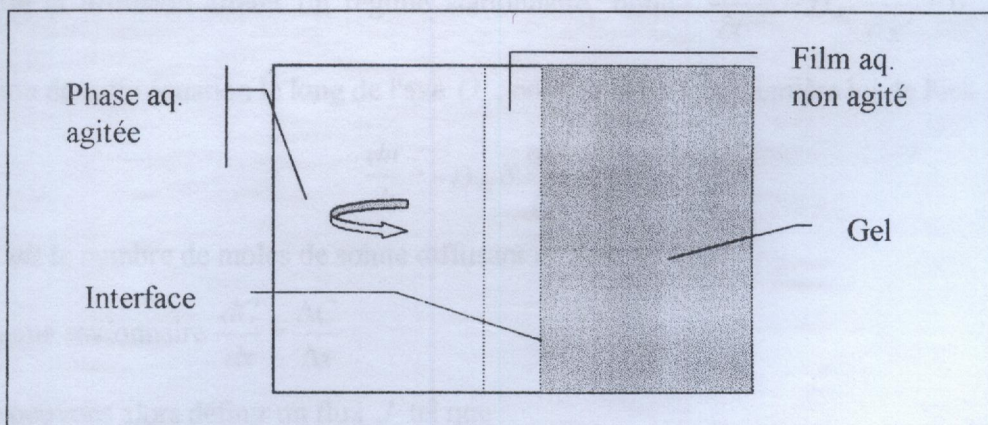


Fig. V.1 : Schéma interface phase aqueuse-membrane gel.

Il faut souligner la disproportion qui existe entre l'épaisseur du gel, qui est de l'ordre du mm, et celle de la zone aqueuse non agitée, qui est de plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ .

Les étapes du transfert phase aqueuse- gel sont donc :

- La diffusion de la paire d'ions dans le film aqueux,
- La diffusion du ligand dans le gel vers l'interface,
- La complexation de la paire d'ions par le ligand à l'interface,
- La diffusion du complexe dans le gel.

Parmi les étapes de diffusion, celles qui interviennent dans le gel sont donc les plus limitantes, en raison de la taille du gel, et également en raison du ralentissement de la diffusion qu'il peut provoquer.

### V.1 - Rappel du traitement mathématique du phénomène de diffusion

#### V.1.1 - Définition du coefficient de diffusion

Dans le cas d'une diffusion mono dimensionnelle suivant un axe  $O_x$ , la concentration de substance diffusante en un point de l'axe est définie par :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{\text{dif}} \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad \text{V.1}$$

avec  $D_{\text{dif}}$  : coefficient de diffusion.

S'il est constant dans les conditions de l'expérience, l'équation précédente devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - D_{\text{dif}} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{V.2}$$

Cette équation est appelée deuxième loi de Fick. Le coefficient de diffusion est ici une constante caractéristique du corps dissous, pour une température et un solvant donnés.

Lorsque la diffusion atteint un régime stationnaire, donc  $\frac{\partial C}{\partial t} = - D_{\text{dif}} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0$ , V.3

l'intégration de cette équation le long de l'axe  $O_x$ , conduit alors à la première loi de Fick :

$$\frac{dn}{dt} = - D_{\text{dif}} S \frac{dC}{dx} \quad \text{V.4}$$

Où  $n$  est le nombre de moles de soluté diffusant et  $S$  la surface.

En régime stationnaire  $\frac{dC}{dx} = \frac{\Delta C}{\Delta x}$ . V.5

Nous pouvons alors définir un flux  $J$  tel que :

$$J = D_{\text{dif}} \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad \text{V.6}$$

$J$  : Représente le flux de l'espèce diffusante,

$\Delta C$  : Le gradient de concentration entre les deux extrémités de l'épaisseur,

$\Delta x$  : L'épaisseur de la couche non agitée.

Cette dernière relation est à la base de la mesure des coefficients de diffusion des espèces métalliques ou complexes "métal-ligand" dans les gels.

### V.1.2. Mesure des coefficients de diffusion dans les membranes gels : Etude du passage de l'espèce métallique ou des complexes "métal-ligand" à travers la membrane polymérique

Le flux de l'espèce métallique ou des complexes "métal-ligand" dans le gel peut être approximativement exprimé par l'équation :

$$J = \frac{D_{dif}}{e} [espèce \ à \ transporter]_A - [espèce \ transportée]_R \quad V.7$$

avec :

$D_{dif}$  : Coefficient de diffusion du métal ou des complexes "métal-ligand" dans le gel,

$e$  : Epaisseur de la couche non agitée, égale à l'épaisseur du gel,

$[espèce \ à \ transporter]_A$  : Concentration de l'espèce métallique ou du complexe à transporter se trouvant dans la phase d'alimentation,

$[espèce \ transportée]_R$  : Concentration de l'espèce métallique ou du complexe transporté dans la phase de réception.

Puisque au départ nous avons :

$$[espèce \ à \ transporter]_A \gg [espèce \ transportée]_R$$

La concentration initiale de l'espèce métallique ou des complexes "métal-ligand" dans la phase d'alimentation  $[espèce \ à \ transporter]_{ni}$  sera prise comme étant égale à  $[espèce \ à \ transporter]_A$ .

$$J = \frac{D_{dif}}{e} [espèce \ à \ transporter]_A \quad V.8$$

Le flux pourra donc être déterminé à partir des courbes expérimentales  $[espèce \ transportée]_R$  en fonction du temps par l'équation :

$$J = \frac{V_R}{\Delta t \cdot S} \Delta [espèce \ transportée]_R \quad V.9$$

$S$  : Surface de contact entre le gel et la phase réceptrice,

$V_R$  : Volume de la phase réceptrice,

$\Delta[\text{espèce transportée}]_R$  : Variation de la concentration de l'espèce métallique ou des complexes "métal-ligand" dans la phase réceptrice correspondant à l'intervalle de temps  $\Delta t$ .

Les coefficients de diffusion de l'espèce métallique ou des complexes "métal-ligand" dans le gel sont calculés à partir de l'équation :

$$J = \frac{D_{\text{dif}}}{e} [\text{espèce à transporter}]_A \quad \text{V.10}$$

Dans ces calculs, nous supposons que la distance parcourue dans le gel est égale à son épaisseur. En réalité, l'espèce métallique ou les complexes "métal-ligand" ne diffusent pas forcément de façon rectiligne à travers le gel mais suivant une allure tortueuse en raison de la structure de la membrane polymérique.

Ainsi,  $D_{\text{dif}}$  désigne le coefficient de diffusion apparent.

Le rendement de diffusion peut être défini comme étant le rapport entre la quantité diffusante et la quantité initiale dans la phase d'alimentation :

$$E\% = \frac{[\text{espèce transportée}]_R}{[\text{espèce à transporter}]_{\text{ini}}} \quad \text{V.11}$$

### V.1.3 - Calcul du coefficient de perméabilité

Le flux moyen à travers une membrane liquide-gel de perméabilité  $P$  transportant le métal (l'argent) d'une solution stock contenant le métal à la concentration initiale  $C_{\text{ini}}$ , peut être calculée par la relation suivante :

$$J = P X C_{\text{ini}} \quad \text{V.12}$$

avec :

$$\text{Ln} \frac{[C_{\text{ini}}]}{[C_t]} = P \cdot \frac{S t}{V_A} \quad \text{V.13}$$

$S$  : Surface membrane-gel.

$V_A$  : Volume de la demi-cellule (I) de la phase alimentation,

$[C_t]$  : Concentration en métal au temps  $t$ ,

$P$  : Perméabilité de la membrane,

$X$  : Fraction du métal transporté,

$t$  : Temps.

La perméabilité est donc déterminée par la pente de la courbe  $\text{Ln} \frac{[C_{\text{ini}}]}{[C_t]} = f(t)$  V.14

## V.2. Transport des ions $\text{Ag}^+$ seuls et du mélange $\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$

### V.2.1. Définition du phénomène de transport

#### V.2.1.1. Définition

Le transport d'un élément est défini comme étant son passage d'une phase aqueuse (I) à une phase aqueuse (II) à travers une membrane.

#### V.2.1.2. Transport par l'intermédiaire d'un transporteur

La diffusion facilitée d'une espèce "X" à travers une membrane, peut être la conséquence de sa complexation par une molécule présente dans la membrane, le transporteur.

On définit les propriétés que doit posséder un ligand peut être un transporteur de cations[62] :

- Le ligand est soluble dans la membrane,
- Il peut se former un complexe entre le ligand et le cation,
- Le complexe est soluble dans la membrane et peut diffuser à travers elle,
- Le ligand peut diffuser seul à travers la membrane,
- Le complexe est stable dans la phase organique,
- La décomplexation est possible à la sortie de la membrane.

Ces conditions se discutent en termes de constantes thermodynamiques et cinétiques, dont les valeurs caractérisent le transporteur.

### V.2.2. - Différents types de transports, modèles proposés

#### V.2.2.1. Transport simple

L'élément  $X$  est présent dans les deux phases aqueuses aux concentrations  $C_1$  et  $C_2$  avec  $C_1 > C_2$  et est soluble dans la membrane.

Il diffuse à travers celle-ci, suivant la première loi de Fick :

$$J_x = \frac{\Delta n_x}{\Delta t} \frac{l}{S} = \frac{D}{e} \Delta C = P \Delta C \quad \text{V.15}$$

$J_x$  : Flux des molécules, ( $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$\frac{\Delta n_x}{\Delta t}$  : Nombre de molécules de  $X$  qui traversent par unité de temps la surface  $S$  de la

membrane.

- $D$  : Coefficient de diffusion simple, ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),
- $\Delta C$  : Gradient de concentration de  $X$  sur l'épaisseur de la membrane,
- $e$  : Epaisseur de la membrane, (cm),
- $S$  : Surface de la membrane, ( $\text{cm}^2$ ),
- $P$  : Coefficient de perméabilité de  $X$  dans la membrane, (cm/sec).

L'énergie nécessaire au fonctionnement du transport de l'élément  $X$  provient de son propre gradient de concentration.

#### *V.2.2.2. Transport couplé*

Les membranes liquides supportées permettent d'envisager des diffusions qui mettent en jeu non seulement une espèce chimique, mais plusieurs espèces chimiques. Le transport couplé est réalisable soit par le contre-transport, soit par le co-transport afin de maintenir l'électroneutralité dans la membrane.

### **V.3. Description de quelques types de membranes**

#### *V.3.1. Les membranes épaisses*

Elles sont constituées par un liquide organique, non miscible à l'eau, contenant le transporteur et séparant deux phases liquides.

#### *V.3.2. Les membranes à émulsion*

Elles sont formées d'une phase organique, contenant le transporteur et des tensioactifs, et d'une phase aqueuse (II). L'émulsion réalisée en agitant les deux phases précédentes, est mise en contact avec une phase (I) de laquelle, on souhaite extraire l'espèce chimique.

La solution organique entoure la solution aqueuse sous forme de gouttelettes, formant ainsi un très grand nombre de micro-membranes.

Cette émulsion est mise au contact d'une phase aqueuse réceptrice et le soluté diffuse vers celle-ci de l'intérieur des gouttelettes, à travers la couche organique.

Ces membranes présentent l'avantage d'augmenter considérablement la surface de contact entre les deux phases aqueuses (I) et (II) et ainsi, d'augmenter la vitesse de transport.

#### *V.3.3. Les membranes supportées*

Elles sont constituées d'un support imprégné par un liquide organique contenant le transporteur. Les membranes sont constituées par des fibres creuses très poreuses. Le support doit être former d'une matière chimiquement stable et résister au liquide organique formant la membrane liquide.

On peut assimiler ces supports à des polymères imprégnés.

### **V.4. Application des membranes liquides-gels**

Nous avons réalisé l'étude du transport des ions  $Ag^+$  seuls et du mélange  $Ag^+/Cu^{2+}$ , à travers une membrane liquide-gel. Le système employé se compose de :

- Une phase aqueuse chargée d'un ou de plusieurs métaux (phase d'alimentation),

- Une phase de réception,
- D'une membrane polymérique (gel) séparant les deux phases liquides.

#### V.4.1. Système expérimental

Le système expérimental est composé d'une cellule en verre. Elle comprend deux compartiments de volumes respectifs de 200 ml et séparées par la membrane-gel maintenue à l'aide d'une pince par simple pression.

Chaque compartiment possède une extrémité supérieure ouverte afin de pouvoir plonger des agitateurs à pales tournant grâce à des moteurs et éventuellement des électrodes pour la mesure du pH. L'opération est effectuée à 25°C. (Figure V.2).

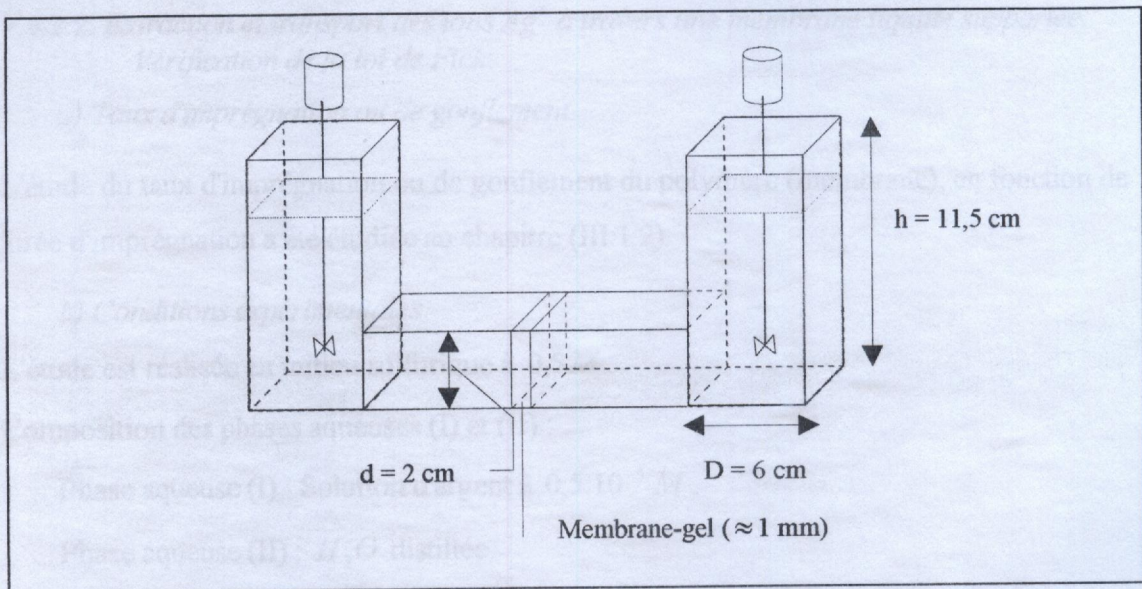


Fig. V.2 : Dispositif expérimental.

#### V.4.2. Cas du transport simple

##### V.4.2.1. Mode opératoire

La membrane-gel est constituée d'une fine feuille de polybutadiène imprégnée (gonflée) par les ligands : *HDEHP*, *TBP* et *TOPO* dans respectivement : Le kérosène à  $0,2 \text{ M}$  ; Le n-pentane à  $0,2 \text{ M}$  et le chloroforme à  $0,02 \text{ M}$ .

Les caractéristiques de la membrane-gel sont :

- *BR1* : polybutadiène vulcanisé à  $0,1 \%$  au dicumylperoxyde à  $160^\circ$  pendant 15 mn,
- *BR2* : polybutadiène vulcanisé à  $0,1 \%$  au dicumylperoxyde à  $160^\circ$  pendant 5 mn,
- Surface de la membrane,  $S = 1,767 \text{ cm}^2$ .
- Epaisseur de la membrane,  $e$ , de l'ordre de  $1 \text{ mm}$ .



Après imprégnation ou gonflement du polymère par la phase organique, celui-ci est maintenu en position d'utilisation dans la cellule par simple pression (pinces) qui assure l'étanchéité du montage. Chaque compartiment est rempli par 50 ml de solution.

1. Le compartiment (I) reçoit la phase aqueuse contenant l'élément à extraire,
2. Le compartiment (II) reçoit la phase aqueuse réceptrice.

L'agitation est maintenue constante. Des prélèvements de 1 ml sont effectués à des intervalles de temps bien déterminés dans chaque compartiment et les phases aqueuses obtenues sont dosées (Voir Annexe II). Le pH des deux phases est contrôlé tout au long de la manipulation ( $\text{pH} = 1,7 - 2$ ).

#### V.4.2.2. Extraction et transport des ions $\text{Ag}^+$ à travers une membrane liquide supportée. Vérification de la loi de Fick:

##### a) Taux d'imprégnation ou de gonflement

L'étude du taux d'imprégnation ou de gonflement du polymère (membrane), en fonction de la durée d'imprégnation a été étudiée au chapitre (III.1.2).

##### b) Conditions expérimentales

L'étude est réalisée en milieu sulfurique à 0,5 M.

Composition des phases aqueuses (I) et (II) :

- Phase aqueuse (I) : Solution d'argent à  $0,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,
- Phase aqueuse (II) :  $\text{H}_2\text{O}$  distillée.

#### V.4.2.3. Résultats et discussions

La variation de la concentration d'argent dans les deux phases d'alimentation et de réception est suivie en fonction du temps. Les courbes cinétiques, de rendement d'extraction et de diffusion sont illustrées sur les figures V.3 à V.14. Le tableau V.1 regroupe les résultats obtenus.

Nous remarquons que la cinétique d'extraction de l'argent dans la demi-cellule (I) est très rapide. L'équilibre est atteint au bout de 2 minutes seulement. Le rendement d'extraction est de l'ordre de 40 %. Le rendement de diffusion des espèces métalliques se situe entre 50 et 60 % de la quantité initiale. Ils traversent la membrane-gel en continu. Celle-ci fonctionne comme une pompe.

Les coefficients de diffusion sont pratiquement les mêmes quelque soit la nature de la membrane-gel et de l'extractant utilisés.

#### V.4.2.4. Calcul de la perméabilité

Les mêmes membranes-gels de la partie précédente ont été utilisées pour le calcul du coefficient de perméabilité. Les courbes  $\ln \frac{[Ag^+]_{ini}}{[Ag^+]_t} = f(t)$  sont portées sur la figure V.15. Les tableaux regroupant les résultats obtenus sont présentés en Annexe IV. Nous observons que la pente de chaque droite est :

Système	pente
BR1/TOPO/chloroforme	$p_1 = 0,31$
BR1/TBP/n-pentane	$p_2 = 0,25$
BR1/DEHPA/kérosène	$p_3 = 0,30$

En effet, le terme  $\frac{P S}{V_A}$  correspond à la pente  $p$ , d'où :

- $p_1 = 0,31 \Rightarrow P = 8,50$
- $p_2 = 0,25 \Rightarrow P = 7,07$
- $p_3 = 0,30 \Rightarrow P = 8,50$

Nous remarquons que la perméabilité est pratiquement la même (constante) dans les trois systèmes.

N.B : Nous avons remarqué que les ions  $Ag^+$  diffusent du compartiment (I) vers le compartiment (II) en 2 mn seulement. L'équilibre est alors atteint. Pour le calcul du coefficient de perméabilité, nous avons tenu compte de la variation de la concentration de ces ions avant équilibre car au-delà de 2 mn, la relation V.13 n'est plus vérifiée.

La concentration de l'espèce métallique à transporter à travers la membrane polymérique reste nulle dans la phase réceptrice pendant un temps qui correspond au temps mis par l'espèce métallique à travers la membrane-gel. Ce temps est fonction des paramètres physiques et chimiques du système étudié.

Après l'apparition de l'espèce diffusante dans la phase de réception, nous observons que la pente des droites  $[Ag^+]_{diff} / [Ag^+]_A$  en fonction du temps reste constante à partir de 2 mn environ (Fig.V.16). Ceci implique qu'un état stationnaire ou pseudo-stationnaire est atteint.

Nous pouvons alors définir un flux de transfert.

Le tableau V.1 montre que le flux mesuré tourne autour de  $7 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  à la concentration initiale de l'espèce  $[\text{Ag}^+]_A = 0,5.10^{-5} \text{ M}$ .

*Paramètres influençant la diffusion :*

- Effet de l'épaisseur
- Effet du degré de réticulation
- Effet du diluant

#### V.4.2.5. Conclusion

Les coefficients de diffusion des ions  $\text{Ag}^+$  obtenus vérifient bien la loi de Fick. Les espèces métalliques diffusent dans la membrane en continu avec pratiquement la même perméabilité quelque soit la nature de l'extractant utilisé.

La présence du polymère comme membrane provoque généralement un ralentissement de la diffusion d'autant plus importante qu'il est plus réticulé.

Dans notre cas, cette observation n'est pas vérifiée (Tableau V.1) en raison probablement du fait que le polymère subit préalablement un gonflement qui entraîne une dilatation du réseau polymérique. Ceci indique que l'effet de la réticulation ne joue pas.

En ce qui concerne l'influence du diluant, nous observons que le coefficient de diffusion suit l'ordre ci-dessous pour les deux types de polymères:

$$D_{\text{dif}, \text{kérosène}} > D_{\text{dif}, \text{chloroforme}} > D_{\text{dif}, \text{n-pentan e}}$$

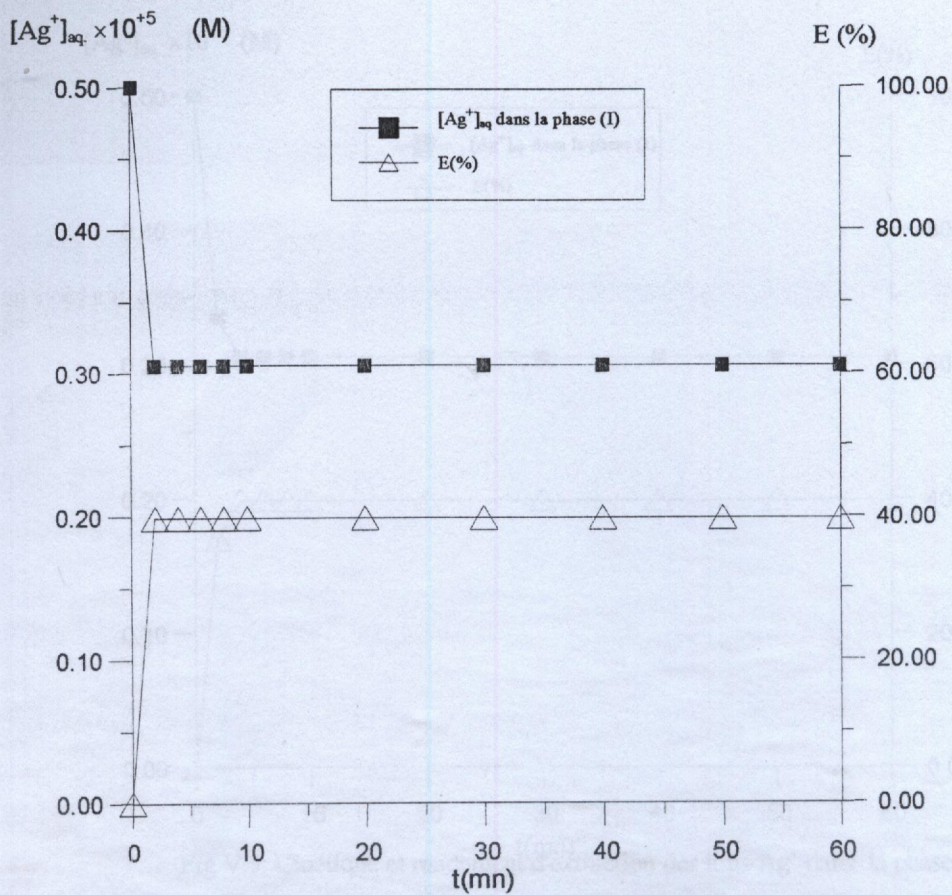


Fig. V.3 : Cinétique et rendement d'extraction des ions  $Ag^+$  dans la phase d'alimentation par le système BR1/TBP/n-pentane.

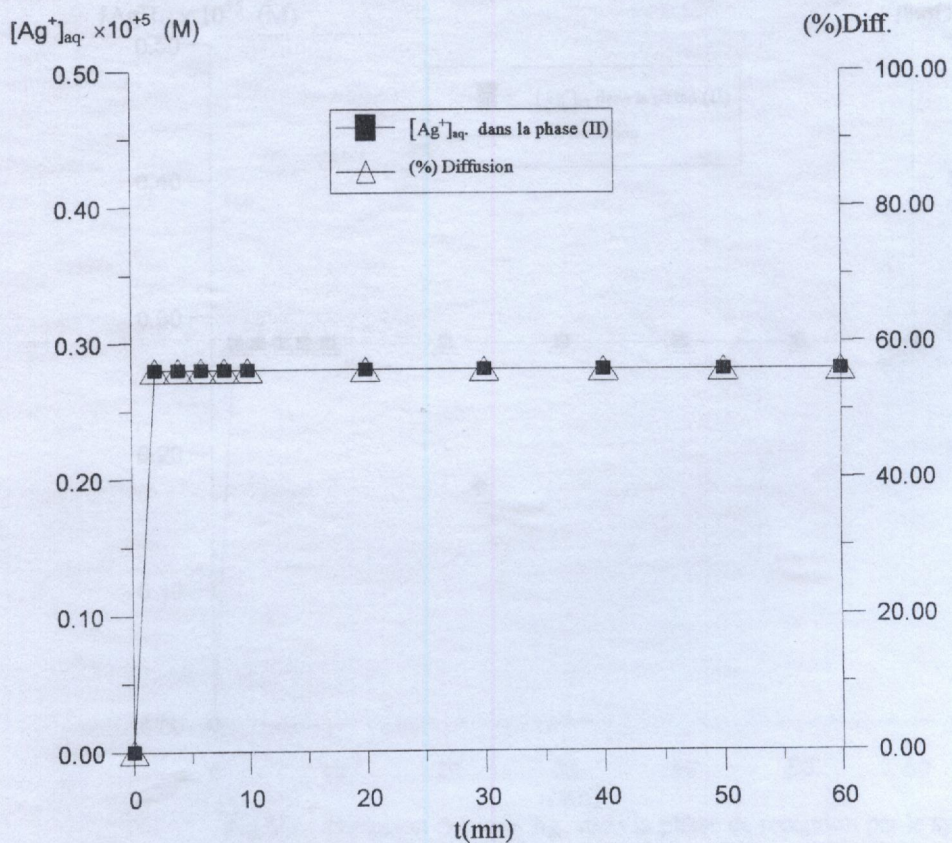


Fig V.4: Diffusion des ions  $Ag^+$  dans la phase de reception par le système BR1/TBP/n-pentane

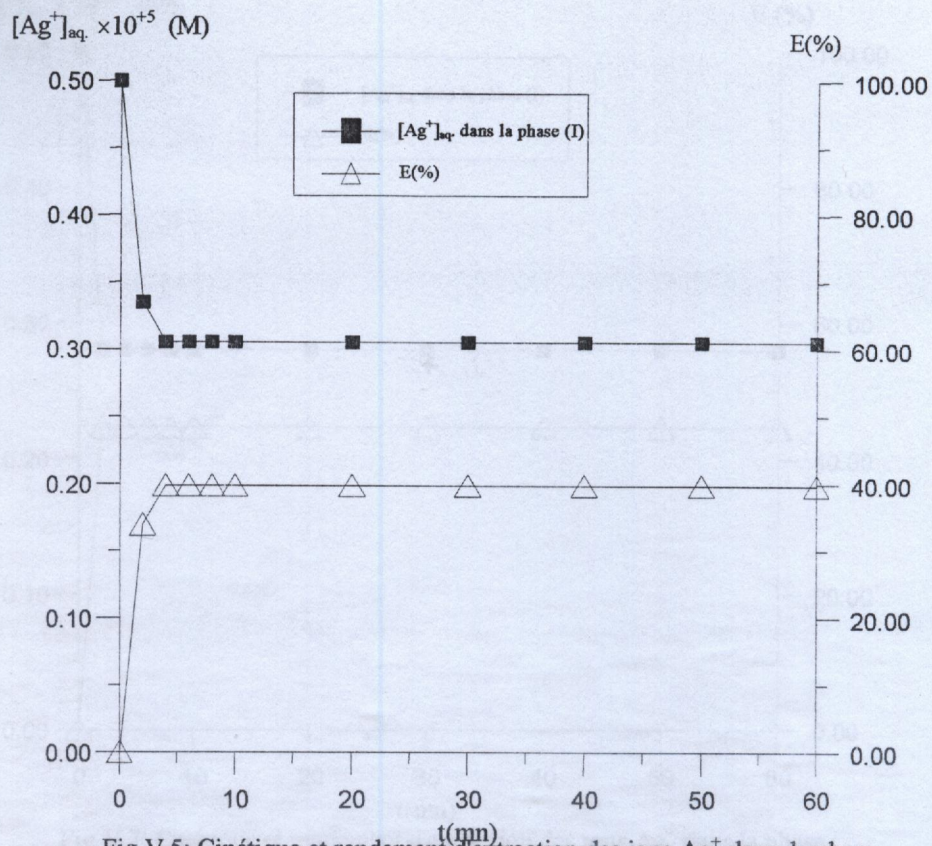


Fig. V.5: Cinétique et rendement d'extraction des ions  $\text{Ag}^+$  dans la phase d'alimentation par le système BR2/TBP/n-pentane.

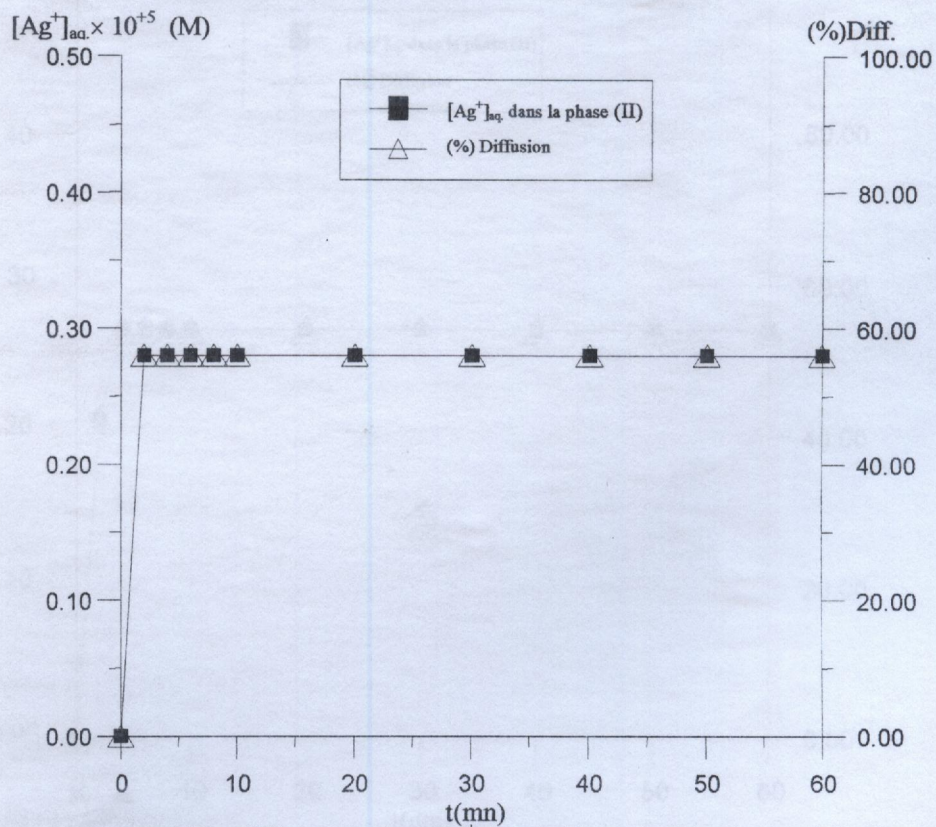


Fig. V.6 : Diffusion des ions  $\text{Ag}^+$  dans la phase de réception par le système BR2/TBP/n-pentane.

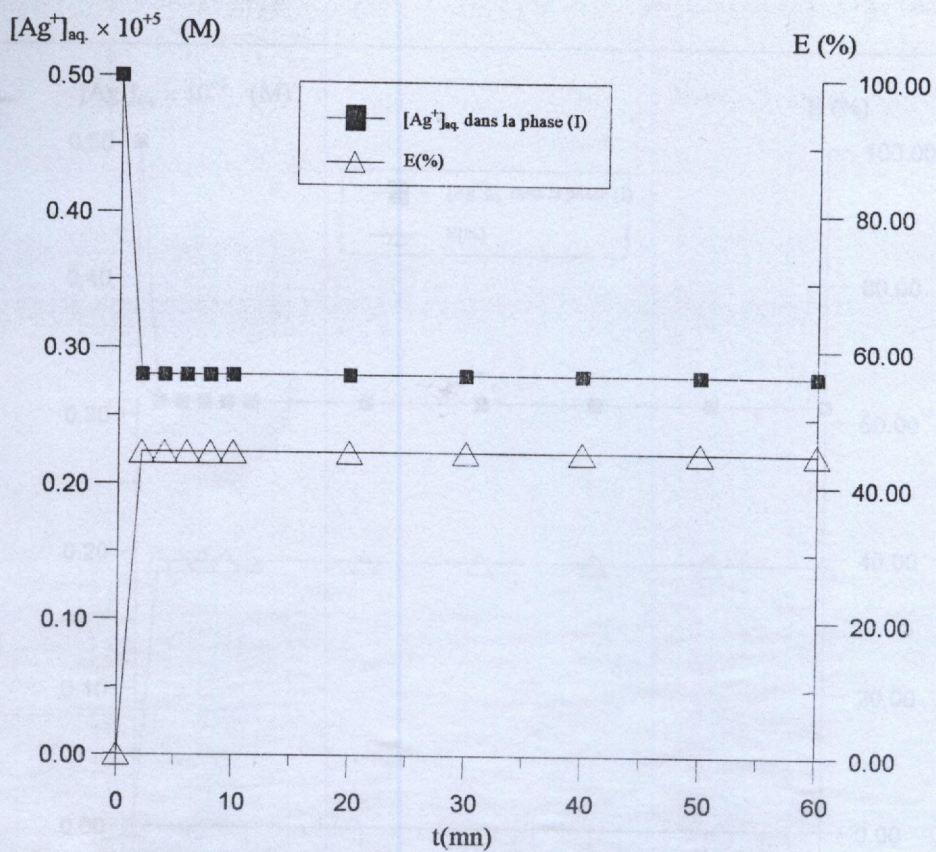


Fig. V.7: Cinétique et rendement d'extraction des ions  $\text{Ag}^+$  dans la phase d'alimentation par le système BR1/TOPO/Chloroforme.

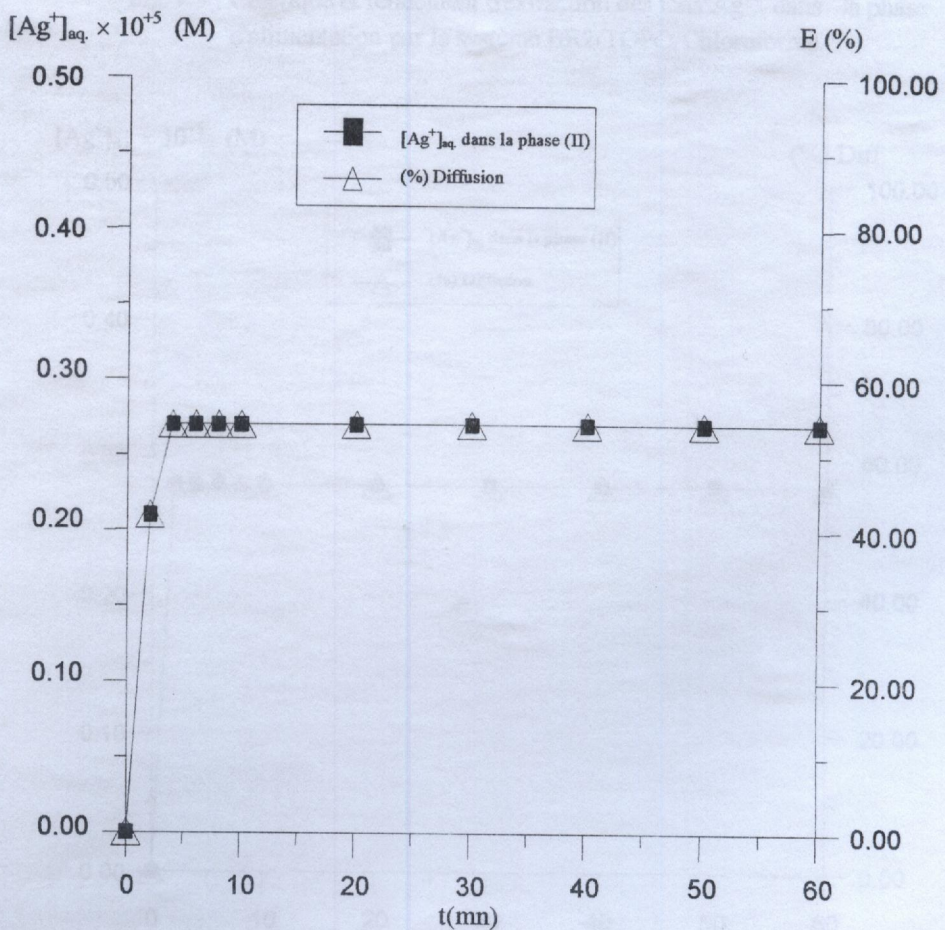


Fig. V.8 : Diffusion des ions  $\text{Ag}^+$  dans la phase de réception par le système BR1/TOPO/Chloroforme.

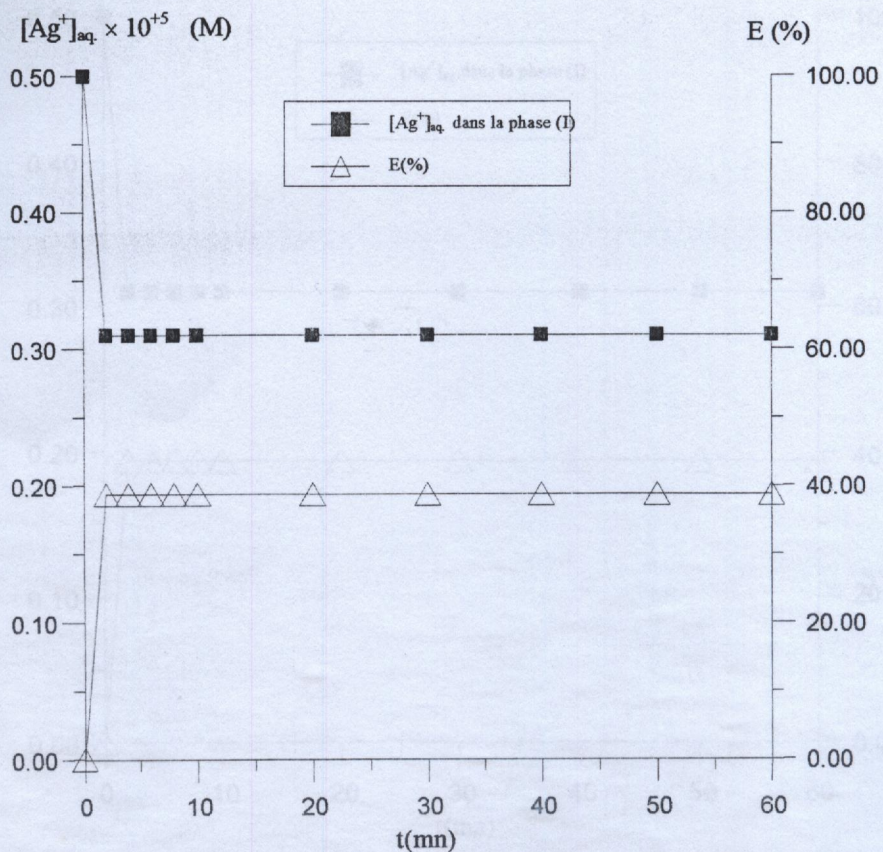


Fig.V.9 : Cinétique et rendement d'extraction des ions Ag<sup>+</sup> dans la phase d'alimentation par le système BR2/TOPO/Chloroforme.

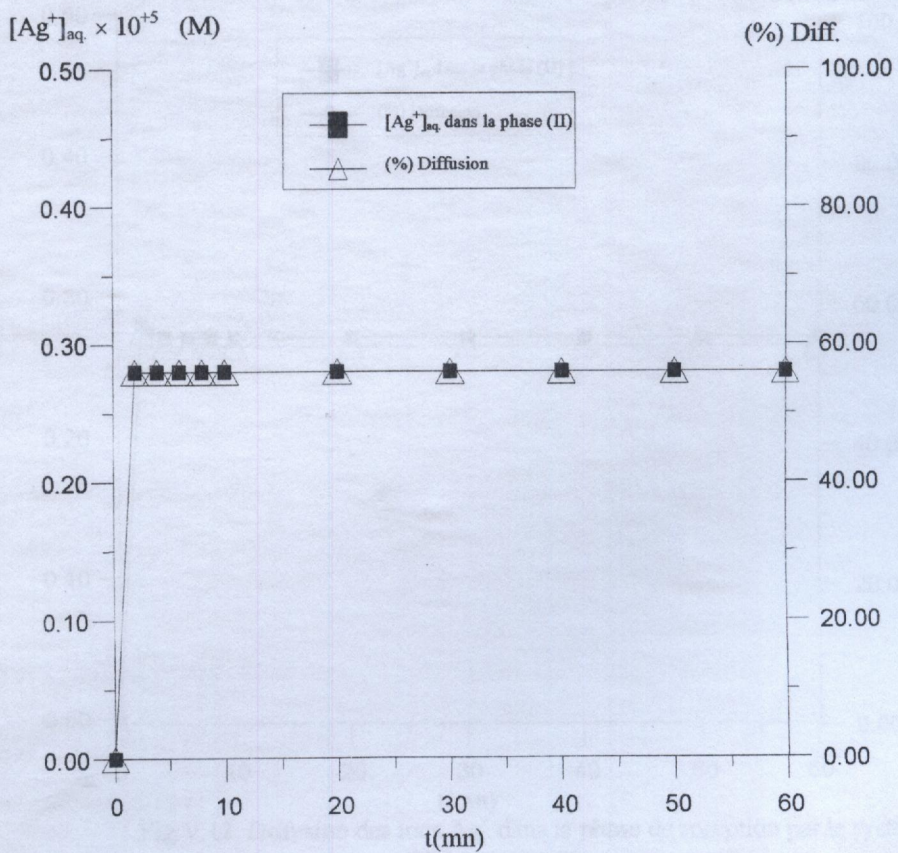


Fig.V.10 : Diffusion des ions Ag<sup>+</sup> dans la phase de reception par le système BR2/TOPO/Chloroforme.

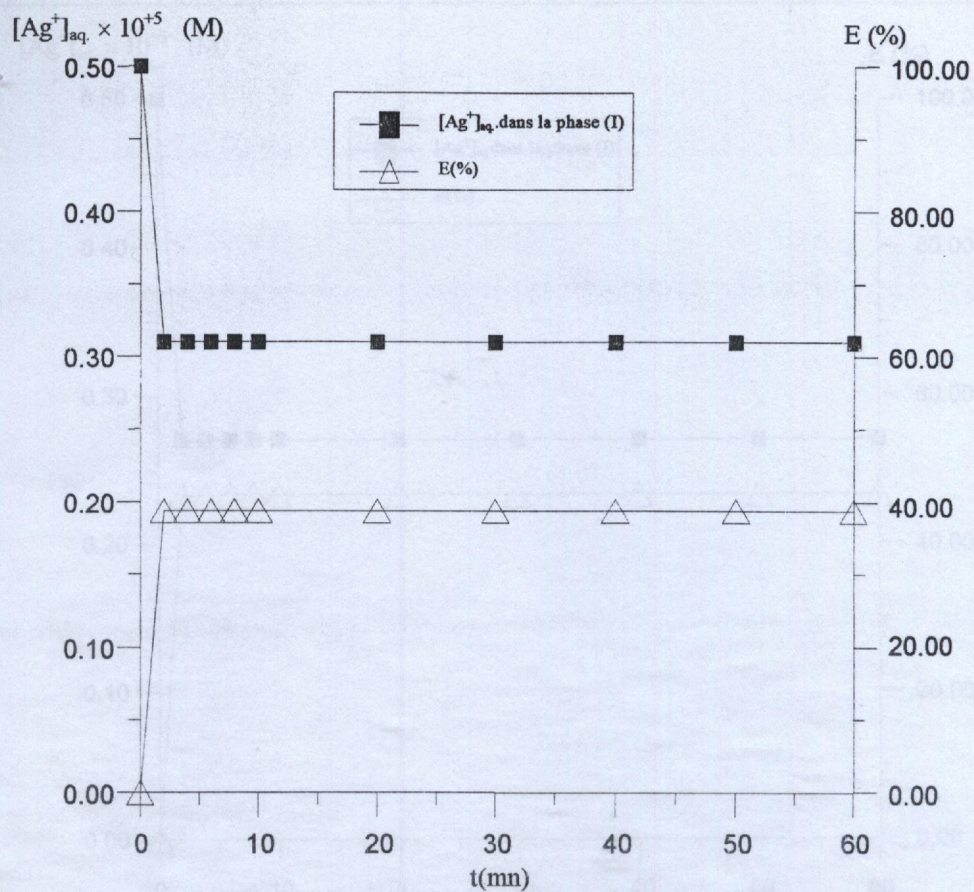


Fig. V.11: Cinétique et rendement d'extraction des ions  $Ag^+$  dans la phase d'alimentation par le système BR1/DEHPA/Kérosène.

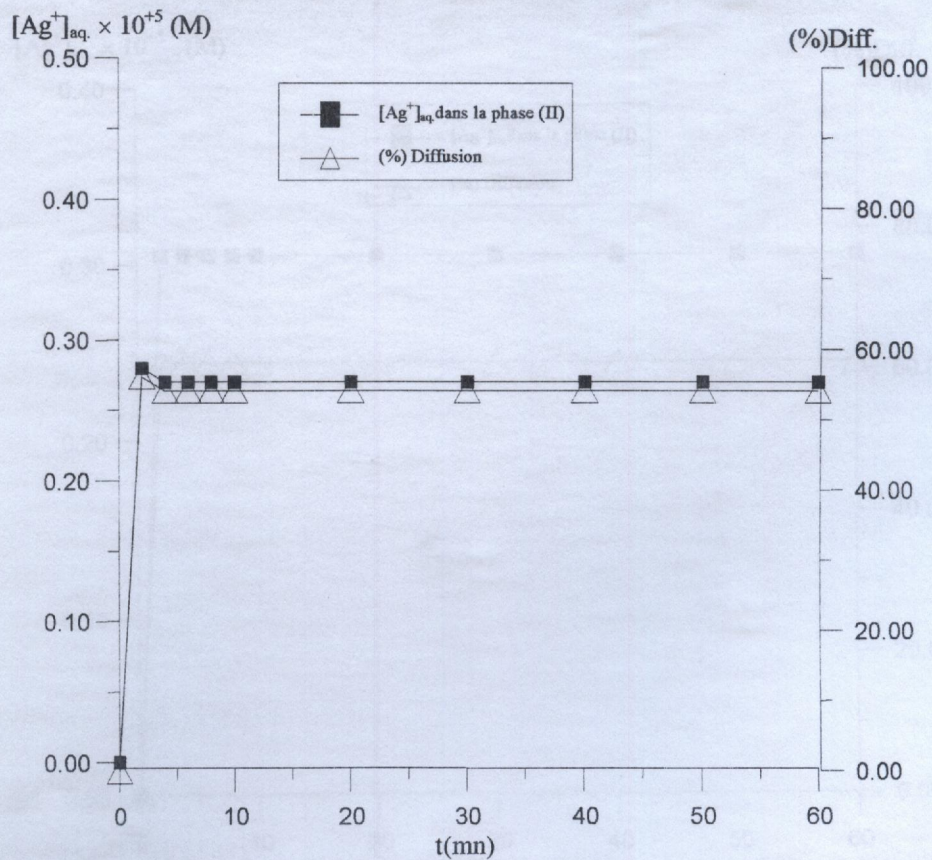


Fig. V.12: Diffusion des ions  $Ag^+$  dans la phase de réception par le système BR1/DEHPA/Kérosène.



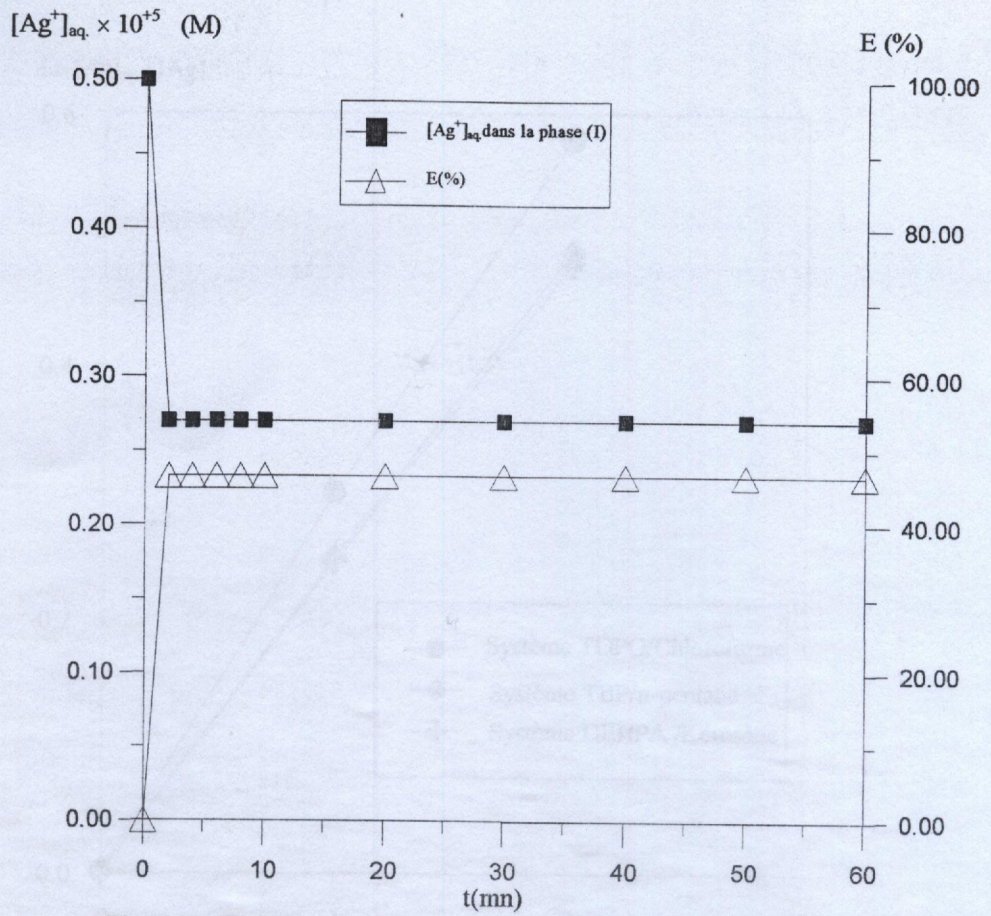


Fig. V.13: Cinétique et rendement d'extraction des ions  $\text{Ag}^+$  dans la phase d'alimentation par le système BR2/DEHPA/Kérosène.

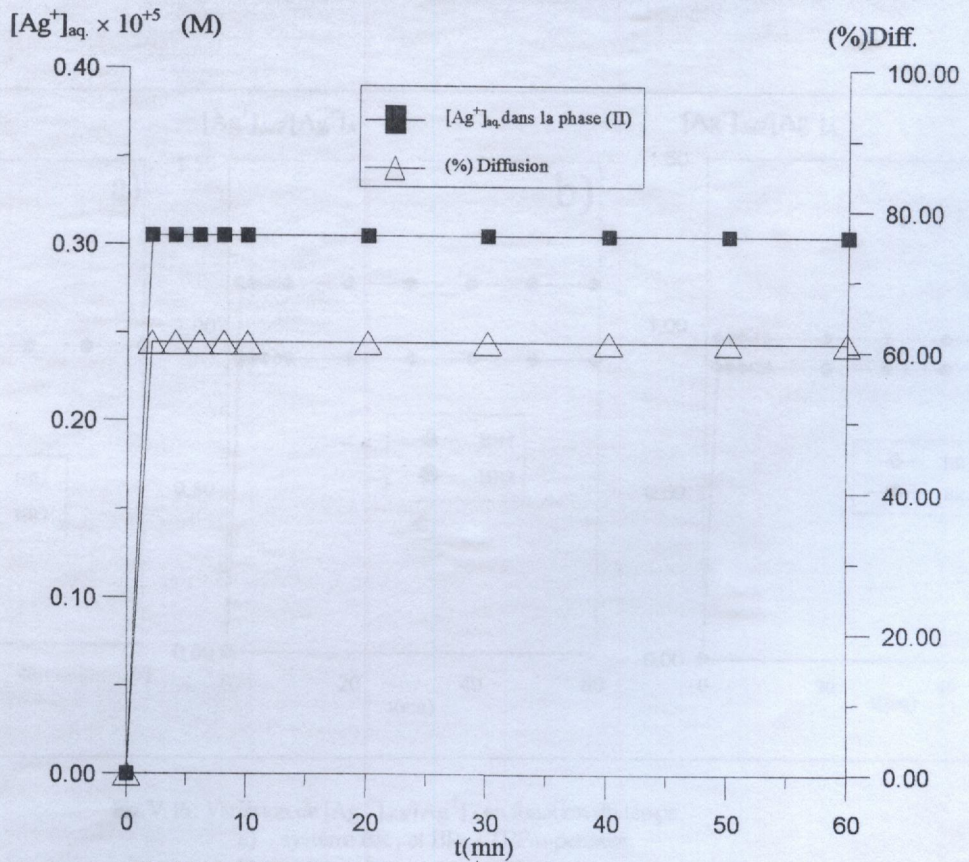


Fig. V.14: Diffusion des ions  $\text{Ag}^+$  dans la phase de réception par le système BR2/DEHPA/Kérosène.

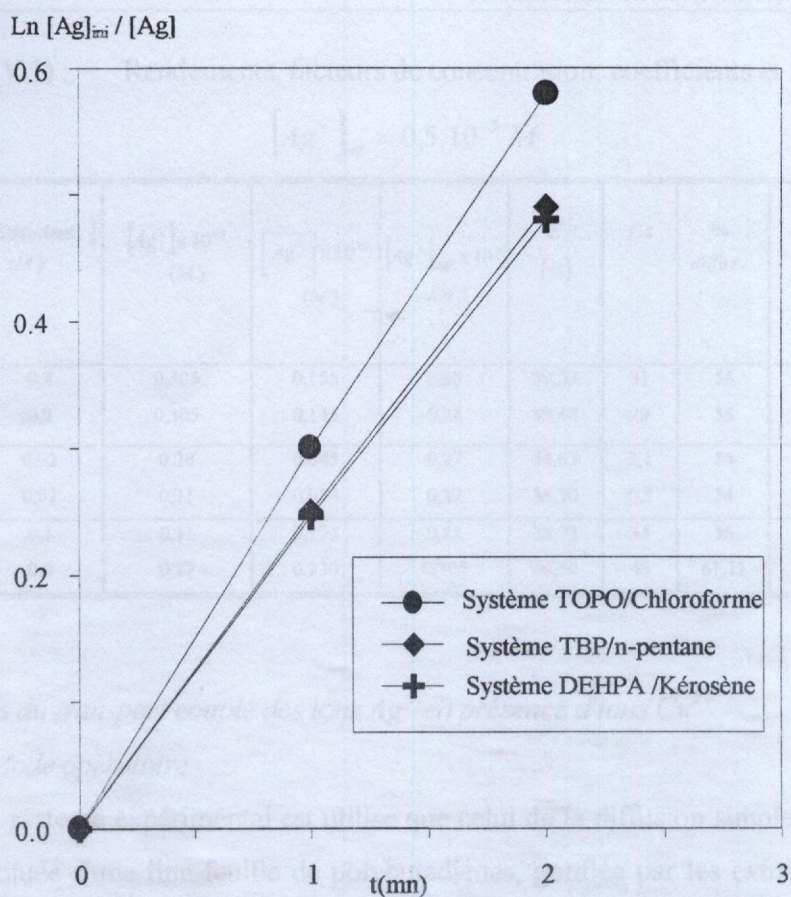


Fig. V.15 : Perméabilité des espèces métalliques dans la membrane-gel

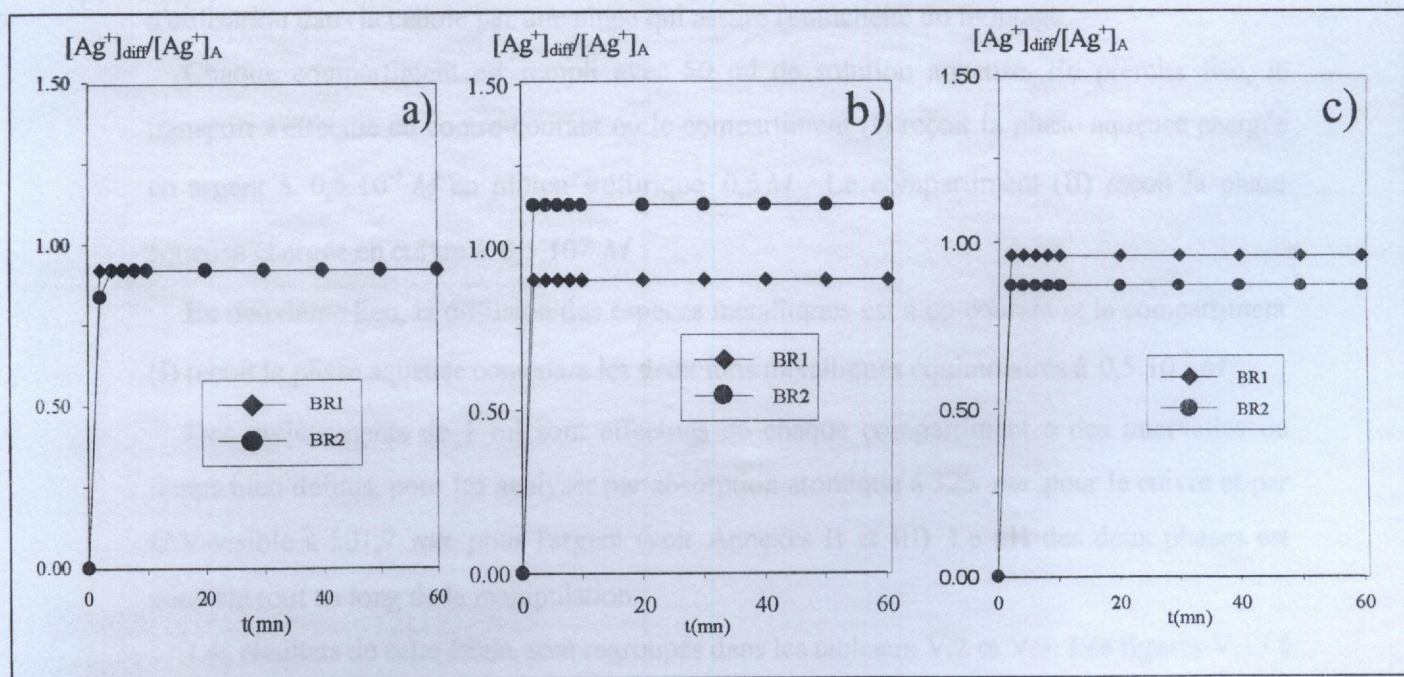


Fig. V.16 : Variation de  $[Ag^+]_{diff} / [Ag^+]_A$  en fonction du temps.

- système BR<sub>1</sub> et BR<sub>2</sub> / TBP/n-pentane.
- système BR<sub>1</sub> et BR<sub>2</sub> / DEHPA/kérosène.
- système BR<sub>1</sub> et BR<sub>2</sub> / TOPO/chloroforme.

En devenant sédentaire, l'homme a dû trouver le moyen de se débarrasser des eaux sales, de ses déchets organiques et de ceux de ses animaux.

Dans la nature, les déchets organiques qui se trouvent en excès sont détruits par des processus naturels de dilution, oxydation, putréfaction et filtration. Dissoutes par la pluie, les matières solides étaient oxydées et devenaient des engrais naturels.

Les déchets de nature liquide, solide ou gazeuse, issus de l'industrie peuvent être toxiques pour les êtres vivants. Ils peuvent aussi de plus en plus modifier le milieu naturel avec des conséquences imprévisibles.

Les modes de traitement sont variés, ils diffèrent selon les types de ses sujets.

L'industrie de traitement de surface fait partie de cet ensemble polluant. En effet, elle génère des effluents liquides (eau chargée de polluants acides, ou basiques, d'une part, métaux ou éléments toxiques dissous d'autre part). Pour des considérations aussi bien économiques qu'écologiques, il faut non seulement évaluer les rejets toxiques dans la nature mais aussi évaluer les recyclages, devient une nécessité.

## INTRODUCTION

Parmi ces moyens, on trouve l'extraction liquide-liquide. Cette technique physico-chimique de séparation est l'un des essor industriel, utilise des connaissances relevant de domaine traditionnel et divers de génie chimique (thermodynamique et cinétique de l'échange de matière, hydrodynamique, résistance et corrosion des métaux sous contrainte) et plus récemment, de nouveaux domaines, dont elle a permis le développement, telles que la chimie des solvants et des solutions, l'hydrodynamique et la coalescence des émulsions et des dispersions biphasiques[1].

Son développement industriel a connu plusieurs phases d'expansion successives :

- 1940-1955 : Pour l'industrie chimique (séparation des polymères et pharmaceutiques).
- 1955-1965 : Pour l'industrie pétrolière.
- Ces dernières années : Dans l'hydro-metallurgie.

Cette technique permet de concentrer des espèces métalliques, initialement présentes dans une solution (le plus souvent aqueuse), par transfert sélectif dans une solution non miscible à la première (le plus souvent organique).

Tableau (V.1) : Rendements, facteurs de concentration, coefficients et flux de diffusion

$$[Ag^+]_{mi} = 0,5 \cdot 10^{-5} M$$

Système	[Extractant] (M)	$[Ag^+] \times 10^{+5}$ (M)	$[Ag^+] \times 10^{+3}$ (M)	$[Ag^+]_{agr.} \times 10^{+5}$ (M)	E (%)	f.c	% diffus.	$J \times 10^{+10}$ $mol.s^{-1}.cm^{-2}$	$D_{agr.} \times 10^{+2}$ $cm^2.s^{-1}$	$e(gel)$ cm
BR1/TBP/n-pentane	0,2	0,305	0,155	0,28	39,73	31	56	6,6	1,98	0,15
BR2/TBP/n-pentane	0,2	0,305	0,145	0,28	39,68	29	56	6,6	1,58	0,12
BR1/TOPO/chloroforme	0,02	0,28	0,045	0,27	44,63	3,1	54	6,37	2,54	0,20
BR2/TOPO/chloroforme	0,02	0,31	0,034	0,27	38,70	6,8	54	6,37	2,54	0,20
BR1/DEHPA/kérosène	0,2	0,31	0,175	0,28	38,73	35	56	6,60	2,64	0,20
BR2/DEHPA/kérosène	0,2	0,27	0,230	0,305	46,50	46	61,11	7,19	2,60	0,18

#### V.4.3. Cas du transport couplé des ions $Ag^+$ en présence d'ions $Cu^{2+}$

##### V.4.3.1. Mode opératoire

Le même système expérimental est utilisé que celui de la diffusion simple. La membrane-gel est constituée d'une fine feuille de polybutadiènes, gonflée par les extractants : *TOPO*, *TBP* et *HDEHP* dans respectivement, le chloroforme, le toluène et le kérosène à 0,2 M.

Après imprégnation du polymère par la phase organique, celui-ci est maintenu en position d'utilisation dans la cellule par une pince qui assure l'étanchéité du montage.

Chaque compartiment est rempli avec 50 ml de solution aqueuse. En premier lieu, le transport s'effectue en contre-courant où le compartiment (I) reçoit la phase aqueuse chargée en argent à  $0,5 \cdot 10^{-5} M$  en milieu sulfurique 0,5 M. Le compartiment (II) reçoit la phase aqueuse chargée en cuivre à  $0,5 \cdot 10^{-5} M$ .

En deuxième lieu, la diffusion des espèces métalliques est à co-courant et le compartiment (I) reçoit la phase aqueuse contenant les deux ions métalliques équimolaires à  $0,5 \cdot 10^{-5} M$ .

Des prélèvements de 1 ml sont effectués de chaque compartiment à des intervalles de temps bien définis, pour les analyser par absorption atomique à 325 nm pour le cuivre et par U.V-visible à 501,7 nm pour l'argent (voir Annexes II et III). Le pH des deux phases est contrôlé tout au long de la manipulation.

Les résultats de cette étude, sont regroupés dans les tableaux V.2 et V.3. Les figures V.17 à V.40 représentent la variation de la concentration des deux espèces métalliques ( $Ag^+$  et  $Cu^{2+}$ ) en fonction du temps dans les deux compartiments.

### V.4.3.2. Résultats et discussions

Nous remarquons que :

#### 1. En co-courant

##### a) Pour les ions $\text{Cu}^{2+}$

La diffusion des  $\text{Cu}^{2+}$  vers le compartiment (II) est rapide. L'équilibre est atteint au bout de 10 mn (Fig. V.24, V.26 et V.28). Les rendements de diffusion sont de l'ordre de 50 % .

Les courbes cinétiques et de rendement d'extraction sont représentées sur les figures V.23, V.25 et V.27. Les rendements sont de 65 à 75 % .

##### b) Pour les ions $\text{Ag}^+$

La cinétique et le rendement d'extraction ainsi que la diffusion sont très rapides. L'équilibre est atteint au bout de 2 mn seulement (Fig. V.17 à V.22). 70 à 76 % des ions  $\text{Ag}^+$  sont transférés vers le compartiment (II) et entre 15 et 30 % seulement qui sont extraits dans la membrane-gel.

#### 2. En contre-courant

##### a) Pour les ions $\text{Cu}^{2+}$

Lors des deux premières minutes la diffusion des ions  $\text{Cu}^{2+}$  vers le compartiment (I) est assez importante (Fig. V.36, V.37 et V.40). Les rendements d'extraction sont plus importants. Ils sont de l'ordre de 97 % .

Après les deux premières minutes, il ne reste plus de  $\text{Cu}^{2+}$  ni dans le compartiment (I) ni dans le compartiment (II). (Figure V.39). Ces ions sont totalement transférés (extraits) dans le gel ce qui explique leur diffusion médiocre à travers celui-ci. Ils restent en fait complexés dans le gel.

Nous observons que la membrane-gel BR2/TBP/toluène présente le meilleur rendement de diffusion (60 %). Pour les deux autres membranes, ils ne dépassent guère 9 % .

##### b) Pour les ions $\text{Ag}^+$

La cinétique des ions  $\text{Ag}^+$  est là aussi rapide. L'équilibre est atteint au bout de 2 mn seulement (Fig. V.29 à V.34). Le rendement de diffusion tourne autour de 50 et 60 % . Celui de l'extraction ne dépasse pas 40 % .

### V.4.3.3. Comparaison entre le transport à co-courant et à contre-courant

Le tableau comparatif V.4 regroupe les différentes valeurs des flux et des coefficients de diffusion des ions  $\text{Ag}^+$  seuls et dans le mélange (en présence des ions  $\text{Cu}^{2+}$ ) ainsi que les rendements de diffusion.

Nous observons que :

- La cinétique d'extraction de l'argent seul (transport simple) dans la phase d'alimentation est très rapide. L'équilibre est atteint au bout de 2 mn seulement.
- Les coefficients de diffusion des ions  $\text{Ag}^+$  vérifient la loi de Fick.
- L'espèce métallique diffuse dans la membrane avec la même perméabilité quelque que soit la nature de l'extractant utilisé.
- Les flux de diffusion des ions  $\text{Ag}^+$  sont légèrement affectés par la présence des ions  $\text{Cu}^{2+}$  lors de la diffusion couplée.
- Les flux de diffusion, des ions  $\text{Ag}^+$  à co-courant ne sont pas beaucoup plus importants que ceux de la diffusion à contre-courant. Les rendements passent de (50-60) % (en contre-transport) jusqu'à (70-76) % (en co-courant).
- Le transport des ions  $\text{Ag}^+$  est beaucoup plus rapide que celui des ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Il y a le phénomène de synergie.
- L'extraction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  est plus importante que celle des ions  $\text{Ag}^+$  dans le mélange.
- Le facteur de séparation des ions  $\text{Ag}^+$  par rapport aux  $\text{Cu}^{2+}$  s'éloigne de l'unité. D'après la relation I.13 nous avons regroupé les valeurs des facteurs de séparation,  $(\alpha_{\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}})$ , des ions  $\text{Ag}^+$  par rapport aux ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans le tableau suivant .

Tableau (V.5) :Facteurs de séparation

Système	$\alpha_{\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}}$	
	Diffusion à co-courant	Diffusion à contre-courant
BR <sub>2</sub> /TBP/Toluène	0,270	0,314
BR <sub>2</sub> /DEHPA/kérosène	0,087	0,052
BR <sub>2</sub> /TOPO/chloroforme	0,124	0,0246

#### V.4.3.4 Récupération des espèces métalliques

L'étude du transport des métaux à travers une membrane permet de récupérer ces métaux soit en phase aqueuse puisque celle-ci est utilisée comme phase de réception dans le deuxième compartiment du système expérimental utilisé, soit par simple grillage de la membrane-gel contenant le métal piégé (chargée en métal).

## V.4.3.5. Conclusion

L'étude de la diffusion des complexes dans les gels a permis de montrer que la séparation de plusieurs espèces métalliques à partir d'un mélange d'un ou de plusieurs métaux est possible. Il suffit de mettre en contact un réticulat imprégné au préalable par une solution organique d'extractant, dans une solution aqueuse chargée d'un ou de plusieurs métaux à extraire.

Les flux de diffusion des ions  $Ag^+$  sont légèrement affectés par la présence des ions  $Cu^{2+}$ . Les rendements de diffusion des ions  $Ag^+$  passent de (50 - 60)% en contre-courant à (70 - 76)% en co-courant. Ceux de l'extraction sont de l'ordre de 30 à 40% en contre-courant et de 20 à 30% en co-courant.

Les ions  $Cu^{2+}$  passent à travers la membrane en contre-courant avec de faibles taux de rendements de diffusion, sauf dans le cas du système BR<sub>2</sub>/TBP/Toluène où il est de 60%.

Les rendements de diffusion des ions  $Cu^{2+}$  à contre-courant sont plus importants qu'à co-courant. Ils sont de l'ordre de 30 à 56%.

L'extraction des ions  $Cu^{2+}$  est plus importante que celle des ions  $Ag^+$ . Le rendement est de 97%, en contre-courant, et de 65 à 75% en co-courant.

Tableau (V.2) : Rendement d'extraction, flux et coefficients de diffusion en contre-courant

		$[Ag^+]_{mi} = 0,5 \cdot 10^{-5} M$						
Système	$[Ag^+]$ $10^{+5}$ (M) (I)	$[\overline{Ag^+}]$ $10^{+3}$ (M)	$[Ag^+]$ $10^{+5}$ (M) (II)	<i>f.c</i>	<i>E</i> (%)	% <i>Diffusion</i>	$J \times 10^{+10}$ $mol.s^{-1}.cm^{-2}$	$D \times 10^{+2}$ $cm^2.s^{-1}$
BR2/TBP/toluène	0,335	0,047	0,280	9,5	33,71	56	6,60	2,904
BR2/DEHPA/kérosène	0,330	0,120	0,320	24	34,67	64	7,54	3,320
BR2/TOPO/chloroforme	0,280	0,090	0,260	18	44,35	52	6,13	2,452
		$[Cu^{2+}]_{mi} = 0,5 \cdot 10^{-5} M$						
Système	$[Cu^{2+}]$ $10^{+5}$ (M) (I)	$[\overline{Cu^{2+}}]$ $10^{+3}$ (M)	$[Cu^{2+}]$ $10^{+5}$ (M) (II)	<i>f.c</i>	<i>E</i> (%)	% <i>Diffusion</i>	$J \times 10^{+10}$ $mol.s^{-1}.cm^{-2}$	$D \times 10^{+2}$ $cm^2.s^{-1}$
BR2/TBP/Toluène	0,300	0,134	0,015	26,8	97	60	7,074	3,110
BR2/DEHPA/Kérosène	0,047	0,332	0,015	66,4	97	9,4	0,550	0,240
BR2/TOPO/Chloroforme	0,015	0,196	0,015	39,2	97	3	0,177	0,0708

Tableau (V.3) : Rendement d'extraction, flux et coefficients de diffusion en co-courant

$[Ag^+]_{ini} = 0,5 \cdot 10^{-5} M$								
Système	$[Ag^+]_{10^{+5}}$ (M) (I)	$[Ag^+]_{10^{+3}}$ (M)	$[Ag^+]_{10^{+5}}$ (M) (II)	$f.c$	$E$ (%)	% <i>Diffusion</i>	$J \times 10^{+10}$ $mol.s^{-1}.cm^{-2}$	$D \times 10^{+2}$ $cm^2.s^{-1}$
BR2/TBP/toluène	0,335	0,059	0,35	12	33,88	70	8,25	1,65
BR2/DEHPA/kérosène	0,430	0,033	0,37	6,6	15,61	74	8,72	1,57
BR2/TOPO/chloroforme	0,375	0,053	0,38	11	26,18	76	8,96	1,79
$[Cu^{2+}]_{ini} = 0,5 \cdot 10^{-5} M$								
Système	$[Cu^{2+}]_{10^{+5}}$ (M) (I)	$[Cu^{2+}]_{10^{+3}}$ (M)	$[Cu^{2+}]_{10^{+5}}$ (M) (II)	$f.c$	$E$ (%)	% <i>Diffusion</i>	$J \times 10^{+10}$ $mol.s^{-1}.cm^{-2}$	$D \times 10^{+2}$ $cm^2.s^{-1}$
BR2/TBP/Toluène	0,173	0,112	0,283	22,4	65,64	56,65	0,026	0,0053
BR2/DEHPA/Kérosène	0,157	0,137	0,157	27,4	68,82	31,47	0,370	0,066
BR2/TOPO/Chloroforme	0,126	0,144	0,252	28,8	75	50,36	0,012	0,0023



Tableau (V.4) : Tableaux comparatif et récapitulatif

Argent									
Extractant (Système)	Diffusion Simple (Argent seul)			Diffusion à contre-courant			Diffusion à co-courant		
	$J \times 10^{+10}$ $\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$	$D \times 10^{+2}$ $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	% <i>Diffus.</i>	$J \times 10^{+10}$ $\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$	$D \times 10^{+2}$ $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	% <i>Diffus.</i>	$J \times 10^{+10}$ $\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$	$D \times 10^{+2}$ $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	% <i>Diffus.</i>
DEHPA	7,19	2,590	61,11	7,54	3,320	64	8,72	1,57	74
TBP	6,60	1,584	56	6,60	2,904	56	8,25	1,65	70
TOPO	6,37	2,540	54	6,13	2,452	52	8,96	1,79	76

Cuivre						
Extractant (Système)	Diffusion à contre-courant			Diffusion à co-courant		
	$J \times 10^{+10}$ $\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$	$D \times 10^{+2}$ $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	% <i>Diffus.</i>	$J \times 10^{+10}$ $\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$	$D \times 10^{+2}$ $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	% <i>Diffus.</i>
DEHPA	0,550	0,240	9,4	0,370	0,0660	31,47
TBP	7,074	3,110	60	0,026	0,0053	56,65
TOPO	0,177	0,0708	3	0,012	0,0023	50,36



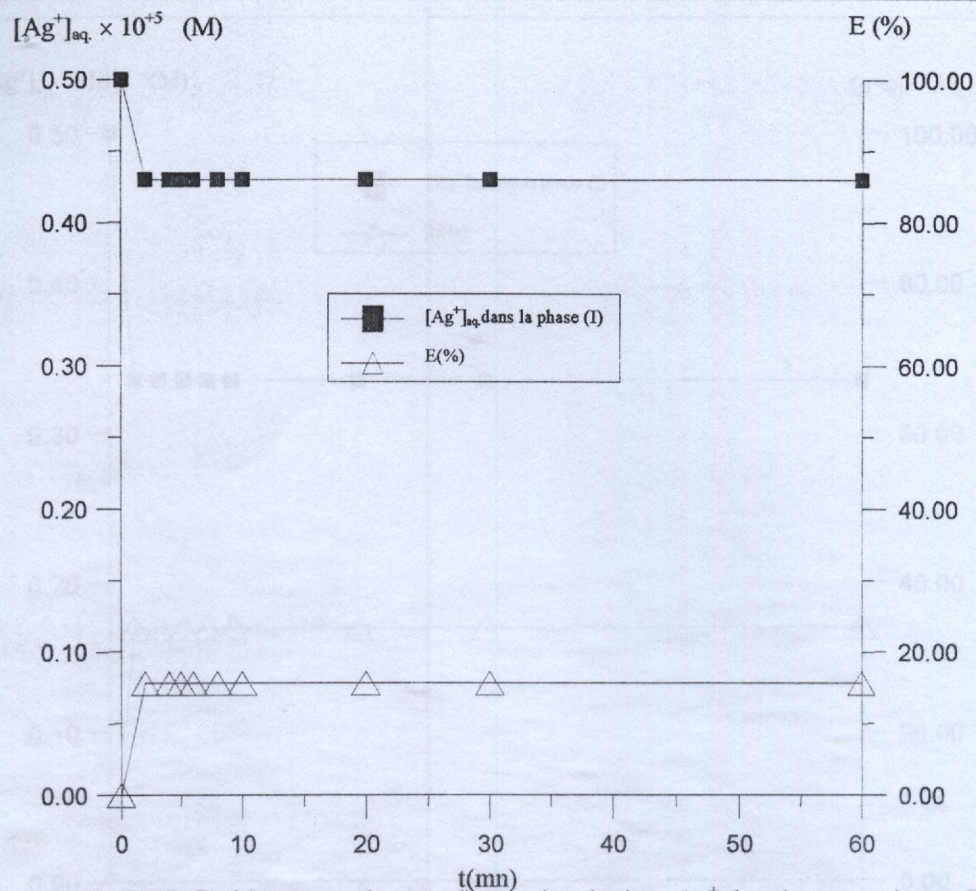


Fig.V.17: Cinétique et rendement d'extraction des ions Ag<sup>+</sup> dans le compartiment (I) par le système BR2/DEHPA/Kérosène en co-courant.

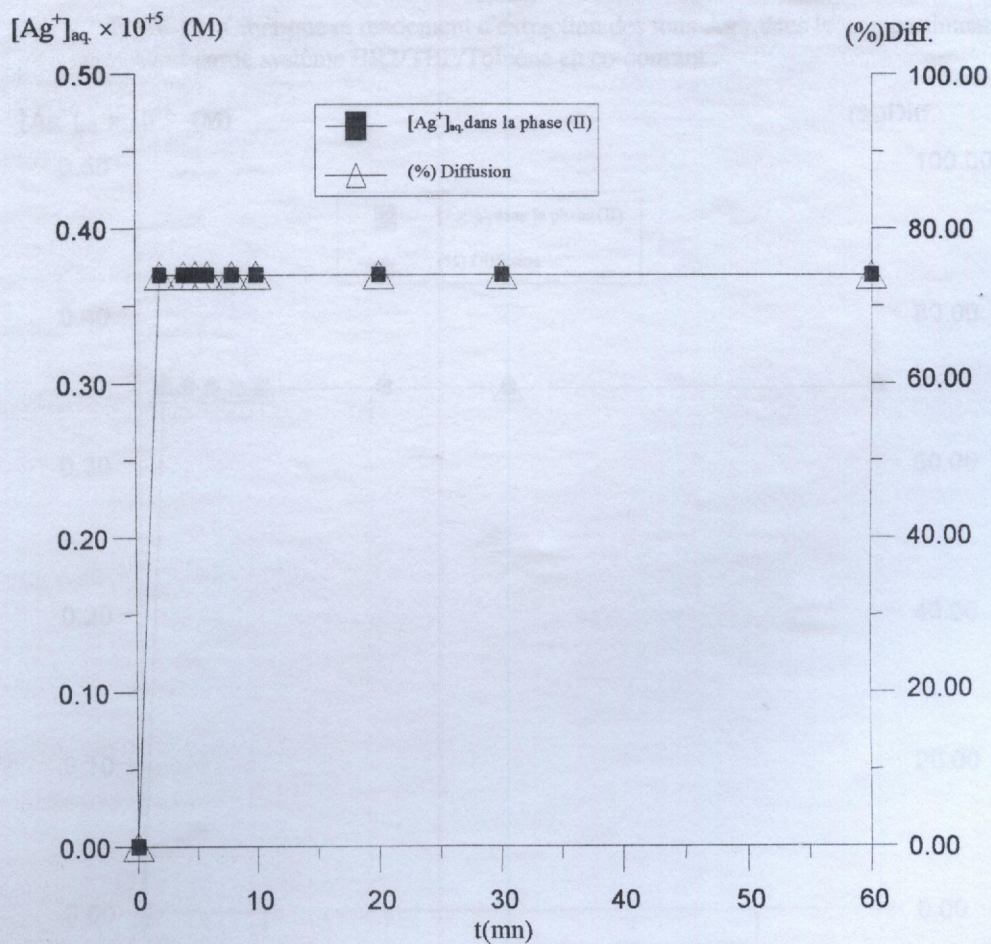


Fig.V.18 : Diffusion des ions Ag<sup>+</sup> dans le compartiment (II) par le système BR2/DEHPA/Kérosène en co-courant.

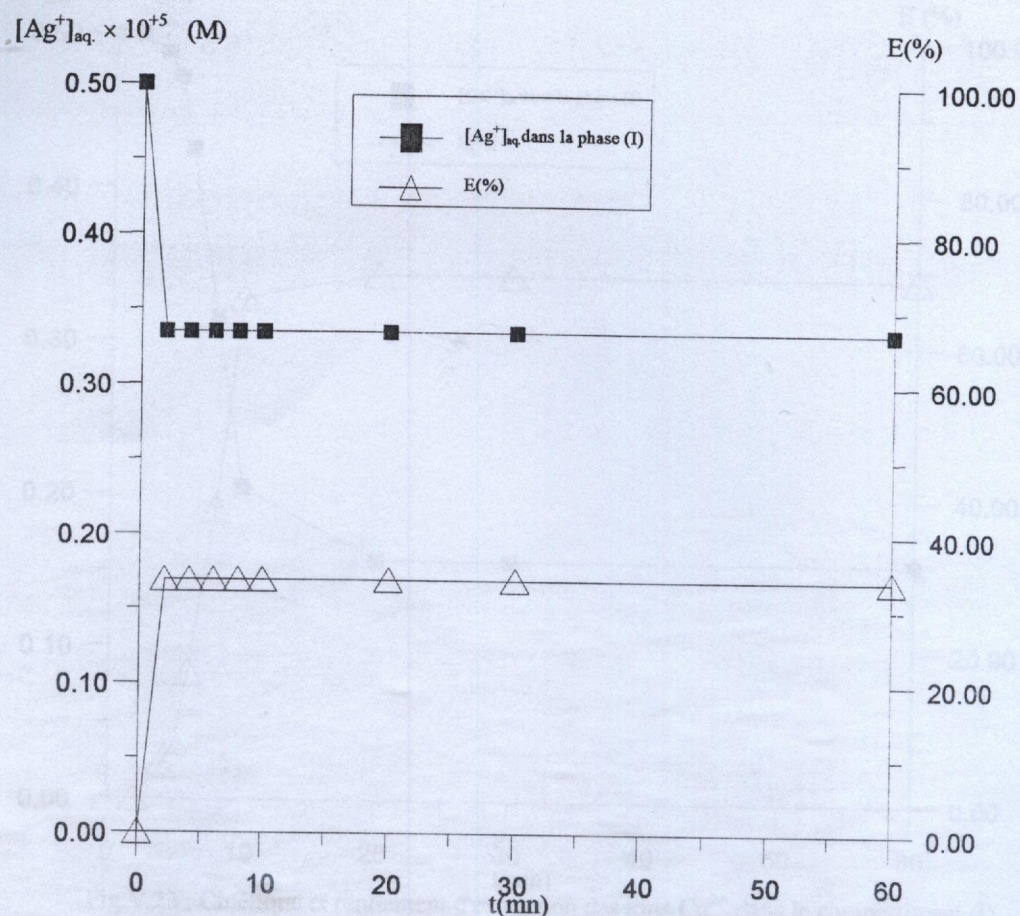


Fig. V.19 : Cinétique et rendement d'extraction des ions  $\text{Ag}^+$  dans le compartiment (I) par le système BR2/TBP/Toluène en co-courant .

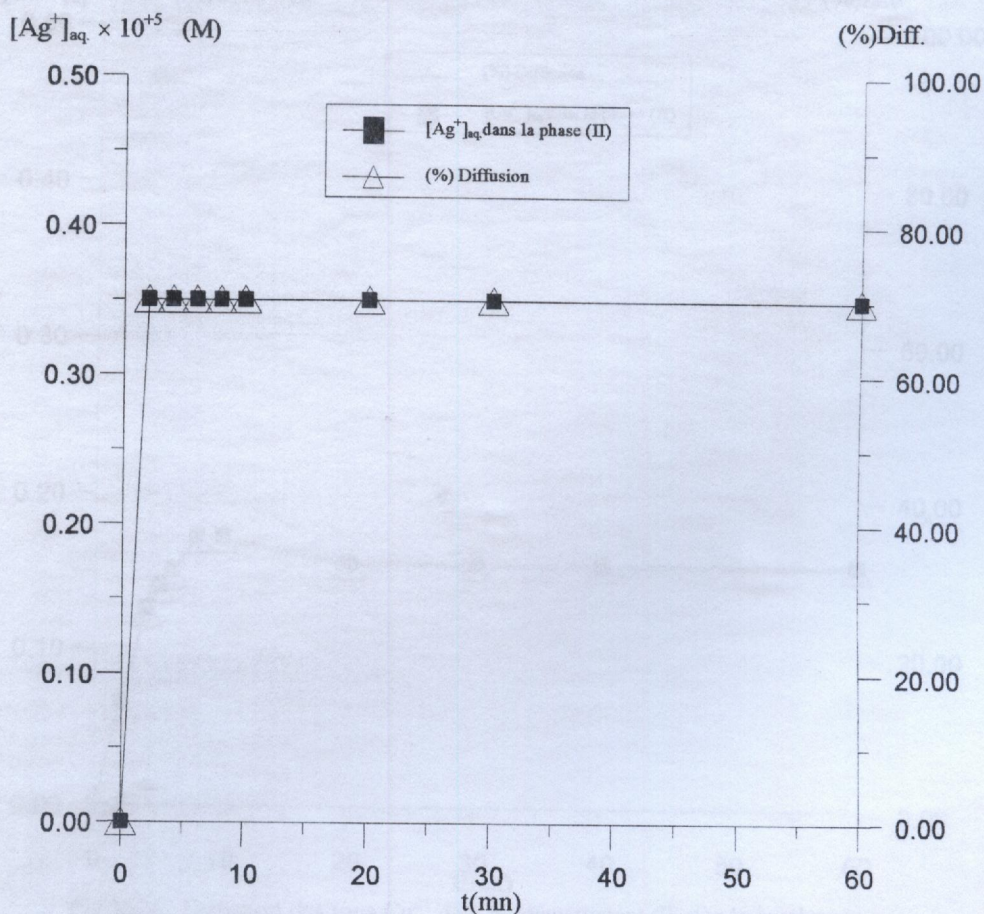


Fig. V.20 : Diffusion des ions  $\text{Ag}^+$  dans le compartiment (II) par le système BR2/TBP/Toluène en co-courant.

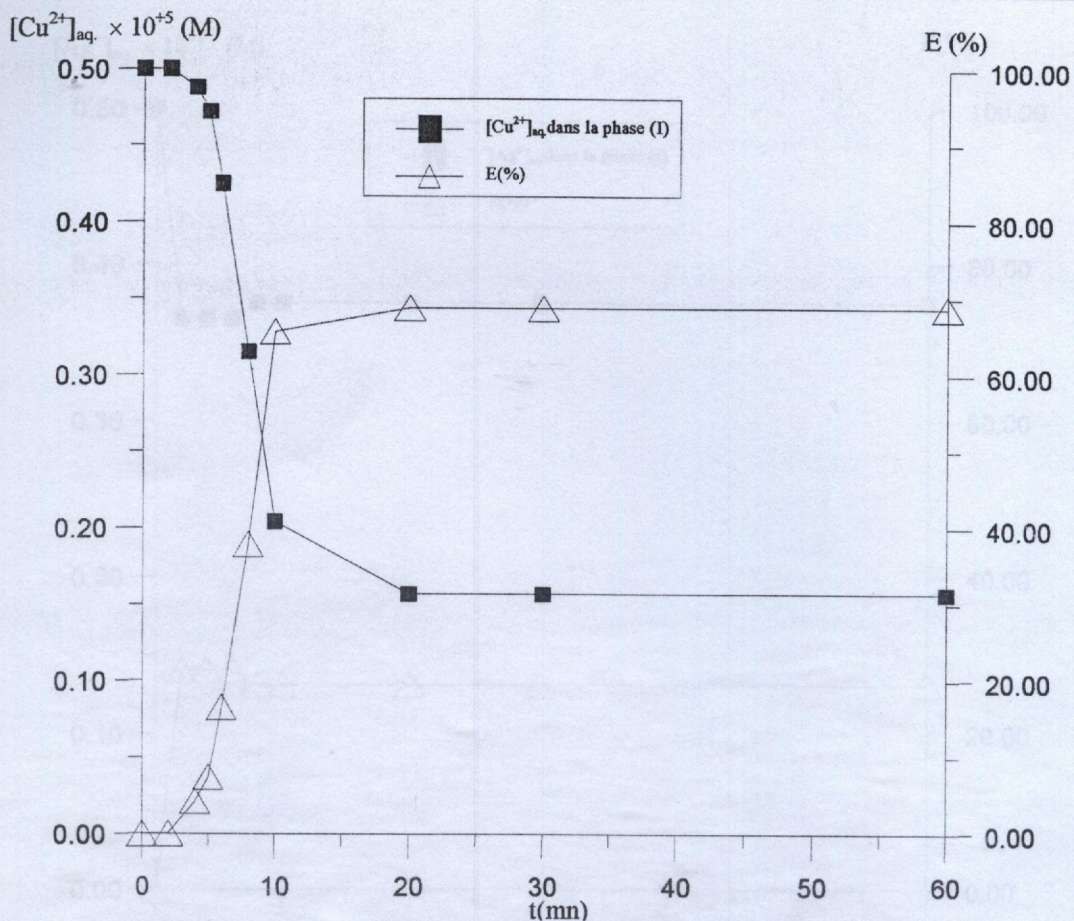


Fig. V.23 : Cinétique et rendement d'extraction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans le compartiment (I) par le système BR2/DEHPA/Kérosène en co-courant.

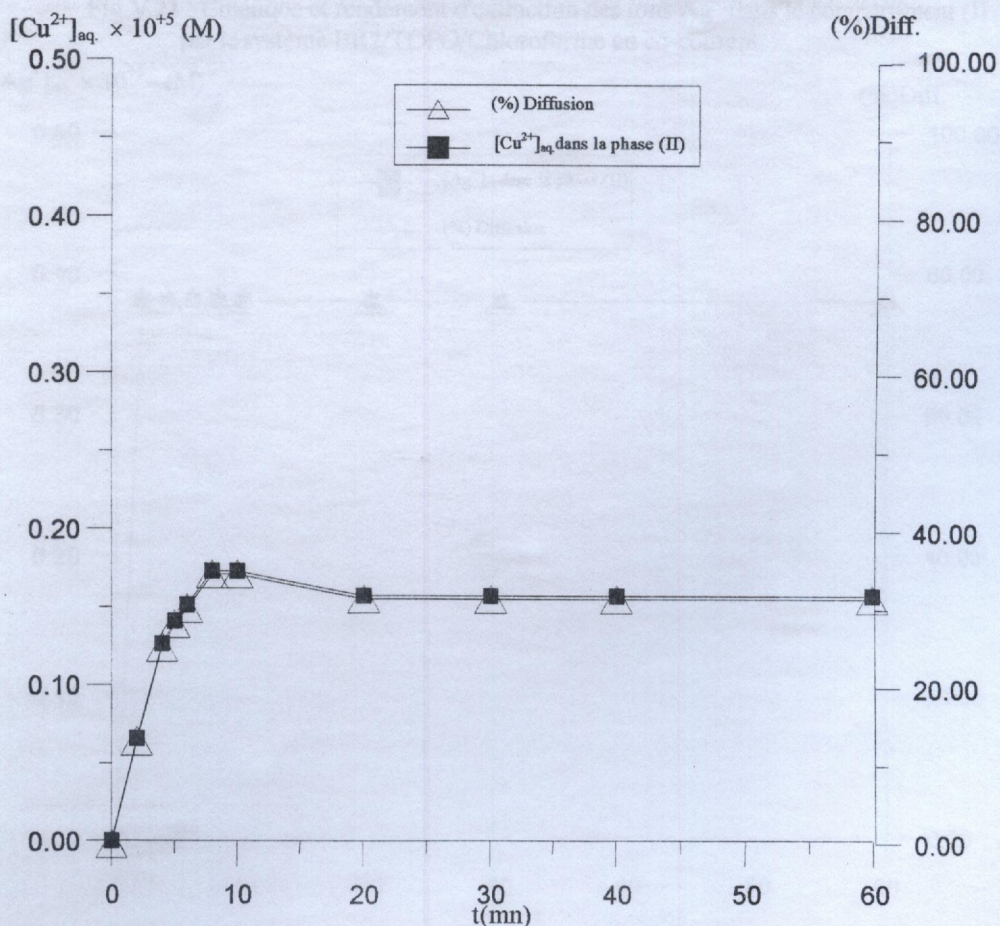


Fig. V.24 : Diffusion des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans le compartiment (II) par le système BR2/DEHPA/Kérosène en co-courant.

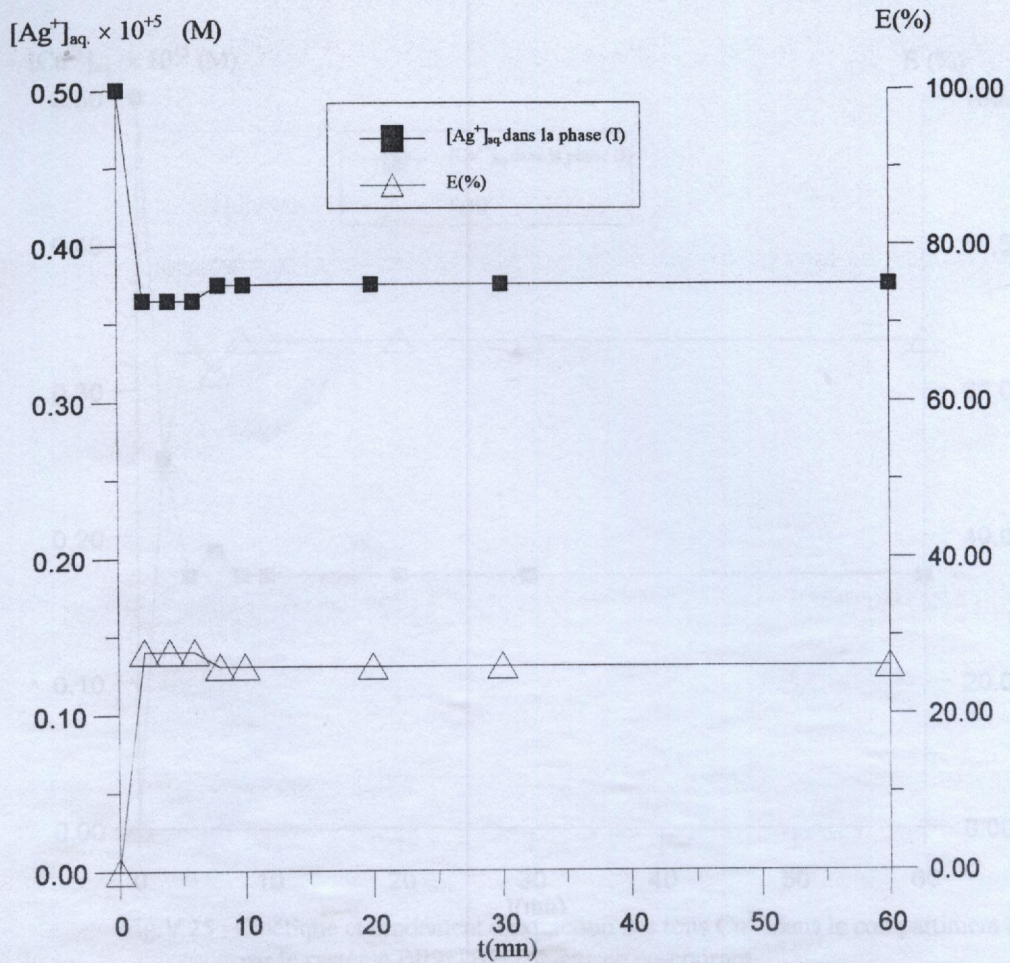


Fig. V.21 : Cinétique et rendement d'extraction des ions  $Ag^+$  dans le compartiment (I) par le système BR2/TOPO/Chloroforme en co-courant.

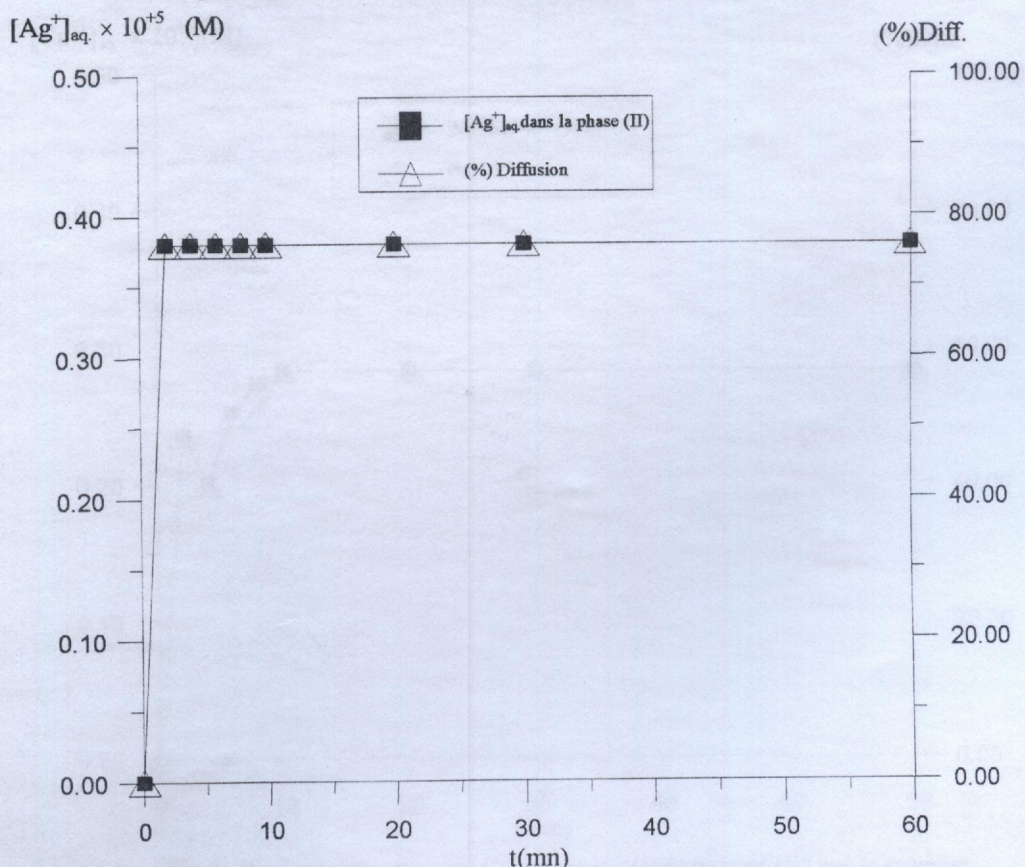


Fig. V.22 : Diffusion des ions  $Ag^+$  dans le compartiment (II) par le système BR2/TOPO/Chloroforme en co-courant.

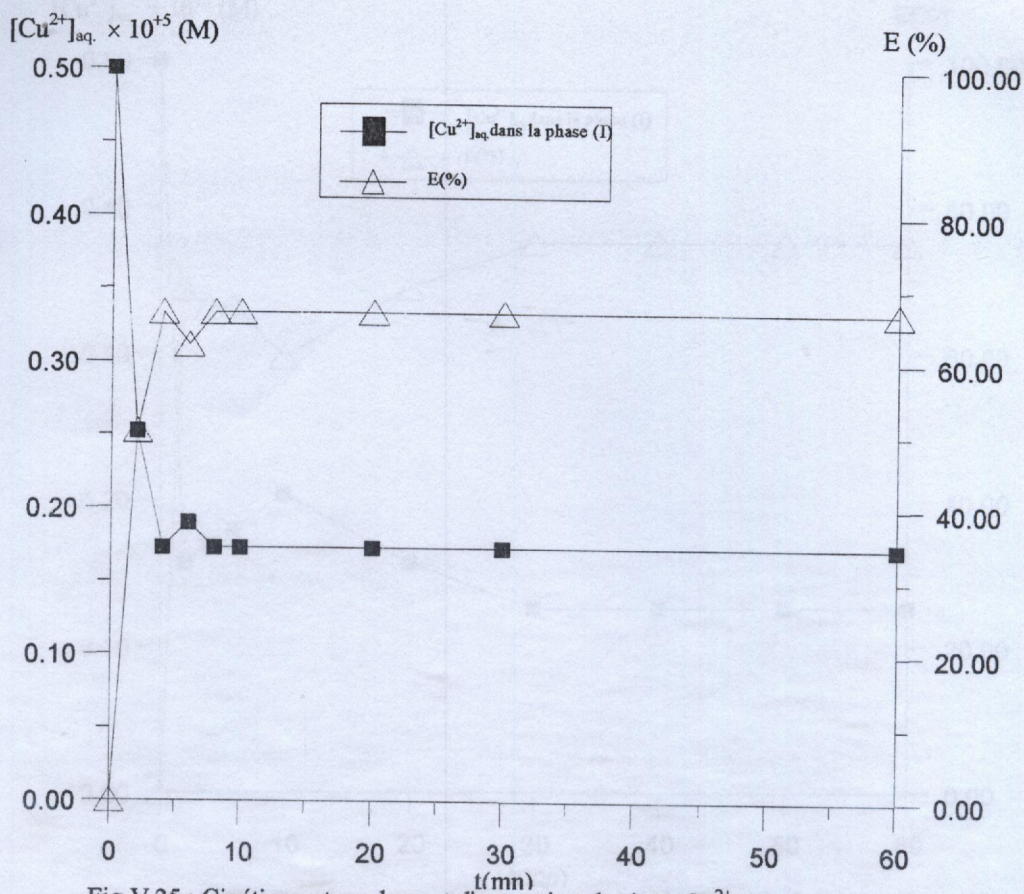


Fig.V.25 : Cinétique et rendement d'extraction des ions Cu<sup>2+</sup> dans le compartiment (I) par le système BR2/TBP/Toluène en co-courant.

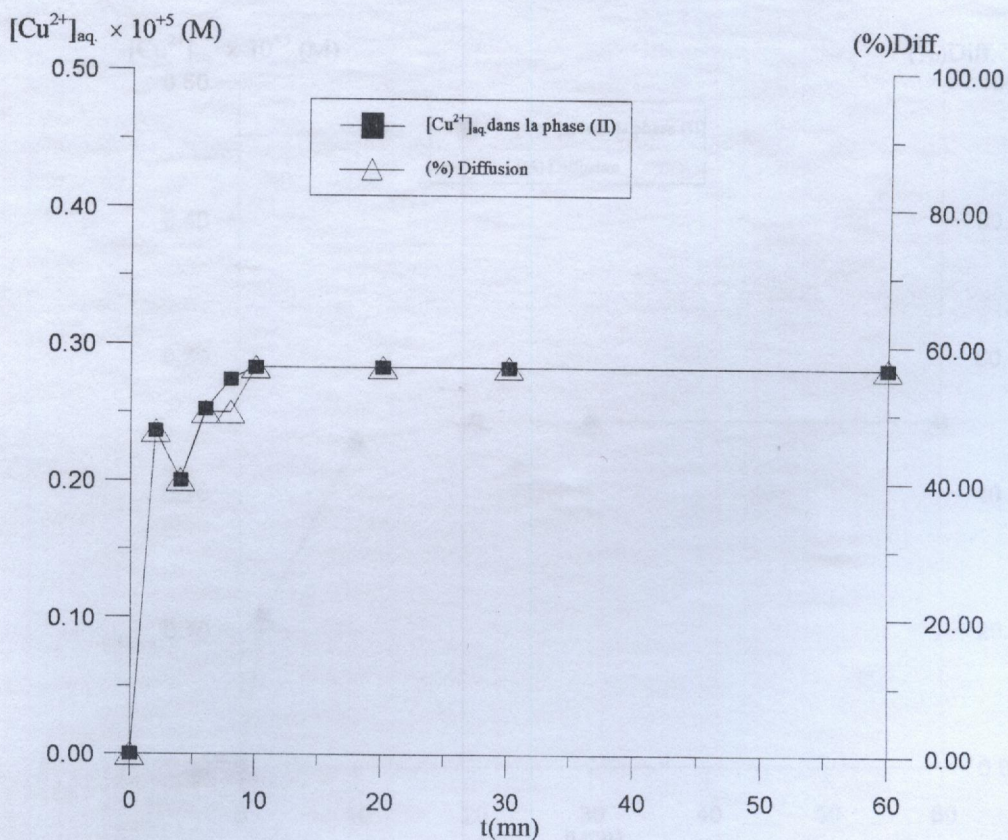


Fig V.26 : Diffusion des ions Cu<sup>2+</sup> dans le compartiment (II) par le système BR2/TBP/Toluène en co-courant

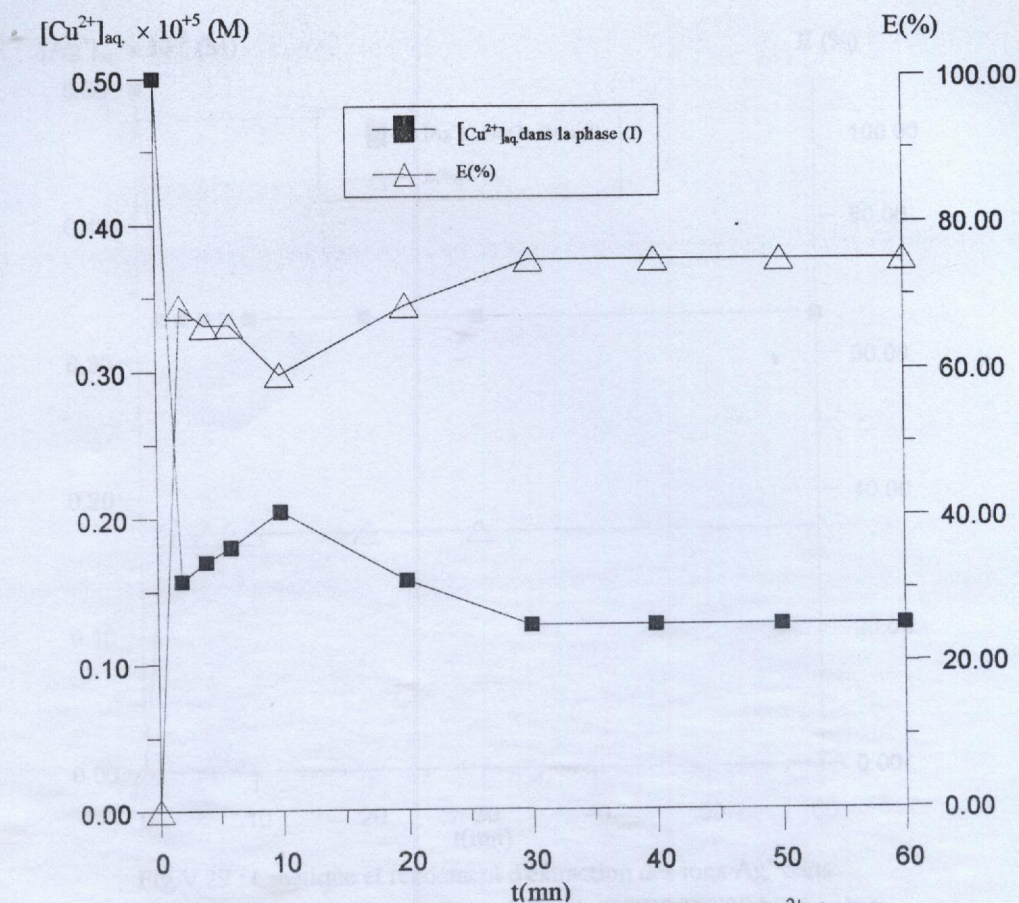


Fig. V.27 : Cinétique et rendement d'extraction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans le compartiment (I) par le système BR2/TOPO/Chloroforme en co-courant

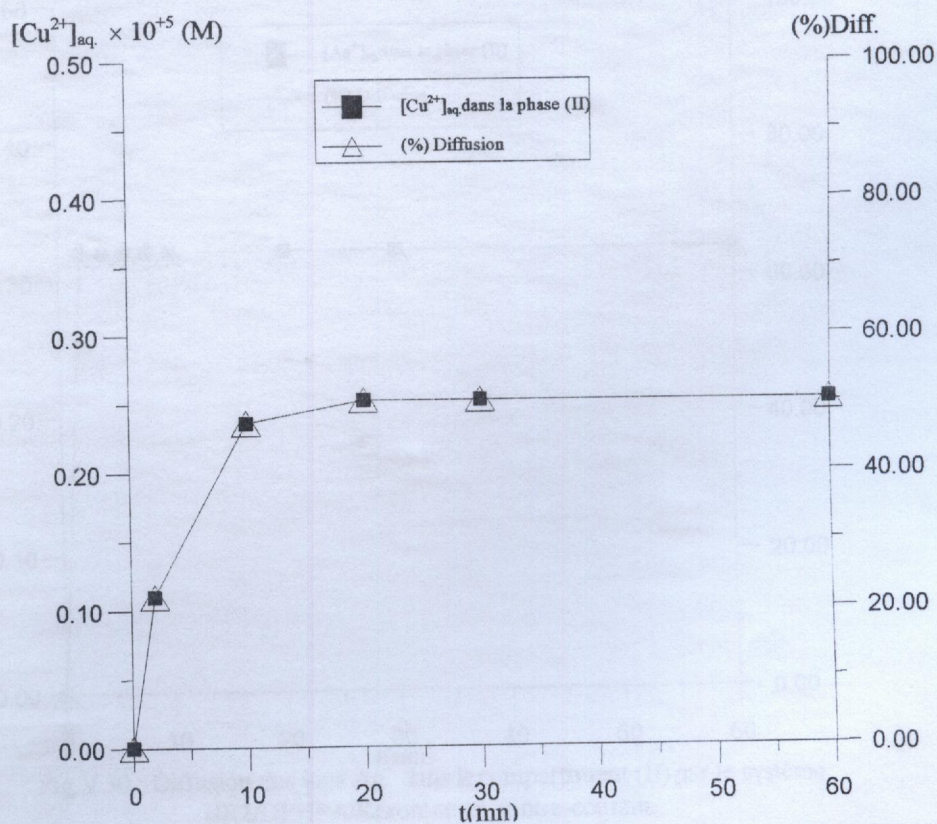


Fig. V.28 : Diffusion des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans le compartiment (II) par le système BR2/TOPO/Chloroforme en co-courant.

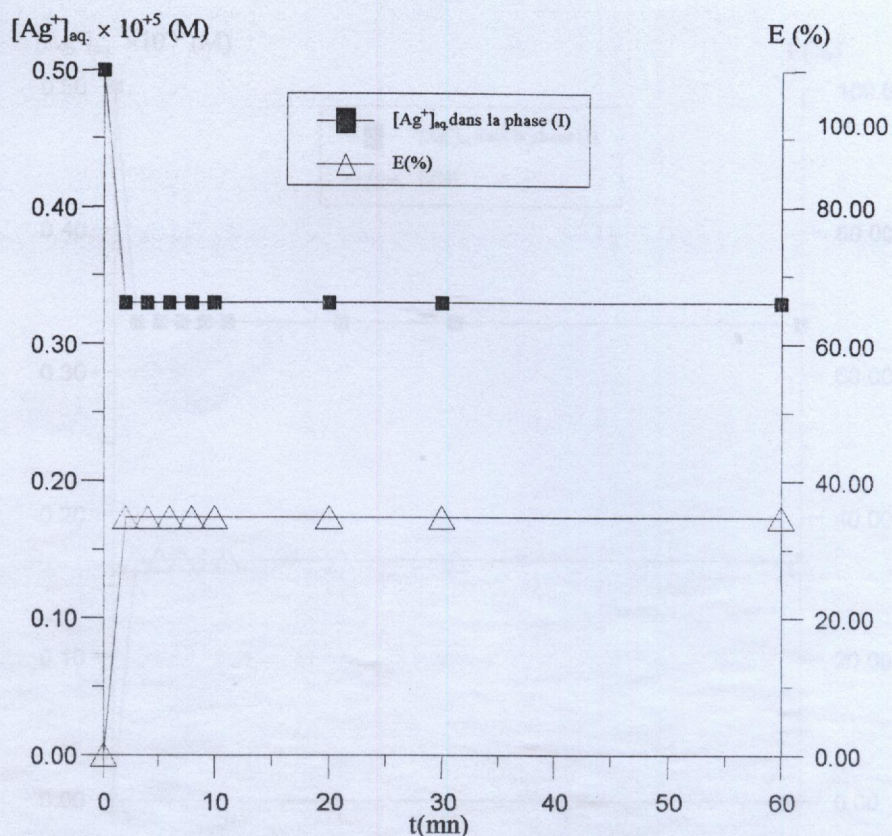


Fig. V.29 : Cinétique et rendement d'extraction des ions  $Ag^+$  dans le compartiment (I) par le système BR2/DEHPA/Kérosène en contre-courant.

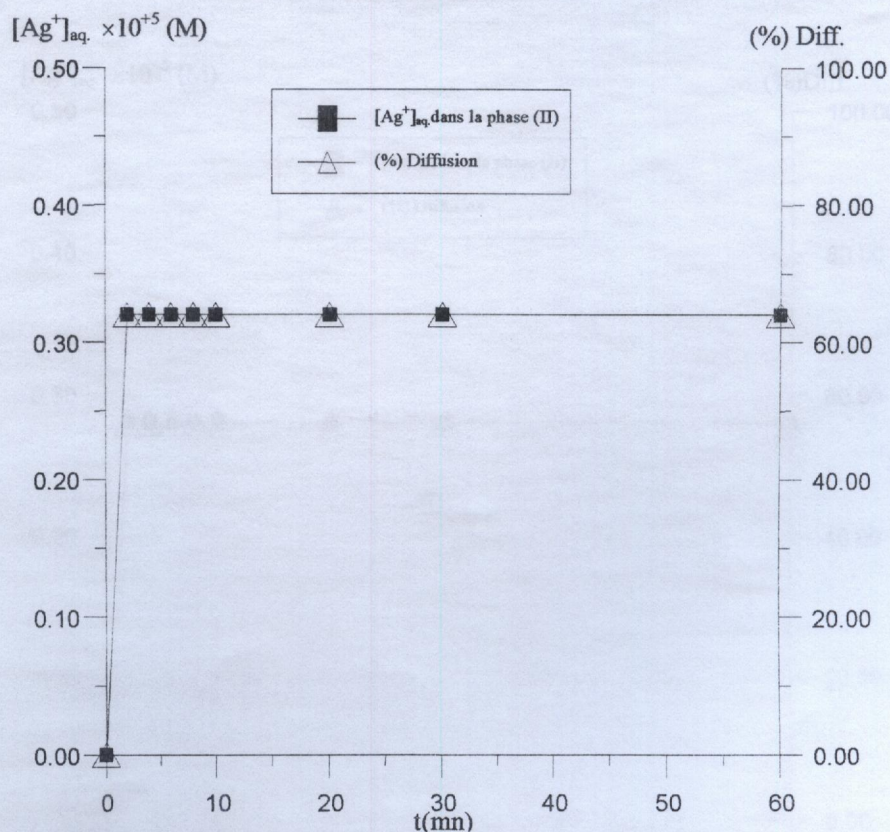


Fig. V.30 : Diffusion des ions  $Ag^+$  dans le compartiment (II) par le système BR2/DEHPA/Kérosène en contre-courant.



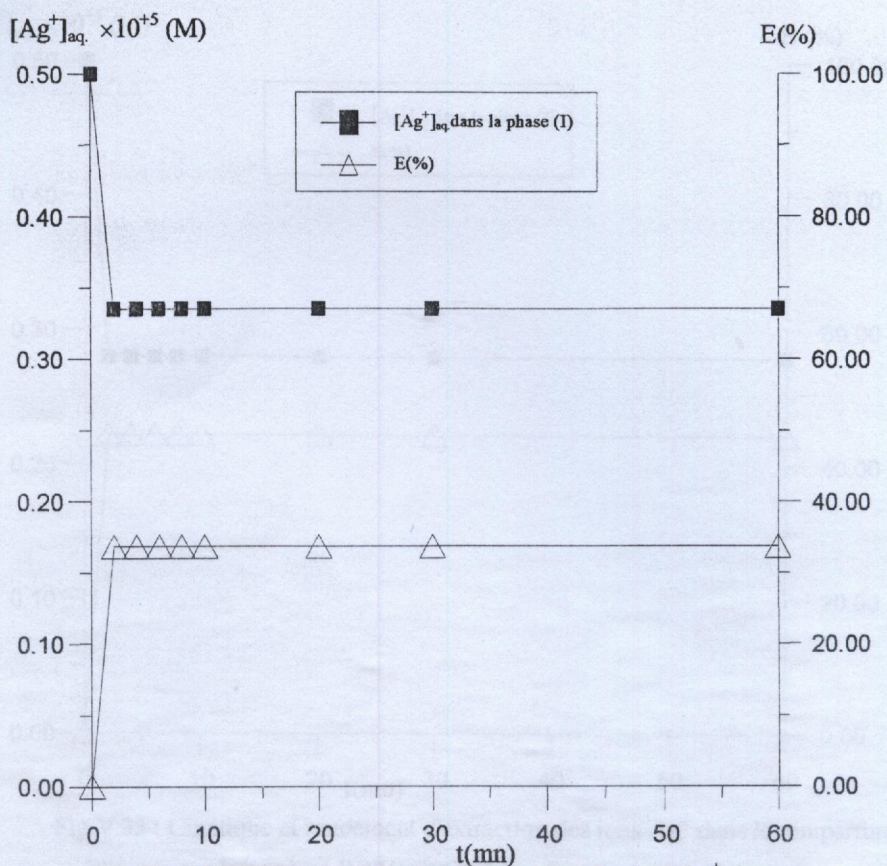


Fig. V.31 : Cinétique et rendement d'extraction des ions Ag<sup>+</sup> dans le compartiment (I) par le système BR2/TBP/Toluène en contre-courant.

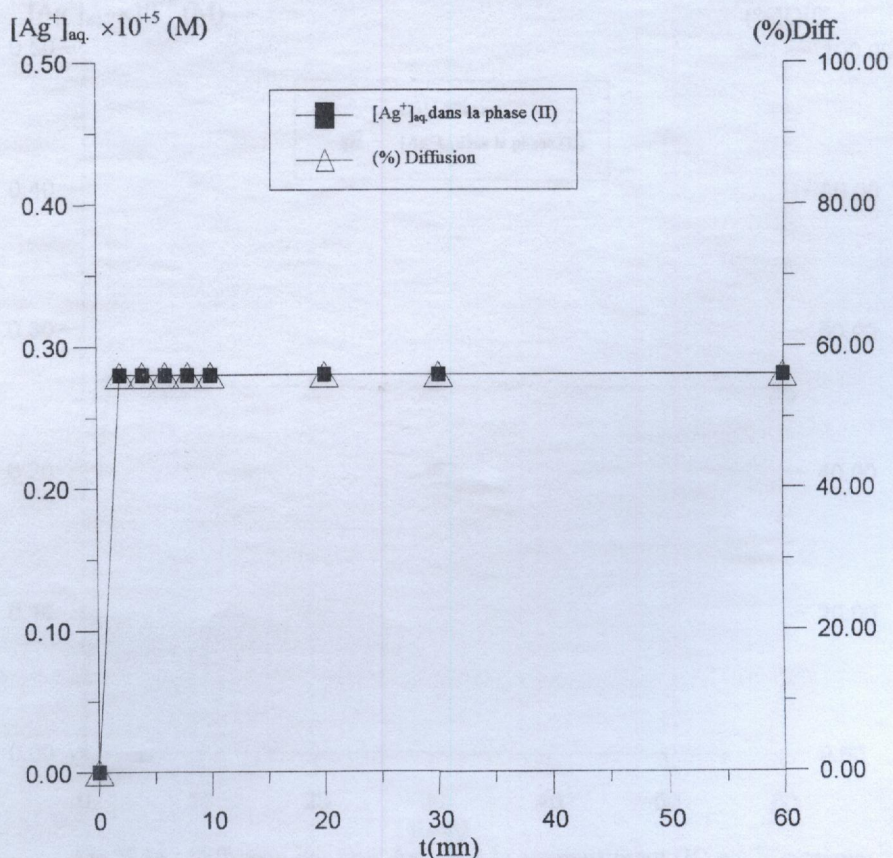


Fig. V.32 : Diffusion des ions Ag<sup>+</sup> dans le compartiment (II) par le système BR2/TBP/Toluène en contre-courant.

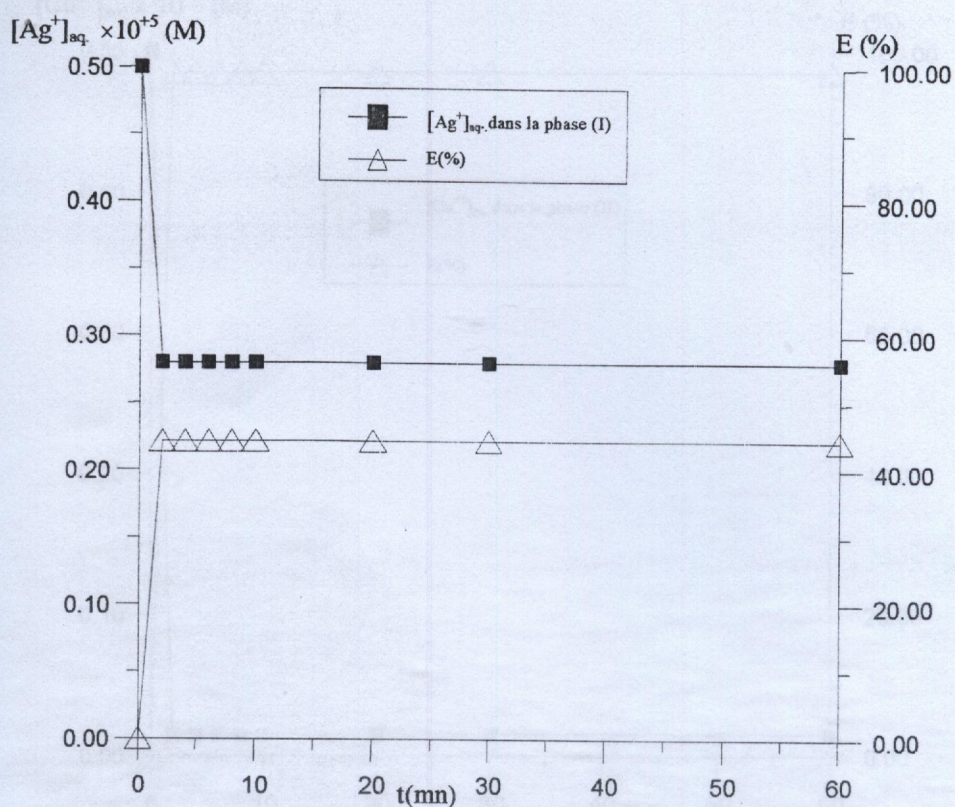


Fig. V.33 : Cinétique et rendement d'extraction des ions Ag<sup>+</sup> dans le compartiment (I) par le système BR2/TOPO/Chloroforme en contre-courant.

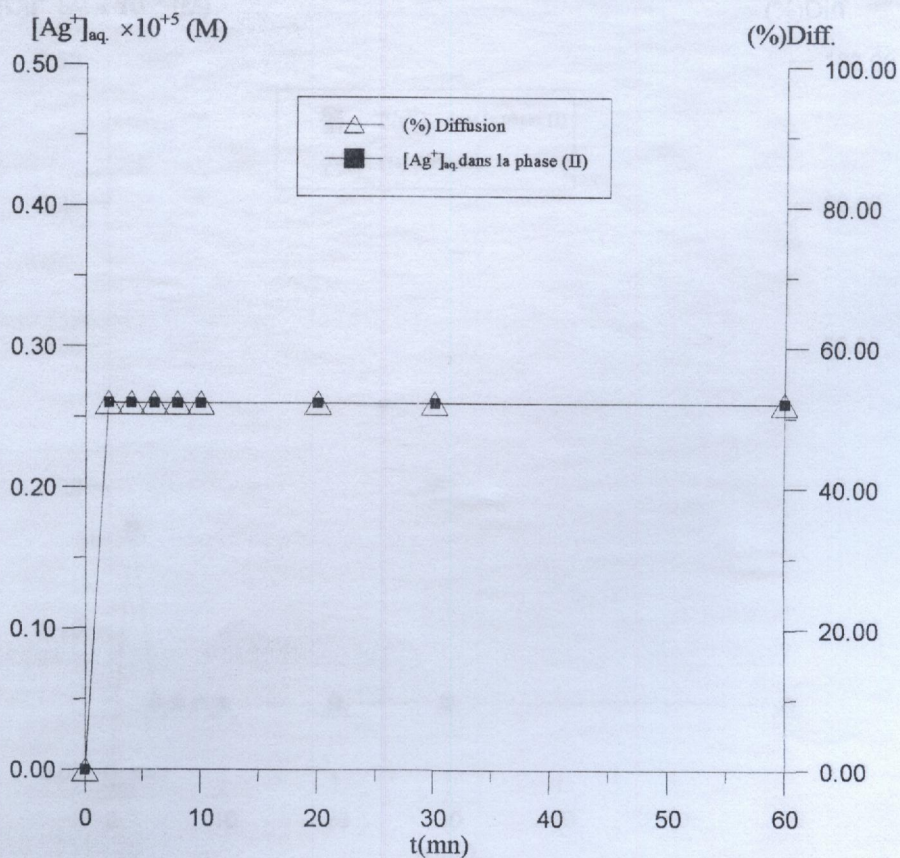


Fig. V.34 : Diffusion des ions Ag<sup>+</sup> dans le compartiment (II) par le système BR2/TOPO/Chloroforme en contre-courant.

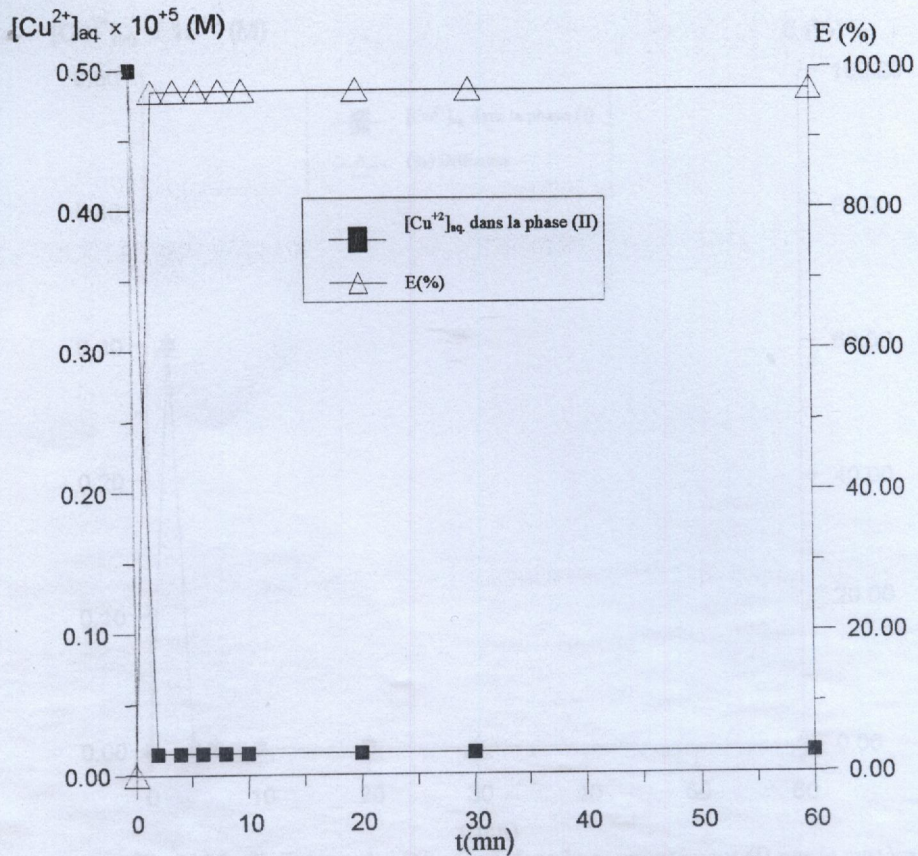


Fig.V.35 : Cinétique et rendement d'extraction des ions Cu<sup>2+</sup> dans le compartiment (II) par le système BR2/DEHPA/Kérosène en contre-courant.

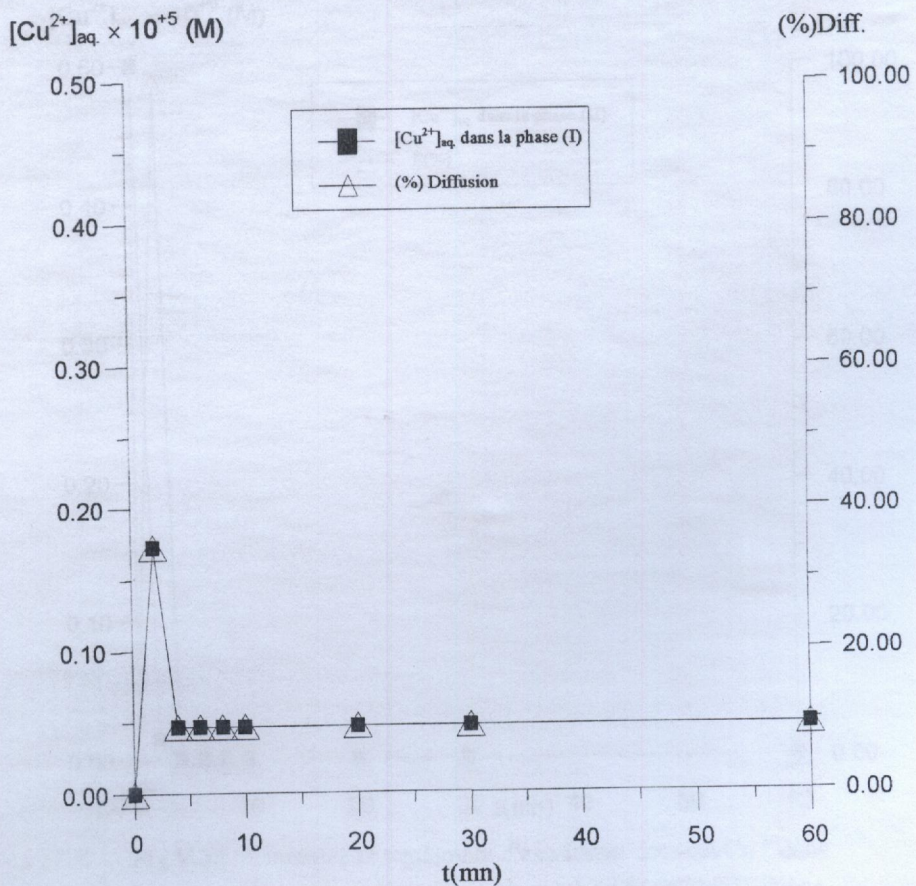


Fig.V.36 : Diffusion des ions Cu<sup>2+</sup> dans le compartiment (I) par le système BR2/DEHPA/Kérosène en contre-courant.

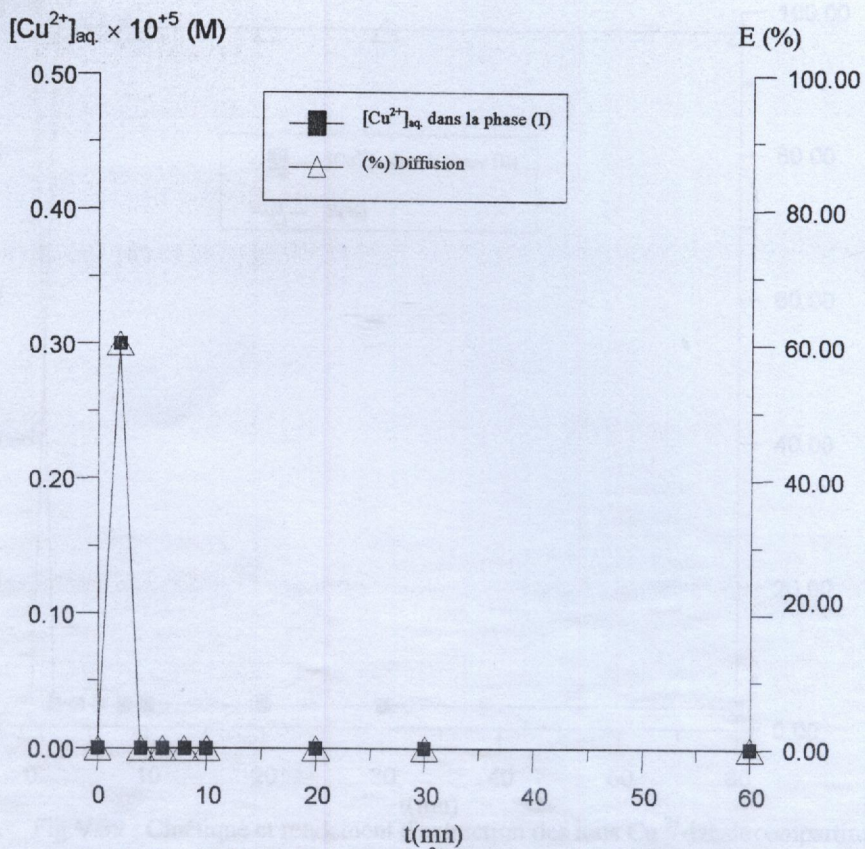


Fig. V.37 : Diffusion des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans le compartiment (I) par le système BR2/TBP/Toluène en contre-courant.

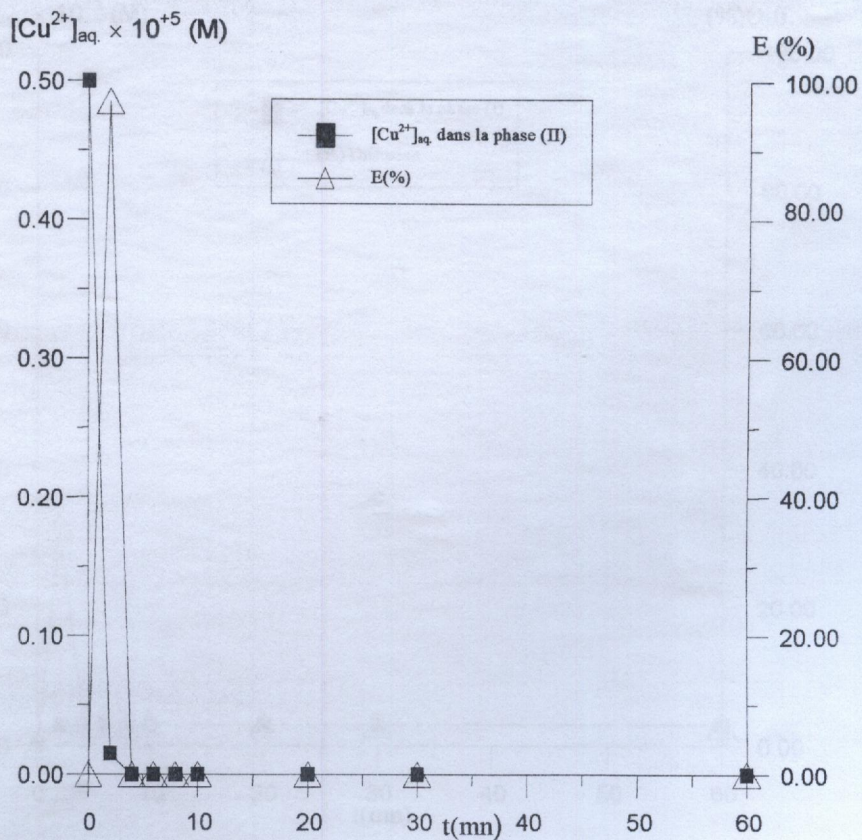


Fig. V.38 : Cinétique et rendement d'extraction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans le compartiment (II) par le système BR2/TBP/Toluène en contre-courant.

## CONCLUSION GENERALE

Cette étude a montré que les polymères réticulés peuvent être utilisés comme support de solvant d'extraction.

Le taux de gonflement massique des polymères choisis (*BR1* et *BR2*) dépend du degré de réticulation du polymère et donc de la distance entre les nœuds du réseau macromoléculaire. L'augmentation du degré de réticulation s'accompagnera d'une diminution du taux de gonflement maximum en général.

Les valeurs du taux de gonflement massique de *BR1* et *BR2* obtenues dans les solvants purs d'une part, et en présence d'extractant, d'autre part, sont plutôt comparables si la concentration de ce dernier est de 0,2 M.

Lorsque la concentration de l'extractant augmente, ils se rapprochent plutôt de ceux obtenus dans le cas des extractants purs tandis que plus la concentration diminue plus les taux de gonflement augmentent.

A titre d'exemple, le taux gonflement massique maximum obtenu par le système *BR1*/DEHPA à 0,2 M /Chloroforme est de 8. Celui obtenu par le système *BR1*/TBP à 0,2 M /Chloroforme est de 6,14. Alors qu'il est de 6,5 dans le cas du système *BR1*/TOPO/Chloroforme à 0,2 M. Pour une masse identique de réticulat sec, l'ajout d'extractant modifie peu ou pas du tout le gonflement des polybutadiènes utilisés.

La pénétration des solutions dans le gel hydrophobe est simple, puisqu'il suffit de plonger le polymère dans une solution organique d'extractant. Une étude préalable de la bonne pénétration du solvant d'extraction dans le polymère (compatibilité du couple extractant-diluant avec le polymère) puis de la bonne tenue de l'espèce extraite dans le gel formé, les différentes classes d'extractants classiques peuvent être utilisées en extraction liquide-gel.

Les meilleurs taux de pénétration de l'extractant dans les polymères utilisés sont ceux obtenus avec les systèmes membranes-gels suivants :

1. *BR1*/DEHPA/kérosène & *BR2*/DEHPA/Kérosène : 85 & 90 %
2. *BR1*/TBP/n-pentane & *BR2*/TBP/n-pentane : 80 %
3. *BR1*/TBP/kérosène & *BR2*/TBP/kérosène : 75 & 72,6 %
4. *BR1*/TOPO/chloroforme & *BR2*/TOPO/chloroforme : 80 & 75 %

5. BR1/TOPO/n-pentane & BR2/TOPO/n-pentane : 89 & 90 %

6. BR1/TOPO/kérosène & BR2/TOPO/kérosène : 92 %

L'utilisation des gels déjà cités, permet de traiter de grands volumes de phases aqueuses avec de faibles quantités de gels sans problème de séparation de phases. Ceci présente une possibilité intéressante pour la concentration d'espèces métalliques.

Le facteur de concentration augmente avec le degré de réticulation. Il est de l'ordre de 15 à 45 fois pour une concentration en extractant de 0,2 M et pour un volume traité de 10 ml. Les rendements d'extraction correspondants tournent autour de 50 à 60 %. Lorsque le volume traité passe à 50 ml, les rendements ne sont guère améliorés par contre, les facteurs de concentration sont multipliés par un facteur allant de 5 à 10.

L'aspect thermodynamique de l'extraction liquide-gel de l'argent en présence de différents extractants a été examiné.

Les espèces extraites par l'extractant acide HDEHP sont du type :  $\overline{Ag(NO_3)_{0,6}[(HDEHP)]_{0,4}}$  et  $\overline{HDEHP}$  (espèces mixtes).

Celles extraites par les extractants neutres (solvatants) TBP et TOPO sont respectivement du type :  $\overline{Ag(NO_3)TBP}$  et  $\overline{Ag(NO_3)TOPO}$ .

La diffusion des complexes dans les gels permet de séparer plusieurs espèces métalliques à partir d'un mélange d'un ou de plusieurs métaux.

Les espèces métalliques diffusent dans la membrane-gel en continu avec la même perméabilité quelle que soit la nature des extractants utilisés.

Les coefficients de diffusion obtenus (des ions  $Ag^+$  seuls) vérifient la loi de Fick.

Les rendements de diffusion correspondants sont de l'ordre de 50 à 60 %. Ceux de l'extraction tournent autour de 40 %.

Les facteurs de concentration sont de 30 à 46 fois sauf dans le cas des systèmes BR1/TOPO/chloroforme et BR2/TOPO/chloroforme où ils sont respectivement de 3 et 7 fois.

Lors de la diffusion couplée les flux de diffusion des ions  $Ag^+$  sont légèrement affectés par la présence des ions  $Cu^{2+}$ .

Les flux de diffusion, des ions  $Ag^+$  à co-courant ne sont pas beaucoup plus importants que ceux de la diffusion à contre-courant

Les rendements de diffusion passent de 50 - 60 % (en contre-courant) à 70 - 76 % (en co-courant). Les rendements d'extraction sont moins importants. Ils sont de l'ordre de 30 à 40 % (en contre- courant) et de 26 à 34 % (en co-courant).

L'extraction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  est plus importante que celle des ions  $\text{Ag}^+$ . Le rendement est de 97%, en contre-courant, et de 65 à 75% en co-courant.

Le phénomène de synergie est observé dans cette partie de l'étude.

ANNEXE (D)

Détermination des longueurs d'ondes d'absorption des extraits dans les diluants et établissement des courbes d'étalonnage.

Une solution mère à 1 ml d'extraits est préparée dans le méthane, le chloroforme, le n-hexane, le d-captane et le xéroène. Des solutions étalons sont préparées à partir de la solution précédente ayant les mêmes caractéristiques que la solution d'extraits.

Les longueurs d'ondes d'analyse de l'extractant dans chaque diluant sont obtenues par l'absorbance des spectres UV dans une large gamme de longueurs d'onde. Les courbes d'étalonnage ainsi que les spectres d'absorption sont représentés respectivement sur les figures (1) à (6).

ANNEXE (E)

ANNEXES

dosage colorimétrique de l'argent.

Réactifs utilisés :

Principe :

En milieu acide, il se forme du diazonate d'argent, hautement extractible par le tétrachlorure de carbone et adsorbable d'un dosage colorimétrique.

Réactifs utilisés :

Diazoté quantifié 0,001 % dans le tétrachlorure de carbone.

Solution titrée 0,001 % de Ag (I) dans l'acide sulfurique 0,5 M.

Méthode opératoire :

A 25 ml de la solution mère on ajoute 0,5 ml de diazoté d'argent, après 5 ml exactement excédents de la solution de diazoté. Après 1 minute, on ajoute le tétrachlorure de carbone, on agite et on laisse précipiter le tétrachlorure de carbone. On laisse précipiter le tétrachlorure de carbone et on laisse précipiter le tétrachlorure de carbone. On laisse précipiter le tétrachlorure de carbone et on laisse précipiter le tétrachlorure de carbone.



## ANNEXE (I)

### **Détermination des longueurs d'ondes d'absorption des extractants dans les diluants et établissement des courbes d'étalonnage.**

Une solution mère à 3 M d'extractant est préparée dans le toluène, le chloroforme, le n-pentane, le n-heptane et le kérosène. Des solutions étalons sont préparées à partir de la solution précédente ayant les mêmes caractéristiques que la solution d'extractant.

Les longueurs d'ondes d'analyse de l'extractant dans chaque diluant sont obtenues par l'enregistrement des spectres U.V donnant la densité optique en fonction de la longueur d'onde. Les courbes d'étalonnage ainsi que les spectres d'absorption sont représentés respectivement sur les figures (I.1) à (I.6).

## ANNEXE (II)

### **Dosage colorimétrique de l'Argent.**

Par la dithizone [63].

#### *Principe :*

En milieu acide, il se forme du dithizonate d'argent jaune extractible par le tétrachlorure de carbone et susceptible d'un dosage colorimétrique.

#### *Réactifs utilisés :*

- Dithizone purifiée 0,001 % dans le tétrachlorure de carbone.
- Solution titrée 0,001 % de Ag (I) dans l'acide sulfurique 0,5 M.

#### *Mode opératoire :*

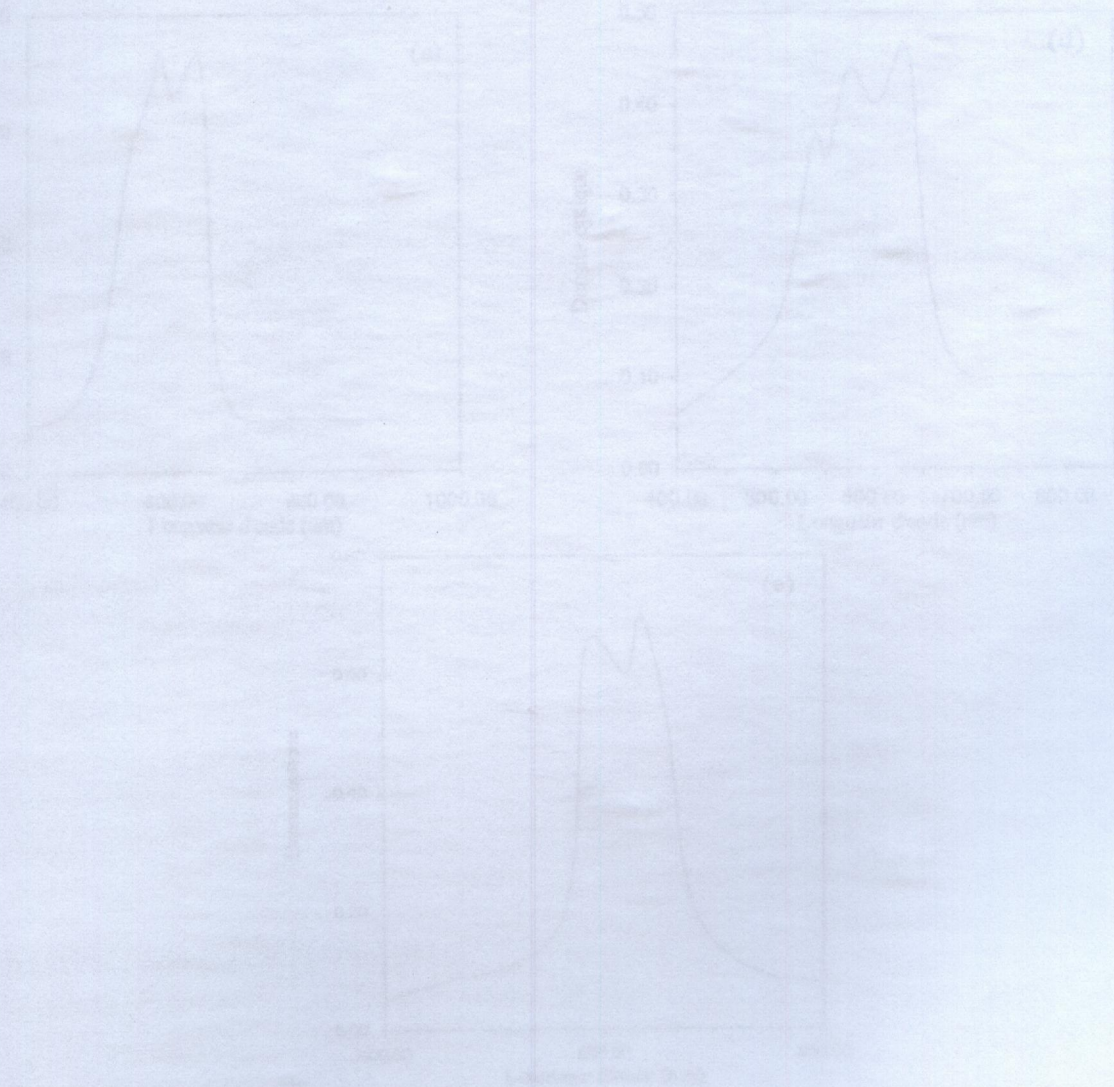
A 25 ml de la solution acide sulfurique 0,5 M contenant l'argent, ajouter 5 ml exactement mesurés de la solution de dithizone. Agiter 1 minute, tout en prenant la précaution d'ouvrir l'ampoule de temps en temps, pour permettre à la pression de s'équilibrer. Laisser décanter la phase tétrachlorure de carbone contenant le complexe dithizone-argent de couleur jaune. Effectuer la mesure à 501, 7 nm obtenue par l'enregistrement d'un spectre donnant la densité optique en fonction de la longueur d'onde (figure II.1).

L'étalonnage est réalisé à l'aide des solutions standards ayant les mêmes caractéristiques que la solution aqueuse d'extractant. La courbe d'étalonnage est illustrée sur la figure (II.2).

### ANNEXE (III)

#### **Etablissement de la courbe d'étalonnage du cuivre.**

Une solution mère à 1 mg/l de cuivre est préparée à partir des sulfates de cuivre hydratés. L'étalonnage est réalisé à l'aide des solutions étalons préparées à partir de la solution mère, ayant les mêmes caractéristiques que la solution aqueuse d'extractant. La mesure s'effectue par absorption atomique à 325 nm. La courbe d'étalonnage est illustrée sur la figure (III .1).



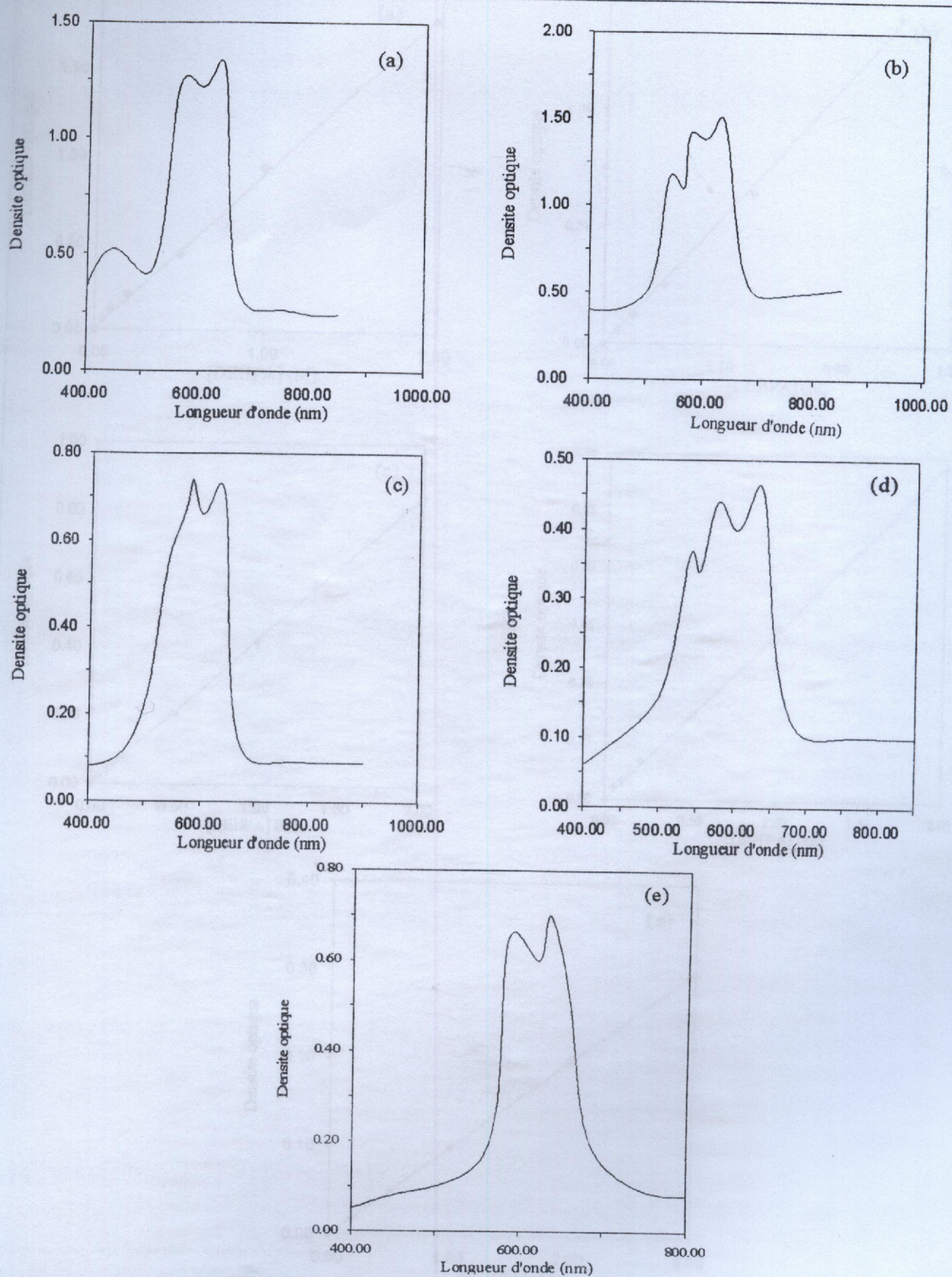


Figure I.1: Spectre d'absorption de DEHPA dans le diluant:  
 (a): toluène; (b): chloroforme; (c): n-pentane; (d): n-heptane; (e): kérosène.

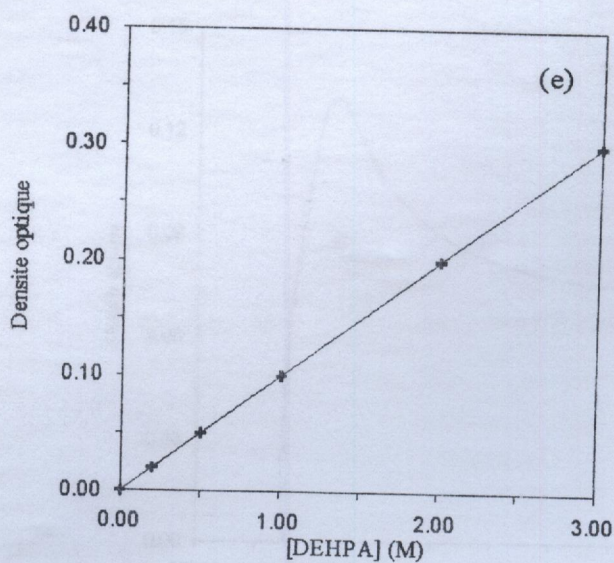
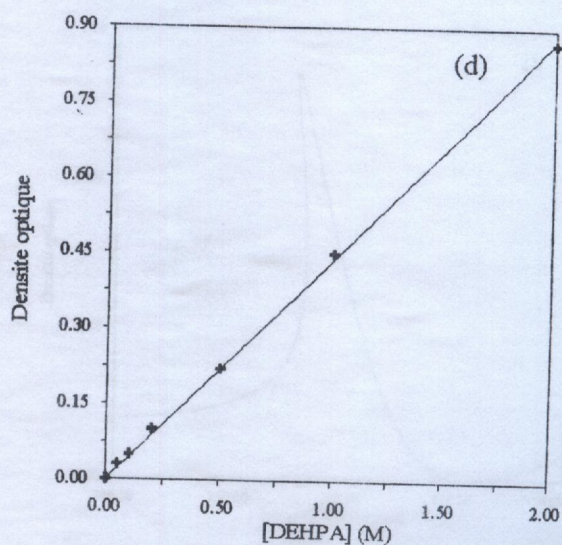
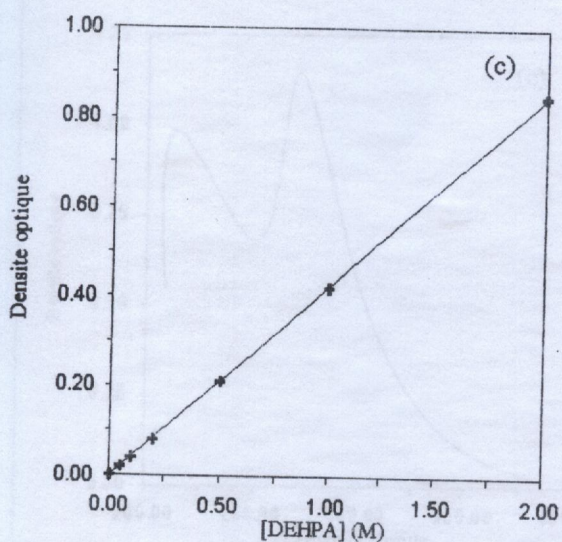
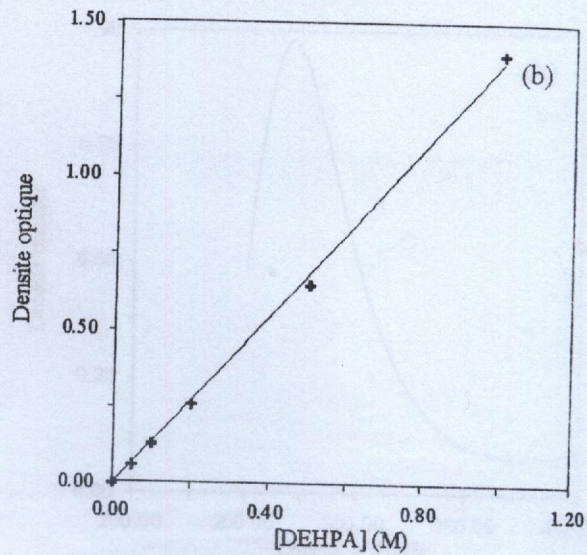
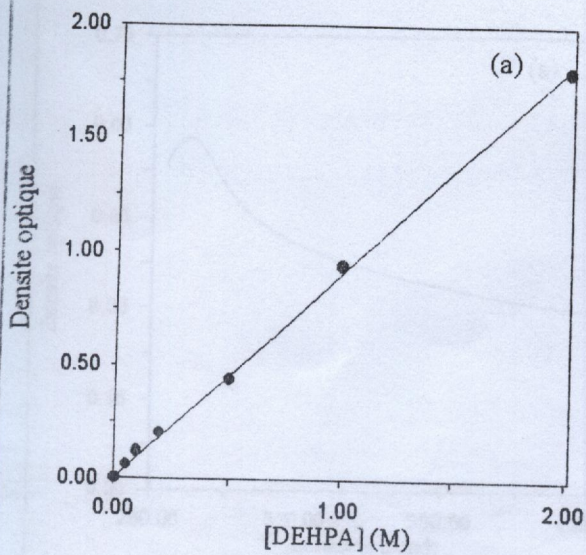


Figure I.2 : Courbe d'étalonnage de DEHPA/ diluant:  
 (a): toluène; (b): chloroforme; (c): n-pentane; (d): n-heptane; (e): kérosène.

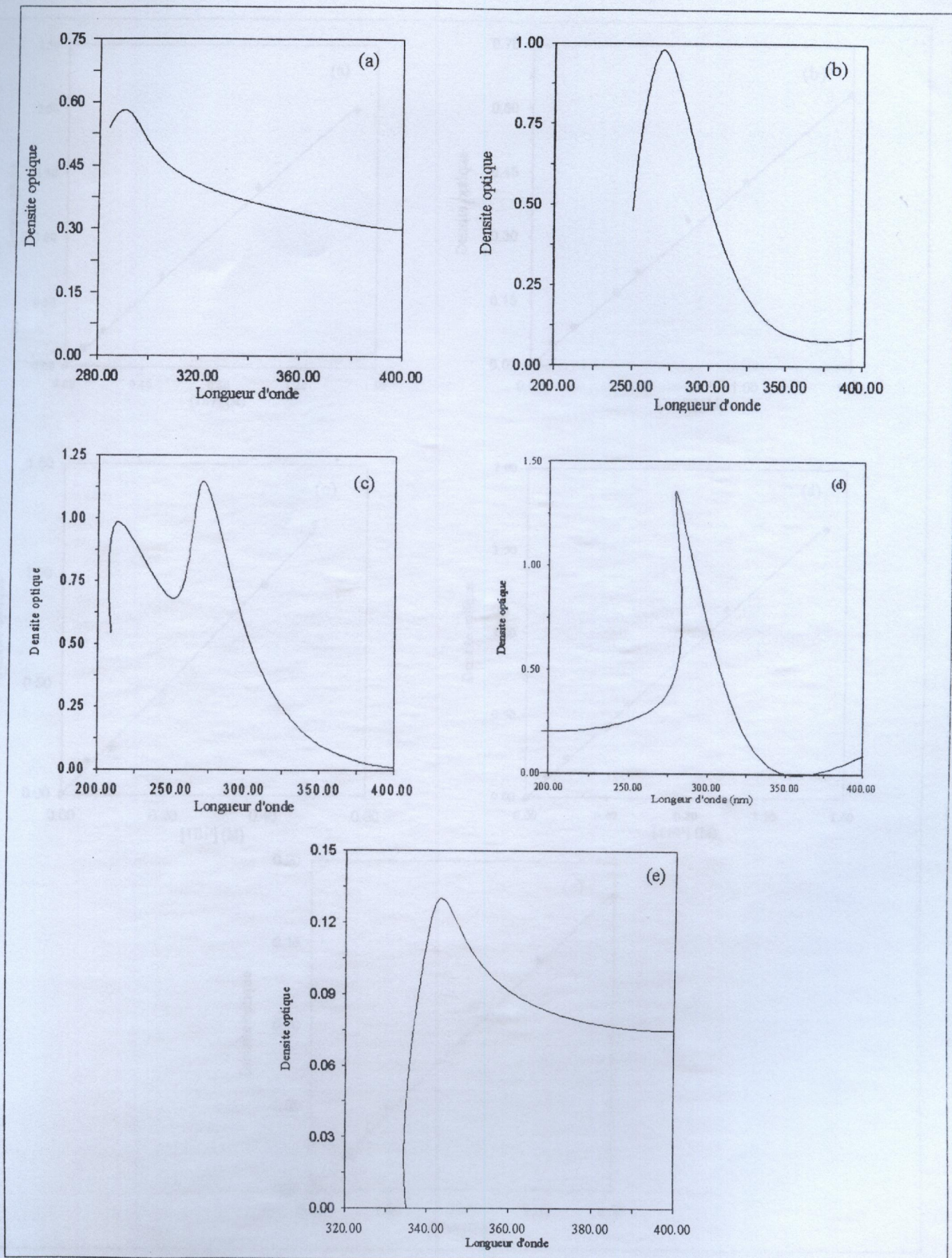


Figure I.3 : Spectre d'absorption de TBP dans le diluant:

(a): toluène; (b): chloroforme; (c): n-pentane; (d): n-heptane; (e): kérosène.

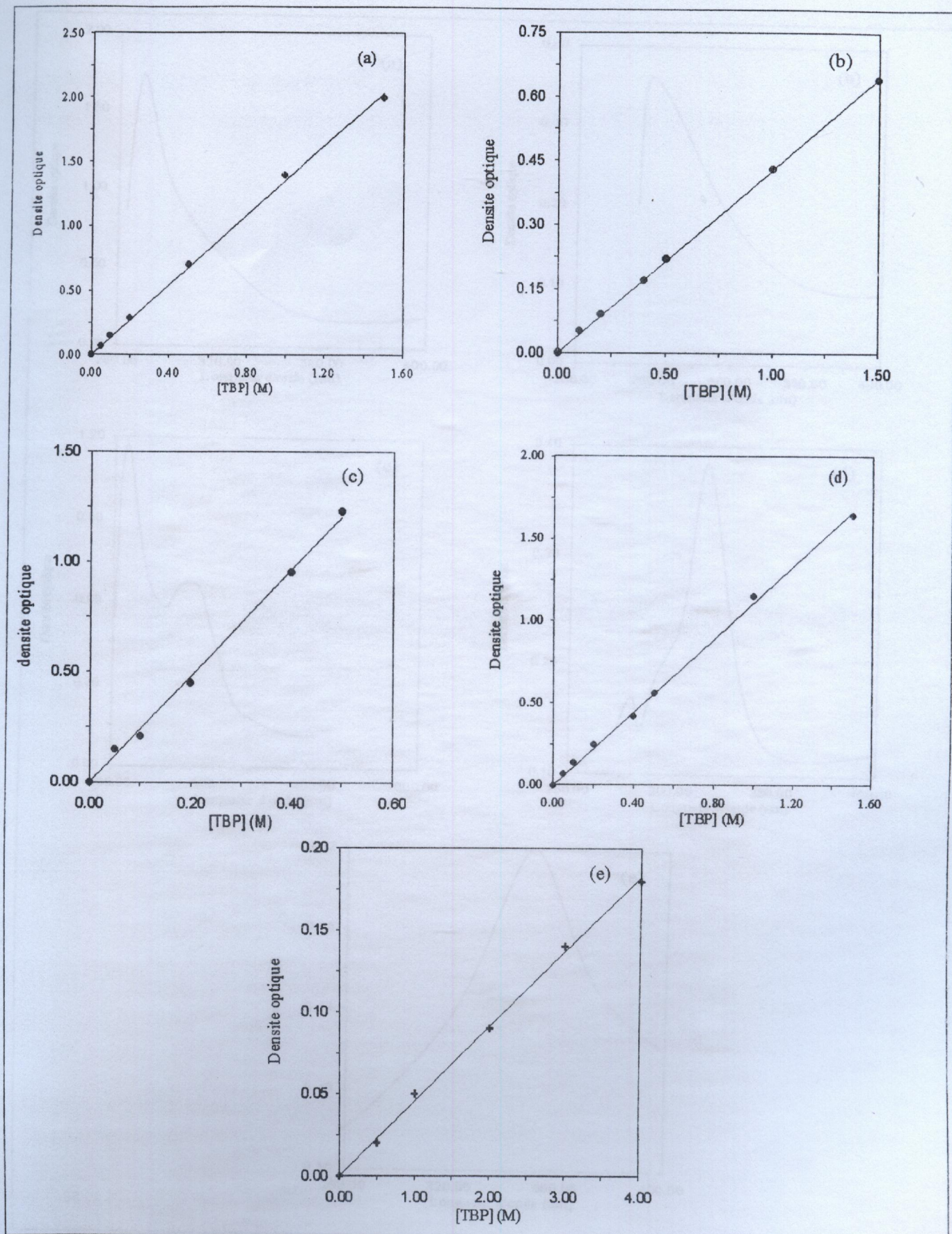


Figure I.4 : Courbe d'étalonnage de TBP/ diluant:

(a): toluène; (b): chloroforme; (c): n-pentane; (d): n-heptane; (e): kérosène.

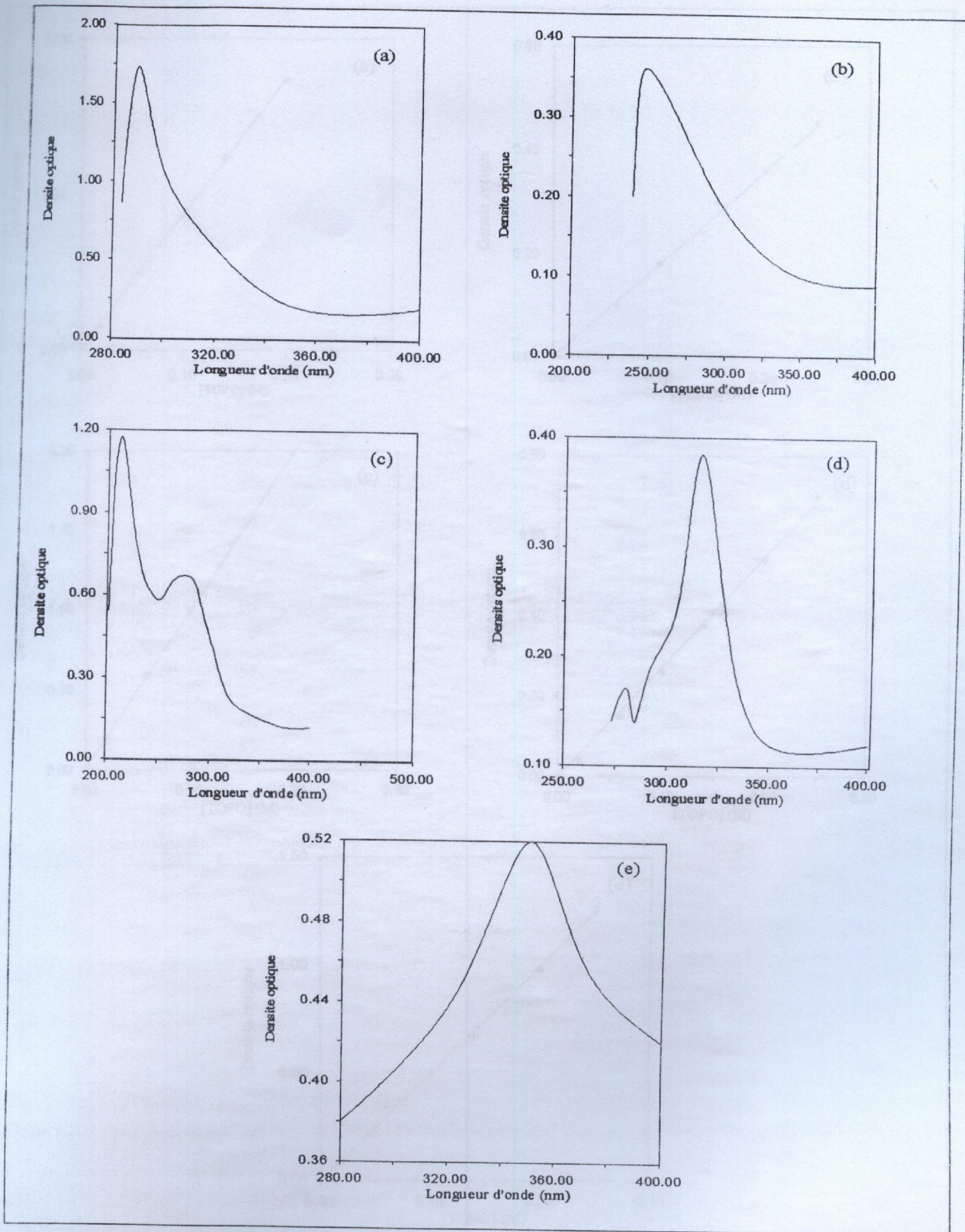


Figure I.5 : Spectre d'absorption du TOPO dans le diluant:  
 (a): toluène; (b): chloroforme; (c): n-pentane; (d): n-heptane; (e): kérosène.

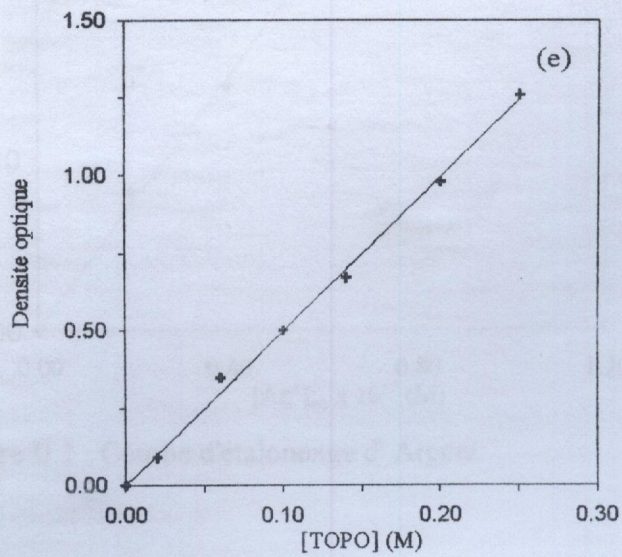
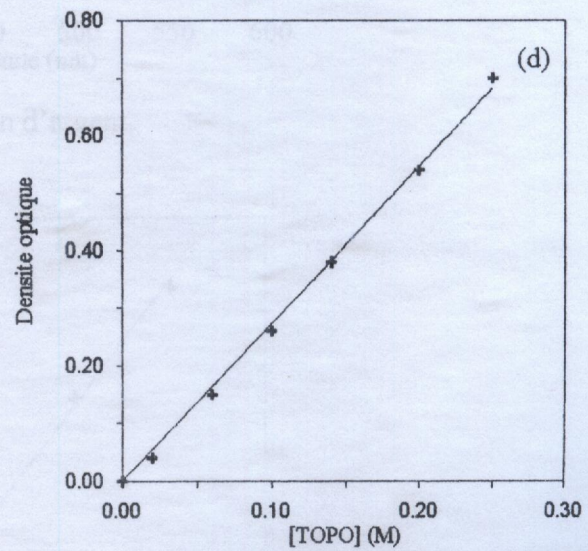
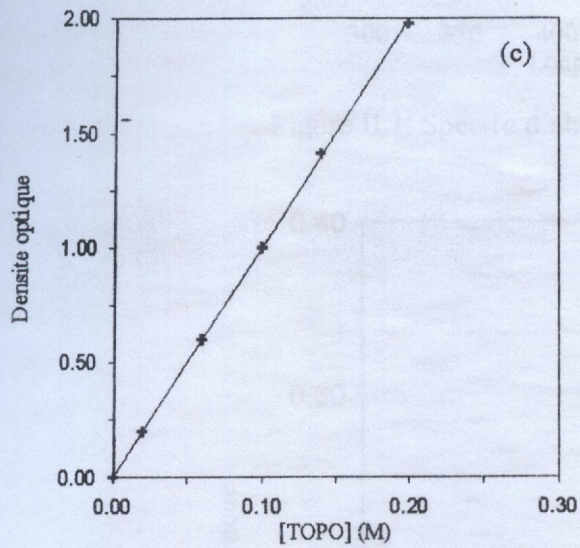
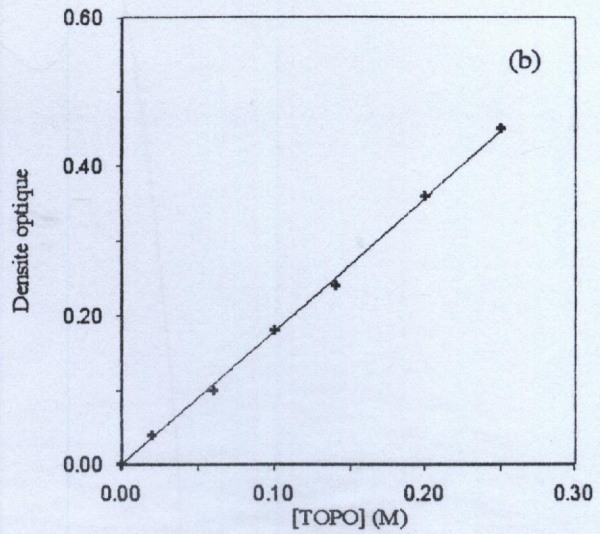
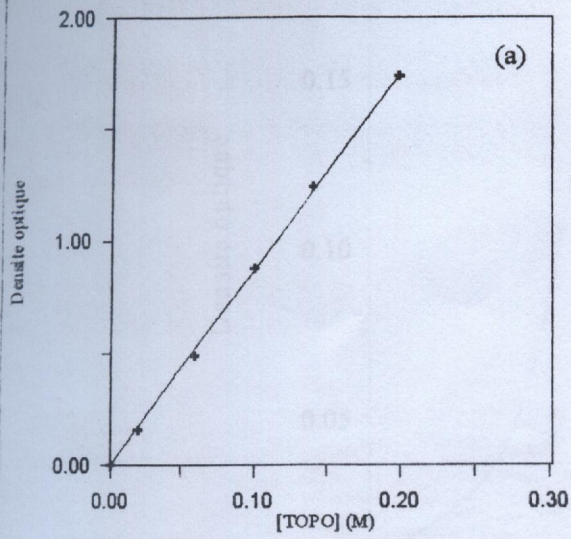


Figure I.6 : Courbe d'étalonnage du TOPO/ diluant:

(a): toluène; (b): chloroforme; (c): n-pentane; (d): n-heptane; (e): kérosène.



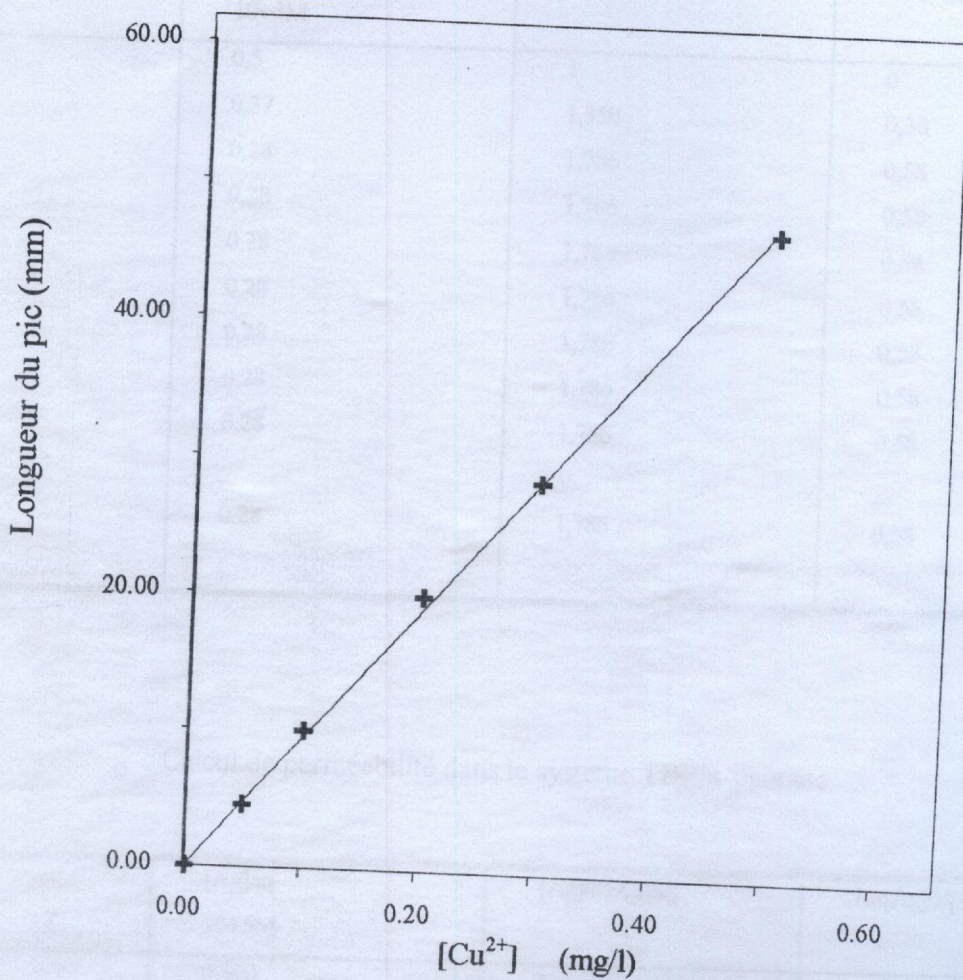


Figure III.1 : Courbe d'etalonnage du cuivre.

### ANNEXE ( IV )

#### Calcul de perméabilité dans le système TOPO/chloroforme

Temps (mn)	[Ag]aq 10+5M	[Ag]0/[Ag]aq	Ln[Ag]0/[Ag]aq
0	0,5	1	0
1	0,37	1,350	0,30
2	0,28	1,786	0,58
4	0,28	1,786	0,58
6	0,28	1,786	0,58
8	0,28	1,786	0,58
10	0,28	1,786	0,58
20	0,28	1,786	0,58
30	0,28	1,786	0,58
-	-	-	-
60	0,28	1,786	0,58

#### Calcul de perméabilité dans le système TBP/n-pentane

Temps (mn)	[Ag]aq 10+5M	[Ag]0/[Ag]aq	Ln[Ag]0/[Ag]aq
0	0,500	1	0
1	0,390	1,28	0,25
2	0,305	1,64	0,49
4	0,305	1,64	0,49
6	0,305	1,64	0,49
8	0,305	1,64	0,49
10	0,305	1,64	0,49
20	0,305	1,64	0,49
30	0,305	1,64	0,49
-	-	-	-
60	0,305	1,64	0,49

# BIBLIOGRAPHIE

## Calcul de perméabilité dans le système DEHPA/kérosène

Temps (mn)	[Ag]aq 10 <sup>-5</sup> M	[Ag]0/[Ag]aq	Ln[Ag]0/[Ag]aq
0	0,500	1	0
1	0,391	1,279	0,246
2	0,310	1,613	0,48
4	0,310	1,613	0,48
6	0,310	1,613	0,48
8	0,310	1,613	0,48
10	0,310	1,613	0,48
20	0,310	1,613	0,48
30	0,310	1,613	0,48
-	-	-	-
60	0,310	1,613	0,48

[1] T. BRAUN and S. PALAGYI, *Anal. Chem.*, **51**, 1499 (1979).

[2] T. BRAUN and M. N. ABBAS, *Anal. Chem.*, **52**, 311 (1980).

[3] M. N. ABBAS, A. VERLES and T. BRAUN, *Radiation Induced Polym. Letters*, **24**, 17 (1982).

[4] T. BRAUN and M. N. ABBAS, *Anal. Chem.*, **53**, 177 (1981).

[5] H. D. GESSNER and S. AHMED, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **197**, 393 (1976).

[6] A. BACHAL, R. J. M. BOVENS and J. P. J. VAN DER VEGT, *Anal. Chem.*, **51**, 601 (1979).

[7] Y. MARCUS and A. S. BERKES, *The Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*, Wiley-Interscience, New York (1967).

[8] T. SEKINE and T. HANAWA, *Chem. Zvesten*, **10**, 100 (1977).

[9] *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference*, No. 46, 11-16 Sept 1985, Dordrecht, Prentice Hall (1986).

[10] M. A. AYAL and D. L. CARSWELL, *Chem. Ind.*, **1970**, 207 (1970).

[11] H. DYLLIN and A. NAVLON, *Chem. Ber.*, **104**, 1197 (1971).

[12] D. S. BLETI, *The Chem.*, **6**, 331 (1981).

[13] Y. KUSUDA, T. KOBAYASHI, Y. YANO and K. OHNO, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 100 (1971).

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] : F.KATZANEVAS, *Technique de l'ingénieur*, ELASTOMERE A7705-1983.
- [2] : N.N.Li, U.S. Patent, 3,410,794 (1968).
- [3] : N.N.Li, *Proc. Int. Solvent Extr. Conf*, ISEC 80, Liège (1980).
- [4] : D.K HALE, *National Research Developpement Corp.*, British Patent, Br. 738500 (Oct.12,1955).
- [5] : H. SMALL, *the Dow chemical Compagny*, U.S. Patent, 3,102,782 (Sept.3,1963).
- [6] : A.N.ZELIKMAN, L.V.MYAKISHEVA, L.A.L'NSKAYA, E.A.BAIBEKOVA, Yu.F.KOROVIN and V.K.MYASNIKOV, *Tsvet. Met.*(Moscow), 3,74-78 (1990).
- [7] : K.SHAKIR, M. AZIZ and S.G BEHEIR, *Hydrometallurgy*, 31,(1-2),41-54 (1992).
- [8] : T. BRAUN and A.B. FARAG, *Talanta*, 22, 699 (1975).
- [9] : S. TÖRÖK, T.BRAUN, P.VAN DYCK and R.VAN GRIEKEN, *X-Ray Spectrometry*, 15,7 (1986).
- [10] : T. BRAUN and A.B. FARAG, *Anal. Chem. Acta*, 76, 107 (1975).
- [11] : T. BRAUN and S. PALAGYI, *Anal. Chem*, 51, 1697 (1979).
- [12] : T. BRAUN and M.N. ABBAS, *Anal. Chem. Acta*, 131, 311 (1981).
- [13] : M.N. ABBAS, A. VERTES and T.BRAUN, *Radiochem. Radional. Letters*, 54, 17 (1982).
- [14] : T. BRAUN and M.N. ABBAS, *Anal. Chem. Acta*, 160, 277 (1984).
- [15] : H.D. GESSER and S.AHMED, *J.Radional, Nucl.chem.*, 140 (2), 395-408 (1990).
- [16] : A.BACHAI, H.J.M.BOWEN, *Analyst*, 101, 661 (1976).
- [17] : Y.MARCUS and A.S.KERTES, "*Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal complexes*", Wiley Interscience, New York (1969).
- [18] : T.SEKINE and Y.HASEGAWA, "*Solvent Extraction Chemistry, Fundamental and Applications*", Marcel Dekkar, Basel (1977).
- [19] : *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC 86*, 11-16 Sept. 1986, Dechema, Frankfurt am Main (1986).
- [20] : M.A. AWALL and D.J. CARSWELL, *Chem.Rev.*, 66,279 (1966).
- [21] : H. ECCLES and A. NAYLOR, *Chem.and Ind.*, 174 (1987).
- [22] : D.S. FLETT, *The Chem. Eng.*, 321 (1981).
- [23] : Y.SEKISUKA, T.KOJIMA, T.YANO and K.UENO, *Talanta*, 20, 979 (1973).

- [24] : K. UENO, *Japan Kokai* 7443, 393, Chem. Abst.79(1973) 126153p.
- [25] : K. UENO, *Japan Kokai* 7410, 089, Chem. Abst.80(1974) 140894p.
- [26] : T.YANO, S.IDE, Y.TOBETA, H.KOBAYACHI and K.UENO, *Talanta*, 23, 457 (1975).
- [27] : M.KUBO, T.YANO, H.KOBAYACHI and K.UENO, *Talanta*, 24, 519 (1977).
- [28] : K.SHAKIR and S.G BEHEIR, *Chimia*, 34, 273 (1980).
- [29] : K.SHAKIR and S.G BEHEIR, *Sep.Sci.Technol.*, 15, 1445 (1980).
- [30] : W.C. BABCOCK, E.M. TUTTLE, J.W. BROOKE and R.W. BAKER, European Patent, Appl. 159, 450 (Oct.30, 1985).
- [31] : J.F.LORET, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1987).
- [32] : J.F.LORET, J.P.BRUNETTE, MJF.LEROY, S.G.CANDAU, M.PREVOST, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 6, 3 (1988).
- [33] : M. AZIZ, K.SHAKIR and S.G BEHEIR, *J.Radioanal.Nucl.Chem.*, 150 (1), 155-62 (1991).
- [34] : M. AZIZ, K.SHAKIR and S.G BEHEIR, *J.Radioanal.Nucl.Chem.*, 157 (1), 105-13 (1992).
- [35] : JUANG RUEY SHIN and SU JENN YIH, *Ind Eng.Chem.Res.*, 31 (12), 2779-83 (1992).
- [36] : JUANG RUEY SHIN and SU JENN YIH, *Ind Eng.Chem.Res.*, 31 (12), 2774-9 (1992).
- [37] : G.ZIRNHELT, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1989).
- [38] : G.ZIRNHELT, M.J.F. LEROY, J.P.BRUNETTE, Y.FRERE and Ph.GRAMAIN, *Sep.Sci.Technol*, 28, 2419 (1993).
- [39] : L. BELHADJI, F.BELKACEMI, Mémoire de Fin d'Etudes, Université de Blida, (1993).
- [40] : D.E.HADJ-BOUSSAD, L. BELHADJI, F.BELKACEMI, *2<sup>nd</sup> International Symposium, Progress in Membrane Science and Technology*, University of Twente, Enschede, July 1994, the Netherland.
- [41] : H. MERAD, F.ZINAT, Mémoire de Fin d'Etudes, Université de Blida (1992).
- [42] : D.E.HADJ-BOUSSAD, H.MERAD, F.ZINAT, *International Conference on Inorganic Membrane*, Worcester Polytechnic Institute, July 10-14 1994, Worcester Massachussets, U.S.A.

- [43] : L.BENGOUFA, S.YOUCF-KHODJA, Mémoire de Fin d'Etudes, Université de Blida (1993).
- [44] : SADEK-BOUZIANE, KEBIRI, Mémoire de Fin d'Etudes, Université de Blida (1994).
- [45] : D.AIT-AMAR MEZIANE, N.BENTARZI, Mémoire de Fin d'Etudes, Université de Blida (1994).
- [46] : S.BENOMAR, S.BRICK-CHAOUCH, Mémoire de Fin d'Etudes, Université de Blida (1995).
- [47] : C.LORRAIN, Techniques de l'Ingénieur, 5, J 2755 (1981).
- [48] : D.S.FLETT, *Chem.Ind.*, 9,706 (1977).
- [49] : P.R.DANESI and R.CHIARIZIA, *Critic.Rev.Anal.Chem.*, 10,1 (1980).
- [50] : A.ELIAS, "*Etude par RMN de la réaction de synthèse de DEHPA*", *Synthèse et caractérisation d'agents effractants organo-phosphorés*, Haut Commissariat à la recherche (1993), Alger.
- [51] : M.ATTOU, *Contribution à l'étude systématique de la synthèse, la dégradabilité et la caractérisation du TBP*, Haut Commissariat à la recherche (1986), Alger.
- [52] : A.MEDOUR, Thèse de Magister, Haut Commissariat à la Recherche (1993), Alger.
- [53] : J.CURCHOD, F.ALARCOM-LOCA, Techniques de l'Ingénieur, Elastomères A 7700.
- [54] : G.CHAMPETIER, L.MONNERIE, "*Introduction à la Chimie Macromoléculaire*", Masson (1969).
- [55] : J.P. VAIRON, Techniques de l'Ingénieur, Plastiques I-A3050.
- [56] : HIDELBERG et SCOTT, "*solubility of nonelectrolyte*", *Renold Publishing Corporation*, New York (1950).
- [57] : F.RASTEGAR, Thèse de Doctorat de l'ULP, Strasbourg (1977).
- [58] : J.SALVINIEN, B.BRUN, J.APPEL, Techniques de l'Ingénieur Analyse Chimique et caractérisation P 1515.
- [59] : H.YASUDA et al., *MACROMOL.Chemie*, 126,177 (1969).
- [60] : H.YASUDA, L.E.LAMAZE, *J.MACROMOL.Sci.Phys.*, B5(1), 111 (1971).
- [61] : N.A.PEPPAS, C.T. REINHART, *J.Memb.Sci.*, 15,275 (1983).
- [62] : W.DSTEIN, *the movement of Molecules across cell Membranes*, *Academic Press*, New York (1967).
- [63] : G.CHARLOT, *Dosages absorptiométriques des éléments minéraux*, MASSON (1978).