

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

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE "Houari  
BOUMEDIENE"-U.S.T.H.B- FACULTE DE CHIMIE



Référence :

# **THESE**

Présentée par

**Abdelaziz Gherrou**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR D'ETAT EN CHIMIE**

**TRANSPORT FACILITE D'ESPECES  
METALLIQUES COMPLEXES A TRAVERS DEUX  
SERIES DE MEMBRANES LIQUIDES: LES  
MEMBRANES LIQUIDES SUPPORTEES (MLS) ET  
LES MEMBRANES A SITES FIXES (MSF).  
APPLICATION A LA SEPARATION-PURIFICATION**

Soutenue publiquement le: 17/04/2002 devant le jury composé de:

Mr O. Benali-Baïtich, Professeur à l'USTHB (Alger)	Président
Mr H. Kerdjoudj, Professeur à l'USTHB (Alger)	Directeur de thèse
Mme A. Guehria, Professeur à l'USTHB (Alger)	Examineur
Mr P. Seta, Directeur de Recherche, CNRS, I.E.M., Montpellier (France)	Examineur
Mr R. Molinari, Professeur à l'UNICAL (Clabria, Italie)	Examineur
Mr A.Y. Badjah-Hadj-Ahmed, Professeur à l'USTHB (Alger)	Examineur
Mr M. Hamdi, Professeur à l'USTHB (Alger)	Examineur
Mr F. Amrani, Professeur à l'USTHB (Alger)	Examineur
Mr D.E. Akretche, Maître de Conférences à l'USTHB (Alger)	Examineur

## SOMMAIRE

	<u>Page</u>
<b>Introduction générale</b> .....	1
<b><u>PREMIERE PARTIE: COMPLEXES DE L'ARGENT, DU CUIVRE ET DE L'OR EN MILIEU ACIDO-THIOUREE AVEC LES POLYETHERS MACROCYCLIQUES</u></b>	
<b>Chapitre I: Travaux antérieurs et position du problème</b> .....	5
I. Les polyéthers macrocycliques: Propriétés complexantes et applications.....	5
II. Les complexes métalliques en milieu thiourée.....	7
II.1. La thiourée, agent de lixiviation de métaux précieux : travaux antérieurs.....	7
II.2. Calcul des concentrations des espèces chimiques en solution aqueuse.....	13
II.3. Répartition des espèces métal-thiourée en solution aqueuse.....	16
III. Les complexes métal-polyéther et métal-thiourée-polyéther.....	20
<b>Chapitre II: Préparation et caractérisation des complexes de l'argent, du cuivre et de l'or en milieu acido-thiourée avec les polyéthers macrocycliques</b> .....	21
I. Introduction.....	21
II. Partie expérimentale.....	21
II.1. Réactifs et préparation des solutions.....	21
II.2. Préparation des complexes.....	21
II.3. Caractérisation des complexes.....	23
III. Résultats et discussion.....	24
III.1. Etude des complexes par spectroscopie Uv-visible.....	24
III.1.1. Mise en évidence des complexes métal-thiourée en phase aqueuse.....	24
III.1.1.1. Les complexes cuivre-thiourée.....	24
III.1.1.2. Etude de la possibilité de formation des complexes mixtes cuivre-bisulfure de formamidine-thiourée et cuivre-bisulfure de formamidine.....	25
III.1.1.3. Les complexes argent-thiourée.....	26
III.1.1.4. Les complexes or-thiourée.....	26
III.1.2. Mise en évidence des supercomplexes métal-thiourée-éther couronne en phase organique.....	26
III.1.3. Etude de la possibilité de formation de complexes éther couronne-bisulfure de formamidine et éther couronne-thiourée.....	28
III.1.4. Détermination de la coordinence des supercomplexes éther-couronne-métal-thiourée.....	28
III.1.4.1. Méthode des variations continues.....	29
III.1.4.2. Méthode des rapports molaires.....	29
III.2. Etude des supercomplexes par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	29
IV. Conclusion.....	31
<b>DEUXIEME PARTIE: Extraction liquide-liquide de l'argent, du cuivre et de l'OR en milieu acido-thiourée par les polyethers macrocycliques</b>	
<b>Chapitre I: Généralités sur l'extraction liquide-liquide</b> .....	39

I. Définition.....	39
II. Partage d'un sel métallique entre deux phases.....	39
III. Différents types d'extractions.....	42
III.1. L'extraction par formation de paires d'ions.....	42
III.2. L'extraction par solvatation.....	42
III.3. L'extraction par formation de complexes.....	43
IV. Constante d'extraction.....	43
V. Phénomène de synergie.....	44
VI. Efficacité ou rendement de l'extraction.....	44
VII. Facteur de séparation.....	44

**Chapitre II : Extraction liquide-liquide de l'argent, du cuivre et de l'or en milieu acido-thiourée par les polyéthers macrocycliques.....**

I. Travaux antérieurs.....	46
II. Partie expérimentale.....	50
III. Résultats et discussion.....	50
IV. Conclusion.....	59

**TROISIEME PARTIE: TRANSPORT FACILITE DE L'ARGENT, DU CUIVRE ET DE L'OR EN MILIEU ACIDO-THIOUREE A TRAVERS UNE MLS CONTENANT LES POLYETHERS MACROCYCLIQUES**

**Chapitre I: Généralités sur le transport d'ions métalliques à travers une membrane liquide.....**

I. Introduction.....	60
II. Les membranes liquides.....	63
II.1. Définition.....	63
II.2. Caractéristiques et mécanismes de transport.....	65
II.2.1. Le transport facilité simple.....	66
II.2.2. Le transport couplé.....	66
II.3 Mise en œuvre des membranes liquides.....	67
II.3.1. Les membranes liquides non supportées ou membranes liquides émulsionnées.....	67
II.3.2. Les membranes liquides épaisses.....	68
II.3.3. Les membranes liquides supportées.....	69
III. Les membranes liquides supportées et leurs applications.....	70

**Chapitre II: Influence de la méthode de préparation de la MLS sur le transport facilité des ions métalliques.....**

I. Travaux antérieurs et position du problème.....	72
II. Partie expérimentale.....	74
III. Résultats et discussions.....	74
III.1. Influence du mode d'imprégnation.....	75
III.2. Influence du temps d'imprégnation.....	75
III.3. Etude de la possibilité de formation d'agrégats.....	78
IV. Conclusion.....	80

**Chapitre III: transport facilité de l'argent, du cuivre et de l'or en milieu acido-thiourée avec les quatre polyéthers macrocycliques comme transporteurs.....**

.....	81
-------	----

I. Position du problème et travaux antérieurs.....	81
II. Mécanismes de transport .....	81
III. Partie expérimentale.....	83
IV. Résultats et discussion.....	83
IV.1. Influence du pH de la phase d'alimentation.....	83
IV.1.1. Cas de l'argent et du cuivre.....	83
IV.1.2. Cas de l'or.....	84
IV.2. Influence de la concentration de la thiourée dans la phase d'alimentation.....	85
IV.2.1. Cas de l'argent et du cuivre.....	85
IV.2.2. Cas de l'or.....	89
IV.3. Influence des caractéristiques du support.....	89
IV.4. Effet de la concentration du transporteur.....	90
IV.4.1. Cas de l'argent et du cuivre.....	90
IV.4.2. Cas de l'or.....	91
IV.5. Effet de la concentration du métal.....	91
IV.5.1. Cas de l'argent et du cuivre.....	91
IV.5.2. Cas de l'or.....	93
IV.6. Effet de la nature du co-ion.....	93
IV.6.1. Cas de l'argent et du cuivre.....	93
IV.6.2. Cas de l'or.....	94
IV.7. Effet de la température du système.....	94
V. Comportement des ions métalliques aux interfaces.....	95
VI. Séparation de l'argent, du cuivre et de l'or en milieu acido-thiourée.....	99
VII. Conclusion.....	100

**Chapitre IV: Contre-transport facilité de l'argent et du cuivre en milieu acido-thiourée à travers une MLS contenant la D2EHPA et élimination du bisulfure de formamidine.....**

.....	102
I. Position du problème et travaux antérieurs.....	102
II. Mécanismes d'extraction de métaux par la D2EHPA.....	103
III. Contre-transport facilité de l'argent, du cuivre en milieu acido-thiourée à travers la MLS.....	103
IV. Partie expérimentale.....	104
V. Résultats et discussion.....	104
V.1. Compétition entre le transport du cuivre et de l'argent en milieu thiourée et le bisulfure de formamidine.....	104
V.2. Influence de la concentration de la thiourée dans la phase aqueuse.....	105
V.3. Effet du pH de la phase de réception.....	107
V.4. Effet de la concentration de la D2EHPA.....	107
V.5. Effet du pH de la solution d'alimentation.....	108
V.6. Influence de la nature de l'acide.....	109
V.7. Séparation de l'argent et du cuivre avec un système hybride à trois compartiments.....	110
VI. Conclusion.....	112

**Chapitre V: Transport facilité du cuivre en milieu acido-thiourée et en absence de bisulfure de formamidine.....**

.....	113
I. Introduction.....	113
II. Travaux antérieurs et aspects théoriques.....	113
III. Partie expérimentale.....	117

IV. Résultats et discussion.....	120
IV.1. Elimination du bisulfure de formamidine .....	120
IV.2. Etude de la stabilité de la MLS.....	123
V. Conclusion.....	124

**Chapitre VI. Application de modèles mathématiques pour la détermination des facteurs de perméabilité, des coefficients de diffusion et des flux limites.....**

I. Introduction.....	126
II. Calcul des facteurs de perméabilité et des coefficients de diffusion.....	127
II.1. Aspects théoriques.....	127
II.2. Résultats et discussion.....	128
II.2.1. Influence du pH de la phase d'alimentation.....	128
II.2.2. Influence de la concentration de thiourée.....	131
II.2.3. Influence de la concentration du transporteur.....	132
II.2.4 Influence des caractéristiques du support.....	134
III. Modèle basé sur la thermodynamique des processus irréversibles.....	134
III.1. Aspects théoriques.....	134
III.2. Résultats et discussion.....	136
IV. Conclusion.....	138

**QUATRIEME PARTIE: TRANSPORT FACILITE DE L'ARGENT, DU CUIVRE ET DE L'OR A TRAVERS UNE MEMBRANE A SITES COMPLEXANTS FIXES (MSF) CONTENANT DES POLYETHERS MACROCYCLIQUES**

**Chapitre I: Elaboration et caractérisation de nouvelles membranes contenant des sites complexants fixes (MSF).....**

I. Travaux antérieurs et position du problème.....	139
II. Partie expérimentale.....	140
III. Résultats et discussions.....	142
III.1. Caractérisations physiques des membranes.....	142
III.2. Caractérisations structurales des membranes .....	143
III. 2.1. Analyse des surfaces de la MSF au microscope électronique à balayage (MEB).....	143
III.2.2. IV. Caractérisation par BET.....	147
III.2.3. Caractérisation par FTIR.....	149
III.2.4. Caractérisation par Raman.....	153
III.2.5. Diffraction des rayons X.....	157
IV. Conclusion.....	160

**Chapitre II. Transport facilité de l'argent, du cuivre et de l'or à l'aide d'une membrane à sites complexants fixes (MSF).....**

I. Introduction.....	161
II. Mécanismes de transport.....	161
III. Résultats et discussion.....	162
III.1. Perméabilité de la MSF aux ions.....	162
III.2. Effet de la quantité de polyéther fixée.....	163
III.3. Effet de la nature du transporteur.....	164
III.4. Comparaison du transport à travers la MLS et la MSF.....	164

III.5. Transport de l'argent , de l'or et du cuivre en milieu acido-thiourée.....	165
IV. Etude de la stabilité de la MSF.....	166
V. Conclusion.....	167
<b>Conclusion générale</b> .....	168
<b>Références</b> .....	170
<b>Annexe 1 : Préparation et mise en œuvre expérimentale des Membranes Liquides Supportées (MLS)</b> .....	1
<b>Annexe 2: Méthodes et analyses des ions métalliques en solution et expression des flux de transport</b> .....	4
<b>Annexe 3:</b> .....	6

## Introduction générale

Le traitement hydrométallurgique de solutions issues de la lixiviation de minerais ou de déchets industriels fait appel dans la majorité des cas à un des procédés de concentration-purification. Le rhéogramme de la figure 1 donne les différentes étapes aboutissant à l'élaboration d'un métal. Le choix du procédé de concentration-purification dépend non seulement de la sélectivité des matériaux utilisés, de la nature et de la concentration des éléments contenus dans les solutions à traiter, mais aussi de leur valeur économique.

Des travaux antérieurs réalisés dans notre laboratoire ont montré que la thiourée s'est avérée être un agent très efficace pour la lixiviation de métaux tels que l'argent, le cuivre, le zinc et l'or [1-4]. Elle donne des complexes cationiques très stables. Ces derniers peuvent faire l'objet d'opérations de concentration-purification à l'aide de complexants spécifiques tels que des polyéthers macrocycliques. Ce type de molécules, monocycliques ou bicycliques, a fait l'objet d'un nombre très important de travaux de recherche dans lesquels l'efficacité de complexer des métaux a été rapportée [5-13].

Alors que les macromonocycles du type « couronne » ont une architecture bidimensionnelle [5,6], les ligands macrobicycliques appelés cryptands [11-13] ont une architecture tridimensionnelle qui entraîne la formation d'une cavité intramoléculaire. Ces derniers ligands forment des complexes d'inclusion, les cryptates, dans lesquels le substrat est situé à l'intérieur de la cavité. La comparaison entre macromonocycles et macrobicycles met en évidence un changement quantitatif autant que qualitatif dans les propriétés de ces deux types de ligands. Il se manifeste dans les stratégies de synthèse, les propriétés conformationnelles, l'architecture, les propriétés physiques et structurales, complexantes et chimiques.

Parallèlement à d'autres travaux [14] entrepris au laboratoire sur l'aptitude des macrobicycles (cryptands) à extraire et transporter sélectivement l'argent, le cuivre et le zinc, nous nous sommes intéressés dans notre travail au cas des macromonocycles.

Parmi les procédés d'extraction-purification, l'extraction liquide-liquide, qui s'est imposée jusqu'à maintenant comme un procédé efficace et économique, commence à être concurrencée par de nouveaux procédés basés sur des membranes permselectives. Le procédé

à membranes liquides supportées (MLS) est devenu l'un des procédés les plus attractifs pour la séparation sélective d'ions métalliques à partir de solutions diluées car il permet:

- d'opérer en même temps à partir d'un seul compartiment la séparation et la concentration;
- d'atteindre des facteurs de séparation élevés en utilisant des extractants sélectifs;
- d'obtenir de grandes valeurs de flux comparativement aux autres procédés membranaires;
- d'économiser un maximum d'énergie et de réactifs.

Dans un travail antérieur [15] nous avons montré que, lors de l'électrodialyse de solutions contenant du cuivre, le bisulfure de formamidine, gros cation produit de l'oxydation de la thiourée par le cuivre, empoisonne la membrane échangeuse de cations et réduit considérablement le transport des différents complexes métalliques à travers une membrane échangeuse de cations.

Dans le présent travail, nous nous proposons d'étudier le transport facilité de l'argent, du cuivre et de l'or en milieu acido-thiourée à travers deux types de membranes liquides supportées contenant une série de quatre éthers couronnes comme transporteurs: les membranes liquides supportées à sites complexants mobiles notées MLS et les membranes liquides supportées à sites complexants fixes notées MSF.

Dans la première partie, nous mettrons au point les mécanismes de transport des trois espèces métalliques à l'aide de la dibenzo-18-couronne-6 (DB18C6), la diaza-18-couronne-6 (DA18C6), la hexathia-18-couronne-6 (HT18C6) et la hexaaza-18-couronne-6 (HA18C6) en caractérisant les différents complexes formés dans les différentes phases aqueuses et organiques à l'aide des méthodes spectroscopiques (UV-visible et infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)).

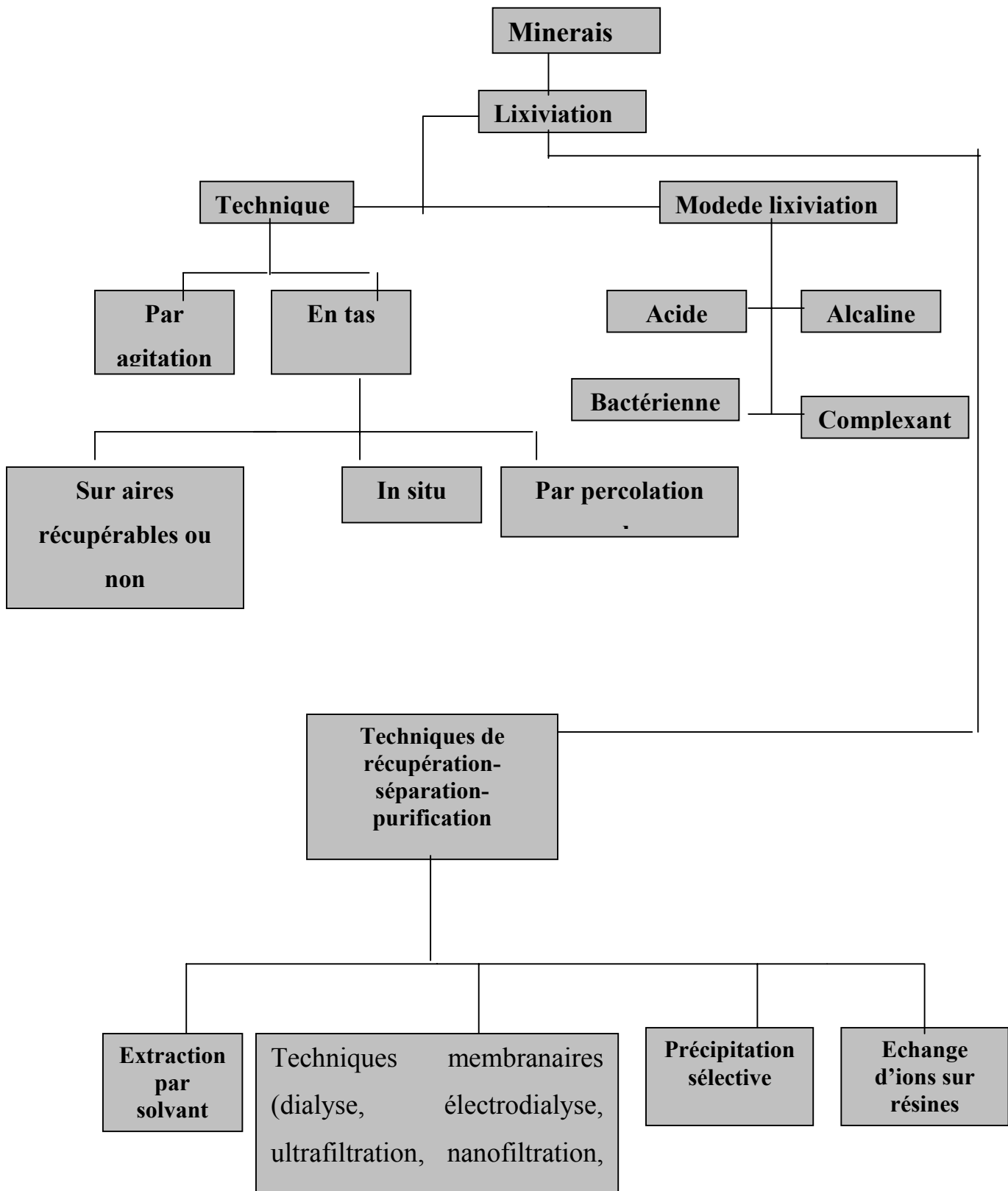
Les paramètres influençant l'extraction liquide-liquide des trois métaux avec les quatre extractants sera étudiée dans la deuxième partie afin de déterminer la stœchiométrie des complexes formés ainsi que leurs constantes d'extraction.

La troisième partie sera relative à l'étude du transport facilité des trois métaux en milieu acido-thiourée à travers une membrane liquide supportée contenant les quatre

transporteurs. Les paramètres fondamentaux influençant le transport seront déterminés : méthode de préparation de la MLS, pH des solutions aqueuses, concentrations des différents métaux en solution, concentration des polyéthers macrocycliques, nature du support membranaire, concentration de thiourée, nature de l'acide, température du milieu, ...etc.

Deux types de modèles mathématiques seront appliqués pour décrire le transport et vérifier la validité des valeurs expérimentales obtenues.

La quatrième partie sera consacrée à un nouveau type de membranes basé sur la fixation du polyéther sur la matrice d'un polymère. Ces membranes de 3<sup>ème</sup> génération dites «Membranes à Sites Complexants Fixes ou immobilisés » seront préparées, caractérisées puis utilisées pour le transport des trois métaux. Les différents paramètres influençant le transport seront mis en évidence puis déterminés.



**Figure 1: Rhéogramme des différentes étapes d'un traitement**

# CHAPITRE I: TRAVAUX ANTERIEURS ET POSITION DU PROBLEME

## I. Les polyéthers macrocycliques: Propriétés complexantes et applications

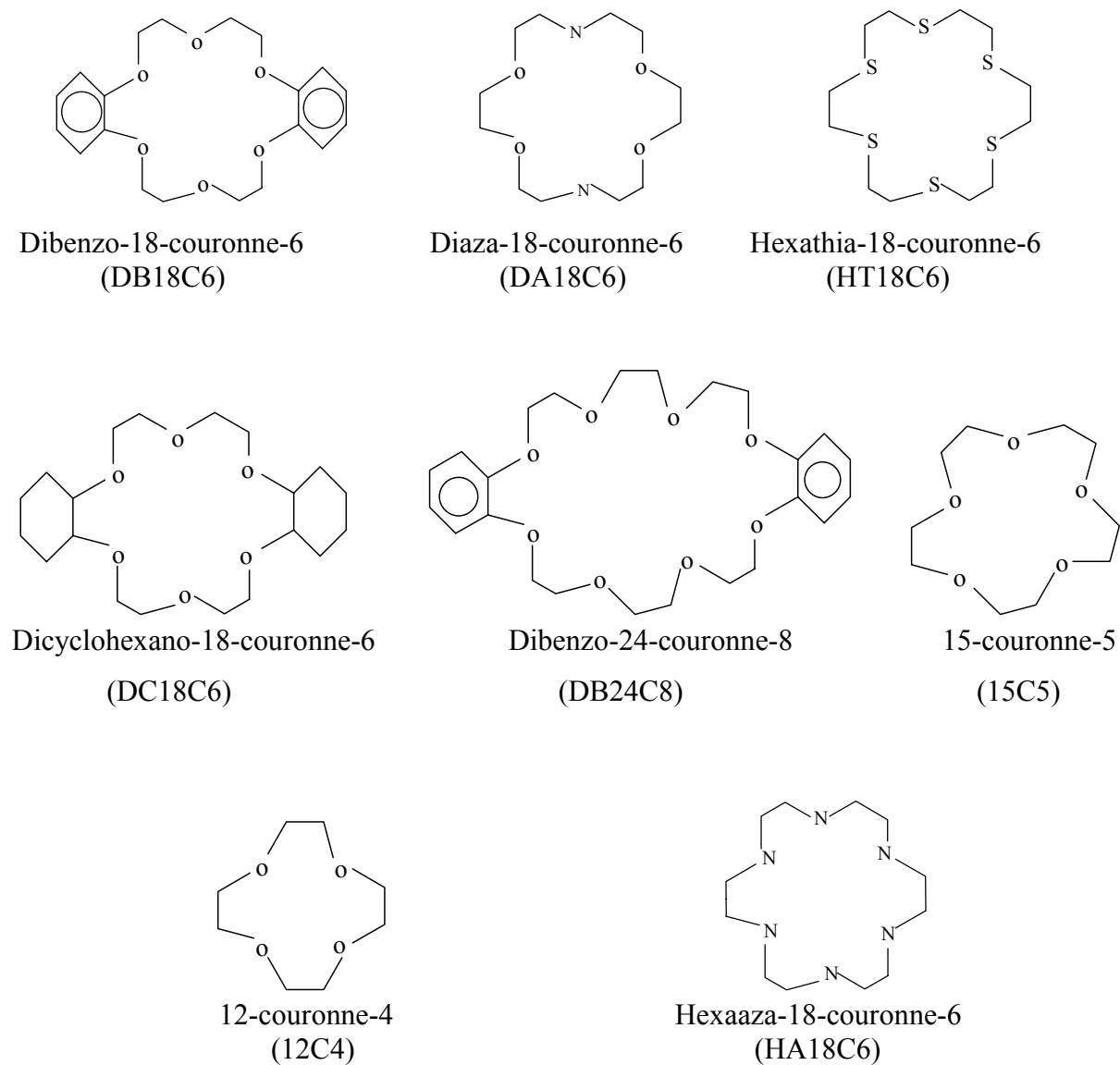
Les composés de coordination formés entre les cations de métaux de transition et des coordinats organiques ont acquis une importance capitale, tant sur le plan fondamental que du point de vue des applications, et ont fait l'objet de nombreux travaux [5-13, 16-20].

Il y a quelques décennies, on découvrit que certaines substances naturelles, notamment des antibiotiques, de structures macrocycliques, pouvaient former des complexes sélectifs avec les cations alcalins (principalement  $K^+$  et  $Rb^+$ ), particulièrement solubles dans les solvants organiques non polaires. Ces dernières années, plusieurs équipes de recherche ont synthétisé des composés macrocycliques et ont montré que ces derniers pouvaient donner des complexes avec les cations métalliques [7-13]. Les premières structures résolues ont montré que les complexes formés ont généralement la structure 1:1 et que le cation métallique se trouve enfermé dans la cavité intramoléculaire, que le coordinat soit monocyclique ou bicyclique. La détermination des constantes de formation des complexes formés a permis d'étudier les divers facteurs affectant la sélectivité. Ce phénomène de piégeage d'un cation à l'intérieur d'une cavité a conduit à des applications dans différents domaines:

- Analytique : Complexation des cations alcalins pouvant résoudre des problèmes de séparation de mélanges de cations, utilisation comme échangeurs de cations [9-11],
- Chimique: Etude de processus réactionnels, par dissimulation des cations en milieu organique entraînant une augmentation de la réactivité des anions et des modifications de mécanismes [16],
- Biologique et biophysique: Elimination de cations d'organismes vivants (par exemple le strontium radioactif) et étude des mécanismes de transport de cations à travers des membranes permselectives [17-21].

La plupart des coordinats utilisés sont des composés à liaisons simples C-C et C-X (X= hétéroatome) comportant parfois des substituants conjugués tels que le cycle benzénique, qui leur confère une bonne stabilité dans diverses conditions rédox et acido-basiques.

La figure 2 représente quelques exemples de polyéthers monomacrocycliques habituellement utilisés et le tableau I donne les dimensions des cavités correspondantes.



**Figure 2: Exemples de polyéthers macrocycliques**

**Tableau I: Dimensions des cavités de quelques polyéthers [5,6]**

Nom chimique	Symbole	Dimension de la cavité (Å)
12-couronne-4	12C4	1.2-1.5
15-couronne-5	15C5	1.7-3.2
18-couronne-6	18C6	2.6-3.2
21-couronne-7	21C7	3.4-4.3
Dibenzo-14-couronne-4	DB14C4	1.8
Dibenzo-20-couronne-4	DB20C4	1.8
Dibenzo-15-couronne-5	DB15C5	2.7
Dibenzo-18-couronne-6	DB18C6	2.6-3.2
Diaza-18-couronne-6	DA18C6	2.8
Hexathia-18-couronne-6	HT18C6	2.6-3.2
Hexaaza-18-couronne-6	HA18C6	2.6-3.2

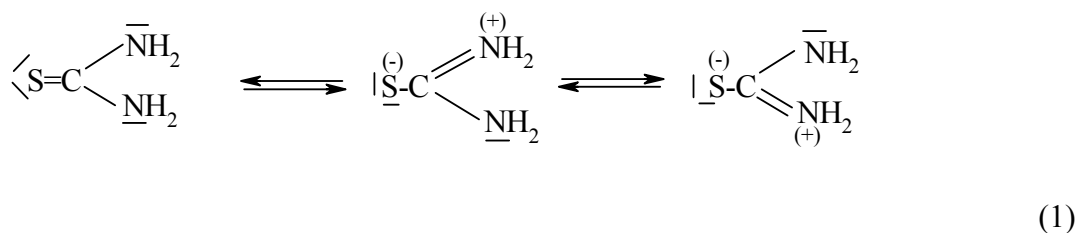
Nous remarquons que la dimension de la cavité de tous les polyéthers en 18C6 se situe dans le domaine 2.6-3.2 Å [5,6].

## II. Les complexes métalliques en milieu thiourée

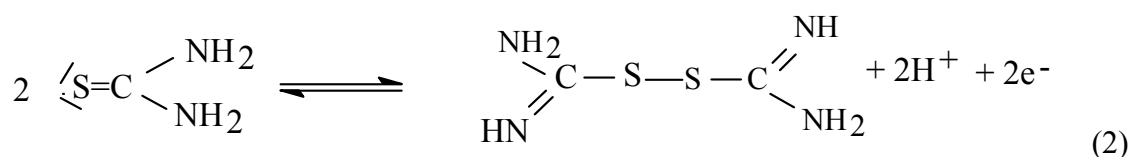
### II.1. La thiourée, agent de lixiviation de métaux précieux : travaux antérieurs

La thiourée s'est avérée être un agent de lixiviation particulièrement efficace pour les métaux précieux vu son grand pouvoir complexant. Plusieurs études ont été consacrées à l'utilisation de ce complexant en hydrométallurgie [1,2, 21-23].

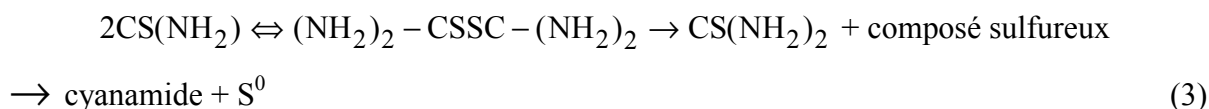
La thiourée de formule élémentaire  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ , a un poids moléculaire de 76.12 g. mol<sup>-1</sup> et un point de fusion de 180°C. Elle est soluble dans l'eau, présente un caractère acide faible ( $\text{pK}_a = 15$  [24]), et des propriétés basiques dues aux paires d'électrons libres de ses atomes de soufre et d'azote. Ces paires d'électrons lui confèrent un pouvoir complexant et lui permettent de former plusieurs complexes relativement stables avec les métaux. Cependant, selon la structure de Lewis, la coordination peut être effectuée à partir des atomes d'azote ou de soufre. Swaminathan et al [25], dans une étude par spectroscopie IR, a montré que la liaison métal-ligand s'effectue par l'atome de soufre. Ces auteurs ont proposé trois formules limites pour la thiourée:



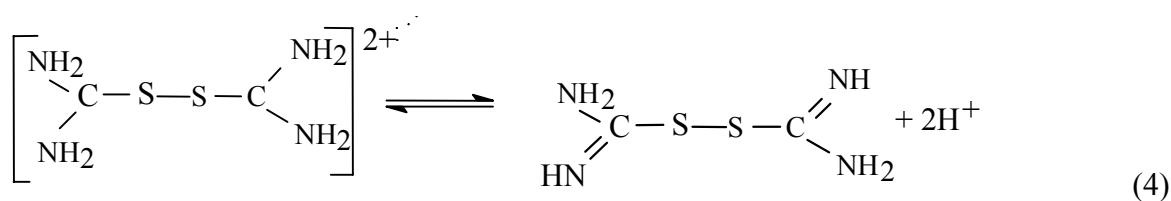
La thiourée présente ainsi des propriétés réductrices. Elle s'oxyde partiellement durant une réaction de complexation. Preisler et al [26], ont mentionné la présence de bisulfure de formamidine (produit de l'oxydation de la thiourée) formé selon la réaction (2):



Deshênes et al [27] ont émis l'hypothèse selon laquelle le bisulfure de formamidine est décomposé, selon une réaction irréversible, en thiourée et un composé sulfureux non identifié. Ce composé donne à son tour du soufre élémentaire et du cyanamide selon la réaction (3):



Ratajczak et al [28], ont montré que la stabilité du bisulfure de formamidine dépend du pH et formulé l'équilibre (4):



Les mêmes auteurs ont indiqué que le bisulfure de formamidine est instable et se décompose au cours du temps pour donner du soufre élémentaire.

Selon Groenwald et al [22], l'oxydation de la thiourée en bisulfure de formamidine est suivie par une faible réaction qui transforme le soufre à un degré d'oxydation supérieur et donne naissance à un sulfate. Dusart et al [29], ont montré que le bisulfure de formamidine peut complexer les ions Cu(II) et la thiourée est protonée en milieu acide selon la réaction:



Le potentiel normal d'oxydo-réduction du couple bisulfure de formamidine/thiourée noté RSSR/RSH avec  $\text{R} = \text{NH}_2\text{-NH-C-}$  à  $\text{pH} = 0$ , a été mesuré, en utilisant une électrode normale à hydrogène comme référence, par Preisler et al [24]. Sa valeur est égale à +0.42 Volt.

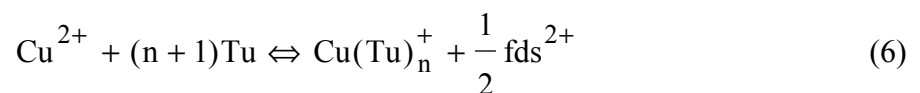
Selon Mrunthyunjaya et al [30], la thiourée se présente comme un agent versatile de complexation dont le comportement est hautement influencé par les conditions expérimentales.

### II.1.1. Le cuivre en milieu thiourée

La première identification des complexes cuivre-thiourée a été réalisée par Onstott et al [31]. Ils ont caractérisé en premier lieu le complexe  $\text{Cu}(\text{Tu})_4^+$  dont le logarithme de la constante globale de formation ( $\log\beta$ ) est égal à 15.39. Pilipenko et al [32] pour leur part ont caractérisé le complexe  $\text{Cu}(\text{Tu})_3^+$  avec un  $\log\beta = 12.83$ . Hocjanowski et al [33] ont caractérisé les complexes successifs,  $\text{Cu}(\text{Tu})^+$ ,  $\text{Cu}(\text{Tu})_2^+$ ,  $\text{Cu}(\text{Tu})_3^+$  et  $\text{Cu}(\text{Tu})_4^+$  dont les  $\log\beta$  sont respectivement 11, 12.8, 14 et 15.4.

Dusart et al [29] ont proposé deux formules pour les complexes bisulfure de formamidine-cuivre(II),  $\text{Cu}(\text{fds})^{2+}$  et  $\text{Cu}(\text{fds})_2^{2+}$  avec des  $\log\beta$  égaux respectivement à 4.95 et 9.69.

La formation des complexes cuivre-thiourée peut être représentée par l'équation générale (7):



avec  $n=1-4$  et dont la constante de l'équilibre est:

$$K_n = \frac{[\text{Cu}(\text{Tu})_n^+][\text{fds}^{2+}]^2}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{libre}}[\text{Tu}]_{\text{libre}}^{n+1}} \quad (7)$$

Cette réaction se déroule en fait en deux étapes :

- La réaction redox qui donne simultanément du cuivre(I) et du bisulfure de formamidine,
- La réaction de complexation proprement dite:



avec  $\beta_n = \frac{[\text{Cu}(\text{Tu})_n^+]}{[\text{Cu}^+]_{\text{libre}}[\text{Tu}]_{\text{libre}}^n}$  (9)

Ces deux types de réactions (6) et (8) montrent que la nature et la concentration des différentes espèces dépendent de plusieurs paramètres. Ratajczac et al [28], ont montré à l'aide d'une étude par polarographie qu'en fonction du rapport de la concentration initiale du cuivre et de la thiourée, des complexes de compositions variables peuvent être formés. Lorsque le rapport Cu(I)/Tu est inférieur à 1, le bisulfure de formamidine peut agir comme ligand et former des complexes mixtes.

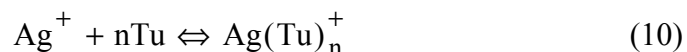
Akretche et al [15] ont mis en évidence la formation des complexes  $\text{Cu}(\text{Tu})_3\text{CN}$ ,  $[\text{Cu}(\text{Tu})_2\text{ClCN}]^-$ ,  $[\text{Cu}(\text{Tu})_2\text{HSO}_4\text{CN}]^-$ ,  $[\text{Cu}(\text{Tu})\text{SO}_4\text{CN}]^{2-}$  en éluant par la thiourée des complexes cuprocyanures fixés auparavant sur une résine échangeuse d'anions.

### II.1.2.L'argent en milieu thiourée

Le cas de l'argent est plus simple car la réaction redox n'a pas lieu. En effet, Pawelka et al [34], ont mis en évidence un complexe de formule  $\text{Ag}(\text{Tu})_3^+$ . Le logarithme de la constante globale de formation de ce complexe a été calculé par Pilipenko et al [32], il est égal à 13.14. Cette valeur signifie que ce complexe est relativement stable mais moins stable que le complexe  $\text{Cu}(\text{Tu})_3^+$ .

De Marco et al [35] ont caractérisé deux autres complexes  $\text{Ag}(\text{Tu})^+$  et  $\text{Ag}(\text{Tu})_2^+$ . Les logarithmes de leurs constantes globales sont égaux à 9.25 et 10.21 respectivement.

La formation du bisulfure de formamidine dans le cas de l'argent en milieu thiourée n'est pas signalée dans la littérature. De ce fait, la formation de complexes argent-thiourée peut être exprimée par l'équation (10):



avec 
$$\beta_n = \frac{[\text{Ag}(\text{Tu})_n^+]}{[\text{Ag}^+]_{\text{libre}}[\text{Tu}]_{\text{libre}}^n} \quad (11)$$

### II.1.3. L'or en milieu thiourée

L'or qui appartient au même groupe que l'argent et le cuivre forme aussi des complexes stables avec la thiourée. Cependant, contrairement à l'argent et au cuivre, celui-ci ne forme qu'une seule espèce stable.

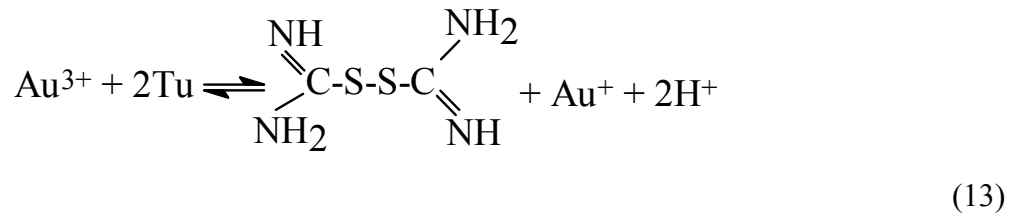
Plaskin et Kozhukhova [36] ont été les premiers à mettre en évidence la dissolution de l'or en milieu acido-thiourée. Puis, Kazakov et al. [37] ont déterminé le potentiel du couple  $\text{Au}(\text{Tu})_2^+/\text{Au}$  dont la valeur est égale à +0.352 Volts et correspond à la réaction d'oxydation:



Kazakov et al. [37] ont montré que la dissolution de l'or par la thiourée s'effectue plus rapidement en présence d'acide chlorhydrique ou nitrique. La formation du complexe  $\text{Au}(\text{Tu})_2^+$  a ensuite été confirmée par Ovsepyan et al. [38] et Tataru [39].

Braun et Farag [40] ont montré l'existence de l'espèce  $\text{Au}(\text{H}_2\text{Tu})^+$  issue d'un réarrangement de l'espèce  $\text{Au}(\text{H}_2\text{Tu})_2^+$  lors de l'extraction de l'or par le tributylphosphate (TBP).

Hayashi et al [41] ont mis en évidence l'équilibre suivant:



Pashchenko et al. [42] et Ovsepyan et al. [38] ont montré que la réduction de l'or (III) en or (I) par la thiourée est quantitative. L'ion  $\text{Au}^+$  formé réagit alors en présence d'un excès de thiourée selon la réaction:



$$\text{Avec : } \beta_2 = \frac{[\text{Au}(\text{Tu})_2^+]}{[\text{Au}^+][\text{Tu}]^2} \quad (15)$$

Le logarithme de la constante globale de formation déterminé par R.G. Schulze [23] vaut 22. Cette valeur montre la stabilité très élevée du complexe que forme l'or (I) avec la thiourée.

Par ailleurs, la littérature signale que la réaction d'oxydation de la thiourée n'a pas lieu en présence de l'or [40-42].

## II.2. Calcul des concentrations des espèces chimiques en solution aqueuse

### II.2.1. Cas du cuivre

La conservation de la thiourée et du cuivre permet d'écrire:

$$[\text{Tu}]_{\text{totale}} = [\text{Tu}]_{\text{libre}} + 2[\text{fds}^{2+}] + \sum_{n=1}^4 n[\text{Cu}(\text{Tu})_n^+] \quad (16)$$

$$[\text{Cu}]_{\text{totale}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{libre}} + \sum_{n=1}^4 [\text{Cu}(\text{Tu})_n^+] \quad (17)$$

où  $[Tu]_{libre}$  et  $[Cu^{2+}]_{libre}$  représentent les concentrations libres de thiourée et de  $Cu^{2+}$  à l'équilibre.  $[fds^{2+}]$  représente la concentration du bisulfure de formamidine qui équivaut à la moitié de celle de  $Cu^+$ .

Si on néglige  $[Cu^+]_{libre}$  en solution, on peut écrire :

$$[fds^{2+}] = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^4 [Cu(Tu)_n^+] \quad (18)$$

En introduisant  $Cu(Tu)_n^+$  exprimé dans l'équation (11) :

$$[Tu]_{totale} = [Tu]_{libre} + \sum_{n=1}^4 (n+1)K_n [Tu]_{libre}^{n+1} \frac{[Cu^{2+}]_{libre}}{[fds^{2+}]^{1/2}} \quad (19)$$

$$[Tu]_{totale} = [Tu]_{libre} + \sum_{n=1}^4 (n+1)K_n [Tu]_{libre}^{n+1} \frac{[Cu^{2+}]_{libre}}{\left[ \frac{K_n [Cu^{2+}] [Tu]^{n+1}}{2} \right]^{1/2}} \quad (20)$$

En tirant  $Cu(Tu)_n^+$  de l'équation (11), l'équation (17) devient :

$$[Cu]_{totale} = [Cu^{2+}]_{libre} + \sum_{n=1}^4 K_n [Tu]_{libre}^{n+1} \frac{[Cu^{2+}]_{libre}}{[fds^{2+}]^{1/2}} \quad (21)$$

$$[Cu]_{totale} = [Cu^{2+}]_{libre} + \sum_{n=1}^4 K_n [Tu]_{libre}^{n+1} \frac{[Cu^{2+}]_{libre}}{\left[ \frac{K_n [Cu^{2+}] [Tu]^{n+1}}{2} \right]^{1/2}} \quad (22)$$

En posant  $A = \sum_{n=1}^4 K_n [Tu]_{libre}^{n+1}$  et  $B = \sum_{n=1}^4 (n+1)K_n [Tu]_{libre}^{n+1}$

L'expression suivante peut être établie:

$$[Cu]_{totale} = \left[ \left( \sqrt[3]{\frac{\sqrt{2}}{2} \left( \frac{[Tu]_{totale} - [Tu]_{libre}}{A+B} \right)^2} \right) + \left( \frac{[Tu]_{totale} - [Tu]_{libre}}{A+B} \right) \right] \quad (23)$$

Cette équation permet de calculer les concentrations libres de thiourée en considérant les concentrations totales de thiourée et de cuivre connues. Le calcul est effectué par itération en utilisant un programme informatique établi en GW BASIC. Ainsi, on peut calculer les concentrations de toutes les espèces formées et passer à leurs pourcentages:

$$\%Cu^{2+}_{libre} = \left( \frac{[Tu]_{totale} - [Tu]}{A + B} \right)^{2/3} \left( \frac{A}{2} \right)^{1/2} \quad (24)$$

$$\%fds^{2+} = \left( \frac{[Cu^{2+}]_{libre} \cdot A}{2} \right)^{2/3} \quad (25)$$

$$\%Cu(Tu)_n^+ = \frac{K_n [Cu^{2+}] [Tu]^{n+1}}{[fds^{2+}]^{1/2}} \quad (26)$$

### II.2.2. Cas de l'argent

De la même façon et en absence de bisulfure de formamidine, la conservation de la masse s'écrit :

$$[Ag^+]_{totale} = [Ag^+]_{libre} + \sum_{n=1}^3 [Ag(Tu)_n^+] \quad (27)$$

$$[Tu]_{totale} = [Tu]_{libre} + \sum_{n=1}^3 n [Ag(Tu)_n^+] \quad (28)$$

$$\beta_n = \frac{[Ag(Tu)_n^+]}{[Ag^+]_{libre} [Tu]_{libre}^n} \quad (29)$$

En reportant dans l'équation (27) on obtient :

$$[\text{Ag}^+]_{\text{totale}} = [\text{Ag}^+]_{\text{libre}} \left( 1 + \sum_{n=1}^3 \beta_n [\text{Tu}]_{\text{libre}}^n \right) \quad (30)$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{libre}} = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{totale}}}{1 + \sum_{n=1}^3 \beta_n [\text{Tu}]_{\text{libre}}^n} \quad (31)$$

$$[\text{Tu}]_{\text{totale}} = [\text{Tu}]_{\text{libre}} + \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{libre}} \sum_{n=1}^3 n \beta_n [\text{Tu}]_{\text{libre}}^n}{1 + \sum_{n=1}^3 \beta_n [\text{Tu}]_{\text{libre}}^n} \quad (32)$$

$$\% \text{Ag}^+ = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{libre}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{totale}}} \cdot 100 = \frac{100}{1 + \sum_{n=1}^3 \beta_n [\text{Tu}]_{\text{libre}}^n} \quad (33)$$

$$\% \text{Ag}(\text{Tu})_n^+ = \frac{[\text{Ag}(\text{Tu})_n^+]}{[\text{Ag}^+]_{\text{totale}}} \cdot 100 = \frac{\beta_n \cdot [\text{Tu}]_{\text{libre}}^n}{1 + \sum_{n=1}^3 \beta_n [\text{Tu}]_{\text{libre}}^n} \cdot 100 \quad (34)$$

### II.2.3. Cas de l'or

L'or ne formant qu'une seule espèce stable quelle que soit la concentration de la thiourée, le problème de la répartition des espèces ne se pose pas.

## II.3. Répartition des espèces metal-thiourée en solution aqueuse

La figure 3 donne la répartition des espèces formées entre le cuivre et la thiourée calculées à partir des équations (24), (25) et (26) en fonction de la concentration de la thiourée. Elle montre que dans la gamme de concentration en thiourée  $10^{-5}$ - $10^{-3}$  M seule

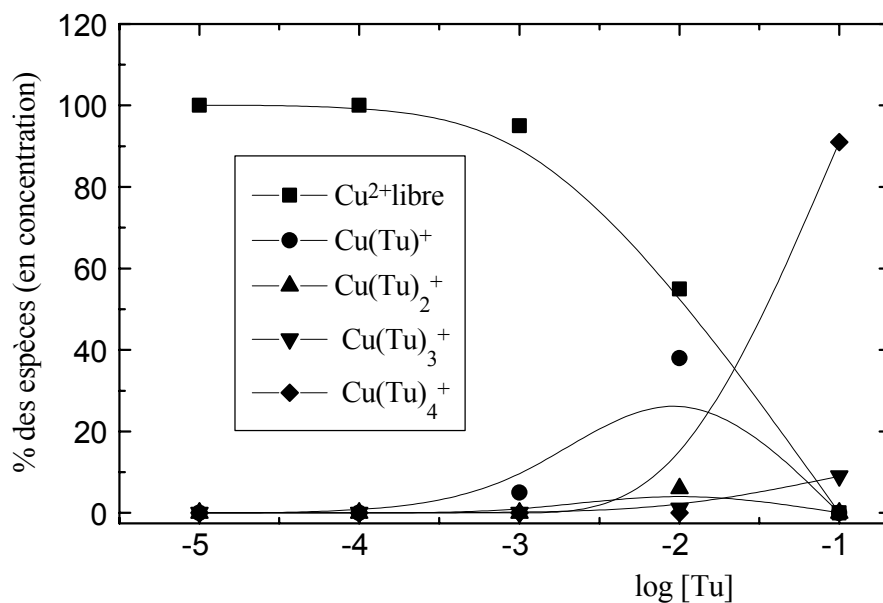
l'espèce  $\text{Cu}^{2+}$  prédomine en solution. Entre  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  M, l'espèce  $\text{Cu}(\text{Tu})^+$  sera celle qui prédominera le plus. Au delà de  $10^{-2}$  M, l'espèce  $\text{Cu}(\text{Tu})_4^+$  est pratiquement la seule espèce formée avec une faible présence de l'espèce  $\text{Cu}(\text{Tu})_3^+$ .

La figure 4, montre la variation du pourcentage des espèces formées en solution aqueuse en faisant varier la concentration initiale du cuivre et en maintenant la concentration de la thiourée constante à 0.1 M. Pratiquement dans tout le domaine de concentration  $10^{-5}$ - $10^{-2}$  M en cuivre, seule l'espèce  $\text{Cu}(\text{Tu})_4^+$  est formée. Au-delà d'une concentration de  $10^{-2}$  M,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cu}(\text{Tu})^+$  prédominent à leur tour en solution.

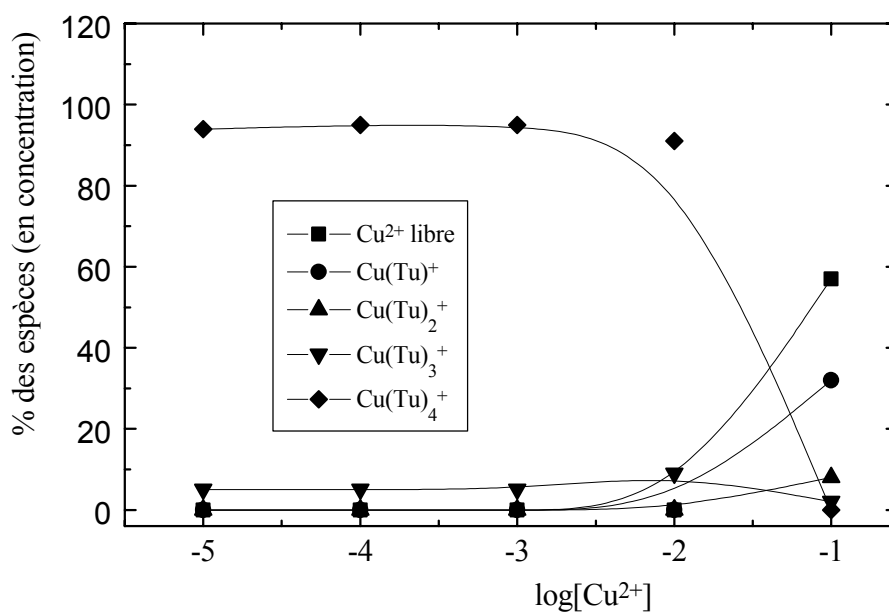
La figure 5 met en évidence la formation progressive du bisulfure de formamidine en solution au fur et à mesure que la concentration initiale en thiourée augmente.

La figure 6 donne la répartition des espèces formées en solution aqueuse en fonction de la concentration initiale en thiourée calculées à partir des équations (33) et (34). Les résultats montrent que dans le domaine  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  M en thiourée seule l'espèce  $\text{Ag}^+$  prédomine. Entre  $10^{-4}$  et  $10^{-2}$  M, l'espèce qui sera formée quantitativement sera  $\text{Ag}(\text{Tu})^+$ . Au-delà de  $10^{-2}$  M, c'est l'espèce  $\text{Ag}(\text{Tu})_3^+$  qui sera la seule à se former en solution. On peut remarquer que l'espèce  $\text{Ag}(\text{Tu})_2^+$  ne prédomine dans aucun domaine de concentration.

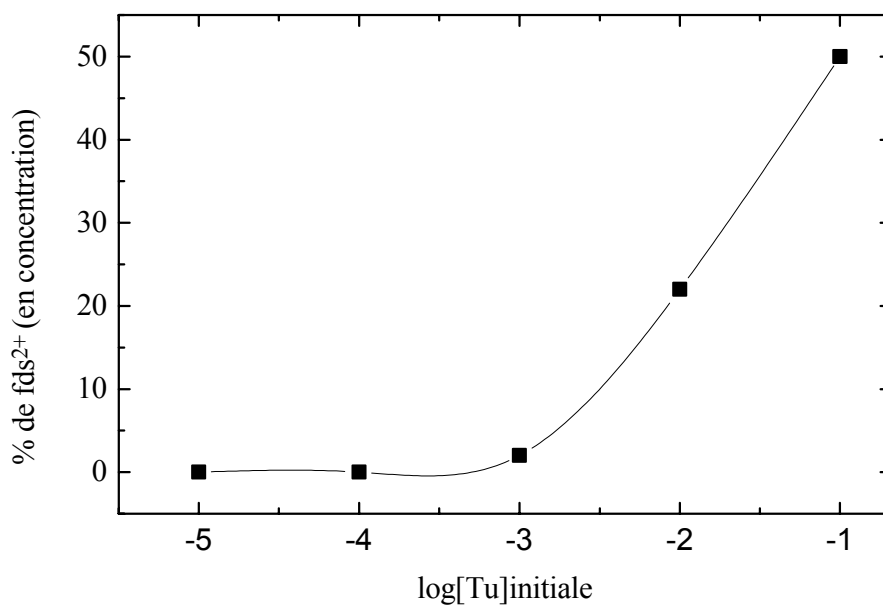
La figure 7, donne la variation du pourcentage des espèces formées en phase aqueuse en faisant varier la concentration initiale en argent et maintenant la concentration de thiourée constante à 0.1 M. Pratiquement dans tout le domaine  $10^{-5}$ - $10^{-2}$  M en argent, seule l'espèce  $\text{Ag}(\text{Tu})_3^+$  est formée. Au-delà de  $10^{-2}$  M,  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Ag}(\text{Tu})^+$  prédominent à leur tour en solution.



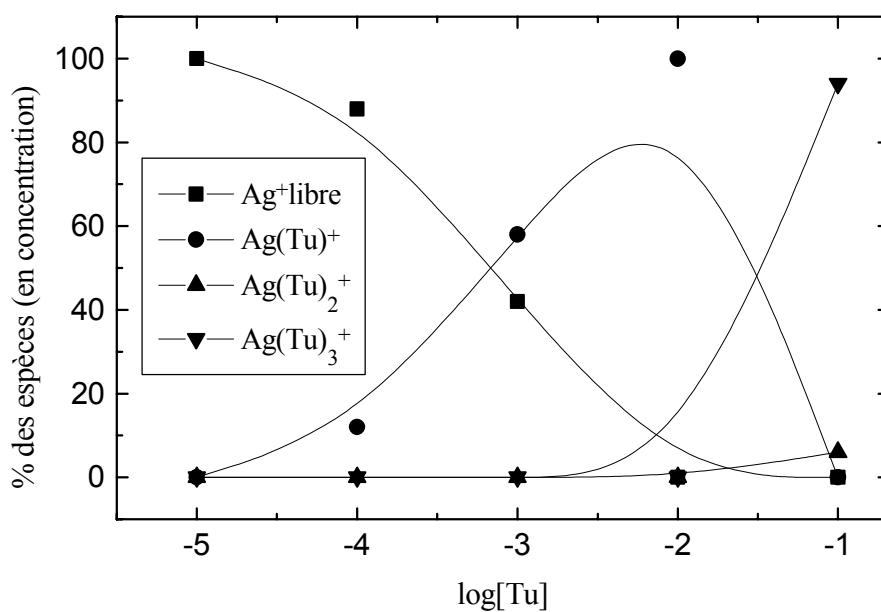
**Figure 3: Répartition des espèces cuivre-thiourée en phase aqueuse en fonction de la concentration initiale en thiourée. [Cu<sup>2+</sup>]=0.01 M**



**Figure 4: Répartition des espèces cuivre-thiourée en phase aqueuse en fonction de la concentration initiale du cuivre. [Tu]=0.1 M**



**Figure 5: Evolution de la quantité de bisulfure de formamidine formé par oxydation de la thiourée avec le cuivre en fonction de la concentration initiale en thiourée.  $[Cu^{2+}] = 0.01$  M**



**Figure 6: Répartition des espèces argent-thiourée en phase aqueuse en fonction de la concentration initiale en thiourée.  $[Ag^+] = 0.01$  M**

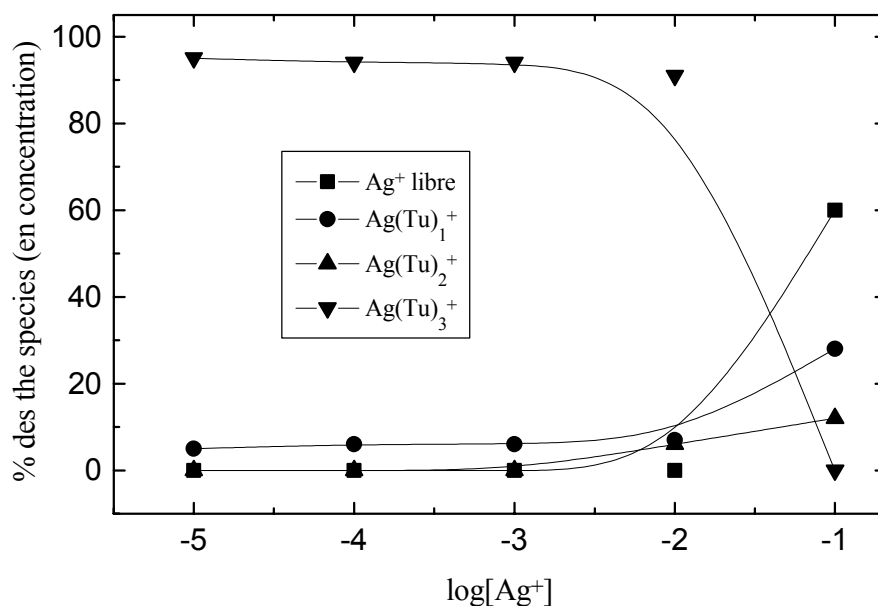


Figure 7: Répartition des espèces argent-thiourée en phase aqueuse en fonction de la concentration initiale en argent. [Tu]=0.1 M

### III. Les complexes métal-polyéther et métal-thiourée-polyéther

La complexation d'un cation métallique par un polyéther macrocyclique est assurée par l'insertion du cation dans une cavité de taille adéquate et sa liaison avec le macrocycle est réalisée grâce à la présence de sites d'interaction polaires qui tapissent la cavité [43]. La complémentarité entre la cavité macrocyclique (forme, taille, nombre de sites de liaison) et le substrat cationique détermine le type de complexe.

Lorsque la taille du cation et celle de la cavité préformée du macrocycle sont très proches, le cation se place au centre de la cavité. Cependant, le cation reste accessible par les deux faces du macrocycle, ce qui conduit à la formation d'une paire d'ions.

Dans certains cas, lorsque le macrocycle est trop grand, le cation le réorganise fortement pour former une cavité induite. Ce changement de conformation a un effet sur la stabilité et la sélectivité de la complexation.

Ainsi, lorsque le cation et la cavité sont complémentaires, la stœchiométrie du complexe formé est généralement de type 1:1 et lorsque le cation est plus gros, il se forme alors un complexe de type 2:1 de type sandwich.

Suivant ses aptitudes à la coordination avec le cation, l'anion peut fortement influencer le type et la structure du complexe :

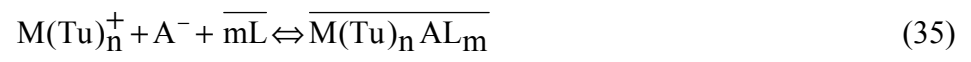
- Formation de paire d'ions ou de molécules sandwich
- Déformation du ligand
- Position du cation : dans certains cas, le cation est tiré hors de la cavité par une forte interaction avec un anion très chélatant
- Formation de complexes dinucléaires

Les molécules d'eau présentent un intérêt particulier car la perte progressive de la couche de solvatation, lors de la complexation, correspond aux étapes de formation du complexe. La cavité du polyéther est remplie partiellement par des molécules d'eau liées, d'une part au cation, d'autre part, aux atomes d'oxygène de la couronne et à l'anion par liaisons hydrogène.

Les interactions des cations avec des groupes latéraux fixés sur le macrocycle peuvent aussi conduire à de nouvelles possibilités de contrôle des propriétés complexantes.

Plusieurs travaux de caractérisation de complexes métalliques avec des polyéthers macrocycliques ont été rapportés par la littérature [5-11, 43]. Cependant aucun travail n'a été consacré aux complexes d'ions métalliques en milieu acido-thiourée avec ce type de complexants. Dans cette optique, nous nous proposons dans ce travail de former puis de caractériser des complexes de l'argent, du cuivre et de l'or en milieu acido-thiourée avec quatre polyéthers macrocycliques: la dibenzo-18-couronne-6 (DB18C6), la diaza-18-couronne-6 (DA18C6), la hexathia-18-couronne-6 (HT18C6) et la hexaaza-18-couronne-6 (HA18C6) dont les structures moléculaires sont représentées sur la figure 2. Ces polyéthers diffèrent essentiellement par la nature des hétéroatomes et des substituants.

La complexation des trois ions métalliques en milieu acido-thiourée avec un polyéther macrocyclique donne naissance à des supercomplexes selon le mécanisme suivant:



où M représente le métal (M= Ag, Cu, Au), A<sup>-</sup> le co-ion (nitrate ou chlorure) et L le polyéther.

# CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DES COMPLEXES DE L'ARGENT, DU CUIVRE ET DE L'OR EN MILIEU ACIDO-THIOUREE AVEC LES POLYETHERS MACROCYCLIQUES

## I. Introduction

Dans le but de mettre en évidence les mécanismes de transfert des ions Ag(I), Cu(I) et Au(I) sous forme de complexes  $M(Tu)_n^+$  ( $M=Ag, Cu, Au; n=1-4$ ), nous avons entrepris de caractériser les différents complexes formés en phases aqueuse et organique en utilisant deux méthodes spectroscopiques: UV-visible et Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR).

## II. Partie expérimentale

### II.1. Réactifs et préparation des solutions

Les ligands utilisés pour la réalisation de ce travail sont les quatre polyéthers macrocycliques cités et produits par Aldrich. Les solvants utilisés sont le chloroforme et l'éthanol produits par Fluka.

Les sels métalliques utilisés sont le nitrate d'argent, le nitrate de cuivre, et le tetrachloroaurate de sodium (Fluka). La thiourée et le bisulfure de formamidine sont produits par Fluka.

Les réactifs utilisés pour la détermination de la concentration des ions nitrates sont des réactifs sous forme de kits prêts à l'emploi produits par Carlo Erba.

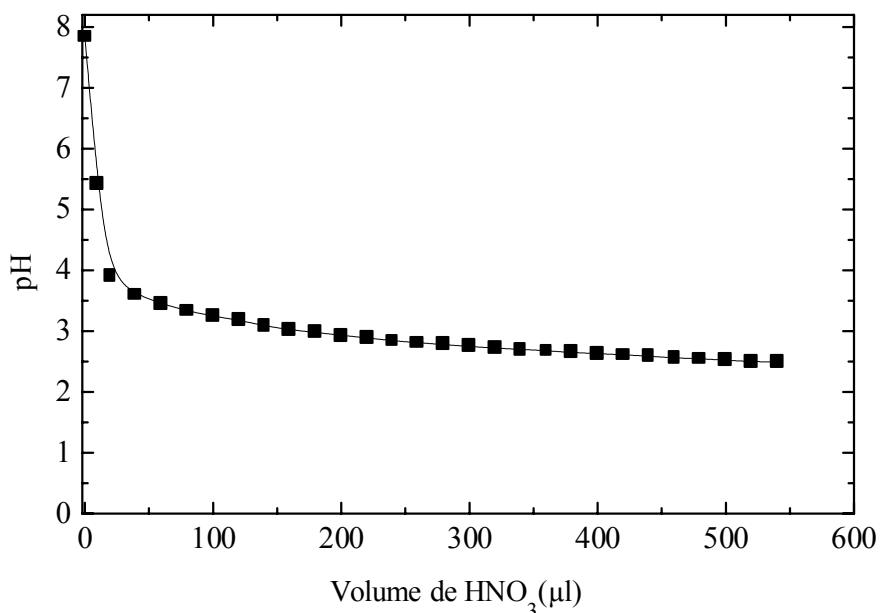
### II.2. Préparation des complexes

La préparation des supercomplexes métal-thiourée-éther couronne en solution organique a été réalisée en deux étapes :

- Préparation des complexes métal-thiourée en solution aqueuse
- Préparation des supercomplexes en phase organique.

a). Préparation des complexes métal-thiourée.

Pour déterminer le pH de formation des complexes métal-thiourée, il est nécessaire de déterminer le pH de protonation maximale de thiourée par ajout de petits volumes d'acide nitrique à 67%. La figure 8 montre la variation du pH d'une solution de thiourée  $10^{-2}$  M en fonction du volume d'acide rajouté.



**Figure 8: Variation du pH d'une solution 0.01 M de thiourée en fonction du volume d'acide nitrique versé**

La chute brutale du pH correspond à la protonation de la thiourée selon l'équilibre (5). La stabilisation du pH autour de 2.5 correspond à la protonation complète de la thiourée. Ainsi, pour former les complexes métal-thiourée il est nécessaire d'opérer à des  $\text{pH} < 2.5$ . Pour notre part nous avons, à l'instar des autres auteurs [27-33], retenu le  $\text{pH}=1$ .

Les complexes du cuivre, de l'argent et de l'or avec la thiourée ont été préparés ensuite selon le protocole expérimental suivant:

- Complexes de l'argent et du cuivre

A 3 ml d'une solution aqueuse de nitrate métallique de concentration  $2 \cdot 10^{-2}$  M sont rajoutés au goutte à goutte 3 ml d'une solution de thiourée de concentration variable comprise entre  $2 \cdot 10^{-5}$  et  $2 \cdot 10^{-1}$  M préalablement ajustée à  $\text{pH}=1$  par de l'acide nitrique. Le mélange est ensuite agité à l'aide d'un agitateur de type Heidolph Top-Mix 94323 à la vitesse de 2400 tours par minute (tpm) puis, laissé au repos pendant 24 heures dans un bain thermostaté à  $25 \pm 0.1$  °C.

- Complexes de l'or

Dans le cas des complexes de l'or, à pH=1 la dissociation du chloroaurate de sodium conduit à l'espèce  $\text{HAuCl}_4$  [20-23]. La concentration en métal est fixée à  $5 \cdot 10^{-4}$  M.

b). Préparation des supercomplexes

Les complexes en phase organique sont préparés en mélangeant volume à volume (5/5 ml) la solution aqueuse contenant le complexe métal-thiourée avec des solutions  $10^{-3}$  M de polyéther dans le chloroforme. Les deux phases, organique et aqueuse, obtenues sont séparées par centrifugation. La phase organique est ensuite évaporée à sec et le solide obtenu est lavé avec de l'eau, puis avec un mélange eau-éthanol afin d'éliminer les quantités de polyéther non complexées. Son étude future nous permettra d'étayer certaines hypothèses quant aux liaisons. Le complexe formé est ensuite dissous dans un mélange chloroforme-éthanol [18].

### II.3. Caractérisation des complexes

Les phases organiques et aqueuses sont analysées par spectrophotométrie UV-visible à l'aide d'un spectrophotomètre de type Shimadzu UV-160A et par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) à l'aide d'un appareil de type Shimadzu Corporation Chart 200-91538.

## III. Résultats et discussion

### III.1. Etude des complexes par spectroscopie Uv-visible

#### III.1.1. Mise en évidence des complexes métal-thiourée en phase aqueuse

##### III.1.1.1. Les complexes cuivre-thiourée

Le tableau II regroupe les valeurs des longueurs d'ondes d'absorption en fonction de la concentration de thiourée. Le cuivre forme avec la thiourée quatre complexes successifs qui absorbent respectivement à 244, 260, 300 et 320 nm et correspondent aux formules  $\text{Cu}(\text{Tu})_n^+$  avec  $n=1-4$  selon l'équilibre (6). Par ailleurs, la longueur d'onde d'absorption d'une solution 0.1 M de thiourée à pH=1 est égale à 247 nm. Les ions nitrates, l'argent, le cuivre et l'or

absorbent aux longueurs d'ondes d'absorption 232.6 nm, 275 nm, 300 nm et 320 nm respectivement. Ces résultats sont conformes à ceux signalés dans la littérature [22-31].

Au-delà d'une concentration de 0.1 M en thiourée, une nouvelle bande de longueur d'onde d'absorption 289 nm apparaît. Elle correspondrait probablement à la formation d'un complexe mixte cuivre-thiourée-bisulfure de formamidine. En effet, à cette valeur de concentration il y a prédominance de l'espèce  $\text{fds}^{2+}$ .

Nous avons observé qu'à la concentration  $5.10^{-2}$  M commence l'apparition d'un précipité jaune-verdâtre de bisulfure de formamidine produit de l'oxydation de la thiourée mais qui ne participe pas à la formation du complexe mixte. En effet, les longueurs d'onde d'absorption d'une solution  $10^{-2}$  M de bisulfure de formamidine pur et d'une solution préparée à partir du précipité obtenu précédemment sont toutes deux égales à 217.8 nm.

**Tableau II: Longueurs d'onde d'absorption des complexes cuivre-thiourée en fonction de la concentration de thiourée.**

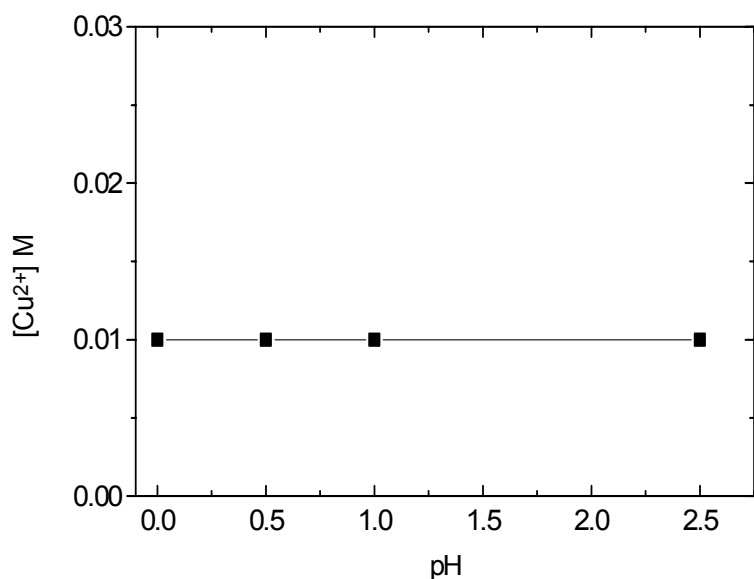
	$\lambda(\text{nm})$									
[Tu] M	$10^{-5}$	$5.10^{-5}$	$10^{-4}$	$5.10^{-4}$	$10^{-3}$	$5.10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	0.2	0.39
	244.2	244.2	244.6	260.6	260.2	300.2	300.8	320.8	289.4	289.4

### III.1.1.2. Etude de la possibilité de formation des complexes mixtes cuivre-bisulfure de formamidine-thiourée et cuivre-bisulfure de formamidine.

La formation du précipité obtenu lors de la préparation des complexes cuivre-thiourée en phase aqueuse nous a amenés à vérifier que ce dernier n'est pas un composé mixte cuivre-bisulfure de formamidine ou cuivre-thiourée-bisulfure de formamidine. Pour cela nous avons procédé à l'analyse du cuivre dans le filtrat par spectrophotométrie d'absorption atomique. La quantité de cuivre contenue dans le filtrat est rigoureusement égale à la quantité initiale ayant servi à la préparation des complexes. Ce résultat qui implique l'absence de cuivre dans le précipité montre que ce dernier est du bisulfure de formamidine pur.

La figure 9 donne l'évolution de la concentration du cuivre dans le filtrat en fonction du pH. Elle montre l'absence de complexes cuivre-formamidine.

Les complexes entre le cuivre et la thiourée seraient alors quantitativement présents en phase aqueuse.



**Figure 9: Concentration du cuivre dans la solution aqueuse en fonction du pH.**  
**[Cu<sup>2+</sup>] = 0.01 M, [Tu]=0.1 M.**

### III.1.1.3. Les complexes argent-thiourée

Le tableau III regroupe les valeurs des longueurs d'ondes d'absorption en fonction de la concentration de thiourée pour une concentration en cuivre égale à  $10^{-2}$  M. Il montre que l'argent forme trois complexes absorbant respectivement aux longueurs d'ondes d'absorption 252, 260 et 298 nm et correspondant aux formules  $Ag(Tu)_n^+$  avec  $n=1-3$  selon l'équilibre (10). Ce résultat est conforme à celui de la littérature [22, 32].

Par ailleurs, un trouble de couleur blanche, qui noircit à la lumière, est observé juste après le mélange de la solution métallique avec la solution de thiourée de concentration comprise entre  $10^{-2}$  M et  $10^{-1}$  M ce qui a rendu l'exploitation de cette zone de concentration impossible. Ce composé ne peut être que de l'argent colloïdal [1].

**Tableau III: Longueurs d'onde d'absorption des complexes argent-thiourée en fonction de la concentration de thiourée.**

	$\lambda(\text{nm})$							
[Tu] M	$10^{-5}$	$5.10^{-5}$	$10^{-4}$	$5.10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-1}$	0.2	0.39
	252.2	252.4	252.6	260.2	260	298.2	2984	298.2

#### III.1.1.4. Les complexes or-thiourée

Dans le cas de l'or, un seul type de complexe absorbant à la longueur d'onde 270 nm est formé quelle que soit la concentration de thiourée. Il correspond à l'équilibre (14). Aucun produit secondaire n'est obtenu.

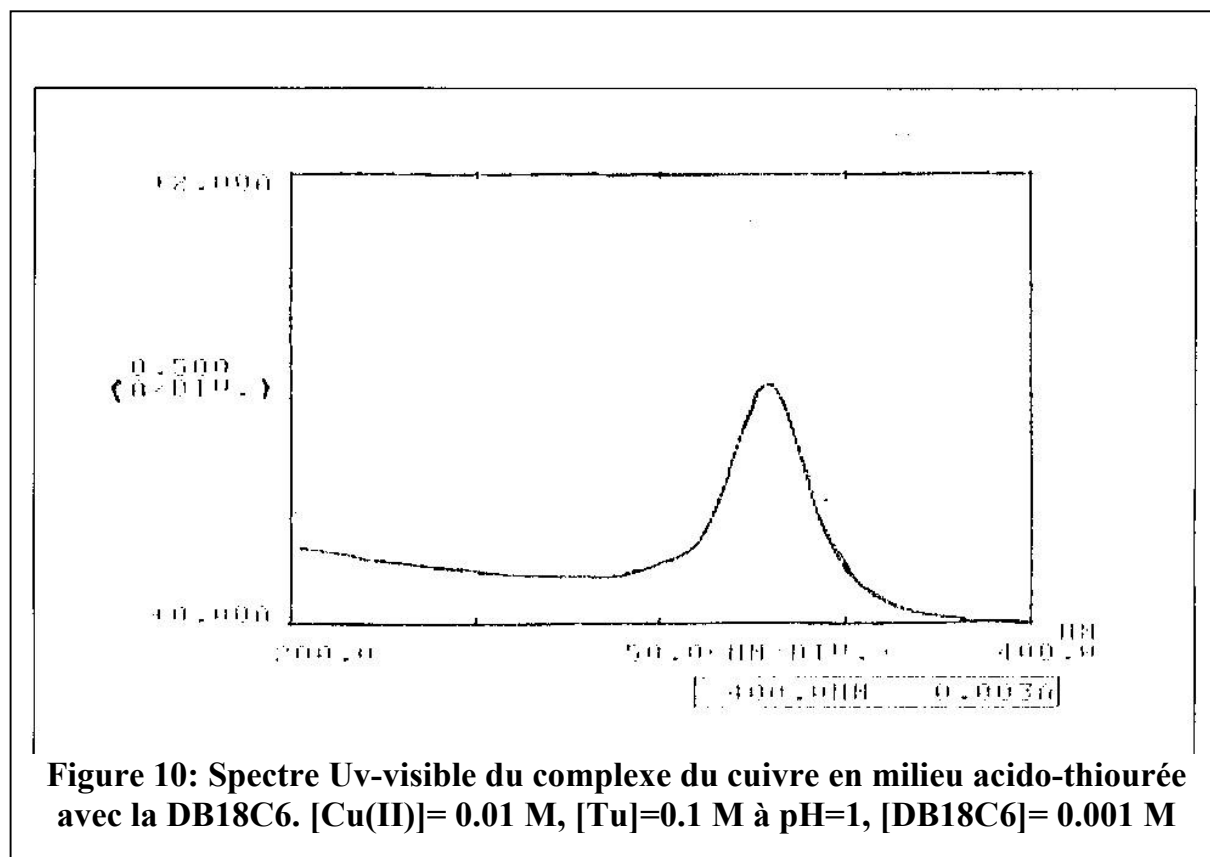
#### III.1.2. Mise en évidence des supercomplexes métal-thiourée-éther couronne en phase organique

Les spectres UV-visible font apparaître une seule bande pour les complexes obtenus avec les quatre polyéthers et dont les valeurs sont consignées dans le tableau IV. La figure 10 donne à titre d'exemple le spectre UV-visible du supercomplexe cuivre-thiourée-DB18C6.

**Tableau IV: Longueurs d'ondes d'absorption des complexes de l'argent, du cuivre et de l'or avec la DB18C6, la HT18C6, la DA18C6 et la HA18C6**

Complexant	$\lambda(\text{nm})$ En absence de thiourée			$\lambda(\text{nm})$ En présence de 0.1 M de thiourée à pH=1		
	Argent	Cuivre	Or	Argent	Cuivre	Or
DB18C6	264	301	291	263	300	291
HT18C6	265	269	261	267	256	258
DA18C6	249	255	251	270	262	252
HA18C6	243	247	317	243	247	318

Chaque polyéther macrocyclique forme des complexes différents avec l'argent, le cuivre et l'or en présence et absence de thiourée. Cependant, pour un même ion métallique, les longueurs d'ondes d'absorption obtenues pour les quatre polyéthers en présence et absence de thiourée se rapprochent.



### III.1.3. Etude de la possibilité de formation de complexes éther couronne-bisulfure de formamidine et éther couronne-thiourée

#### - Complexes éther couronne-thiourée

La complexation de la thiourée par un polyéther macrocyclique a été vérifiée. En effet, les spectres d'absorption UV-visible de solutions obtenues en rajoutant de la thiourée 0.1 M (à pH=1) à la solution  $10^{-3}$  M du polyéther dans le chloroforme, font apparaître des bandes d'absorption à 297.8, 298.5, 299.32 et 300.1 nm pour la DB18C6, HT18C6, DA18C6 et HA18C6 respectivement. Ce qui implique que les quatre polyéthers macrocycliques forment des complexes avec la thiourée. Certains de ces complexes ont été signalés par Pedersen [44].

#### - Complexes éther couronne-bisulfure de formamidine

Aucune nouvelle longueur d'onde n'a été décelée après ajout de bisulfure de formamidine à la phase organique. Ceci montre que le bisulfure de formamidine n'est pas complexé par les quatre polyéthers macrocycliques.

### III.1.4. Détermination de la stœchiométrie des supercomplexes éther-couronne-métal-thiourée

Nous avons entrepris de déterminer la stœchiométrie des supercomplexes en appliquant deux méthodes spectroscopiques [45].

#### III.1.4.1. Méthode des variations continues

Pour des complexes de forme  $(M(Tu)_n^+)_x L_y$ , le rapport de x et y est donné par:

$$\frac{x}{y} = \frac{X_{\max}}{1 - X_{\max}} \quad \text{avec} \quad X = \frac{C_L}{C_M + C_L}$$

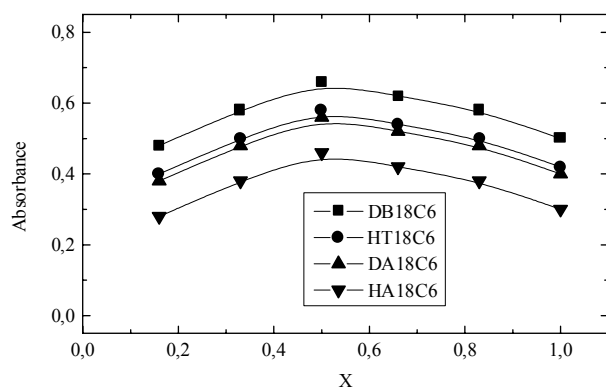
$C_M$  = concentration totale de du métal dans le complexe  $M(Tu)_n^+$  qui sera prise égale à la concentration initiale du métal et  $C_L$  = concentration totale du ligand. La somme de ces deux entités doit être maintenue constante et faire varier la concentration du ligand, puis tracer la variation de l'absorbance en fonction de X.

La figure 11 représente l'évolution de l'absorbance aux longueurs d'ondes citées dans le tableau IV en fonction de X. Elle montre que les maxima correspondent à X=0.5. Les complexes formés sont de type 1:1.

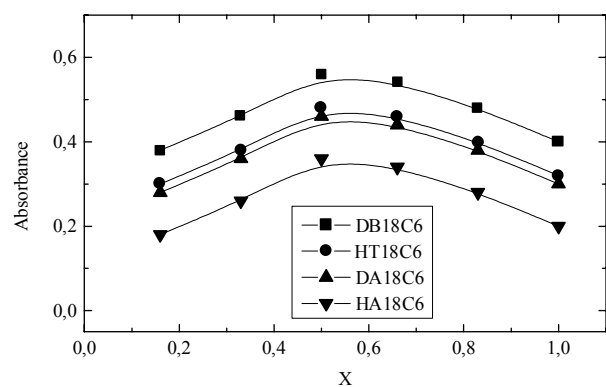
#### III.1.4.2. Méthode des rapports molaires:

L'existence de plusieurs complexes a été confirmée par la méthode des rapports molaires. En effet, en représentant l'absorbance en fonction des rapports  $C_L / C_M$  on obtient des changements de pentes dont, le nombre correspond au nombre de complexes susceptibles d'exister [45].

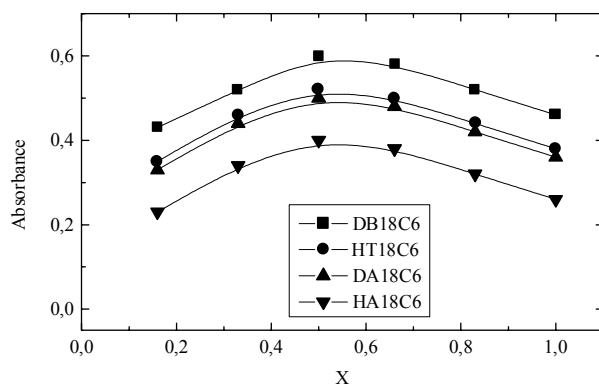
La figure 12 montre que des maximums sont obtenus pour des rapports égaux à 1 impliquant la formation de complexes de type 1 :1. Le nombre de cassures étant égal à 1, le nombre de complexes formé est 1.



(a)

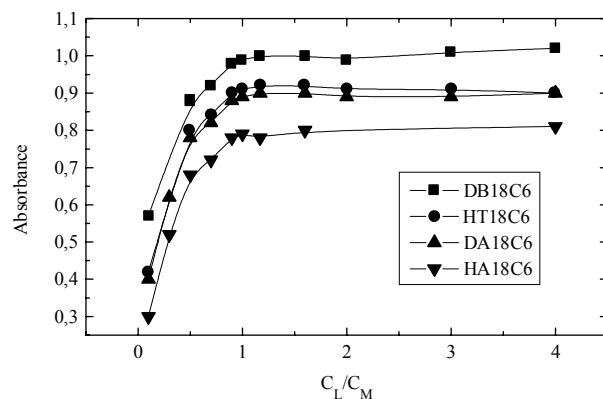


(b)

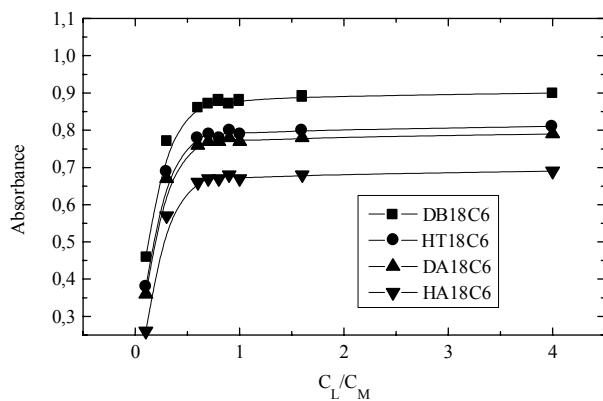


(c)

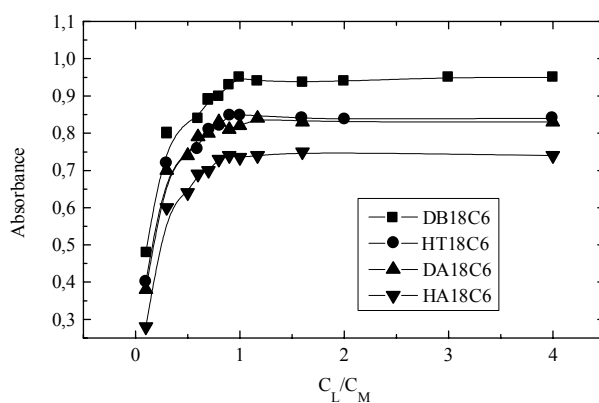
Figure 11: Variation de l'absorbance des phases organiques en fonction du rapport X. [Tu]=0.1 M à pH=1. (a) Argent , (b) Cuivre, (c) Or



(a)



(b)



(c)

Figure 12: Variation de l'absorbance des phases organiques en fonction du rapport  $C_L/C_M$ . [Tu]=0.1 M à pH=1. (a) Argent, (b) Cuivre, (c) Or

### III.2. Etude des supercomplexes par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Les figures 13-24 représentent les spectres FTIR des complexes des quatre polyéthers avec l'argent, le cuivre et l'or en milieu acido-thiourée. Les spectres des polyéthers seuls sont donnés en Annexe 3.

L'indexation des bandes est réalisée en utilisant des tables de FTIR [46] selon lesquelles:

- Dans la zone 3300-3500  $\text{cm}^{-1}$  apparaissent les bandes se rapportant à la vibration d'élongation des groupements NH (cas de la DA18C6 et de la HA18C6).
- Dans la zone 1550-1650  $\text{cm}^{-1}$  apparaissent les bandes se rapportant à la vibration de déformation des groupements NH (ceux de la DA18C6 et de la HA18C6).
- Dans la zone 1000-1220  $\text{cm}^{-1}$  apparaissent les bandes d'absorption faibles des liaisons C-N (cas de la DA18C6 et de la HA18C6).
- Des bandes de faibles intensités dues aux vibrations de la liaison C-H dans les groupements CH, et CH<sub>2</sub> apparaissent dans la région 2500-3000  $\text{cm}^{-1}$  et d'autres d'intensités moyennes vers 1450  $\text{cm}^{-1}$  (cas des quatre polyéthers).
- Des bandes d'intensités moyennes dues aux vibrations de la liaison Aromatique-H apparaissent dans la région 3000-3100  $\text{cm}^{-1}$  (cas de la DB18C6).
- Dans la zone 730-770  $\text{cm}^{-1}$  apparaissent les bandes relatives aux groupements benzène (cas de la DB18C6).
- La région 1000-1300  $\text{cm}^{-1}$  est le domaine des vibrations d'élongation des liaisons C-N et C-O et des vibrations dans le plan pour un cycle benzénique disubstitué (sauf pour la HT18C6).
- Les vibrations en phase des hydrogènes hors du plan d'un cycle ortho-disubstitué apparaissent entre 670 et 900  $\text{cm}^{-1}$  (cas de la DB18C6).
- Les liaisons C-C apparaissent dans la zone 800 et 1200  $\text{cm}^{-1}$ .
- Les bandes de faibles intensités apparaissant dans la zone 1050-1250  $\text{cm}^{-1}$  sont dues aux liaisons C-O-C (cas de la DB18C6 et de la DA18C6).
- La région 1220-1280  $\text{cm}^{-1}$  et 1410-1430  $\text{cm}^{-1}$  est le domaine des vibrations des liaisons C-S (cas de la HT18C6). Les bandes correspondantes sont d'intensités moyennes.

Le tableau V regroupe les nombres d'ondes des principales bandes de vibration caractéristiques enregistrées dans les différents spectres FTIR des polyéthers macrocycliques seuls.

**Tableau V: Principales bandes FTIR spécifiques (cm<sup>-1</sup>) des polyéthers macrocycliques DB18C6, HT18C6, DA18C6 et HA18C6**

Composé	v(N-H) (cm <sup>-1</sup> )	v(C-N) (cm <sup>-1</sup> )	v(C-O-C) (cm <sup>-1</sup> )	v(phényl) (cm <sup>-1</sup> )	v(C-C) (cm <sup>-1</sup> )	v(C-S) (cm <sup>-1</sup> )	v(C-H) (cm <sup>-1</sup> )
DB18C6	-	-	1150 <sub>i</sub>	750 <sub>i</sub>	1000 <sub>i</sub>	-	2930 <sub>m</sub>
HT18C6	-	-	-	-	1200 <sub>i</sub>	1410 <sub>i</sub>	2920 <sub>i</sub>
DA18C6	1565 <sub>i</sub>	1100 <sub>m</sub>	1250 <sub>i</sub>	-	960 <sub>i</sub>	-	2860 <sub>i</sub>
HA18C6	1562 <sub>i</sub>	1050 <sub>f</sub>	-	-	970 <sub>m</sub>	-	3050 <sub>f</sub>

« f »= faible, « m »= moyen, « i »= intense

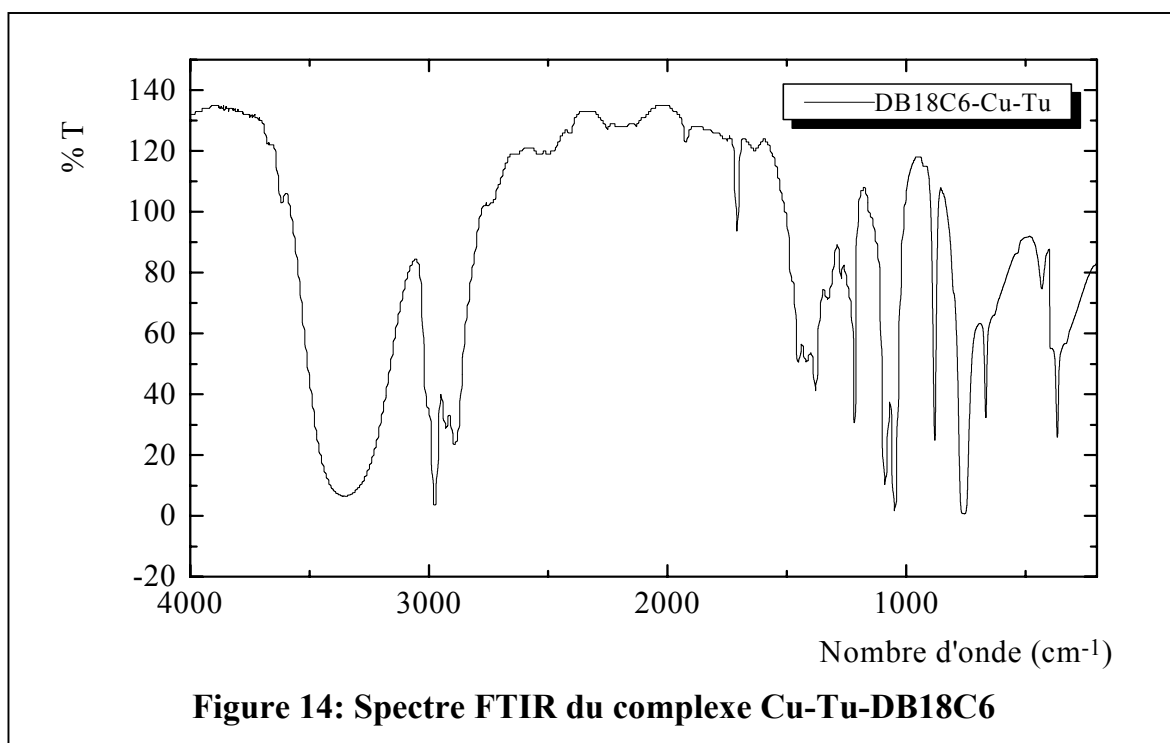
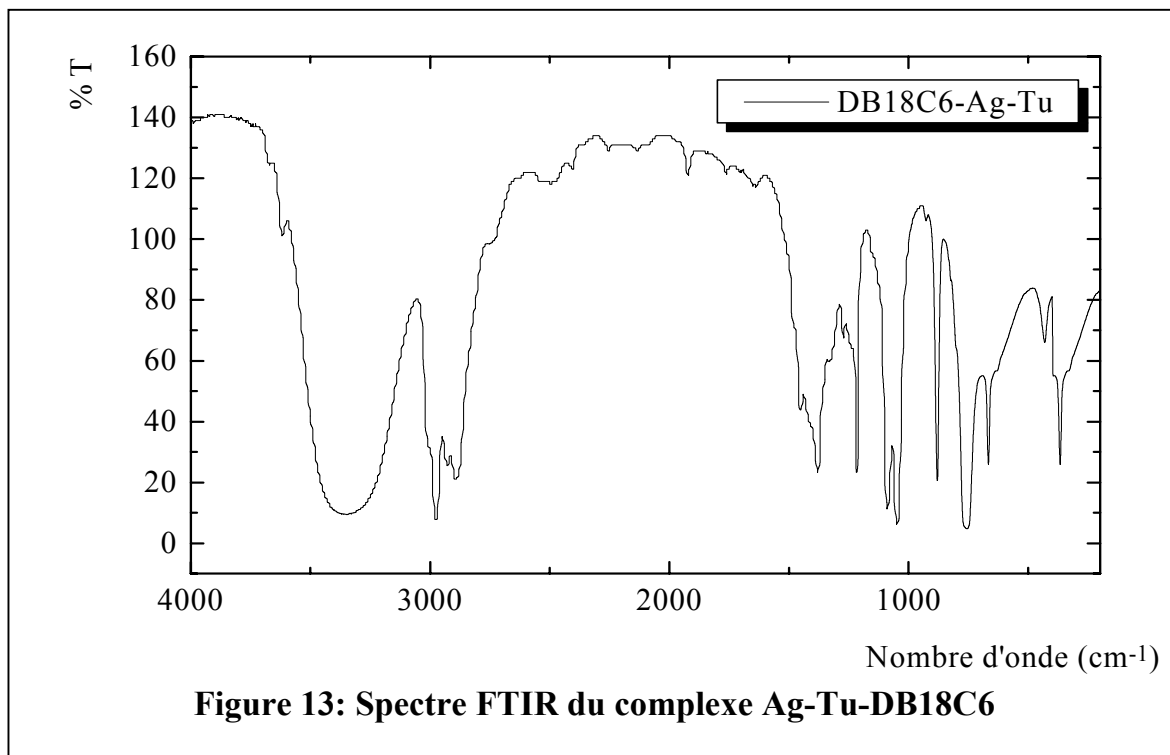
Nous remarquons l'apparition des mêmes bandes relatives aux ligands seuls avec de légers déplacements et de nouvelles bandes relatives aux groupements NH<sub>2</sub> (1550-1650 cm<sup>-1</sup> bandes de déformation) de la thiourée, et des pics intenses dans la gamme 300-600 cm<sup>-1</sup> relatifs aux liaisons métal-thiourée et métal-polyéther [47]. Les bandes intenses apparaissant à 300-350, 435-520 et 650, 490-505 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux liaisons M-S (cas de HT18C6), M-O (cas de DB18C6 et DA18C6) et M-N (cas de DA18C6 et HA18C6) respectivement [47]. La liaison M-S relative aux complexes métal-thiourée est présente sur chaque spectre. Les bandes très larges apparaissant dans la région 3000-3500 cm<sup>-1</sup> sur les spectres de tous les complexes est due au groupement OH de l'éthanol et celles de la région 700-850 cm<sup>-1</sup> des polyéthers seuls (les spectres des ligands seuls sont réalisés en forme solide sous forme de pastilles en KBr) se trouvent modifiées par la présence des liaisons C-Cl du chloroforme présent dans la solution du complexe.

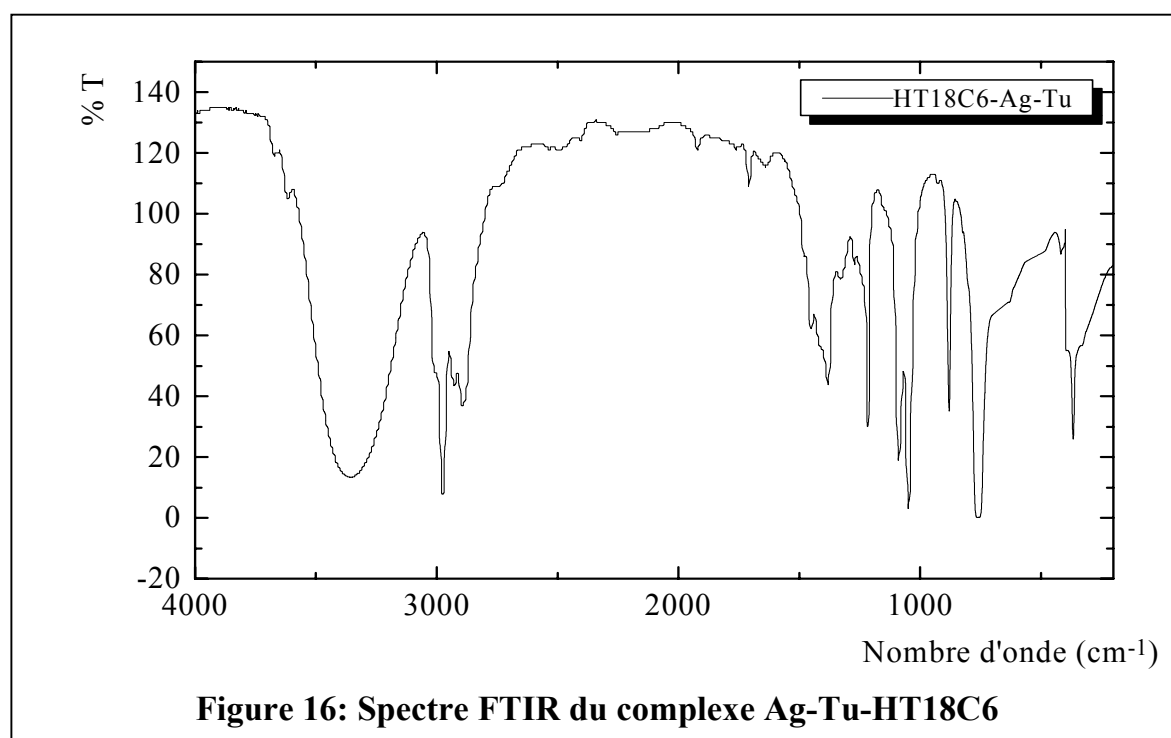
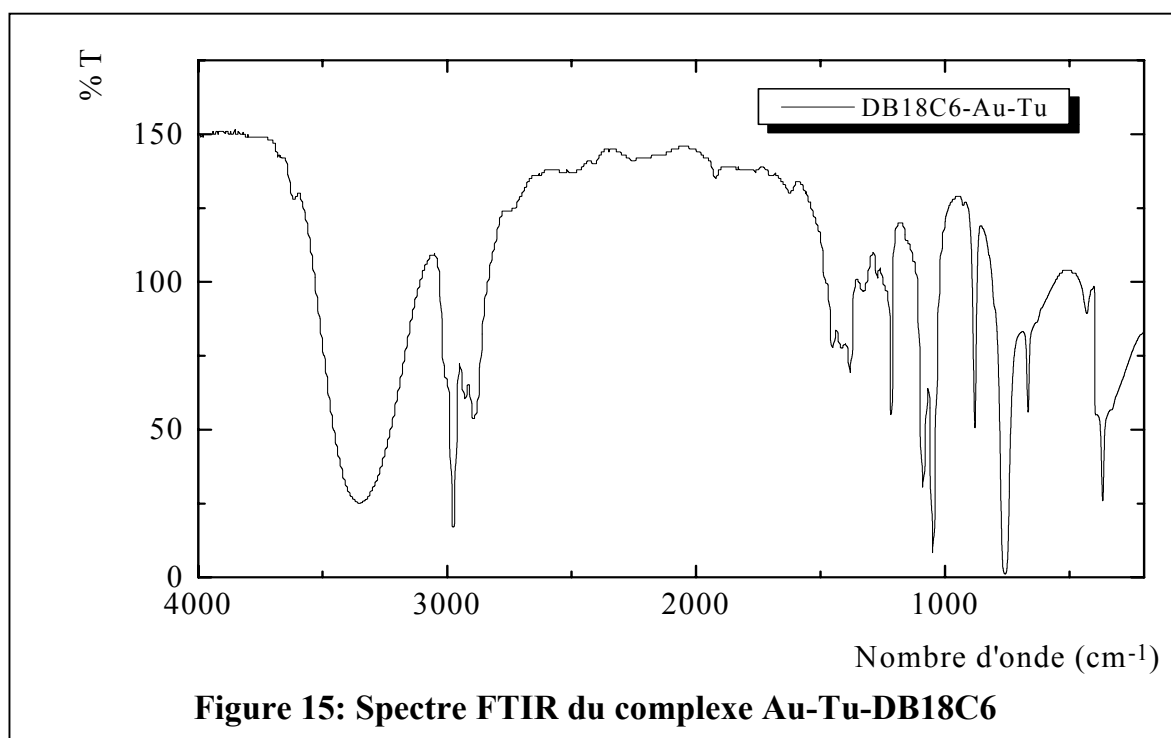
#### IV. Conclusion

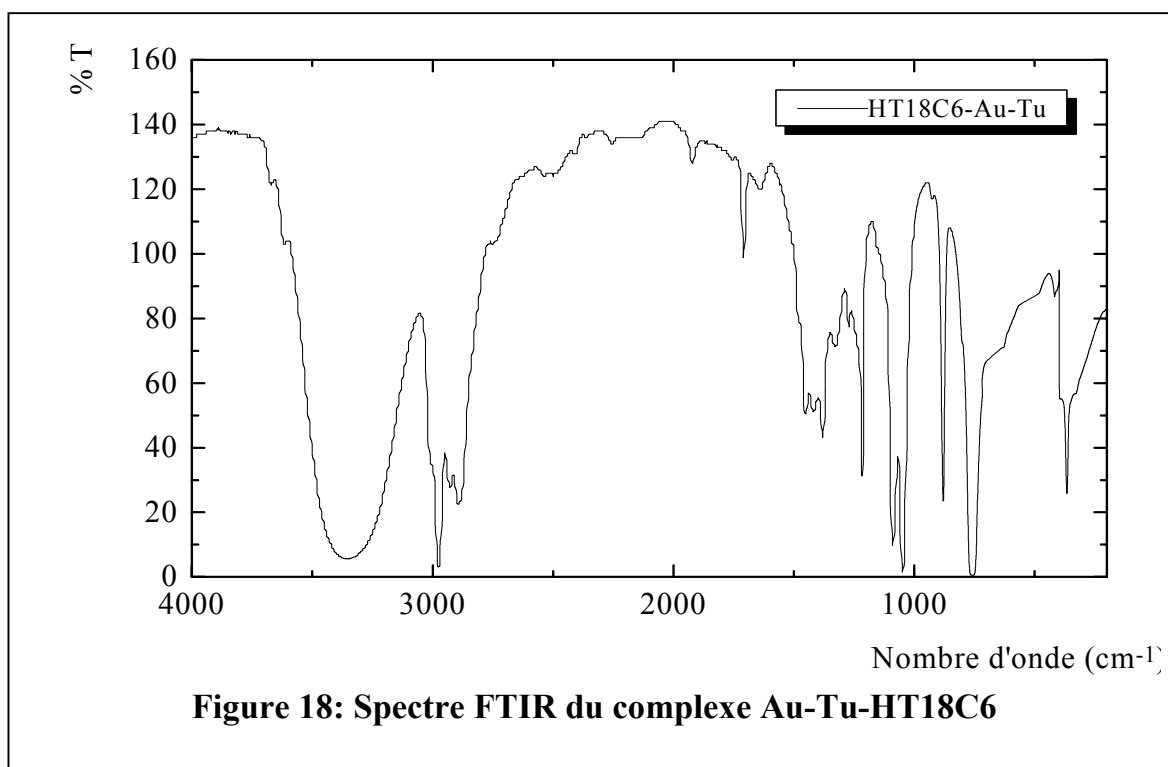
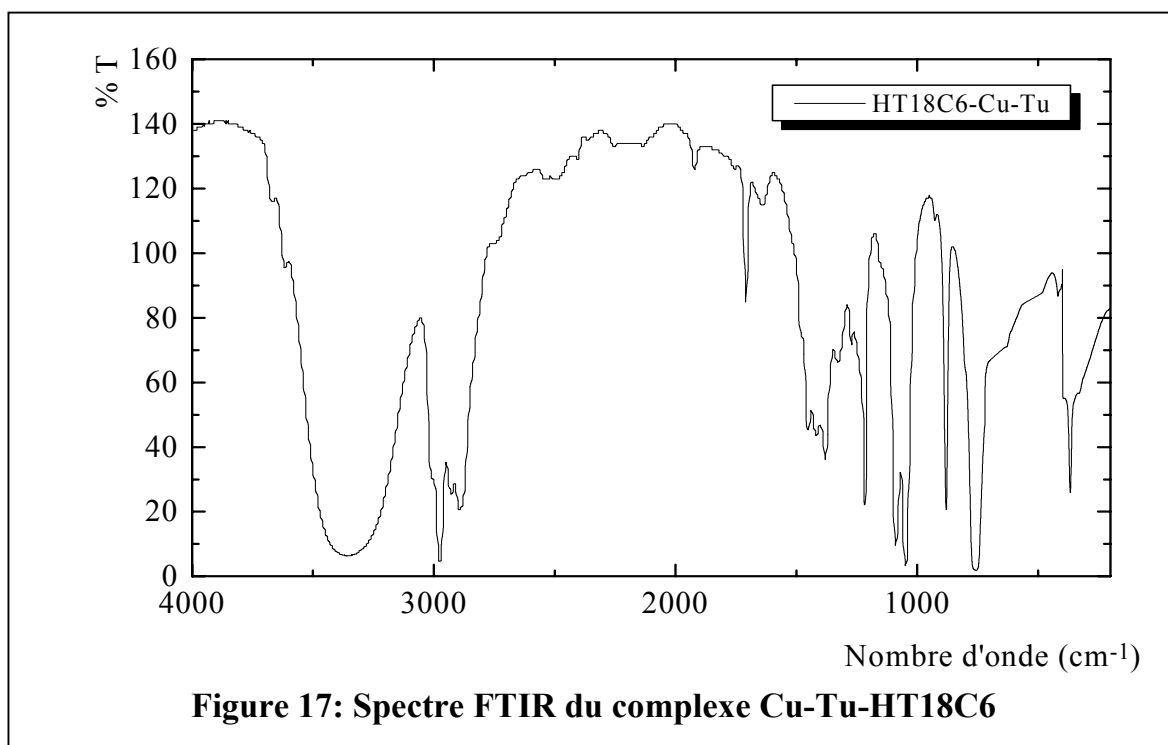
L'utilisation des deux techniques spectroscopiques d'analyse Uv-visible et FTIR nous a permis de mettre en évidence la stœchiométrie des différents complexes de l'argent, du cuivre et de l'or en milieu acido-thiourée avec les quatre polyéthers macrocycliques. Ces complexes sont représentés par la formule générale:

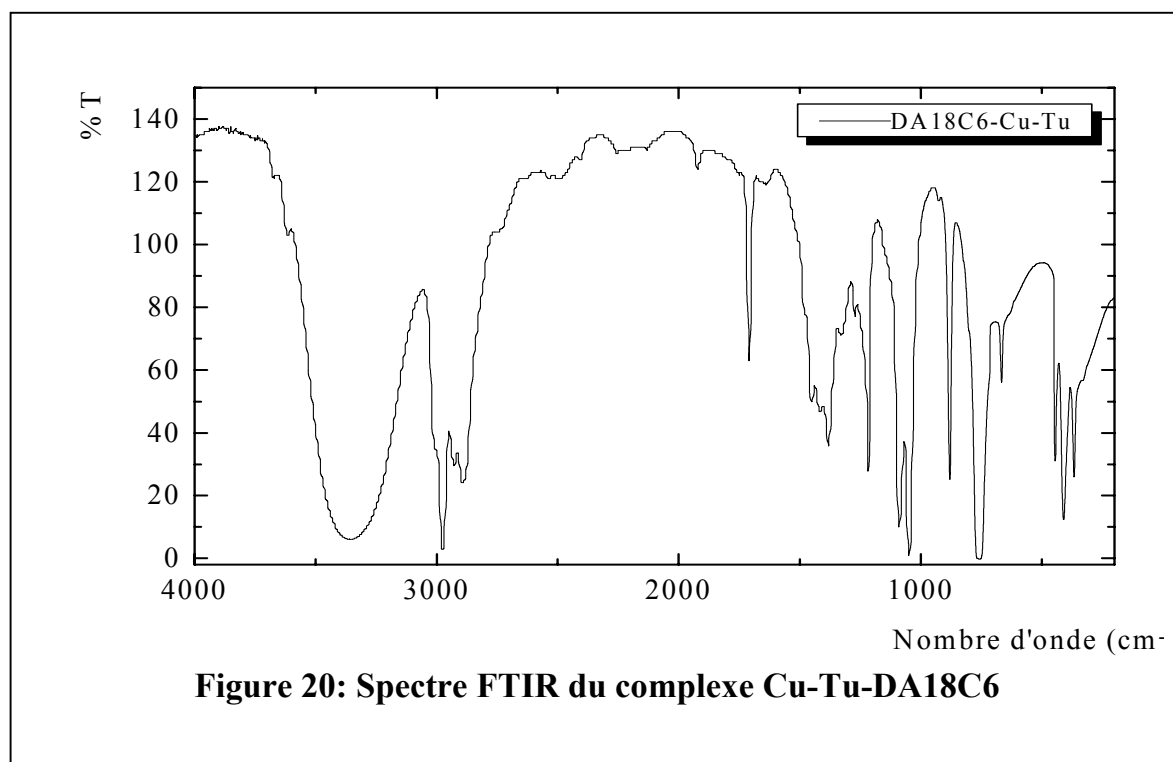
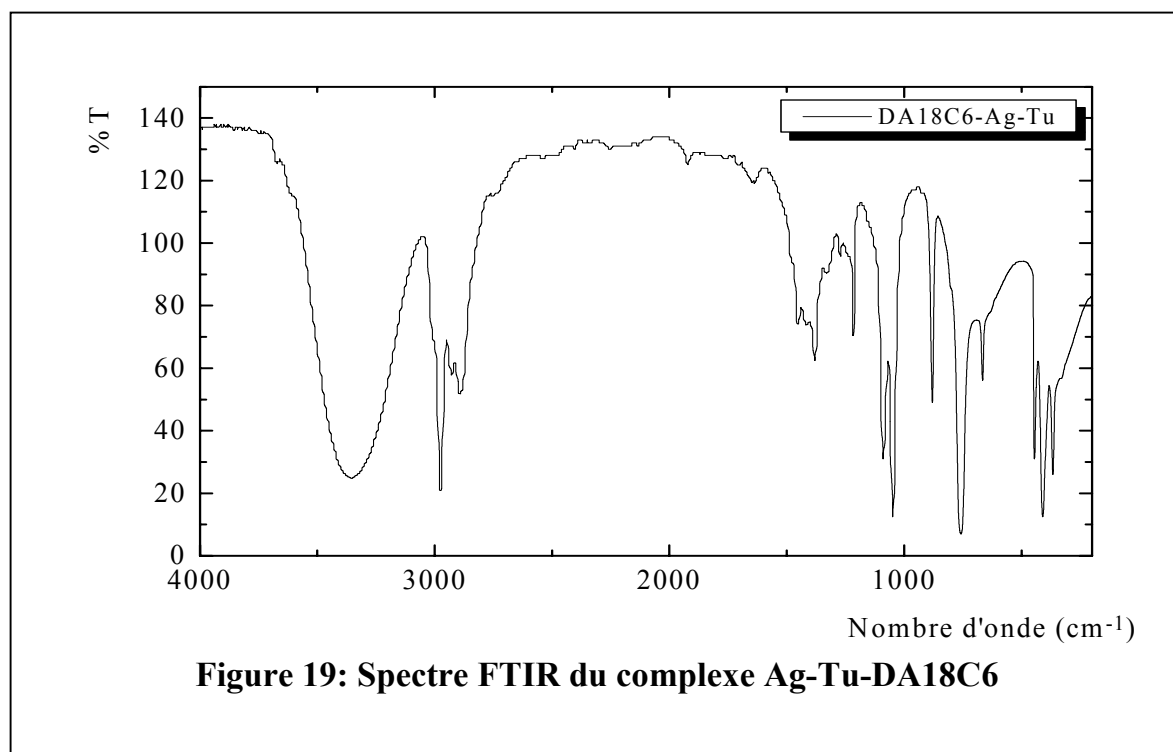


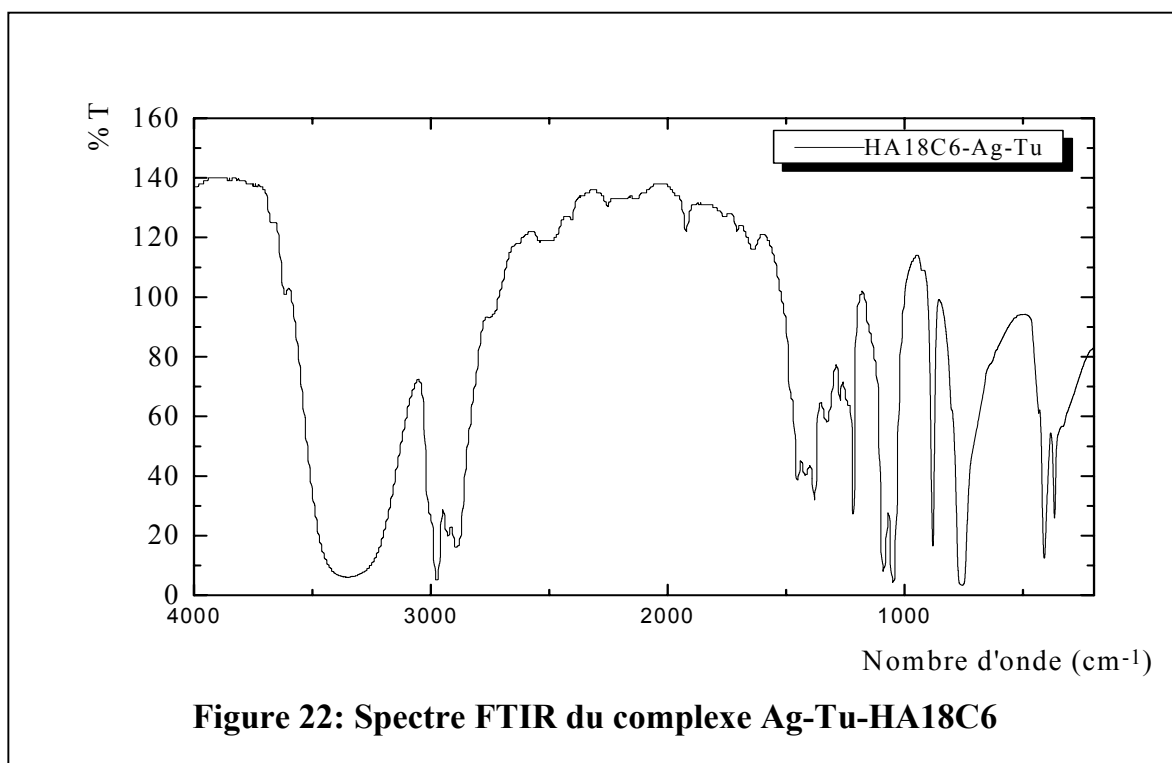
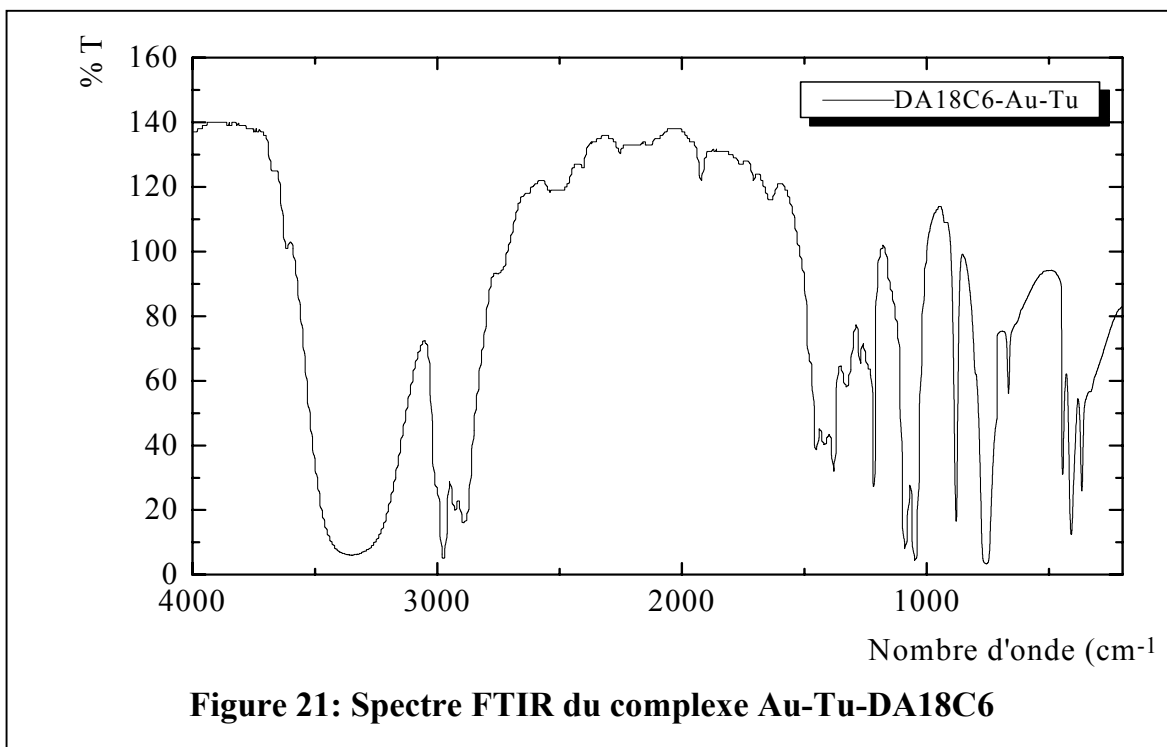
avec M= Ag, Cu, Au et n=1-4 et A le co-ion (nitrate ou chlorure). Le nombre de moles m de polyéther macrocyclique coordonné au métal, sera déterminé dans le chapitre suivant.

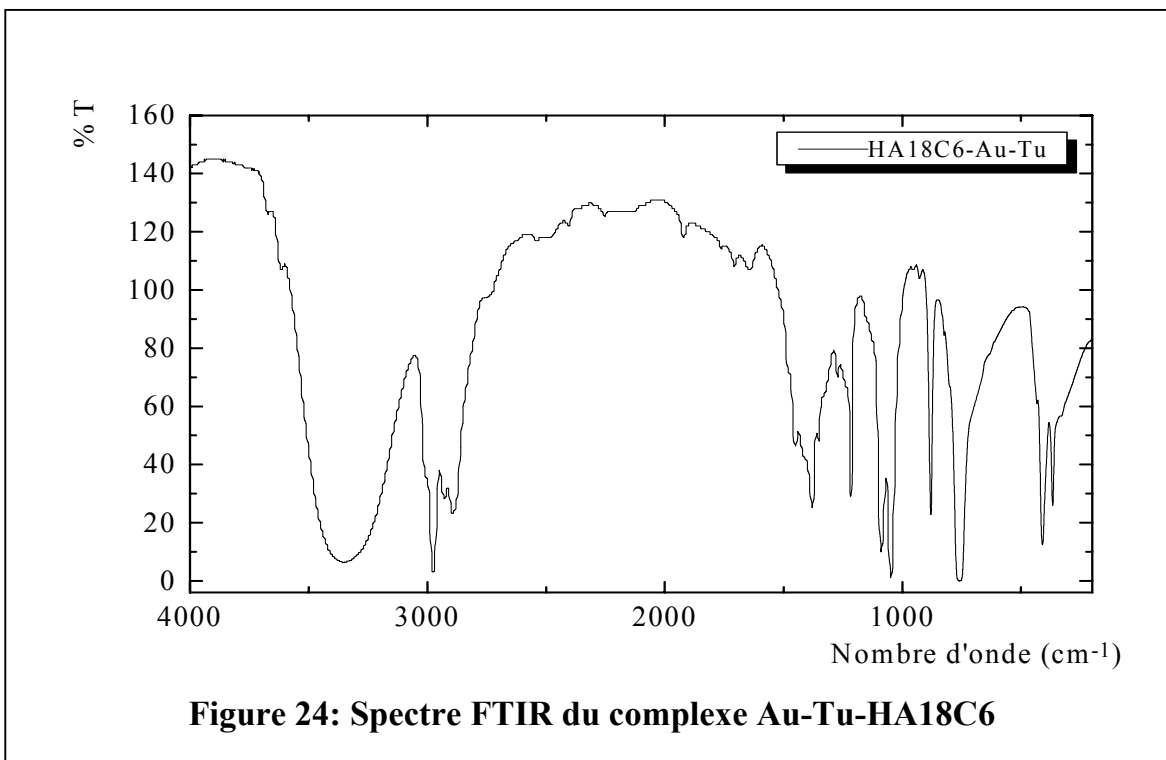
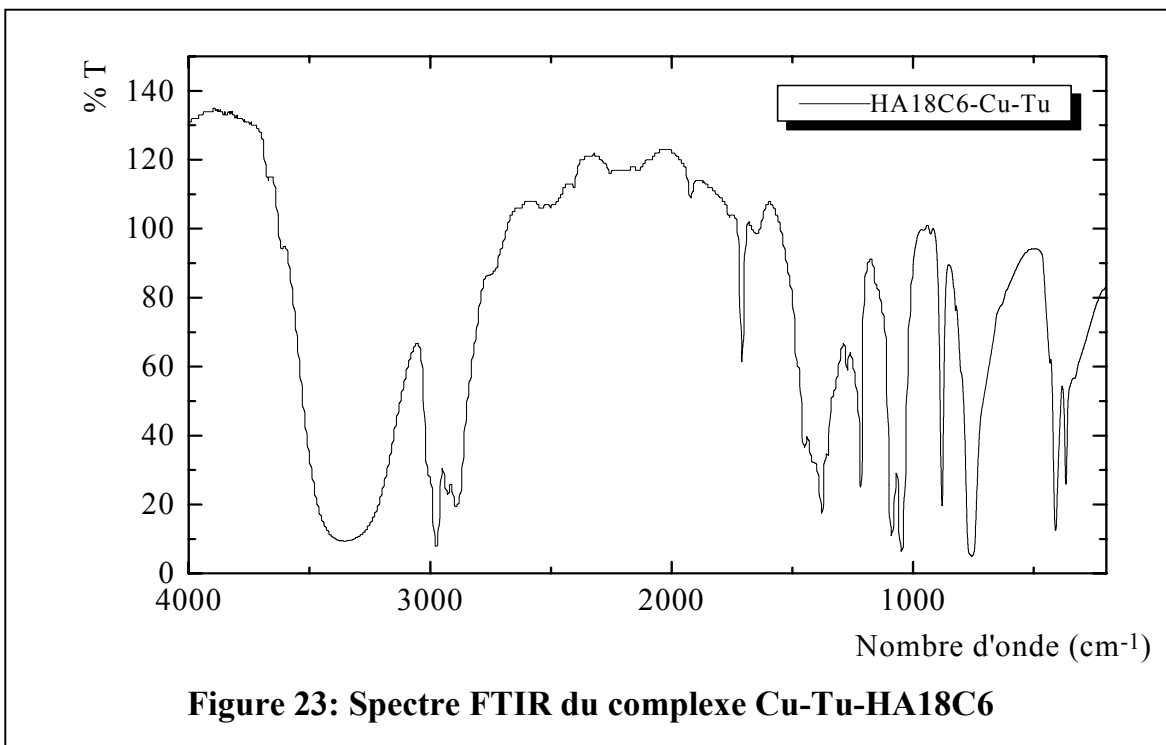












# CHAPITRE I: GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

## I. Définition

L'extraction liquide-liquide consiste à faire passer sélectivement une substance S à isoler, d'une solution A (généralement une phase aqueuse) dans une solution B, non miscible à la première (le plus souvent organique) [19]. Elle implique la distribution d'un soluté entre deux liquides non miscibles en contact entre eux. Elle permet d'isoler, de purifier et/ou de concentrer certains constituants d'un mélange.

L'extraction a lieu en deux étapes: la première consiste à mettre en équilibre les deux phases et à réaliser le passage de S d'une phase à l'autre. Au cours de la seconde, on sépare les deux phases par décantation naturelle ou forcée: la substance S est alors isolée dans la phase B.

L'extraction liquide-liquide est utilisée dans plusieurs industries chimiques pour produire des composés chimiques purs, allant des produits pharmaceutiques et biomédicaux, aux métaux et produits organiques légers. Elle est aussi utilisée en chimie analytique et dans le traitement de certains déchets.

En hydrométallurgie, l'extraction liquide-liquide est utilisée pour la purification et la concentration des solutions issues de la lixiviation des minerais ou des concentrés [46]. Sa mise en œuvre dans un schéma d'élaboration d'un métal est illustrée par la figure 25.

## II. Partage d'un sel métallique entre deux phases

Le partage d'un sel métallique M entre deux solvants non miscibles tels qu'une phase aqueuse et une phase organique est symbolisé par l'équilibre:



auquel correspond une constante:

$$P = \frac{\bar{a}}{a} = \frac{\overline{C\gamma}}{C\gamma} \quad (37)$$

où  $\bar{a}$  est l'activité thermodynamique du sel métallique,  $C$ , sa concentration et  $\gamma$  le coefficient d'activité.  $P$  est appelé coefficient de partage. Les espèces surmontées d'une barre sont en phase organique.

En solution très diluée, les coefficients d'activité sont proches de l'unité et le coefficient de partage peut être confondu avec le rapport des concentrations.

$$P = \frac{\bar{C}}{C} \quad (38)$$

L'équilibre (36) est régi par la loi de Nernst. L'augmentation du potentiel chimique dans l'une des phases entraîne sa diminution dans l'autre. A l'équilibre, ces potentiels s'égalisent.

La règle des phases impose une variance égale à l'unité ( $V = 1$ ) dans des conditions de température et de pression bien déterminées.

$$\bar{\mu} = \mu \quad (39)$$

$$\text{avec: } \mu = \mu^{\circ} + RT \ln a \quad (40)$$

$\mu$  est le potentiel chimique,  $\mu^{\circ}$  est le potentiel chimique à l'état standard .

On obtient:

$$\ln \frac{\bar{a}_O}{a} = \frac{\mu^{\circ} - \bar{\mu}}{RT} \quad (41)$$

A température constante, le coefficient de partage  $P$  est constant.

Cependant, la loi de Nernst n'est applicable qu'à l'équilibre d'une espèce moléculaire déterminée. Pour tenir compte de toutes les espèces présentes en solution, et de la concentration globale de l'espèce métallique sous toutes ses formes, on définit un coefficient de distribution  $D$  par:

$$D = \frac{[\bar{M}]}{[M]} \quad (42)$$

avec  $[\bar{M}]$  et  $[M]$  représentent les concentrations totales du métal dans la phase organique et aqueuse respectivement.

Lorsque l'élément métallique est sous la même forme chimique dans les deux phases, les coefficients de partage P et de distribution D sont égaux.

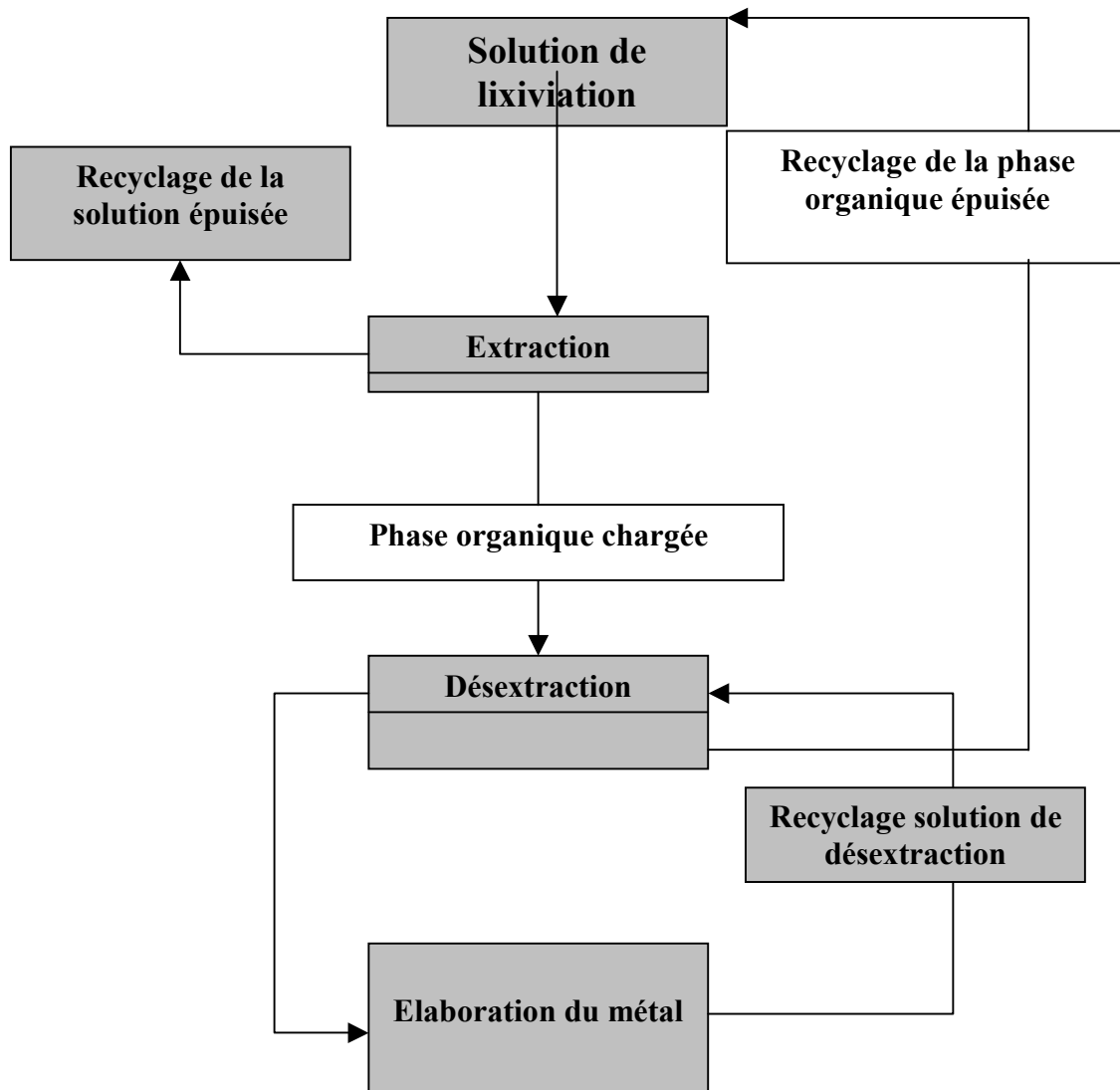


Figure 25: Schéma général de l'extraction liquide-liquide des métaux.

### III. Différents types d'extractions

Les sels métalliques sont en général plus solubles dans les solutions aqueuses que dans les solvants organiques et l'eau, solvant polaire de constante diélectrique élevée, permet leur ionisation. Dans une phase organique, les métaux se présentent sous la forme d'espèces moléculaires neutres.

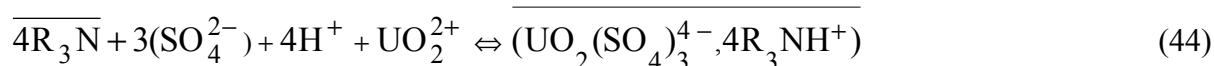
Pour obtenir l'extraction quantitative d'un ion métallique, il est nécessaire de déplacer, au moins partiellement, les molécules d'eau liées par coordination à l'ion et de former l'espèce moléculaire neutre extractible. Selon la nature de la phase organique trois grands types de mécanismes d'extraction sont généralement considérés.

#### III.1. L'extraction par formation de paires d'ions

Dans ce type d'extraction, le métal M à extraire est présent en phase aqueuse sous une espèce chargée. Pour une espèce anionique,  $MA_x^{n-}$ , l'extractant sera un composé organique cationique  $R^+$ . Il se forme alors une paire d'ions entre le réactif cationique et le complexe métallique anionique selon la réaction suivante:



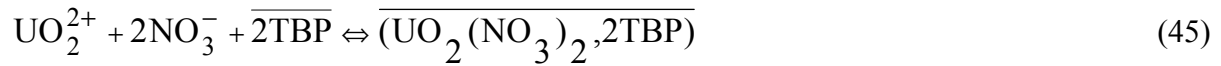
Exemple: Extraction de l'uranium en milieu sulfurique par une amine tertiaire  $R_3N$  (l'alamine 336 par exemple) [45]:



#### III.2. L'extraction par solvation

Ce type d'extraction repose sur une solvation d'une espèce moléculaire plus élevée dans un solvant organique que dans une phase aqueuse. L'ion métallique est alors extrait sous forme d'une espèce neutre.

Les solvants organiques utilisés sont des solvants organiques polaires contenant généralement un atome d'oxygène: éthers, esters, cétones, et le phosphate de tributyle (TBP).  
Exemple: Extraction de l'uranium par le tributyl phosphate (TBP) [45]:



### III.3. L'extraction par formation de complexes

L'extractant forme avec le cation métallique un complexe soluble en phase organique. Ce complexe est souvent un chélate.  
Généralement, l'extractant est un acide faible HL, souvent appelé échangeur de cations liquide, et le métal est sous forme de cations:



Le rendement de l'extraction dans ce cas augmente avec le pH. La dés extraction a lieu à un pH inférieur au pH d'extraction.

Exemple: Extraction du cuivre par la LIX 64 N notée HR [19]:



## IV. Constante d'extraction

La constante d'extraction dans le cas du chélate, qui intéresse notre étude est exprimée par l'équation :

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\overline{\text{CuR}}_2]^2 \cdot [\text{H}^+]^2}{[\overline{\text{HR}}]^2 \cdot [\text{Cu}^{2+}]} \quad (48)$$

## V. Phénomène de synergie [19]

Le mélange de deux solvants peut parfois donner des constantes d'extraction très différentes de ce qui peut être prévu à partir des constantes de chacun des solvants purs. On cite de nombreux exemples dans lesquels l'extraction est supérieure à ce que l'on pouvait prévoir.

La structure du mélange de solvants peut être en effet très différente de celle de chacun des solvants et les solvations peuvent être par conséquent très modifiées.

Le coefficient de distribution:  $D(E_1 + E_2) > D(E_1) + D(E_2)$

Il arrive parfois d'avoir:  $D(E_1 + E_2) < D(E_1) + D(E_2)$ : c'est l'effet antagoniste.

## VI. Efficacité ou rendement de l'extraction

On mesure souvent l'efficacité d'une extraction par le pourcentage de l'élément extrait. Ce pourcentage est lié au coefficient de distribution  $D$  par la relation:

$$E\% = \frac{100D}{D + \frac{V}{\bar{V}}} \quad (49)$$

$\bar{V}$  et  $V$  étant les volumes de la phase organique et de la phase aqueuse respectivement

Lorsque  $\bar{V} = V$  on a:

$$E\% = \frac{100D}{1 + D} \quad (50)$$

## VII. Facteur de séparation

Lorsque deux solutés  $M$  et  $N$  sont extraits avec des rendements différents on définit un facteur de séparation:

$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N} \quad (51)$$

$\alpha_{MN}$  est différent de l'unité.

## CHAPITRE II : EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DE L'ARGENT, DU CUIVRE ET DE L'OR EN MILIEU ACIDO-THIOUREE PAR LES POLYETHERS MACROCYCLIQUES

### I. Travaux antérieurs

La capacité des éthers couronnes à extraire les métaux reste toujours active du fait de facteurs de sélectivité assez élevés.

Ainsi, Ouchi et ses collaborateurs ont rapporté plusieurs travaux relatifs à l'extraction de quelques métaux avec la dibenzo-20-couronne-6 (DB20C6) et la dibenzo-22-couronne-6 (DB22C6) et comparé les résultats obtenus avec ceux de la dibenzo-18-couronne-6 (DB18C6) [48]. Pour l'extraction de l'argent à partir d'un milieu picrate, la DB18C6 a été l'extractant le plus efficace avec une constante d'extraction  $K_{ex} = 10^{3.74}$  comparativement aux valeurs  $10^{3.14}$  et  $10^{3.19}$  obtenues avec la DB20C6 et la DB22C6 respectivement. Ces dernières molécules ont par contre montré une importante sélectivité vis à vis des alcalins [48].

La spécificité de l'extraction liquide-liquide pour  $AgNO_3$ , en présence du nitrate de cuivre, ainsi que son transport à travers une membrane liquide épaisse ont été rapportés pour le dicyclohexane-18-couronne-6 [49].

Nabeshima et al [50] ont utilisé la 15C5 contenant différents radicaux sulfureux pour l'extraction de quelques ions de métaux lourds ou de transition en milieu picrique. Une bonne efficacité d'extraction a été obtenue, avec une particulière sélectivité envers Cu(II), Ni(II), Pb(II) et Zn(II), (le plus faible facteur de séparation a été obtenu pour le système Ag(I)/Pb(II) et était égal à 19), mais de faibles résultats ont été obtenus avec une série similaire de dérivés 12C4. Le même groupe de recherche a poursuivi des études d'extraction de métaux avec des dérivés sulfurés de 18C6, 15C5 et aussi benzo-15C5 contenant un groupe sulfureux sur le cycle aromatique [51]. Les résultats obtenus ont montré que les dérivés 18C6 ont tous la même sélectivité vis à vis de l'argent, mais moins sélectifs que les dérivés 15C5, comme ils extraient les ions Pb(II) (un facteur de séparation Ag(I)/Pb(II) égal à 1).

Les dérivés 15C5 disubstitués en soufre présentent également la même sélectivité envers l'argent tandis que les benzocouronnes n'extraient l'argent que faiblement [52].

L'équilibre d'extraction d'ions métalliques mono- et bivalents avec la 15-(2,5-dioxa-hexyl)-15-méthyl-16-couronne-5 (L16C5) a été aussi étudié [53]. Les constantes d'extraction qui ont été déterminées décroissent dans l'ordre  $\text{Ag(I)} > \text{Na(I)} > \text{Ti(I)} > \text{K(I)} > \text{Li(I)} = \text{Pb(II)} > \text{Ba(II)} > \text{Sr(II)}$ , le même ordre est obtenu avec des dérivés 16C5. Ces extractants ne sont pas recommandés pour l'extraction de l'argent.

Hasegawa [16] a étudié l'extraction du cuivre à l'aide de deux éther-couronnes la 12C4 et la 15C5 en milieu chloroforme. Les complexes formés sont de type 1:1:2 (métal / éther-couronne / anion) et sont relativement stables. Dans un mélange des deux extractants, la stoechiométrie des complexes devient 1:1:1:2 (métal / éther-couronne1 / éther-couronne2 / anion). Leur stabilité est plus faible que ceux formés avec chaque éther-couronne utilisée séparément.

Parthasarathy [54] a obtenu le même type de complexes avec l'extractant 4,13 diaza-18-C-6 en milieu perchlorate et tetraméthyl ammonium.

Pedersen [5] a utilisé la B15C5 pour l'extraction de l'argent et du sodium. Des complexes de type 3:2 et 2:1 ont pu être formés.

L'extraction par solvant du cuivre(II) et du zinc(II) avec la 12C4 et la 15C5 en présence de TBP a été réalisée par Hasegawa [55]. Les résultats obtenus montrent qu'en présence du TBP seul, Cu(II) et Zn(II) sont extraits sous forme de complexes 1:2. En présence d'un mélange éther-couronne et de TBP, ils sont extraits sous forme de complexes de type 1:1:1 (métal / TBP / éther-couronne).

Un extractant bithiacouronne contenant deux groupes chromogéniques, qui peuvent agir comme contre anions, a été synthétisé. Ce ligand a montré une faible tendance à extraire l'argent et une bonne sélectivité vis à vis des ions Cu(II) [56]. Des couronnes contenant des groupements sulfureux, sulfoxyde ou sulfone à l'intérieur de la cavité ont été aussi utilisés [56].

Saito et al [57] ont utilisé des éthers couronnes à cinq et six atomes de soufre. Ces molécules ont montré une assez bonne sélectivité vis à vis des ions Ag(I) comparativement aux ions Cu(I) et Pb(II).

Pour les réactions d'extraction d'ions métalliques quand l'acide 2-(3,6,10,13-tetrathiacyclotetradec-1-oxy)hexanoic, dissous dans l'octan-ol-1 est utilisé comme solvant, des complexes de type  $AgL$  et  $Ag_2L_2$  ont été obtenus, cependant, seulement des espèces de type  $AgL$  sont obtenues en utilisant le 1,2-dichloroethane. Les ions Cu(II) sont aussi quantitativement extraits dans de mêmes conditions [58].

Pour les composés macrocycliques contenant des atomes d'azote dans leur structure, peu de travaux y sont réalisés jusqu'en 1990. Après cette date, ce type de molécules a été celui qui a été le plus étudié.

Ainsi, la possibilité d'extraction d'ions métalliques avec la 1,4,7,10,13,16-hexathiacyclooctadécane (HT18C6), la 1,10-diaza-4,7,13,16-tetrathiacyclooctadécane (DA18C6) et N,N'-bisbenzyl-1,10-diaza-4,7,13,16-tetrathiacyclooctadécane (DATT18C6) [59] a été étudiée. La HT18C6 a montré une bonne sélectivité vis à vis de Ag(I) et Cu(I) par contre, les deux autres extractants ont montré une assez bonne sélectivité vis à vis de Ni(II) et Cu(II).

Le composé 1-aza-4,7,11,14-tetrathiacyclohexadécane (ATT15C5), a été utilisé pour l'extraction d'ions métalliques [60]. Les ions Ag(I), Cu(I), Hg(II) et Cu(II) ont pu être extraits avec ce ligand tandis que les ions Cd(II), Mg(II), Zn(II), Mn(II), Ni(II) et Co(II) n'ont pas pu être extraits.

Une série de composés hydrophobiques tri- à hexadentates contenant en même temps des atomes de soufre et d'azotes [61], la dithiaza, tetrathiaza, tetrathiaza, aza-15-couronne-5, diaza-18-couronne-6 [62], a été aussi utilisée pour l'extraction de l'argent et du cuivre.

Une série de ligands macrocycliques sur lesquels sont greffés des radicaux aromatiques et hétéroaromatiques ont été utilisés pour l'extraction de l'or(III) par O. Heitzsch et al [65].

L'extraction de l'or par des composés dérivés de la thiourée tels que le dodecylthiourée (DTH) a été rapportée par G. Zuo et M. Muhammed [63].

La séparation de l'or d'autres métaux dans des solutions thiosulfates a été réalisée par J. Zhao et al [64] en utilisant le tributyl phosphate (TBP) comme extractant. Le même extractant a été utilisé par M.D. Adams [65] pour déterminer les facteurs influant sur l'extraction de  $\text{MAu}(\text{CN})_2$  sous forme de paires d'ions.

Les polyéthers DC18C6, DB18C6 et 18C6 ont montré une grande aptitude à extraire l'or à partir de solutions chlorhydriques [66].

Les éthers couronnes ont été aussi utilisées par S.G. Kim et al [67] pour extraire l'or en présence du methyl isobutyl ketone.

Un seul travail a été signalé cependant sur l'extraction de l'or en milieu acido-thiourée en utilisant la bis (2-éthyl hexyl acide phosphorique) D2EHPA [68].

## II. Partie expérimentale

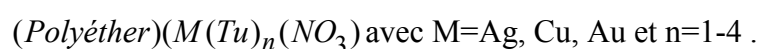
Une variété de solutions de différentes concentrations en extractant dissous dans du chloroforme a été préparée. Des solutions de concentration en métal fixée à  $10^{-2}$  M pour le cuivre et l'argent et à  $5 \cdot 10^{-4}$  M en or ont été mélangées volume à volume avec une solution de thiourée de concentrations variables ( $10^{-5}$ -0.1 M). Le sel d'or utilisé est le  $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à  $\text{pH}=2$  (à cette valeur de  $\text{pH}$  et en absence de thiourée, c'est l'espèce  $\text{HAuCl}_4$  qui se forme en solution et donc c'est le proton  $\text{H}^+$  qui sera complexé par le polyéther et l'espèce  $\text{Au}(\text{Cl})_4^-$  jouera le rôle de co-ion comme signalé précédemment. En présence de thiourée, ce sera l'espèce  $\text{Au}(\text{Tu})_2^+$  qui sera complexée et l'ion  $\text{Cl}^-$  jouera le rôle de co-ion).

La solution métal-thiourée a été ensuite mélangée avec la solution organique contenant le polyéther macrocyclique grâce à un agitateur de type Heidolph Top-Mix 94323 avec une vitesse d'agitation de 2400 tours par minute pendant au moins cinq minutes pour atteindre l'équilibre d'extraction. Les deux phases sont ensuite laissées au repos pendant 24 heures dans un bain thermostaté à  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  puis séparées par centrifugation.

L'analyse des solutions aqueuses après extraction a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique de type Perkin Elmer 2380.

### III. Résultats et discussion

Les figures 26-37 montrent l'évolution du logarithme népérien du coefficient de distribution des trois ions métalliques, entre la phase organique et la phase aqueuse, en fonction du logarithme népérien de la concentration initiale d'extractant en faisant varier la concentration de thiourée. Les résultats obtenus montrent une évolution croissante et linéaire dans le domaine de concentrations  $10^{-8}$ - $10^{-4}$  M en extractant. Au delà de la concentration  $10^{-4}$  M, le coefficient de distribution prend une valeur constante. Les parties linéaires de ces courbes donnent des pentes toutes égales à 1, ce qui signifie que les complexes de l'argent, du cuivre et de l'or en milieu acido-thiourée avec les quatre polyéthers sont de type 1:1 quelles que soient la concentration de la thiourée et celle du polyéther. Les complexes formés seront du type:



Les valeurs des constantes d'extraction de ces complexes, calculées à l'aide de l'ordonnée à l'origine des courbes  $\ln D = f([Extractant])$ , sont consignées dans les tableaux VI et VII. Elles diminuent quand la concentration de thiourée augmente. Cette variation peut s'expliquer par la taille du complexe  $M(Tu)_n^+$  ( $M= Ag, Cu$ ) qui devient de plus en plus volumineux quand  $n$  augmente de 1 à 4 rendant leur insertion dans la cavité du polyéther de plus en plus difficile. Dans le cas du cuivre, en absence de thiourée, ce dernier est complexé sous forme de Cu(II) tandis qu'en présence de thiourée, il est d'abord réduit en Cu(I). Les tailles de ces différents cations étant différentes (voir tableau VIII), leur insertion dans les cavités du polyéther sera aussi différente. Il en est de même pour l'or(III) qui est réduit en or(I). En effet, les ions Cu(II), Ag(I) et Au(III) présentent des tailles qui s'adaptent mieux aux cavités des quatre polyéthers que les complexes cationiques  $M(Tu)_n^+$  ( $M=Ag, Cu, Au$  et  $n=1-4$ ).

Dans le cas de l'or, en absence et présence de thiourée, le dosage des phases aqueuses après extraction a montré qu'aucune quantité de sodium n'a été extraite en phase organique. Ceci confirme que l'ion  $\text{Na}^+$  ne participe pas à l'extraction.

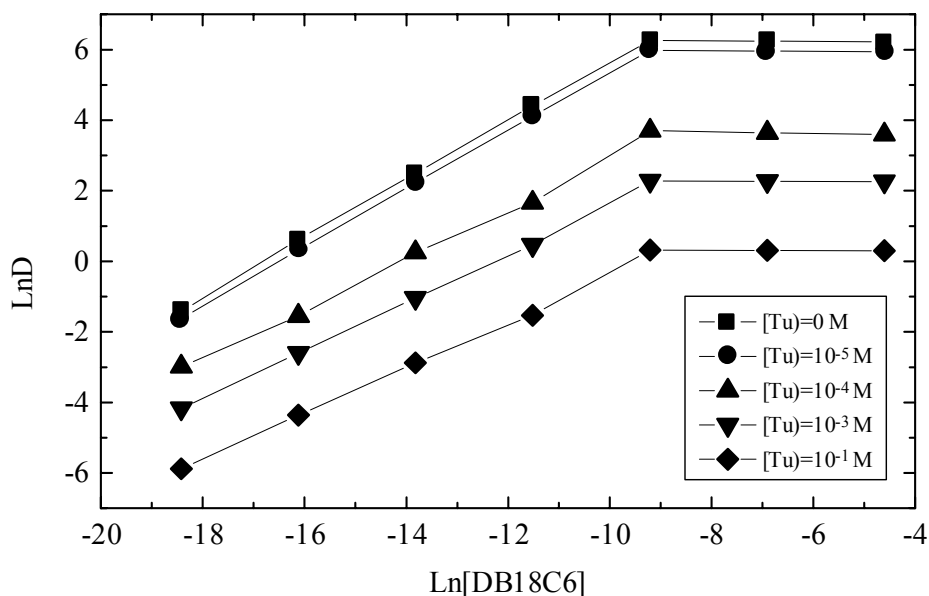


Figure 26: Variation du coefficient de distribution de l'argent en fonction de la concentration de la DB18C6.  $[\text{Ag}]=0.01 \text{ M}$ ,  $\text{pH}=1$

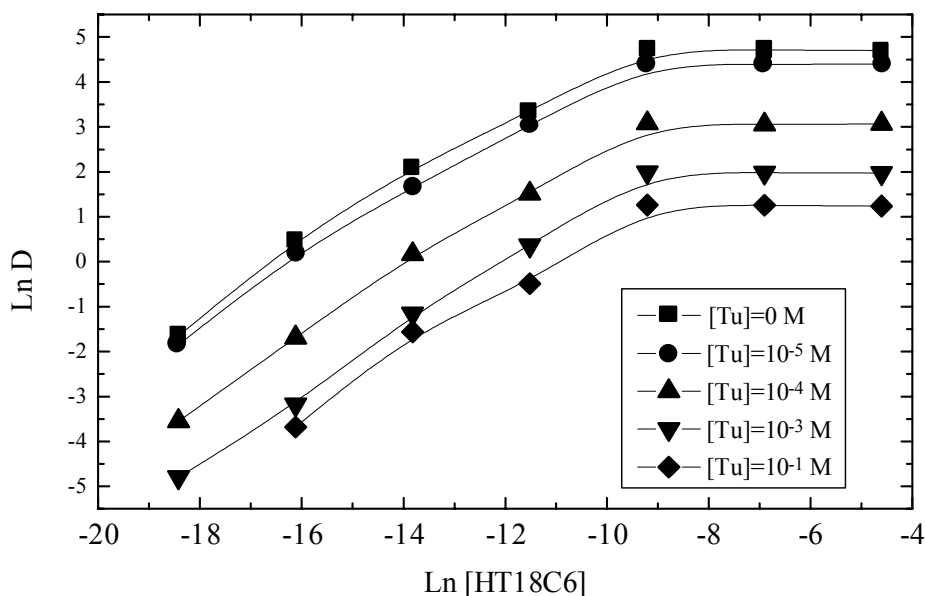


Figure 27: Variation du coefficient de distribution de l'argent en fonction de la concentration de la HT18C6.  $[\text{Ag}]=0.01 \text{ M}$ ,  $\text{pH}=1$

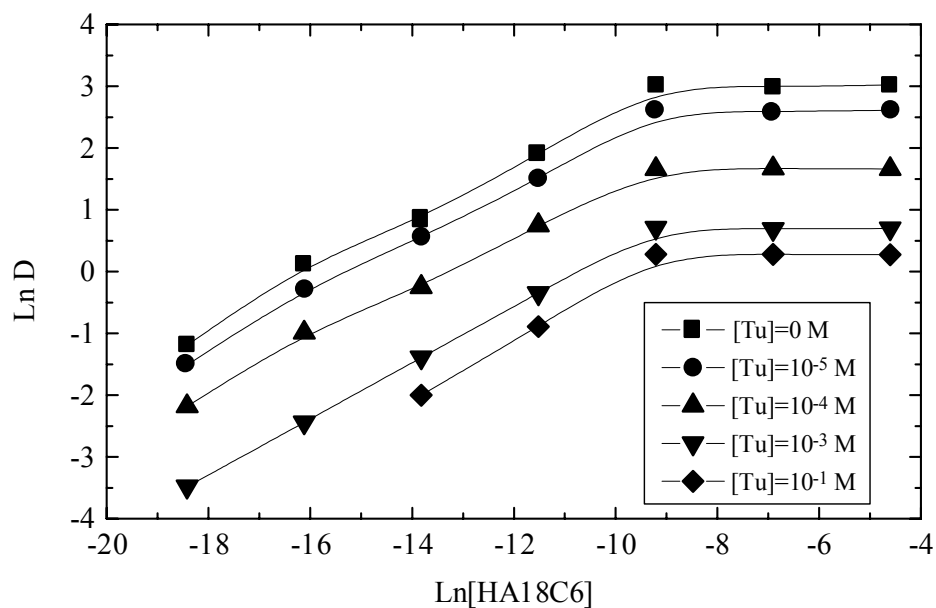


Figure 28: Variation du coefficient de distribution de l'argent en fonction de la concentration de la HA18C6. [Ag]=0.01 M, pH=1

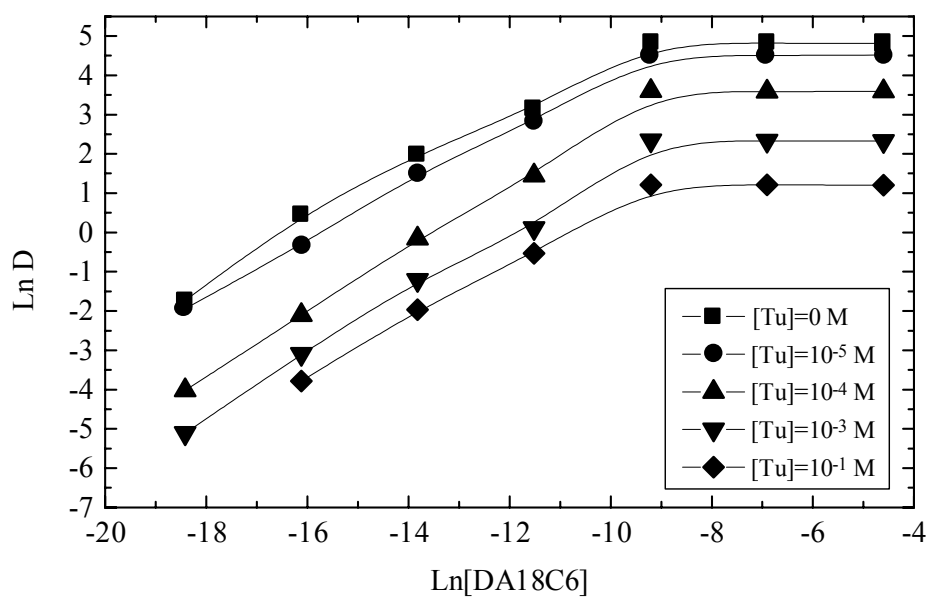


Figure 29: Variation du coefficient de distribution de l'argent en fonction de la concentration de la DA18C6. [Ag]=0.01 M, pH=1

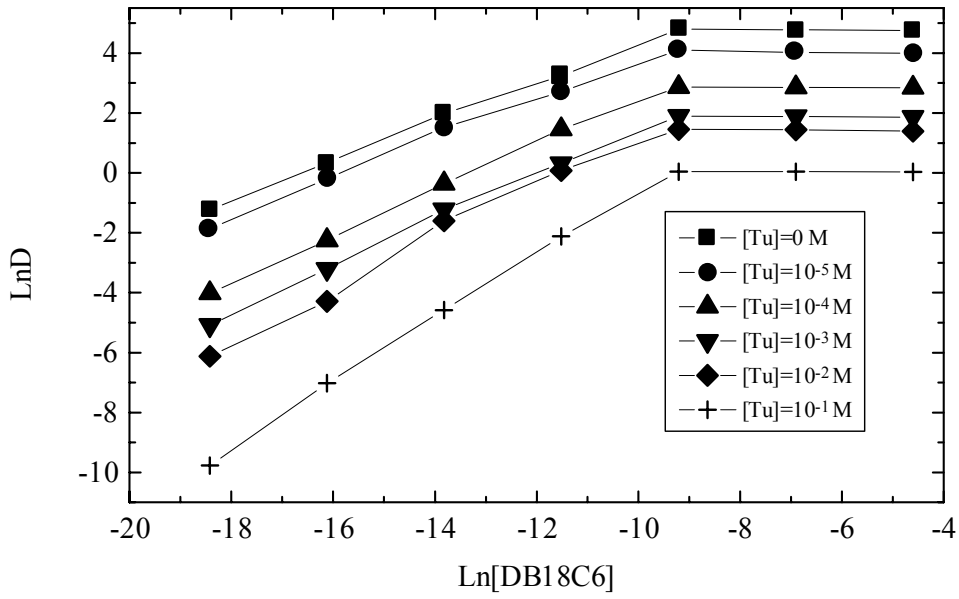


Figure 30: Variation du coefficient de distribution du cuivre en fonction de la concentration de la DB18C6. [Cu]=0.01 M, pH=1

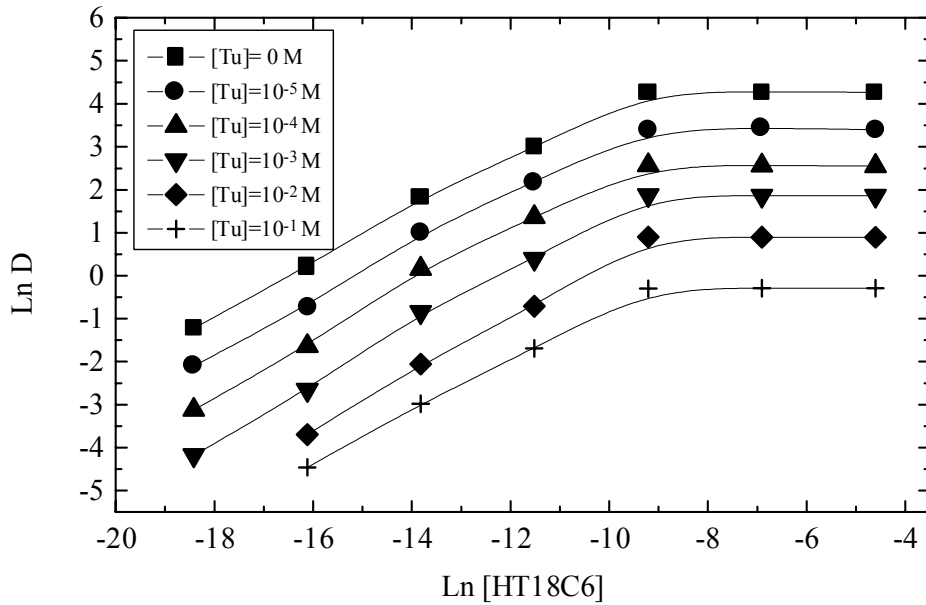


Figure 31: Variation du coefficient de distribution du cuivre en fonction de la concentration de la HT18C6. [Cu]=0.01 M, pH=1

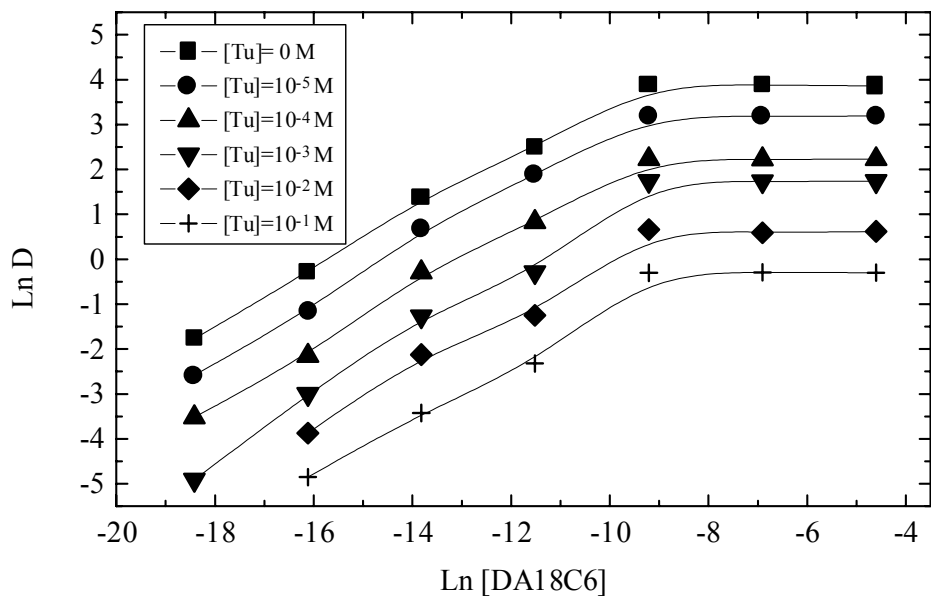


Figure 32: Variation du coefficient de distribution du cuivre en fonction de la concentration de la DA18C6.  $[\text{Cu}] = 0.01 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 1$

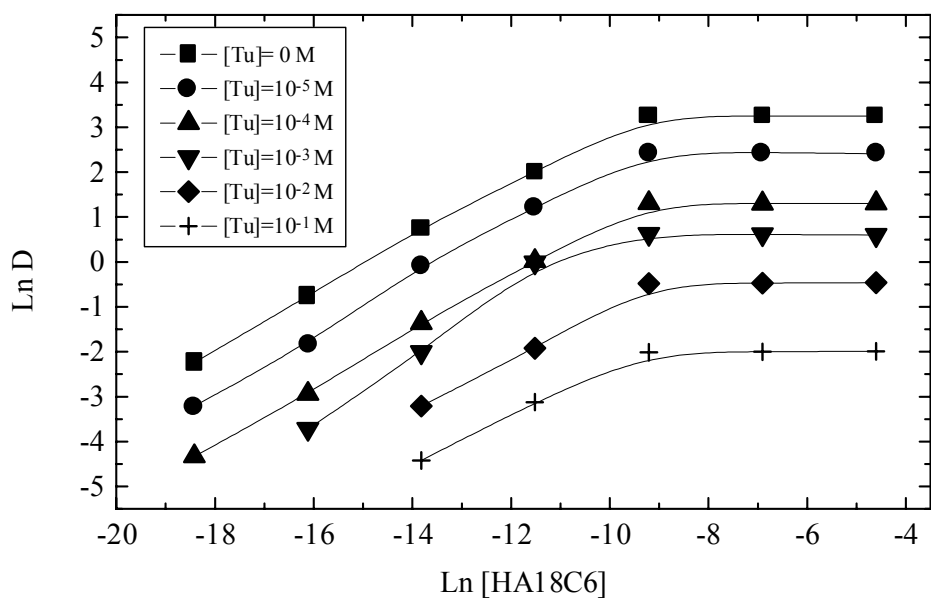
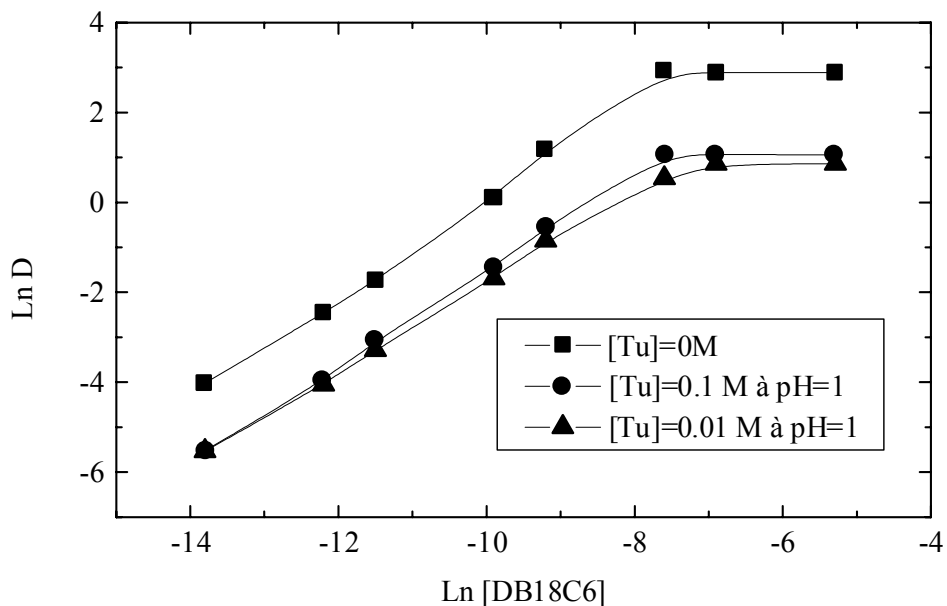
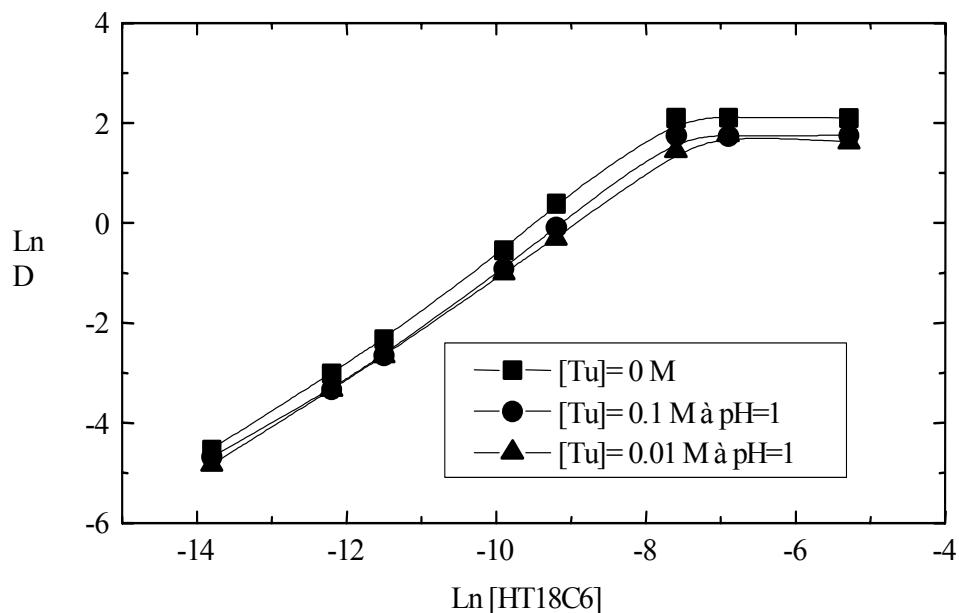


Figure 33: Variation du coefficient de distribution du cuivre en fonction de la concentration de la HA18C6.  $[\text{Cu}] = 0.01 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 1$



**Figure 34: Variation du coefficient de distribution de l'or en fonction de la concentration de la DB18C6. [Au]= $5.10^{-4}$  M, pH=1**



**Figure 35: Variation du coefficient de distribution de l'or en fonction de la concentration de la HT18C6. [Au]= $5.10^{-4}$  M, pH=1**

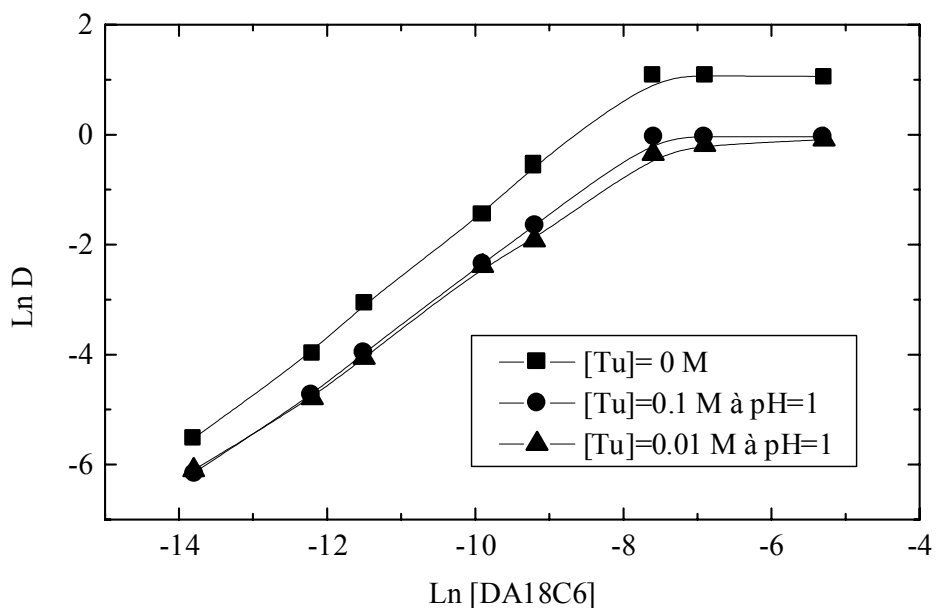


Figure 36: Variation du coefficient de distribution de l'or en fonction de la concentration de la DA18C6.  $[Au]=5.10^{-4}$  M, pH=1



Figure 37: Variation du coefficient de distribution de l'or en fonction de la concentration de la HA18C6.  $[Au]=5.10^{-4}$  M, pH=1

**Tableau VI: Constantes d'extraction de l'argent et du cuivre en fonction de la concentration de thiourée. [Extractant]= $10^{-3}$  M, [Métal]=0.01 M, pH=1**

[Tu] (M)	-Ln $K_{ex}$							
	Argent				Cuivre			
	DB18C6	HT18C6	DA18C6	HA18C6	DB18C6	HT18C6	DA18C6	HA18C6
0	13.96	11.15	11.05	06.93	10.80	9.87	9.59	8.87
$10^{-5}$	13.59	10.78	10.72	06.46	10.15	9.19	9.04	8.31
$10^{-4}$	10.17	09.78	09.72	05.34	10.01	8.49	8.11	7.00
$10^{-3}$	09.56	08.92	08.82	04.82	09.04	8.06	8.00	6.97
$10^{-2}$	-	-	-	-	08.61	6.94	6.31	4.95
$10^{-1}$	07.27	07.62	07.45	04.71	06.02	5.39	5.21	2.83

**Tableau VII: Constantes d'extraction de l'or en fonction de la concentration de thiourée. [Or]=  $5 \cdot 10^{-4}$  M, pH=1**

[Tu] (M)	-Ln $K_{ex}$			
	DB18C6	HT18C6	DA18C6	HA18C6
0	11.47	10.26	9.24	7.75
$10^{-2}$	09.24	09.55	7.49	5.76
$10^{-1}$	09.17	09.45	7.27	5.56

**Tableau VIII: Dimensions des ions métalliques et des cavités du polyéther macrocyclique**

Elément	Diamètre (Å)	Référence
Ag <sup>+</sup>	2.52	72
Cu <sup>2+</sup>	1.44	«
Au <sup>3+</sup>	1.70	«
Cu <sup>+</sup>	1.92	«
Au <sup>+</sup>	2.74	«
DB18C6	2.6-3.2	3
HT18C6	«	«
HA18C6	«	«
DA18C6	2.8	«

## IV. Conclusion

L'extraction liquide-liquide de l'argent, du cuivre et de l'or en milieu acido-thiourée a montré que:

- Les quatre polyéthers utilisés extraient quantitativement les trois métaux sous forme de complexes mixtes  $(\text{Polyéther})(\text{Ag}(\text{Tu})_n(\text{NO}_3))$   $(\text{Polyéther})(\text{Cu}(\text{Tu})_n(\text{NO}_3))$  et  $(\text{Polyéther})(\text{Au}(\text{Tu})_2(\text{Cl}))$  à  $\text{pH}=1$  et  $n=1-4$ ;
- Le bisulfure de formamidine et la thiourée protonée ne sont pas extraits;
- Les constantes d'extraction diminuent lorsque la concentration de thiourée augmente.

# CHAPITRE I: GENERALITES SUR LE TRANSPORT D'IONS METALLIQUES A TRAVERS UNE MEMBRANE LIQUIDE

## I. Introduction

Aujourd'hui, les membranes synthétiques sont largement utilisées dans les procédés de séparation notamment le dessalement des eaux de mer, la purification de bioproduits et la séparation de gaz. Elles constituent aussi des matériaux clés pour les systèmes de conversion et de stockage d'énergie et dans les mécanismes de distribution dans les organes artificiels. Cette large gamme d'applications des membranes est cependant récente comparativement aux premières expériences faites par l'Abet Nollet en 1748 lorsqu'il découvrit pour la première fois l'effet de la pression osmotique [69]. Avec le début du 20<sup>ème</sup> siècle, la synthèse de membranes de porosité contrôlée a été rendue possible et, autour du milieu de ce siècle, les membranes ont pris un essor tel qu'elles sont devenues l'outil majeur de purification des fluides. Cet essor a aussi stimulé la mise au point de nouveaux procédés membranaires tels que l'ultrafiltration, la nanofiltration, l'osmose inverse, la dialyse ionique et l'électrodialyse.

Récemment encore, vers les années 70, et en s'appuyant sur les progrès réalisés au niveau des procédés membranaires et de ceux de l'extraction par solvant, une technique dont le principe est basé sur le transport d'espèces chimiques à travers une membrane liquide a vu le jour [69,70]. Ce nouveau procédé utilisant des membranes synthétiques agissant comme parois semi-perméables, commence à concurrencer les procédés conventionnels de séparation utilisés en hydrométallurgie comme la précipitation sélective, l'échange d'ions sur résine ou l'extraction liquide-liquide [71,72]. Il a permis la mise au point de technologies propres, de systèmes de récupération et de recyclage particulièrement élégants et souvent rentables malgré leur coût relativement élevé.

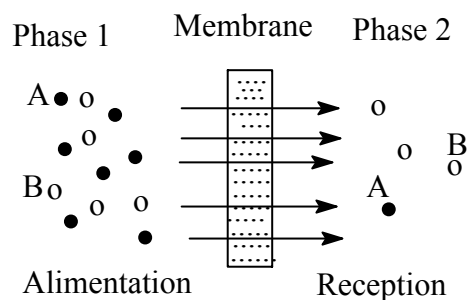
La membrane constitue l'élément essentiel du procédé. Une définition précise et complète qui couvrira tous ses aspects est très difficile à établir même quand la discussion est limitée aux structures synthétiques. Au sens large, une membrane peut-être définie comme « une interphase séparant deux milieux liquides ou gazeux et permettant de contrôler le mieux possible et de manière spécifique le transfert des constituants d'un milieu à un autre ».

Une telle membrane peut être homogène ou hétérogène, symétrique ou asymétrique, solide ou liquide, de nature organique ou inorganique. Elle peut être neutre ou chargée, ou encore posséder des groupements fonctionnels capables de complexer spécifiquement certaines espèces. Son épaisseur est comprise entre 100 nm et 1 mm et sa résistance électrique peut varier entre  $1.000.000 \Omega\text{cm}^2$  et  $1 \Omega\text{cm}^2$ .

Le terme « membrane » comprend une grande variété de matériaux et de structures, et une membrane est souvent décrite par sa fonction plutôt que par sa structure.

La séparation de constituants résulte de la différence entre leurs vitesses de transport (figure 38).

La vitesse de transport d'un composé à travers une membrane est déterminée par des forces conductrices telles que les gradients de concentration, de pression, de température ou de potentiel électrique ainsi que la mobilité du composé dans la matrice de la membrane.



**Figure 38. Principe de transport à travers une membrane.**

**Le tableau I regroupe les différents procédés, leur principe et leurs applications.**

Les techniques découlant de ces procédés procurent des avantages certains par rapport à leurs concurrentes:

- elles n'entraînent pas de transformation de phase donc peu consommatrices d'énergie,
- elles ne nécessitent ni régénération ni ajout de réactifs,
- elles permettent une conception modulaire et automatisée des installations.

**Tableau IX: Procédés de séparation : principes et applications**

Procédé	Type de membrane	Force motrice appliquée	Mode de séparation	Applications
Microfiltration	Structure poreuse symétrique, rayon du pore 0.05-5 $\mu\text{m}$	Pression hydrostatique 0.5-4 bar	Filtration (exclusion de taille)	Purification, stérilisation de l'eau
Ultrafiltration	Structure poreuse asymétrique, rayon du pore 2-10 $\mu\text{m}$	Pression hydrostatique 1-10 bar	Filtration (exclusion de taille)	Séparation et fractionnement de mélanges moléculaires
Diafiltration	Structure poreuse asymétrique, rayon du pore 2-10 $\mu\text{m}$	Pression hydrostatique 1-10 bar	Filtration et dialyse (exclusion de taille)	Purification de mélanges moléculaires Reins artificiels
Osmose inverse	Structure du type solution-diffusion asymétrique	Pression hydrostatique 10-100 bar	Mécanisme de solution-diffusion	Désalement des eaux saumâtres
Dialyse	Structure poreuse ou de type gel	Gradient de concentration	Diffusion	Reins artificiels
Electrodialyse	Membrane échangeuse d'ions symétrique	Potentiel électrique	Migration, exclusion de Donnan	Désalement de l'eau
Dialyse de Donnan	Membrane échangeuse d'ions symétrique	Gradient de concentration d'ions individuels	Diffusion, exclusion de Donnan	Purification de l'eau
Dissociation électrolytique de l'eau	Membrane bipolaire	Potentiel électrique	Migration, exclusion de Donnan	Production d'acides et de bases à partir de sels
Séparation de gaz	Structure symétrique homogène	Gradient de pression de vapeur	Solution-diffusion	Séparation de l'azote et de l'oxygène
Pervaporation	Structure symétrique homogène	Gradient de pression de vapeur	Solution-diffusion	Séparation de mélanges azéotropes
Permeation de vapeur	Structure symétrique homogène	Gradient de pression de vapeur	Solution-diffusion	Récupération de vapeurs organiques à partir de l'air
Distillation membranaire	Structure poreuse hydrophobique symétrique	Gradient de pression de vapeur	Diffusion	Séparation solide/liquide
Contacteurs à membranes	Structure poreuse symétrique ou membrane liquide	Gradient de potentiel chimique	Diffusion solution	Extraction par solvant

## II. Les membranes liquides

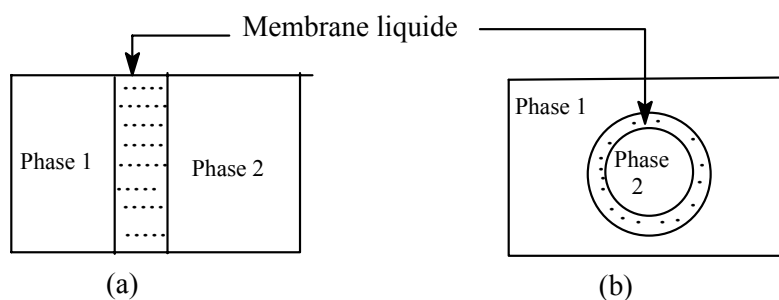
Les procédés à membranes telles que l'ultrafiltration, la dialyse, l'électrodialyse, l'osmose inverse, la nanofiltration ou l'ultrafiltration qui connaissent des applications dans différents domaines sont considérés comme appartenant à la première génération des procédés membranaires. La seconde génération, qui ne connaît pas encore d'applications industrielles, est constituée par les membranes liquides et les membranes contactrices.

### II.1. Définition

Pour une longue période seuls les matériaux solides ont été considérés comme membranes mais il est aussi possible d'utiliser un liquide comme membrane et la même définition générale d'une membrane reste applicable dans ce cas.

Une membrane liquide sépare deux phases qui peuvent être aussi bien des liquides que des gaz. La force motrice est généralement un gradient de potentiel chimique qui peut être aussi exprimé en termes de concentration. La séparation a lieu en raison des différences de solubilités et de diffusivité des espèces à séparer dans le film liquide.

Deux types de membranes liquides peuvent être distingués ( Figure 39) [73] :



**Figure 39: Schéma d'une membrane liquide**  
**(a) Membrane liquide supportée (MLS) ; (b) Membrane liquide émulsionnée (MLE)**

i). le film liquide remplit les pores d'un support polymère ou minéral. Ce type de membrane est appelé membrane liquide immobilisée (MLI) ou membrane liquide supportée (MLS). Elle peut être préparée par imprégnation d'une membrane microporeuse par un solvant organique adéquat.

ii). Le second type de membrane liquide est la membrane liquide à émulsion (MLE) qui est préparée selon le schéma de la figure 40. Dans ce cas deux phases non miscibles, de l'eau et un solvant organique par exemple, sont mélangées énergiquement et des gouttelettes d'émulsions de type eau/huile sont formées (de dimension 0.5-10  $\mu\text{m}$ ) et sont stabilisées par ajout de surfactants. Cette émulsion est mélangée à une phase aqueuse et donne naissance ainsi à une émulsion de type eau/huile/eau.

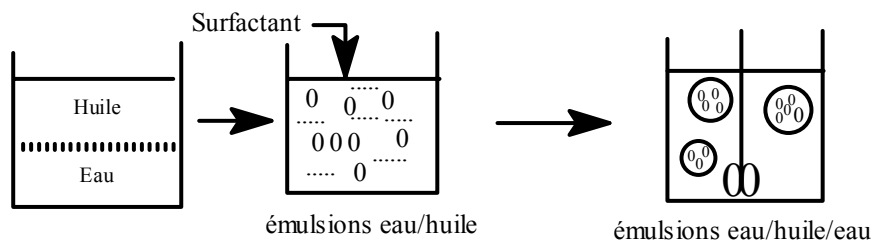


Figure 40: Préparation de la membrane liquide à émulsions.

La sélectivité est basée sur les différences entre les facteurs de distribution des composés de la phase aqueuse vers la phase organique. Les diffusivités des composés de dimensions comparables sont tellement similaires que la sélectivité, qui est déterminée à partir de la différence entre la solubilité et la diffusivité, ne sera pas élevée dans ce cas.

Les réactions réversibles des espèces avec l'extractant interviennent aussi dans la sélectivité de la membrane liquide. Les effets d'anions observés en extraction liquide-liquide pourraient être mis à profit pour réaliser des séparations par membrane liquide.

Les avantages liés à l'utilisation des membranes liquides sont nombreux et variés :

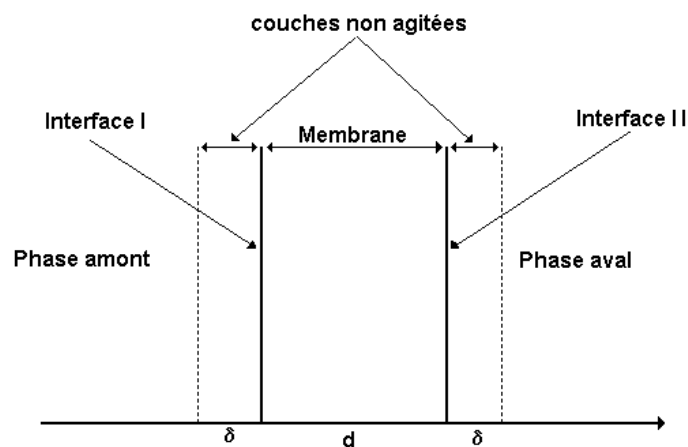
- sélectivités relativement élevées,
- récupération quantitative (transport dû au gradient de concentration de l'espèce récupérée),
- faible coût énergétique,
- volume de phase organique réduit,
- emploi d'extractants élaborés et spécifiques,
- facteur de séparation élevé en un seul étage,
- grand rapport de volumes phase I/phase II,
- accès facile aux phases aqueuses permettant le fonctionnement en continu,
- traitement des solutions diluées.

Ces avantages sont à l'origine du regain d'intérêt ces dernières décennies pour ce type de membranes.

## II.2. Caractéristiques et mécanismes de transport

Comme tout transport à travers une membrane, le transport à travers une membrane liquide implique un système à trois phases délimité par deux interfaces. Le système de la membrane liquide sera donc composé de différentes parties dans lesquelles se déroulent les mêmes types de phénomènes (figure 41):

- a) les deux phases aqueuses
- b) les couches non agitées ou couches de Nernst, d'épaisseur  $\delta$ , situées de part et d'autre de chaque interface et dans lesquelles diffusent les espèces
- c) les deux interfaces
- d) la membrane.



**Figure 41: Différentes parties du système "solution-membrane-solution"**

Pour l'étude de la membrane liquide, certaines hypothèses permettant d'appliquer la première loi de Fick peuvent être avancées:

- a) la diffusion dans la membrane est rapide,
- b) le processus de transport considéré se déroule à l'état stationnaire,
- c) les équilibres de partage s'établissent instantanément aux interfaces,
- d) la cinétique de retour du transporteur est identique à celle de l'espèce transportée.

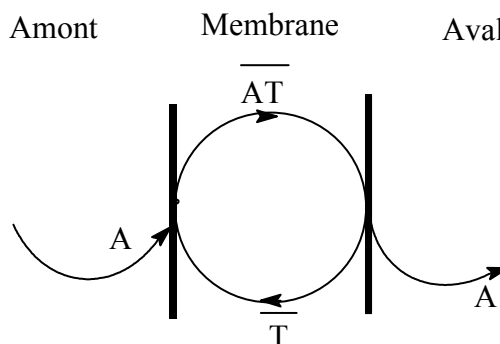
Par ailleurs, une membrane ne peut pas être considérée simplement comme une barrière de diffusion. Elle peut donner lieu à des interactions chimiques plus ou moins fortes avec les entités qui la traversent. Selon la nature du processus mis en jeu au cours du transport, on distinguera:

- le transport passif: l'espèce transportée ne réagit pas avec une autre espèce présente dans la membrane. Il n'intervient alors qu'un seul gradient de potentiel chimique.

- le transport facilité: l'espèce transportée réagit avec une espèce présente dans la membrane et facilitant son transport. Plusieurs gradients de potentiel chimique peuvent intervenir.

### II.2.1. Le transport facilité simple

Le transporteur T complexe A à la 1<sup>ère</sup> interface, le complexe AT diffuse à travers la membrane, libère A à la 2<sup>ème</sup> interface dans la phase aval et rediffuse vers la phase amont (figure 42) :



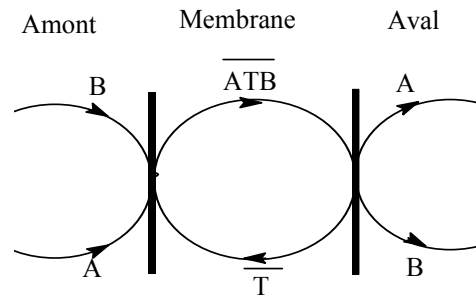
**Figure 42: Transport facilité simple**

Ce type de transport est réalisé avec un extractant solvant.

### II.2.2. Le transport couplé

L'espèce A étant chargée, une deuxième espèce chargée B est nécessaire. Deux cas peuvent se présenter:

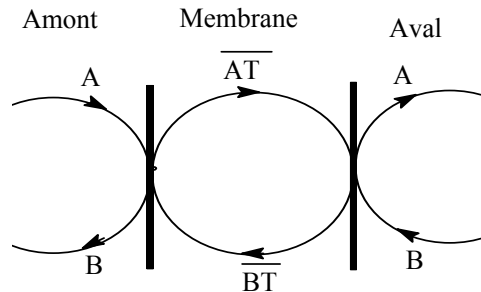
1. A et B sont de charges opposées: il s'agit alors d'un co-transport (figure 43) :



**Figure 43: Transport couplé: co-transport**

Ce type de transport est réalisé avec des extractants neutres (éthers-couronnes) ou basiques.

2. A et B sont de même signe: il s'agit d'un contre-transport (figure 44);



**Figure 44: Transport couplé: contre transport**

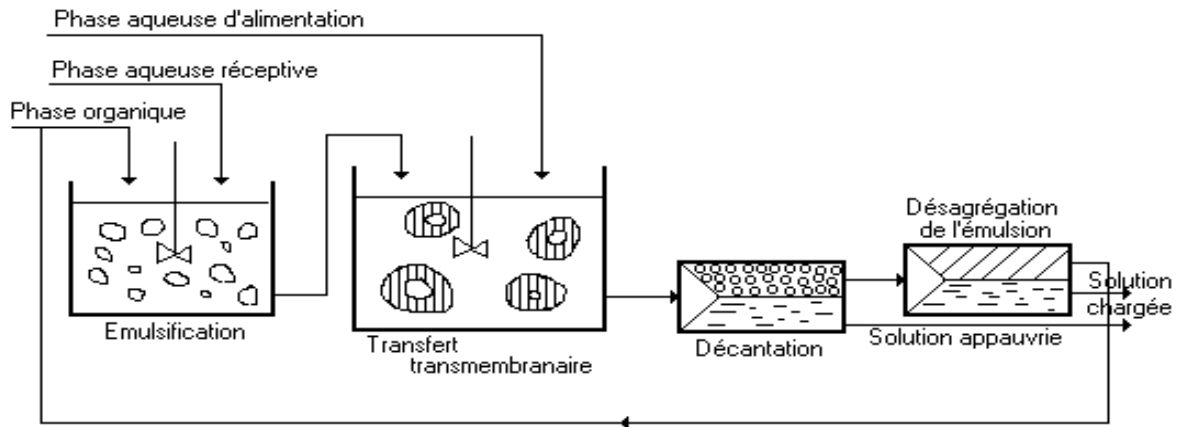
Ce type de transport s'effectue avec des extractants échangeurs d'ions.

### II.3 Mise en œuvre des membranes liquides

Il existe trois possibilités de mise en œuvre des membranes liquides:

#### II.3.1. Les membranes liquides non supportées ou membranes liquides émulsionnées [74,75]

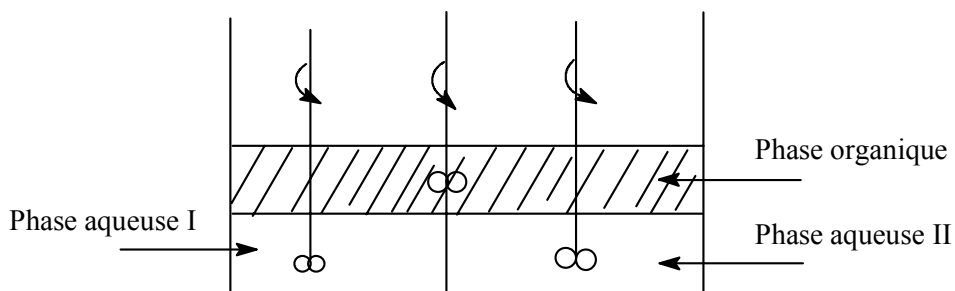
La membrane est constituée par la phase organique d'une émulsion "huile-dans-eau" dispersée dans une phase aqueuse ou phase réceptrice. Ainsi l'espèce à extraire contenue dans une phase aqueuse d'alimentation pourra-t-elle être transférée en continue dans la phase réceptrice. Cette dernière se trouve "encapsulée" dans l'émulsion. Le transfert à travers la membrane s'apparente à une extraction liquide-liquide. La figure 45 montre les différentes phases d'une extraction par membrane émulsionnée.



**Figure 45: Mise en œuvre d'une extraction par membrane liquide non supportée**

### II.3.2. Les membranes liquides épaisses [76,77]

Elles consistent en un volume homogène de solvant organique en contact avec deux solutions aqueuses. Lorsque les phases sont agitées, la membrane organique sera alors restreinte à la couche non agitée (couche de NERNST) située au voisinage des interfaces. La figure 46 montre le schéma d'un tel système dans le cas où la phase membranaire est moins dense que l'eau. La membrane liquide épaisse, uniquement utilisée au stade du laboratoire, a permis l'étude théorique du phénomène de transport.



**Figure 36: Membrane liquide épaisse.**

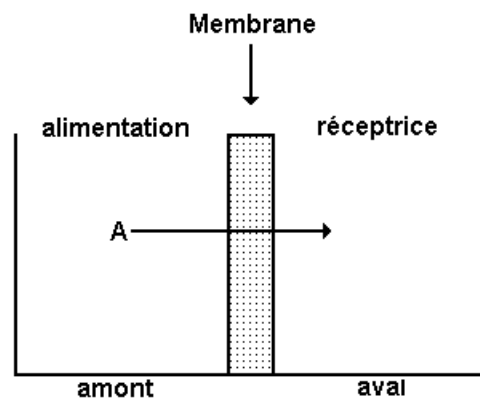
### II.3.3. Les membranes liquides supportées [78-81]

La membrane est obtenue par imprégnation d'un film macroporeux hydrophobe à l'aide d'une phase organique (extractant dissous dans un solvant). La phase organique qui représente le constituant fondamental de la MLS est retenue dans les pores du support

hydrophobe grâce aux tensions superficielles et au phénomène de capillarité. Le caractère hydrophobe du support, assure la rétention du solvant et réduit les pertes.

La membrane est ensuite incorporée entre les deux phases aqueuses (amont et aval)( figure 47).

Les modules utilisés s'apparentent à ceux utilisés dans les autres procédés à membranes (modules plans, spirales ou fibres creuses). [82]



**Figure 47: Transport à travers une membrane liquide supportée**

### **III. Les membranes liquides supportées et leurs applications**

Danesi [83], Chiarizia [84], Stolwijk et al [85], ont rapporté les premières applications des membranes liquides en particulier à l'extraction de métaux.

Schultz et Goddard [86], puis Goddard [87] ont pour leur part, reviewed les aspects théoriques et expérimentaux du transport facilité.

Danesi [74], a développé des équations simples décrivant le transport d'ions métalliques par les membranes liquides supportées (MLS) et introduit le concept de perméabilité.

Yinger [88] décrit les principes de base des MLS pour la récupération et la séparation de métaux à partir de solutions aqueuses incluant le transport passif et actif, les diffusions aqueuses et membranaires, et les réactions chimiques.

Un nombre important de travaux a été ainsi développé par beaucoup de laboratoires pour l'application à certains systèmes [89-103].

Le transport facilité de l'or(I) sous forme de complexes  $Au(CN)_2^-$  à travers une membrane liquide supportée (MLS) imprégnée par le LIX 79 dans du cumène a été étudié par A.M. Sastre et al [104].

F.Z. El Aamrani et al [105] et G. Zuo et al [106] pour leur part ont étudié le transport facilité de l'or et sa séparation des autres métaux en utilisant une MLS contenant des dérivés de la thiourée.

Le transport de l'or(I) sous forme d'espèces cyanurées en utilisant une fibre creuse comme membrane imprégnée de LIX 79 et de TOPO a été rapporté par Kumar et al. [107,108].

G. Argiropoulos et al [109] ont utilisé le ALIQUAT 336 pour transporter l'or(III) à travers une MLS. D'autres transporteurs tels que le TOA [110], les dérivés phospholènes [111], et le Cyanex 471 [112] ont été utilisés pour le transport de l'or.

Aucun travail se rapportant au transport de l'or en milieu acido-thiourée en utilisant des éthers couronnes comme transporteurs n'a été signalé dans la littérature.

Le principal handicap qui empêche l'utilisation à grande échelle des membranes liquides supportées est lié à leur stabilité et par conséquent à la durée de vie limitée de la membrane. Cet aspect sera développé dans le chapitre suivant.

## **CHAPITRE II: INFLUENCE DE LA METHODE DE PREPARATION DE LA MLS SUR LE TRANSPORT FACILITE DES IONS METALIQUES**

### **I. Travaux antérieurs et position du problème**

Malgré les avantages qu'elles procurent, les MLS ne sont pas encore utilisées à l'échelle industrielle [113-116]. La raison majeure pour cela, est la stabilité de la membrane ou sa durée de vie qui est généralement faible pour assurer une application industrielle efficace. Kemperman et al [115] dans un article relatif à l'état de l'art dans le domaine des MLS ont recensé tous les facteurs qui sont à l'origine de la dégradation de la MLS. Ces facteurs sont:

- La différence de pression exercée sur la membrane;
- La solubilité du transporteur et du solvant dans les deux phases aqueuses adjacentes à la membrane;
- La mouillabilité des pores du support par les phases aqueuses;
- Le blocage des pores du support par précipitation du transporteur ou par de l'eau;
- La présence d'un gradient de pression osmotique sur la membrane;
- La formation d'émulsions de la membrane liquide dans la phase aqueuse induits par les forces d'agitation.

La méthode de préparation de la MLS [116] conditionne sa stabilité et est responsable de la valeur des flux. Les méthodes d'imprégnation du support varient d'un auteur à l'autre.

Lee et al. [117], placent le support sous vide pour évacuer l'air contenu dans les pores, imprègnent le support avec la phase organique, puis le ramènent à la pression atmosphérique.

Duffey et al. [118], immergent le support dans la phase organique, puis le mettent sous vide et l'opération est répétée plusieurs fois.

Largman et Sifniades [119], placent le support dans une cellule de transport en premier lieu, puis injectent la phase organique dans les pores du support en plaçant la cellule sous vide.

Kemperman et al.[115] ont montré à partir de l'équation de Laplace, que les MLS constituées de supports avec une faible dimension des pores sont plus stables que celles utilisant des supports avec de larges pores.

Neplenbroek et al. [120] ont montré pour leur part que les supports Accurel qui présentent des caractéristiques physiques (porosité, dimension et distribution des pores, géométrie des pores, interconnexion des pores, épaisseur, etc.) différentes de celles des supports de type Celgard, sont plus stables. Un support d'épaisseur importante résiste mieux aux solvants organiques [121,122] mais, les flux de transport obtenus avec ce type de supports sont plus faibles.

Danesi et al. [123] recommandent l'utilisation de supports dont les pores sont de faibles dimensions mais de porosité importante pour obtenir des valeurs de flux élevées.

Zha et al. [124] recommandent l'utilisation de supports dont les pores sont de faible dimension mais de géométrie nette (non sinueux).

L'autre paramètre important pour assurer la stabilité des MLS est la mouillabilité du support. Quand le support est suffisamment mouillé par la phase organique, la pénétration de l'extractant et du solvant vers les phases aqueuses est réduite. La phase organique doit avoir une surface de tension plus faible que la tension de surface critique du support [125,126].

D'après El Hassadi et al. [127] et Molinari et al. [128,129], la composition de la phase organique influe aussi sur la stabilité de la MLS et les flux.

Le présent travail constitue un complément d'une étude antérieure menée dans le cadre de la thèse de magister [19] et ayant donné lieu à une publication [116]. Nous rappellerons quelques résultats de celle-ci et nous les compléterons avec de nouvelles investigations et explications sur l'effet de la méthode de préparation de la MLS sur le transport de l'argent(I) et du cuivre(II) en choisissant la DB18C6 comme transporteur. La résistance du support aux phases organiques et la stabilité de la membrane liquide supportée seront ainsi étudiées.

## **II. Partie expérimentale**

### **II.1. Les solutions aqueuses et organiques**

Les solutions d'alimentation ont été préparées à partir de nitrates d'argent et de cuivre (produits Fluka) dissous dans de l'eau bidistillée. La solution réceptrice est de l'eau bidistillée.

Les solutions organiques ont été préparées en dissolvant des quantités adéquates de dibenzo-18-couronne-6 (DB18C6) (Produit Aldrich) dans du chloroforme (produit Fluka).

## **II.2. Les supports membranaires**

Les supports utilisés pour la préparation des membranes liquides supportées sont des films en polypropylène de type Celgard 2500 (Celgard, Celanese corporation, NY, USA) dont les caractéristiques sont données en Annexe 1.

## **II.3. La cellule de transport**

La cellule de transport utilisée dans tous nos travaux est décrite en Annexe 1.

## **II.4. Méthodes et analyses des solutions**

L'analyse des ions métalliques en solution est réalisée selon le protocole expérimental décrit en Annexe 2.

**L'analyse de la surface des supports membranaires a été réalisée à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) de type JEOL JSMT-T 330 A.**

## **III. Résultats et discussions**

### **III.1. Influence du mode d'imprégnation**

Les méthodes par simple imprégnation du support dans la phase organique (SI) et imprégnation par immersion dans une chambre de vide poussé (ICVP) ont été utilisées. Elles sont décrites dans la partie expérimentale (Annexe 1).

La méthode SI a été celle qui a donné les meilleurs flux de transport des ions métalliques [116]. Elle sera utilisée pour la suite de tous nos travaux.

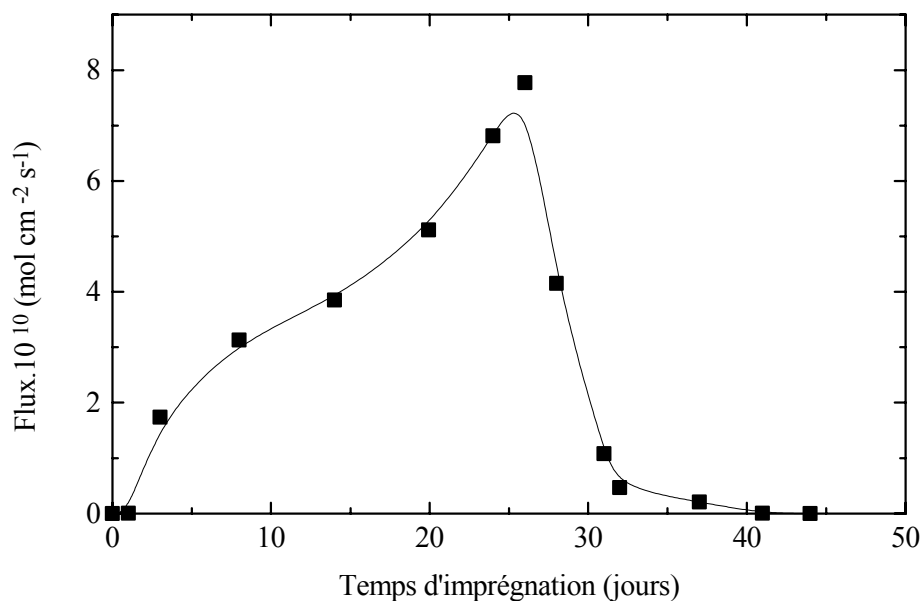
### III.2. Influence du temps d'imprégnation

Jusqu'à présent, très peu de travaux ont été consacrés à l'influence du temps d'imprégnation du support avec la phase organique sur les flux de transport sont réalisés. La plupart des auteurs immergent le support durant un temps court (quelques minutes) et puis le placent dans la cellule de transport.

Dans le présent travail, une étude systématique sur l'évolution des flux des ions à transporter en fonction du temps d'imprégnation a été entreprise en utilisant les ions  $\text{Ag}^+$  et la DB18C6 diluée dans le chloroforme comme phase organique.

La figure 48 montre que le flux de  $\text{Ag}^+$  augmente notablement avec le temps d'imprégnation et atteint un maximum quand le support est immergé durant 26 jours puis chute brutalement. Ce comportement peut être expliqué en considérant l'équilibre entre le transporteur et les agrégats d'une part et le mécanisme de diffusion qui a lieu au cours de l'imprégnation du support d'autre part [116]. La chute des flux après 26 jours peut être expliquée aussi par la dégradation du support sous l'action du solvant. Elle est due aux interactions chimiques et physiques entre les molécules du solvant et le support et induit une augmentation de l'épaisseur du support observée par microscopie électronique à balayage (figures 49a et 49b). En effet, les micrographies d'un support de type Celgard 2500 montrent bien la diminution importante de sa porosité après imprégnation dans une solution 0.01 M de DB18C6/Chloroforme durant 2 mois.

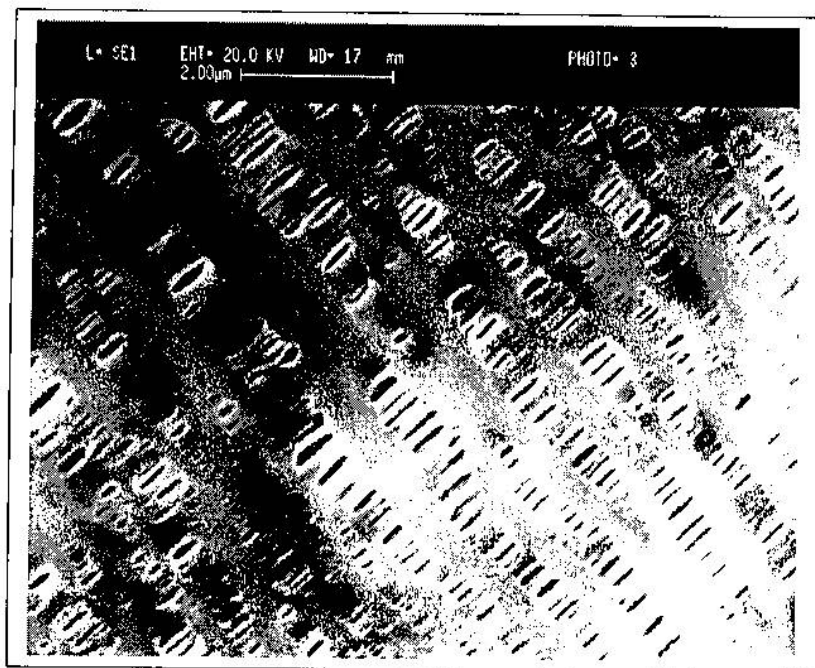
Les résultats obtenus sont conformes avec ceux obtenus par Chaiko et al. [130] qui ont montré par des observations au MEB que les supports de type Celgard perdent leur porosité après 52 jours d'imprégnation.



**Figure 48: Flux de transport de l'argent en fonction du temps d'imprégnation du support. MLS: Phase organique 0.01 M DB18C6/Chloroforme; support: Celgard 2500; Amont: solution de AgNO<sub>3</sub> 0.01 M, aval: Eau distillée.**

### III.3. Etude de la possibilité de formation d'agrégats

La diminution des flux avec le temps d'imprégnation observé sur la figure 48 peut être dû à la présence de molécules d'agrégats du transporteur (précipitation par faible solubilité ( $6.94 \times 10^{-2}$  M) et non à la formation de micelles inverses (à cause de la structure de la molécule d'éther couronne) dans la phase organique utilisée (0.01 M DB18C6 dans le chloroforme). Dans ce cas, un équilibre existe entre les molécules libres en solution et les agrégats. Ces derniers ne peuvent pas pénétrer à l'intérieur des pores de la membrane (des dimensions d'agrégats inférieures à 150  $\mu\text{m}$  ont été décelées par un microscope optique) due à la faible dimension des pores du support mais les molécules libres de transporteur le peuvent. La concentration faible de molécules libres dans la phase organique nécessitent un grand temps de diffusion pour atteindre l'intérieur des pores, d'autre part, les agrégats sont dissous sous forme de molécules et adsorbées par le support ce qui nécessite un grand temps d'immersion.



(a)



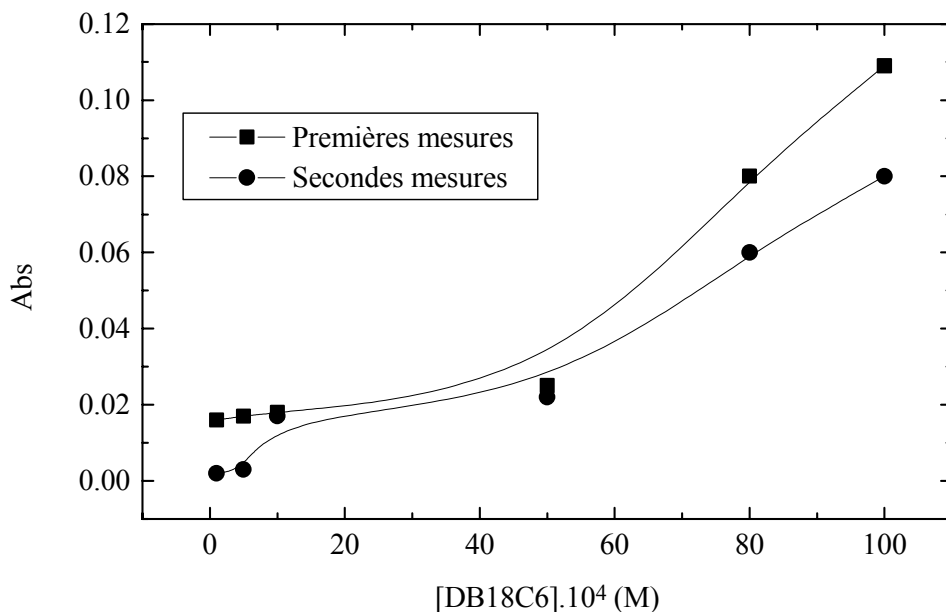
(b)

**Figure 49: Micrographies au MEB d'un support Celgard 2500 support. a) avant imprégnation; b) après imprégnation dans une solution 0.01 M de DB18C6/chloroforme durant 2 mois.**

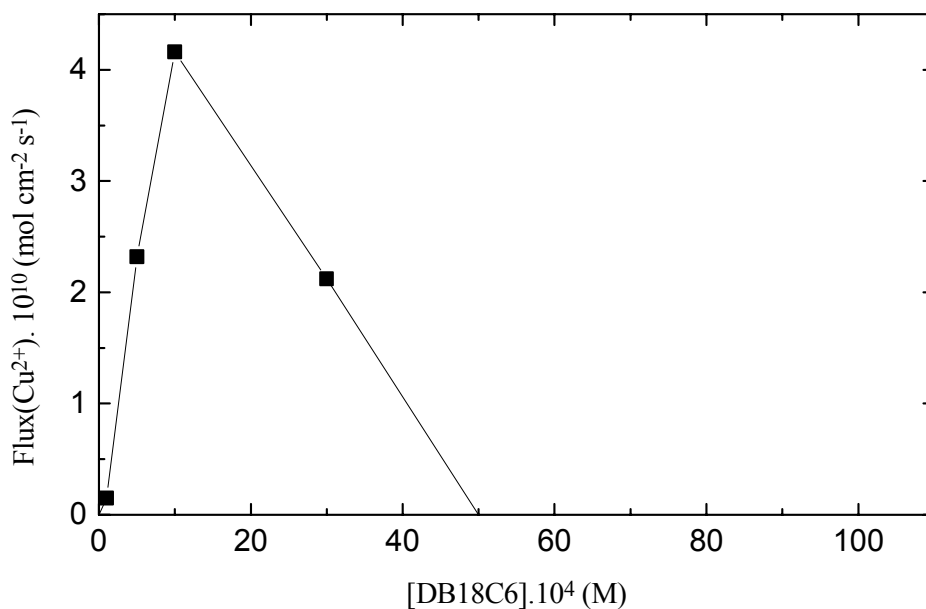
Pour trouver la concentration de DB18C6 au delà de laquelle l'agrégation se produit, l'absorbance à une longueur d'onde de 400 nm (à laquelle la turbidité peut être révélée) de solutions de DB18C6 à des concentrations variables dans le chloroforme a été mesuré en utilisant le chloroforme comme référence.

Les résultats obtenus, répétés deux fois à cause des faibles valeurs d'absorbances obtenues (figure 50) montrent que l'absorbance augmente faiblement avec la concentration de DB18C6 dans la gamme  $1 \times 10^{-4}$  –  $5 \times 10^{-3}$  M. Dans ce domaine les solutions étaient très claires. Au delà de  $5 \times 10^{-3}$  M une sensible turbidité est obtenue dans la phase organique et l'absorbance a pris une valeur élevée. Cette valeur de concentration est probablement la solubilité limite au delà de laquelle l'agrégation commence.

Des expériences supplémentaires ont été réalisées pour voir l'influence de la concentration du transporteur à un temps d'imprégnation fixe du support dans la phase organique. La figure 51 représente la variation des flux de transport des ions Cu(II) à travers la MLS en fonction de la concentration de la DB18C6, en utilisant la méthode d'imprégnation SI pendant 1 heure dans la phase organique. Les résultats obtenus montrent que le flux augmente avec la concentration du transporteur et puis décroît jusqu'à prendre une valeur nulle au delà de  $5 \times 10^{-3}$  M en DB18C6. On peut déduire, en comparaison avec la figure 48, que à 0.01 M de DB18C6, un flux supérieur à zéro pour  $\text{Ag}^+$  peut être obtenu si le temps d'imprégnation est augmenté à 26 jours. Cependant, ce temps n'est pas intéressant pour des applications pratiques. D'où, pour de grandes valeurs de concentrations en transporteur, un temps d'imprégnation élevé est nécessaire pour préparer une MLS performante.



**Figure 50: Absorbance de la phase organique en fonction de la concentration de DB18C6 à une longueur d'onde de 400 nm, référence: chloroforme.**



**Figure 51: Flux de transfert du cuivre en fonction de la concentration du transporteur. MLS: [DB18C6] = 10<sup>-4</sup> - 100·10<sup>-4</sup> M; support: Celgard 2500 imprégné durant 1 heure par la méthode SI. [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] = 0.01 M**

## IV. Conclusion

Trois modes de préparation d'une MLS utilisant des solutions organiques contenant un éther couronne (DB18C6) dans le chloroforme ont été étudiés pour le co-transport facilité de l'argent et du cuivre. La comparaison des trois méthodes de préparation (imprégnation sous vide, imprégnation par immersion dans une chambre de vide poussé, simple imprégnation par immersion) donne de meilleures valeurs de flux avec la méthode SI. Un temps d'imprégnation d'une heure est intéressant pour des applications pratiques mais un temps d'au moins 14 jours a été nécessaire pour obtenir de grands flux si une concentration supérieure à  $2 \times 10^{-3}$  M est utilisée. Ce phénomène a été attribué à la formation d'agrégats par précipitation du transporteur au delà de  $2 \times 10^{-3}$  M. D'où, pour obtenir un flux significatif, à travers la MLS étudiée utilisant un temps d'imprégnation court (e.g. 1 heure), une concentration de transporteur inférieure à  $2 \times 10^{-3}$  M doit être utilisée.

Un grand temps d'imprégnation du support Celgard 2500 (au delà de 26 jours) donne un phénomène de dégradation.

# **CHAPITRE III: TRANSPORT FACILITE DE L'ARGENT, DU CUIVRE ET DE L'OR EN MILIEU ACIDO-THIOUREE AVEC LES QUATRE POLYETHERS MACROCYCLIQUES COMME TRANSPORTEURS**

## **I. Position du problème et travaux antérieurs**

Comme nous l'avons signalé précédemment, la thiourée s'est avérée comme un bon réactif de lixiviation de métaux précieux car elle peut former en milieu acide peut former des espèces cationiques extractibles par un ligand neutre comme une éther couronne. Aucun travail, à notre connaissance, n'a été consacré au transport facilité de l'argent, du cuivre et de l'or sous forme de complexes en milieu thiourée. Tous les travaux signalés dans la littérature utilisent ce composé comme complexant dans une phase réceptrice [136, 137].

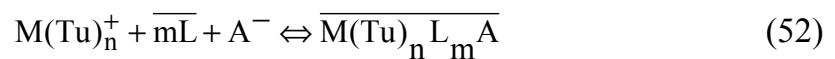
Au cours de travaux antérieurs réalisés dans notre laboratoire [1,2], il a été démontré que l'électrodialyse de solutions de cuivre en milieu thiourée est affectée par la présence du bisulfure de formamidine, cation de faible mobilité (uniquement cation en milieu très acide) Ce dernier est retenu par la membrane échangeuse de cations et provoque son empoisonnement et une augmentation de la résistance de la membrane. Dans un travail plus récent [14] nous avons montré que l'électrodialyse du cuivre en milieu thiourée devient possible quand les solutions sont débarrassées du bisulfure de formamidine.

Dans ce chapitre, notre intérêt s'est porté sur le transport facilité de l'argent, du cuivre et de l'or en milieu acide-thiourée en utilisant une membrane liquide supportée contenant les polyéthers DB18C6, DA18C6, HT18C6 et HA18C6 comme transporteurs.

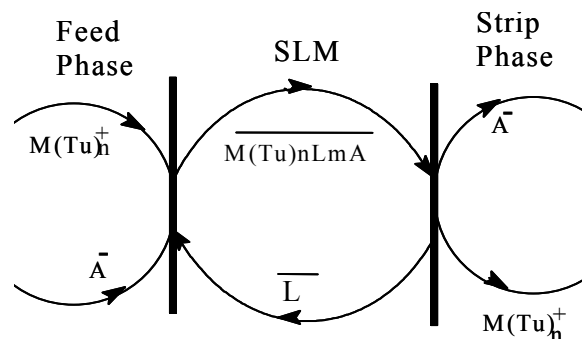
## II. Mécanisme de transport

Le transport des ions Ag(I), Cu(II) et Au(III) en milieu acido-thiourée par un polyéther macrocyclique obéit à un mécanisme de type co-transport facilité représenté sur la figure 42. Le complexe cationique métal-thiourée est complexé à la première interface amont/membrane, diffuse à travers la phase membranaire vers la deuxième interface membrane/aval où la décomplexation du complexe métal-thiourée est réalisée.

L'équilibre d'extraction peut être schématisé par l'équation:

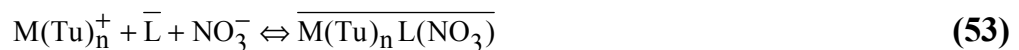


où  $M(Tu)_n^+$  représente le complexe métal-thiourée, L le ligand et  $A^-$  le co-ion ( $NO_3^-$  dans notre cas). La barre indique que l'espèce est en phase organique.



**Figure 42: Mécanisme du co-transport facilité des ions métalliques à travers la MLS en milieu acido-thiourée**

L'extraction liquide-liquide de l'argent, du cuivre et de l'or en milieu acido-thiourée a montré que ces métaux sont extraits sous forme de complexes 1:1. L'équilibre d'extraction des deux ions métalliques de la phase aqueuse d'alimentation vers la phase membranaire sera décrit par la réaction:



Les valeurs de  $n$  dépendent de la concentration initiale de thiourée et varient de 1 à 4 dans le cas du cuivre, de 1 à 3 dans le cas de l'argent et égal à 2 dans le cas de l'or.

### **III. Partie expérimentale**

#### **III.1. Réactifs et préparation des solutions**

Les solutions aqueuses et organiques ont été préparées selon le protocole expérimental décrit en Annexe 1.

#### **III.2. Préparation des MLS**

Compte tenu des résultats obtenus précédemment, les membranes liquides supportées utilisées ont été préparées par immersion du support membranaire dans la phase organique pendant une heure.

#### **III.3. Analyse des solutions**

L'analyse des ions métalliques et de la surface des supports membranaires a été réalisée comme décrite dans l'annexe 2.

### **IV. Résultats et discussion**

#### **IV.1. Influence du pH de la phase d'alimentation**

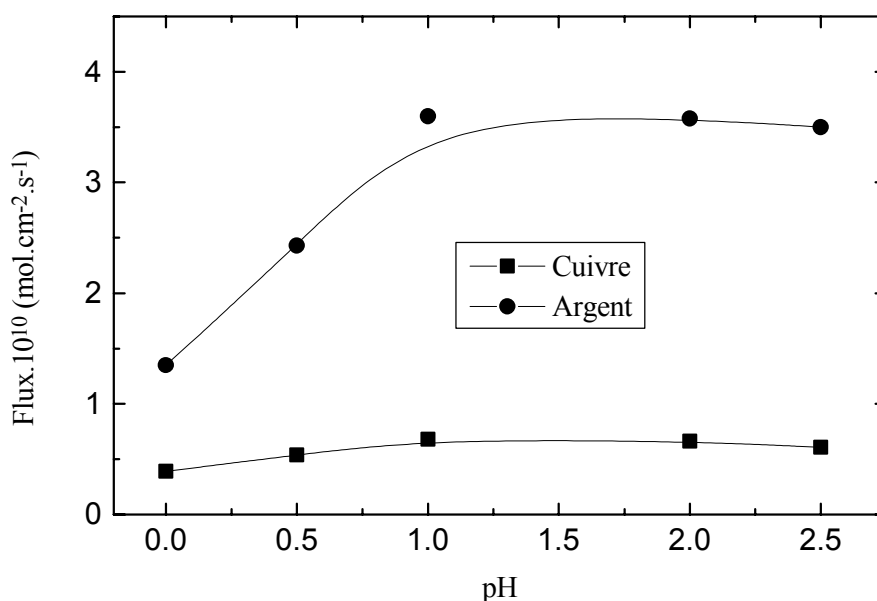
La thiourée présentant un caractère amphotère, l'efficacité du transport sera très dépendante du pH initial de la solution de thiourée. Des solutions de thiourée de pH variables ont été préparées en rajoutant des volumes adéquats d'acide nitrique concentré à 65% avant de les mélanger avec la solution métallique.

##### **IV.1.1. Cas de l'argent et du cuivre**

La figure 43 donne la variation des flux de transport de l'argent et du cuivre dans la phase réceptrice en fonction du pH initial de la solution de thiourée du

compartiment d'alimentation. Les résultats obtenus montrent que les flux de transport de l'argent et du cuivre augmentent linéairement avec le pH jusqu'à pH=1. Au delà de cette valeur les flux deviennent indépendants du pH. Ces résultats étaient attendus puisque M. Tromp et J.D. Way [83, 85] ont montré qu'au delà de pH=1 la protonation de la thiourée donne des complexes plus stables. Par conséquent, la séparation des ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$  sera plus sélective à pH supérieur ou égal à 1.

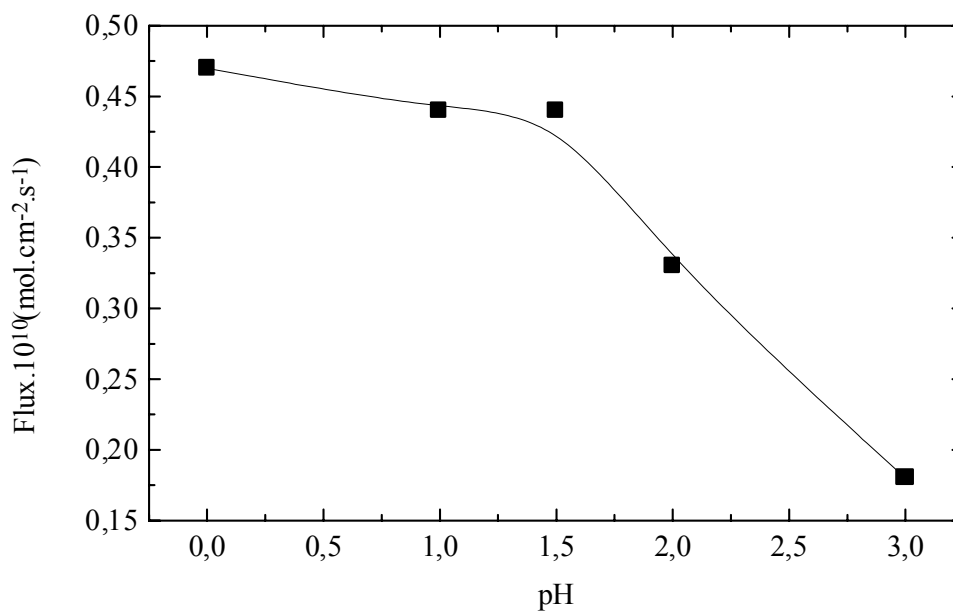
Nous avons par ailleurs observé que le pH des phases d'alimentation et de réception ne varie pas au cours du transport ce qui implique que la thiourée n'est pas transportée sous forme protonnée. Ceci est conforme au mécanisme décrit par l'équation de complexation (equ.7) des deux ions métalliques par la thiourée. Il faut noter enfin que le proton ne participe pas à la formation des complexes  $\overline{\text{M}(\text{Tu})_n \text{L}(\text{NO}_3)}$  comme le montre l'équation (23) [25].



**Figure 43: Evolution des flux de transport en fonction du pH de la solution de thiourée. [DB18C6]=0.001 M; Support: Celgard 2500,  $[\text{Ag}^+]=[\text{Cu}^{2+}]=0.01$  M, [Tu]=0.1 M**

#### IV.1.2. Cas de l'or

La figure 44 représente l'évolution des flux de transport de l'or en fonction du pH initial de la solution de thiourée. Les résultats obtenus montrent que les flux chutent au delà de pH=1. Ceci s'explique par le fait qu'au delà de cette valeur, les complexes or-thiourée sont instables et laissent la place à la formation de complexes hydroxyles d'or qui commencent à précipiter en solution. Le transport de l'or ne sera donc possible qu'à des pH très faibles.



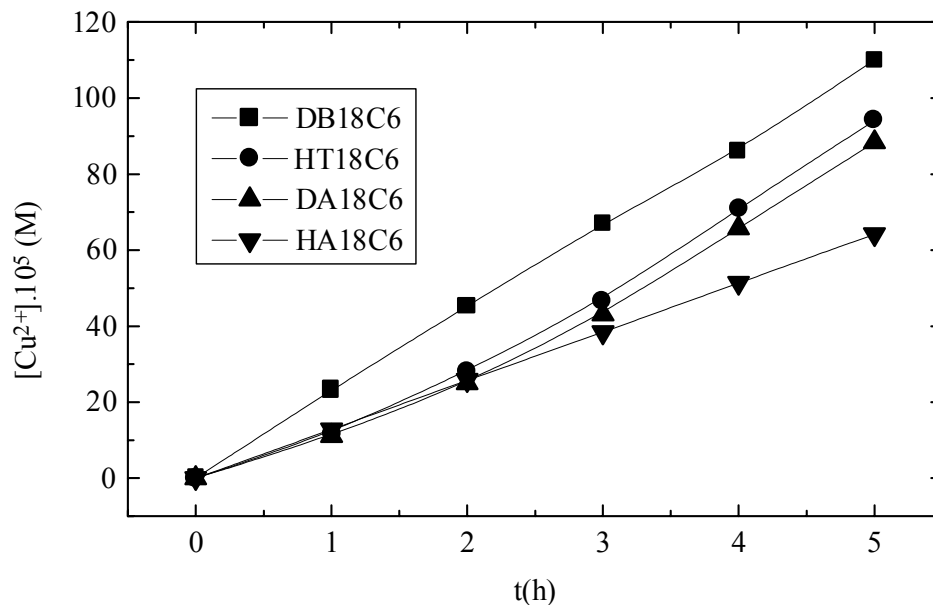
**Figure 44: Effet du pH de la solution de thiourée sur les flux de transport.**  
[DB18C6]= 0.001 M ; Support : Celgard 2500. [Tu]= 0.1M à pH=1

#### IV.2. Influence de la concentration de la thiourée dans la phase d'alimentation

Les solutions de thiourée sont préparées en ajustant le pH à 1 à l'aide d'acide nitrique puis mélangées à la solution contenant le sel métallique. La phase réceptrice est constituée d'eau distillée.

#### IV.2.1. Cas de l'argent et du cuivre

La figure 45 montre que la concentration du cuivre dans le compartiment de réception (aval) augmente linéairement en fonction du temps durant les cinq premières heures de transport et en absence de thiourée. Des variations analogues ont été enregistrées en présence de thiourée pour le cuivre et l'argent.



**Figure 45: Evolution de la concentration du métal dans la phase réceptrice en fonction du temps de transport. [Transporteur]=0.001 M, support: Celgard 2500, [Cuivre]=0.01 M, [Tu]=0 M**

Dans le tableau X sont regroupées les valeurs des flux de transport du cuivre et de l'argent en fonction de la concentration initiale de thiourée dans la phase d'alimentation. On observe, dans tous les cas, une diminution sensible des flux lorsque la concentration en thiourée augmente. Cette diminution peut s'expliquer en formulant les deux hypothèses suivantes :

- la formation progressive de complexes supérieurs successifs lorsque la concentration de thiourée augmente. Ces derniers deviennent de moins en moins mobiles par effet de taille, la charge étant constante.

- La diminution progressive de la porosité par la formation de dépôt à la surface du support d'argent colloïdal ou de bisulfure de formamidine dans le cas du cuivre.

Un fait notable mérite d'être signalé : à la concentration  $10^{-2}$  M en thiourée et quelle que soit la nature du transporteur, aucun flux n'a pu être mesuré. L'exposition à la lumière du support a entraîné son noircissement. Ceci confirme l'hypothèse de la formation d'argent colloïdal à la surface du support.

L'observation au microscope électronique à balayage de la surface du support après transport du cuivre et de l'argent a apporté une confirmation supplémentaire. En effet, les micrographies 46a et 46b révèlent pour une concentration initiale en thiourée égale à  $10^{-2}$  M une disparition quasi-totale de la porosité dans le cas de l'argent et une diminution très importante de la porosité dans le cas du cuivre.

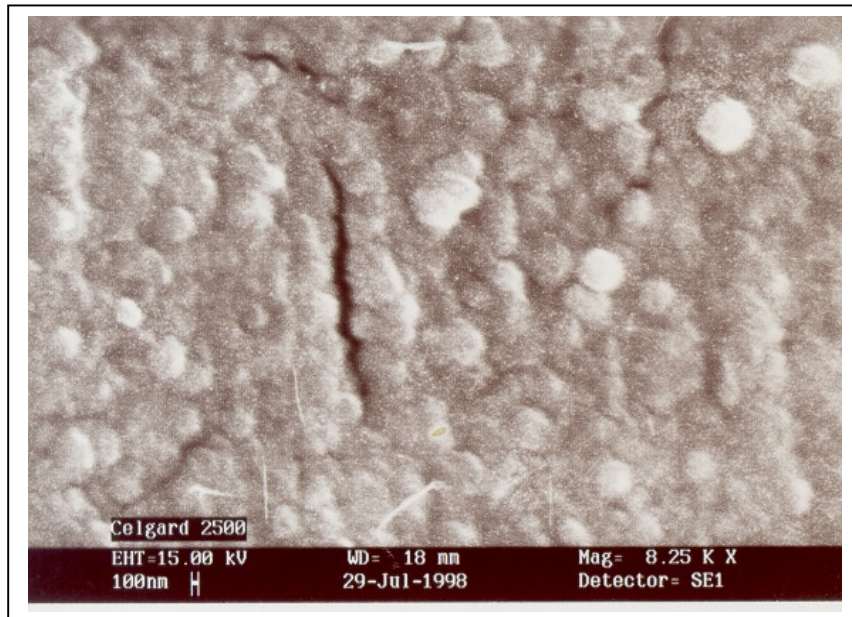
L'examen des rapports des flux de transport de l'argent aux flux de transport du cuivre (tableau XI) montre que ces derniers augmentent lorsque la concentration en thiourée augmente. Ce résultat montre une nette amélioration de la sélectivité de la membrane en milieu thiourée.

**Tableau X: Flux de transport de l'argent et du cuivre en fonction de la concentration de thiourée. [Transporteur]= $10^{-3}$  M, support: Celgard 2500; [Métal]=0.01 M, pH=1**

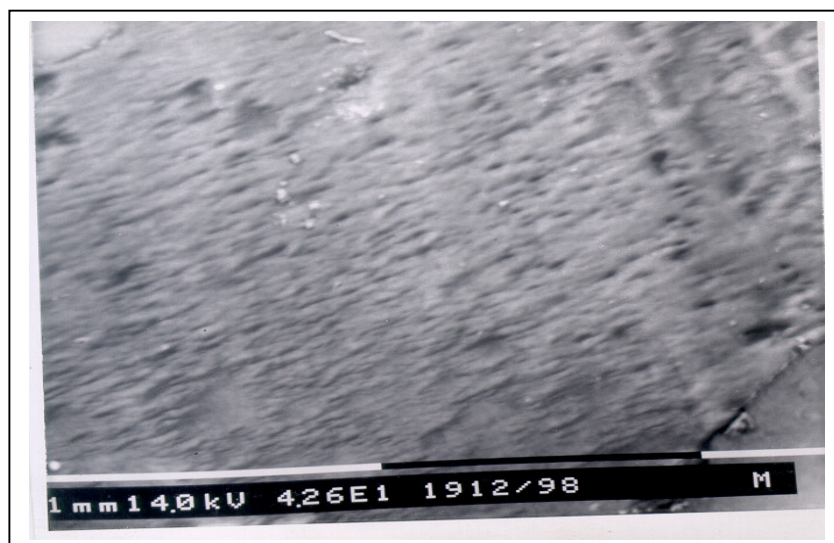
[Tu] (M)	Flux. $10^{10}$ (mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )							
	Argent				Cuivre			
	DB18C6	HT18C6	DA18C6	HA18C6	DB18C6	HT18C6	DA18C6	HA18C6
0	5.16	4.75	4.45	3.24	3.27	2.79	2.62	1.90
$10^{-5}$	5.14	4.45	4.31	2.97	2.73	2.08	2.00	0.81
$10^{-4}$	4.06	3.52	3.43	2.70	2.13	1.51	1.43	0.53
$10^{-3}$	3.88	2.38	2.27	2.38	1.11	0.91	0.75	0.39
$10^{-2}$	-	-	-	-	0.76	0.56	0.51	0.27
$10^{-1}$	3.60	3.21	2.97	2.05	0.68	0.56	0.51	0.23

**Tableau XI: Rapport des flux de transfert JAg/JCu en fonction de la concentration initiale de thiourée. [Transporteur]= $10^{-3}$  M, support: Celgard 2500; [Métal]=0.01 M, pH=1**

[Tu] (M)	JAg/JCu			
	DB18C6	HT18C6	DA18C6	HA18C6
0	1.57	1.70	1.69	1.70
$10^{-5}$	1.88	2.14	2.15	3.66
$10^{-4}$	1.90	2.33	2.39	5.09
$10^{-3}$	3.49	2.61	3.03	6.10
$10^{-2}$	-	-	-	-
$10^{-1}$	5.29	5.73	5.82	8.91



(a)



(b)

**Figure 46: Photographies MEB d'un support Celgard 2500: (a) après transport de l'argent. Phase organique: DB18C6/chloroforme 0.001 M ; Phase aqueuse  $\text{Ag}(\text{NO}_3)$  0.01 M, Thiourée 0.01 M, pH = 1; (b) après transport du cuivre. Phase organique: [DB18C6]= 0.001 (M) ; Phase aqueuse :  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0.01 M, Thiourée 0.1 M, pH = 1**

#### IV.2.2. Cas de l'or

Le tableau XII donne les valeurs des flux de transport de l'or en présence et absence de thiourée. En présence de thiourée les flux diminuent légèrement. Ceci est dû à la différence de mobilité entre les ions  $H^+$  (en absence de thiourée c'est l'espèce  $H^+$  qui est complexée par le polyéther) et le complexe  $Au(Tu)_2^+$ . Cependant, quelle que soit la concentration en thiourée le flux de transport pour les quatre polyéthers reste constant du fait qu'il ne se forme qu'une seule espèce en solution.

**Tableau XII: Flux de transport de l'or en fonction de la concentration de thiourée.  $[Or]= 5.10^{-4}$  M,  $pH=1$**

[Tu] (M)	Flux. $10^{10}$ (mol.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )			
	DB18C6	HT18C6	DA18C6	HA18C6
0	0.51	0.32	0.31	0.188
$10^{-2}$	0.45	0.29	0.27	0.16
$10^{-1}$	0.45	0.29	0.27	0.16

L'analyse des phases réceptrices a aussi révélé l'absence de sodium comme dans le cas de l'extraction liquide-liquide. Ceci implique que ceux sont les espèces  $Au(Tu)_2LCl$  qui sont formées préférentiellement en phase organique.

La mesure du pH dans la phase d'alimentation a montré que ce dernier ne subit aucune variation en présence de thiourée. Ceci confirme bien que c'est le complexe  $Au(Tu)_2LCl$  qui est transporté. Par contre, en absence de thiourée, la valeur du pH détermine la nature de l'espèce à transporter.

#### IV.3. Influence des caractéristiques du support

L'épaisseur et la porosité du support sont des paramètres fondamentaux qui agissent sur la stabilité de la MLS et ainsi que sur les flux de transport des ions métalliques. L'influence de ces paramètres a été étudiée en utilisant trois supports de différentes caractéristiques. Les résultats obtenus, reportés dans le tableau XIII, montrent (pour les deux ions) que les flux: i) augmentent avec la porosité du support,

ii) diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur du support.

Ceci est absolument cohérent avec les notions purement géométriques du flux

Le support Celgard 2500, qui possède une grande porosité et une épaisseur plus faible, donne de grandes valeurs de flux de l'argent et du cuivre.

**Tableau XIII: Influence des caractéristiques du support sur les flux de transport. [Tu]=0.1 M, pH=1. SLM : DB18C6/Chloroforme 0.001M; Support: Celgard 2500, [Ag<sup>+</sup>]=[Cu<sup>2+</sup>]=0.01 M, [Tu]=0.1 M, pH=1**

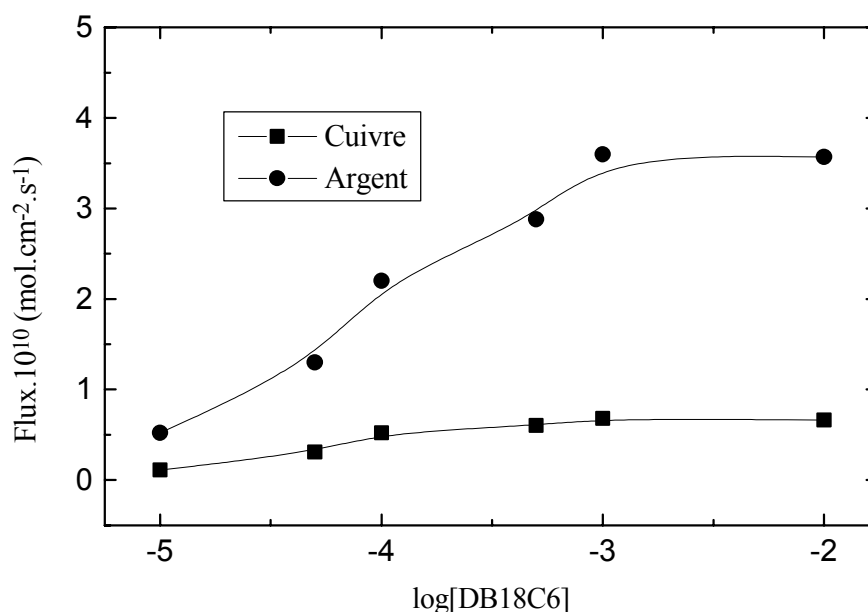
Support	Porosité (%)	Dimension effective du pore (µm)	Epaisseur (µm)	J.10 <sup>10</sup> (mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )		
				Argent	Or	Cuivre
Celgard 2500	45	0.04	25	3.60	0.44	0.68
Celgard 2400	38	0.02	25	1.72	0.36	0.41
Celgard 2402	38	0.02	50	0.44	0.30	0.21
<b>Accurel</b>	-	0.10	75-110	≈ 0	≈ 0	≈ 0

#### IV.4. Effet de la concentration du transporteur

##### IV.4.1.Cas de l'argent et du cuivre

Le support membranaire a été imprégné dans des solutions de DB18C6 de différentes concentrations. La figure 47 montre la variation des flux de l'argent et du cuivre dans le compartiment aval en fonction de la concentration de DB18C6. L'efficacité de transport augmente avec la concentration du transporteur. Au-delà de 10<sup>-3</sup> M, la concentration du transporteur n'a aucun effet sur les flux des deux ions métalliques.

Ce résultat est conforme à celui obtenu en extraction liquide-liquide.



**Figure 47: Evolution des flux de transport à travers la MLS en fonction de la concentration de DB18C6. Support: Celgard 2500,  $[Ag^+]=[Cu^{2+}]=0.01$  M,  $[Tu]=0.1$  M,  $pH=1$**

#### IV.4.2. Cas de l'or

La figure 48 montre l'effet de la concentration du polyéther sur les flux de transport de l'or en milieu acido-thiourée. On observe que pour les quatre transporteurs, le flux augmente quand la concentration du polyéther augmente pour atteindre une valeur maximum pour  $10^{-3}$  M. Ce résultat est analogue à celui obtenu pour le cuivre et l'argent.

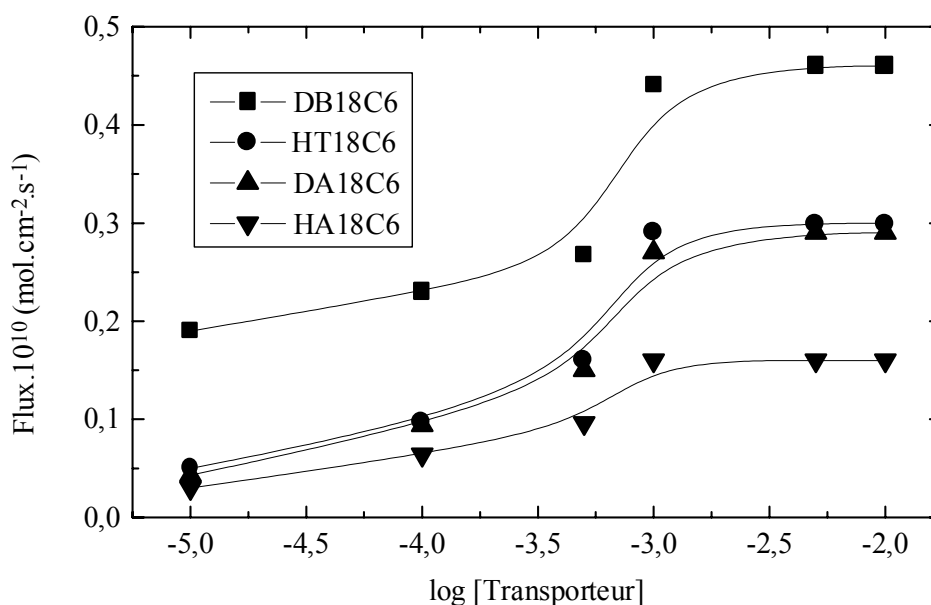
Nous fixerons pour la suite de l'étude la concentration du transporteur à  $10^{-3}$  M.

### IV.5. Effet de la concentration du métal

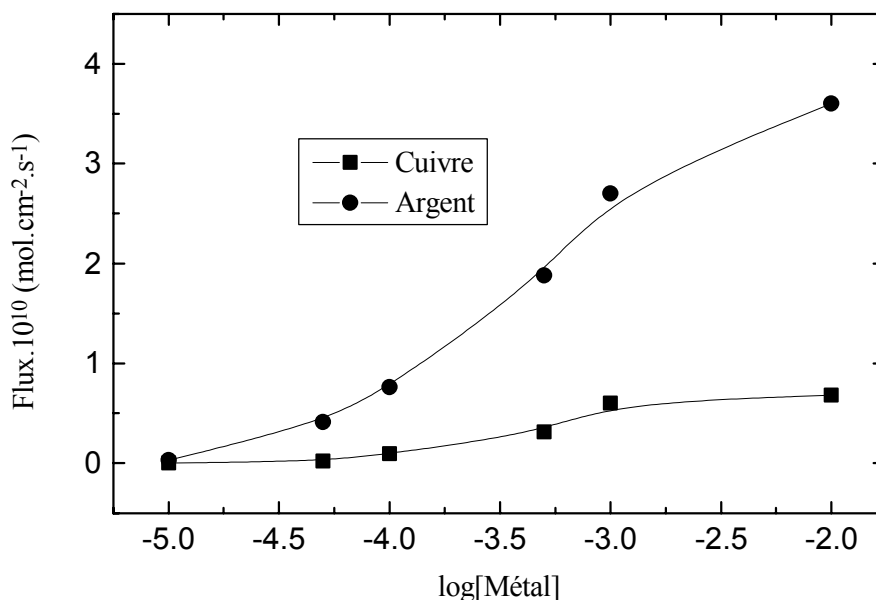
#### IV.5.1. Cas de l'argent et du cuivre

La figure 49 montre l'évolution du flux de transport des ions  $Ag(I)$  et  $Cu(I)$  en fonction de la concentration de l'argent et du cuivre prise dans la gamme  $10^{-5}$ - $0.01$  M dans la phase d'alimentation. On remarque qu'aux faibles concentrations (inférieures à  $10^{-3}$  M) le flux moyen dépend fortement de la concentration initiale dans la phase

d'alimentation. Pour des concentrations plus importantes le flux a tendance à prendre une valeur constante. Ceci est observé notamment pour le cuivre.



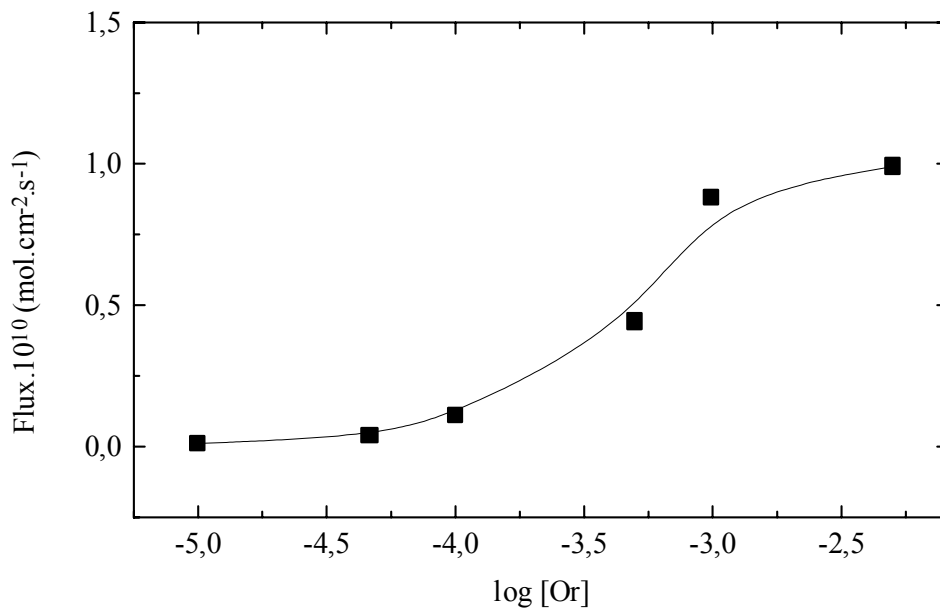
**Figure 48: Effet de la concentration du polyéther sur les flux de transport de l'or.** [Polyéther]= 0.001 M ; Support : Celgard 2500; [Or]=  $5.10^{-4}$  M ; [Tu]= 0.1M à pH=1



**Figure 49: Evolution des flux de transport à travers la MLS en fonction de la concentration initiale de l'ion métallique.** [DB18C6]=0.001 M; Support: Celgard 2500, [Tu]=0.1 M, pH=1

## IV.5.2. Cas de l'or

La figure 50 montre l'évolution du flux de transport en fonction de la concentration de initiale de l'or prise dans la gamme  $10^{-5}$ - $5.10^{-3}$  M dans la phase d'alimentation : le flux augmente avec la concentration de l'or pour atteindre un maximum comme dans le cas de l'argent et du cuivre.



**Figure 50: Effet de la concentration de l'or sur les flux de transport. [DB18C6]= 0.001 M ; Support : Celgard 2500. [Tu]= 0.1M à pH=1;**

## IV.6. Effet de la nature du co-ion

### IV.6.1. Cas de l'argent et du cuivre

Nous avons entrepris d'étudier l'influence de la nature du co-ion en acidifiant le milieu jusqu'à pH=1 par quatre acides minéraux. Le tableau XIV résume les valeurs des flux de transport obtenus. Ces derniers diminuent selon la séquence  $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-}$  aussi bien en absence qu'en présence de thiourée. Cette diminution est plus importante en présence de thiourée. Elle pourrait s'expliquer par la taille et la charge du co-ion.

**Tableau XIV: Flux de transport du cuivre en fonction de la nature de l'acide.**  
**[DB18C6] = 0.001 M ; support : Celgard 2500 ; [Cu<sup>2+</sup>]=0.01 M**

J.10 <sup>10</sup> (mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )		
Acide	En absence de thiourée	En présence de thiourée [Tu]=0.1M à pH=1
HNO <sub>3</sub>	3.27	0.68
HCl	3.05	0.55
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.90	0.33
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.79	0.17

#### IV.6.2. Cas de l'or

Le tableau XV donne les valeurs des flux de transport en fonction de la nature de l'acide en présence et absence de thiourée. En absence de thiourée, les flux de transport sont indépendants de la nature de l'acide. Ce résultat était prévisible dans la mesure où dans ce cas c'est le proton qui est complexé par le polyéther et l'anion joue le rôle de co-ion. En présence de thiourée, les flux diminuent légèrement selon la même séquence que celle observée pour le cuivre et l'argent. Dans ce cas, c'est l'espèce  $Au(Tu)_2^+$  qui s'insère dans la cavité du polyéther.

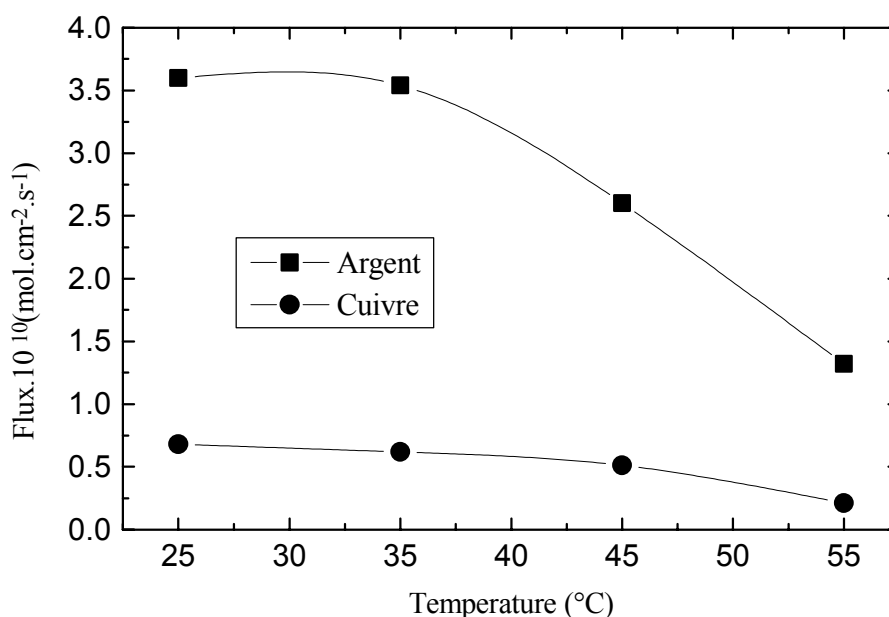
**Tableau XV: Flux de transport de l'or en fonction de la nature de l'acide.**  
**[DB18C6] = 0.001 M ; support : Celgard 2500 ; [Au<sup>3+</sup>]= 5.10<sup>-4</sup> M**

J.10 <sup>10</sup> (mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )		
Acide	En absence de thiourée	En présence de thiourée [Tu]=0.1M à pH=1
HNO <sub>3</sub>	0.51	0.44
HCl	0.50	0.42
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.50	0.40
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.50	0.38

#### IV.7. Effet de la température du système

Les expériences sont réalisées dans une enceinte thermostatée. En faisant varier la température de 25°C à 55°C.

La figure 51 montre qu'au delà de 35°C, les flux chutent brutalement. Cette chute peut être due soit à l'évaporation de la phase organique des pores du support soit à la diminution de la viscosité de la phase organique qui provoque ainsi son passage vers la phase aqueuse ou encore à la dégradation du support. Ce résultat mérite d'être approfondi dans une étude ultérieure.



**Figure 51: Evolution des flux de transport de l'argent et du cuivre en fonction de la température du système. MLS : [DB18C6]= 0.001M, support : Celgard 2500, [Ag<sup>+</sup>]=[Cu<sup>2+</sup>]=0.01 M, [Tu]=0.1 M, pH=1**

## V. Comportement des ions métalliques aux interfaces

Nous avons entrepris d'étudier le comportement des solutions aux interfaces en représentant les vitesses d'entrée et de sortie des ions métalliques.

La vitesse  $V$  de traversée de la membrane par les ions métalliques est définie par le nombre  $n$  de moles de métal transférées par unité de temps de la phase d'alimentation vers la phase réceptrice à travers la membrane pour la surface considérée.

$$V = \frac{\Delta n}{\Delta t} \quad (54)$$

Elle se détermine en dosant à intervalle de temps régulier le métal dans les phases aqueuses.

Ainsi la vitesse d'entrée dans la membrane (interface I) est définie par:

$$V_E = \frac{\Delta n(I)}{\Delta t} \quad (55)$$

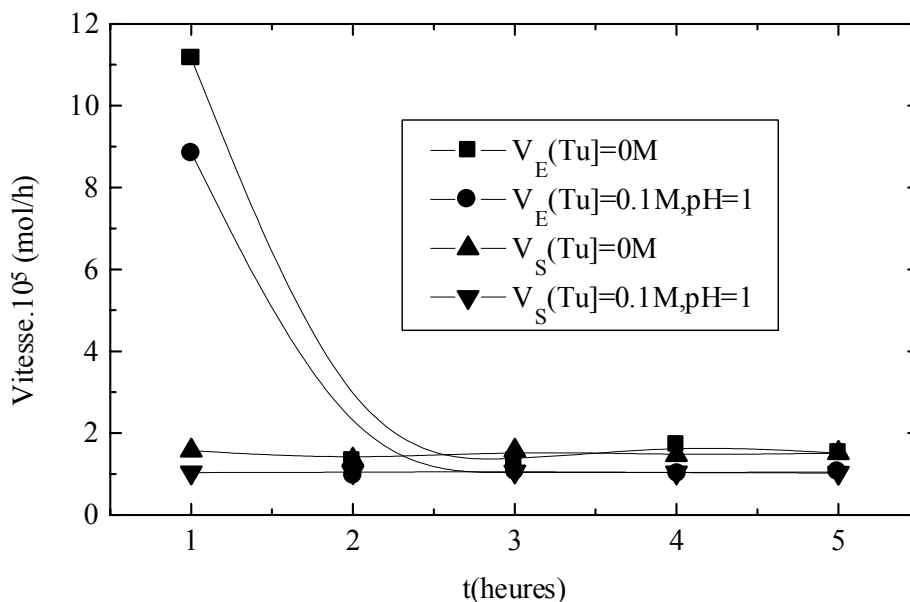
et la vitesse de sortie (interface II) par:

$$V_S = \frac{\Delta n(II)}{\Delta t} \quad (56)$$

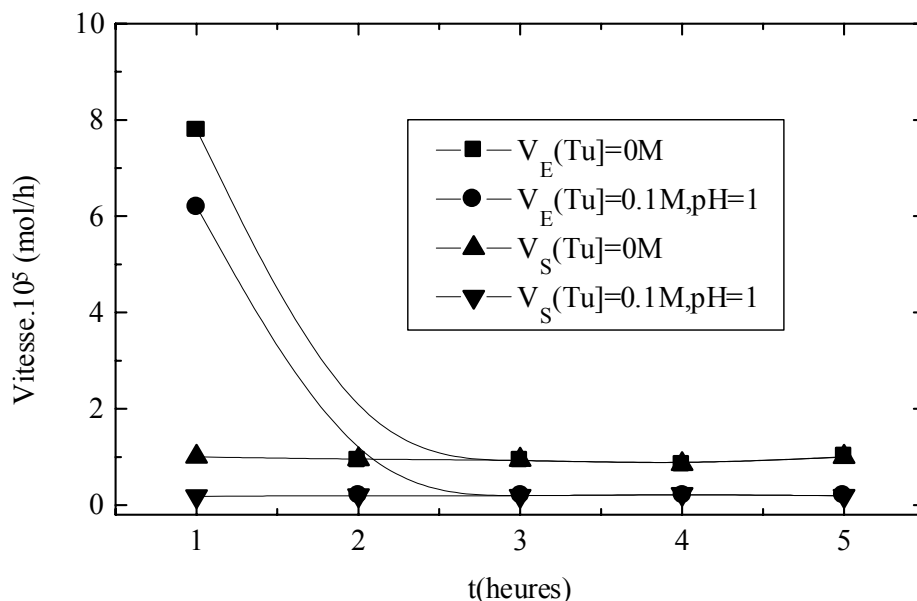
où  $\Delta n(I)$  et  $\Delta n(II)$  représentent la variation du nombre de moles dans les phases I (alimentation) et II (réception).

Le nombre de moles du complexe métallique dans la membrane est déterminé à partir du bilan massique.

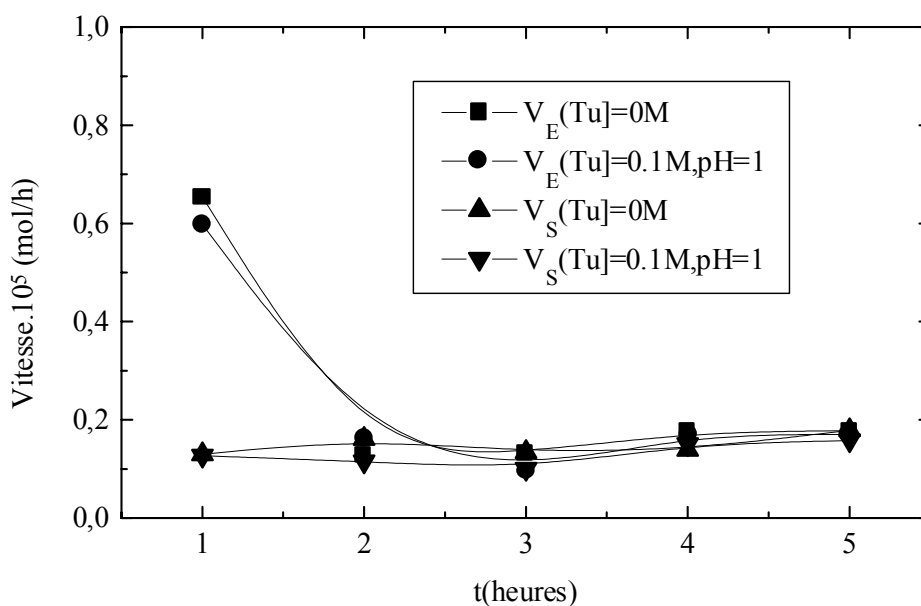
Les figures 52-54 représentent l'évolution des vitesses d'entrée/de sortie des trois ions métalliques vers/de la phase organique.



**Figure 52: Evolution des vitesses d'entrée et de sortie en fonction du temps de transport. MLS : Celgard 2500, DB18C6/chloroforme 0.001 M,  $[Ag^+]=0.01$  M,  $[Tu]=0.1$  M à  $pH=1$**



**Figure 53: Evolution des vitesses d'entrée et de sortie en fonction du temps de transport. MLS : Celgard 2500, DB18C6/chloroforme 0.001 M,  $[Cu^{2+}] = 0.01$  M,  $[Tu] = 0.1$  M à pH=1**



**Figure 54: Evolution des vitesses d'entrée et de sortie en fonction du temps de transport. MLS : Celgard 2500, DB18C6/chloroforme 0.001 M,  $[Ag^+] = 0.01$  M,  $[Tu] = 0.1$  M à pH=1**

On observe que les vitesses d'entrée sont supérieures aux vitesses de sortie et s'égaliser au bout de 1 heure en absence et présence de thiourée. Ceci est dû au fait qu'au bout de 1 heure la membrane se sature en ions métalliques ou en complexes et

$M(Tu)_n^+$  et la diffusion de ces complexes à travers la MLS est plus rapide dans le cas de l'absence de thiourée.

Dans les tableaux XVI et XVII sont regroupées les valeurs de vitesses d'entrée et de sortie, et leur différence, de l'argent, de l'or et du cuivre, trouvées après 5 heures de transport (régime stationnaire) en présence et absence de thiourée. Nous remarquons qu'en absence de thiourée, les deux vitesses sont égales et en présence de thiourée, la vitesse d'entrée est légèrement différente de la vitesse de sortie. Ceci est relié à la taille des complexes formés en phases organique et leurs mobilités.

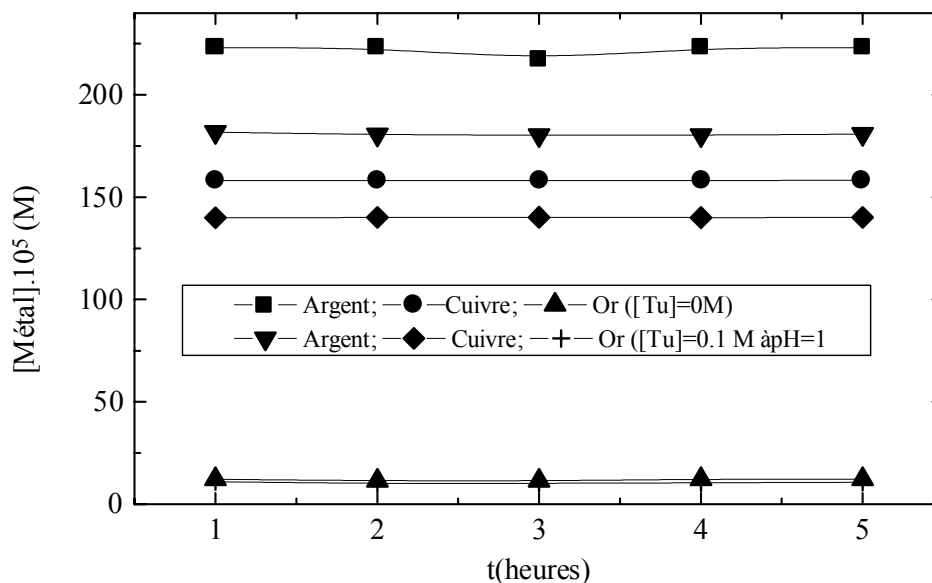
**Tableau XVI: Vitesses de sortie et d'entrée de l'argent, du cuivre et de l'or .  
MLS: Celgard 2500, DB18C6/Chloroforme 0.01 M, [ Argent]<sub>i</sub> =[ Cuivre]<sub>i</sub> 0.01 M,  
[Or]= $5.10^{-4}$  M, [Tu]=0 M**

Elément	$V_E$ (mol/h). $10^5$	$V_S$ (mol/h) . $10^5$	$\Delta V$ (mol/h) . $10^5$
Argent	1.51	1.51	0.00
Cuivre	1.006	1.00	0.006
Or	0.178	0.178	0.00

**Tableau XVII: Vitesses de sortie et d'entrée de l'argent, du cuivre et de l'or .  
MLS: Celgard 2500, DB18C6/Chloroforme 0.01 M, [ Argent]<sub>i</sub> =[ Cuivre]<sub>i</sub> 0.01 M,  
[Or]= $5.10^{-4}$  M, [Tu]=0.1 M à pH=1**

Elément	$V_E$ (mol/h). $10^5$	$V_S$ (mol/h) . $10^5$	$\Delta V$ (mol/h) . $10^5$
Argent	1.049	1.028	0.021
Cuivre	0.194	0.190	0.004
Or	0.172	0.158	0.014

La figure 55 donne l'évolution de la concentration des trois métaux dans la phase membranaire. Nous remarquons que pour les trois métaux, la concentration devient constante après 1 heure de transport. Ceci implique une saturation de la membrane au-delà de cette durée.

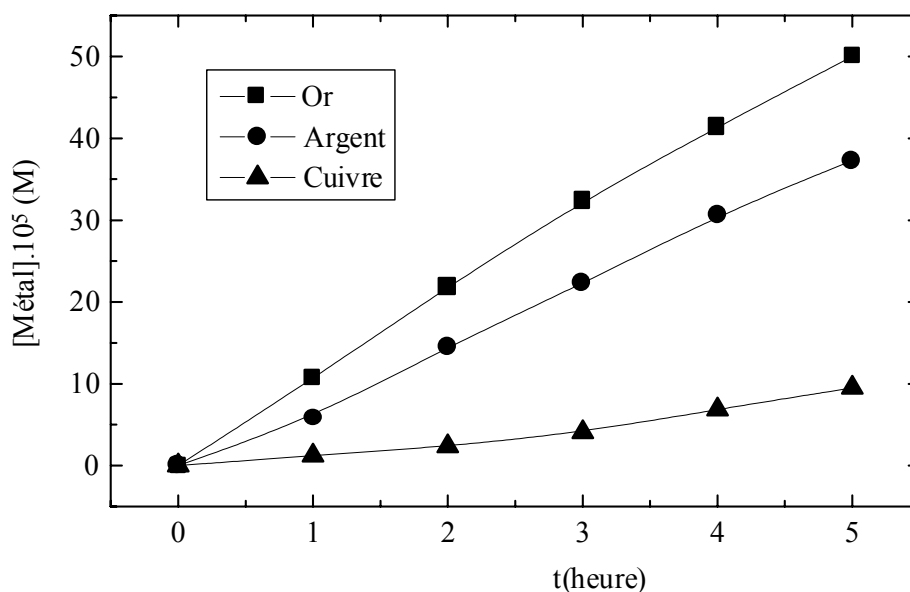


**Figure 55: Concentration de l'argent, du cuivre et de l'or dans la membrane en fonction du temps de transport. MLS: Celgard 2500, DB18C6/Chloroforme 0.01 M, [Argent]<sub>i</sub>=[Cuivre]<sub>i</sub> 0.01 M, [Or]= $5.10^{-4}$  M, [Tu]=0 M**

## VI. Application à la séparation de l'argent, du cuivre et de l'or en milieu acido-thiourée

La séparation de l'argent, du cuivre et du zinc en milieu acido-thiourée a été réalisée en tenant compte des paramètres de transport optimaux déterminés précédemment. Des solutions équimolaires en argent et en cuivre ( $0.66 \cdot 10^{-2}$  M) et de concentration  $1.66 \cdot 10^{-5}$  M en or ont été mélangées chacune volume à volume avec une solution de thiourée 0.1 M à pH=1, puis mélangées. La solution obtenue est utilisée dans la cellule d'alimentation.

La figure 56 donne l'évolution des concentrations de chaque ion dans le compartiment aval en fonction du temps.



**Figure 56: Variation de la concentration de l'argent, du cuivre et de l'or dans le compartiment aval en fonction du temps. [DB18C6]=0.001 M, support Celgard 2500, [Argent]=[Cuivre]=0.66 10<sup>-2</sup> M, [Or]= 1.66 10<sup>-4</sup> M, [Tu]=0.1 M à pH=1**

## VII. Conclusion

Il a été montré que la séparation de l'argent, du cuivre et de l'or sous forme de complexes thiourés en utilisant une membrane liquide supportée peut être réalisée en tenant compte des avantages qui permettent leurs différentes caractéristiques chimiques en présence de thiourée. En effet, à la concentration 0.1 M en thiourée et  $[Cu] \geq 10^{-3}$  M la formation du bisulfure de formamidine (produit de l'oxydation de la thiourée par le cuivre) est probablement la raison majeure de la limitation des flux de  $Cu^{2+}$ . De même, les flux de  $Au^+$  et  $Ag^+$  augmentent quand la concentration de  $Ag^+$  augmente (au delà de 0.01 M) mais le flux de  $Ag^+$  prend des valeurs nulles dans la gamme  $10^{-3}$ – $10^{-1}$  M.

La formation des complexes successifs  $M(Tu)_n^+$  ( $M=Ag, Cu$ ) qui sont moins mobiles que l'ion métallique seul ( $n= 1-4$ ), peut être une seconde raison pour expliquer la diminution des flux en présence de thiourée. Ces résultats ont été confirmés par les courbes de répartition des espèces dans la phase aqueuse d'alimentation en fonction de la concentration de thiourée par l'intermédiaire d'un calcul conditionnel.

Dans le cas de l'or, les flux de transport de l'or sont plus importants en absence de thiourée à cause de la forte mobilité des ions  $H^+$ . Cependant, en milieu acido-thiourée, les flux deviennent indépendants de la concentration de thiourée car l'or ne forme qu'une seule espèce en milieu thiourée ( $Au(Tu)_2^+$ ). Au delà de  $pH=1$ , les flux chutent brutalement à cause de la formation d'hydroxydes d'or qui sont insolubles et empêchent ainsi le transport de l'or. Nous avons vérifié que le transport d'ions  $Na^+$  prend place et devient important. La nature du co-ion n'influe pas sur les flux en absence de thiourée. Le flux de transport dépend de la nature de l'acide. La séquence suivante a été obtenue pour l'argent, le cuivre et l'or :  $NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-} > PO_4^{3-}$ .

Ces résultats permettent d'envisager la séparation des ions  $Ag^+$ ,  $Cu^+$  et  $Au^+$  par un choix judicieux des paramètres.

# **CHAPITRE IV: CONTRE-TRANSPORT FACILITE DE L'ARGENT ET DU CUIVRE EN MILIEU ACIDO-THIOUREE A TRAVERS UNE MLS CONTENANT LA D2EHPA ET ELIMINATION DU BISULFURE DE FORMAMIDINE**

## **I. Position du problème et travaux antérieurs**

Le bisulfure de formamidine formé lors de l'oxydation de la thiourée par le cuivre s'est avéré être un gros cation incapable de former un complexe avec les polyéthers macrocycliques du fait de sa taille et de sa charge. De ce fait, il ne peut pas être transféré par co-transport facilité à l'aide d'une MLS. Par contre, son transfert et son élimination peut être envisagé par contre-transport.

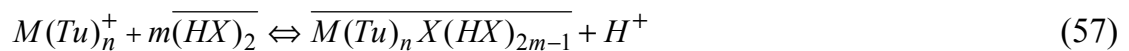
Nous avons entrepris d'étudier l'aptitude d'un extractant échangeur d'ions, la bis(2-ethylhexyl)phosphorique acide (D2EHPA), à former avec le bisulfure de formamidine des complexes stables susceptibles d'être transportés à travers une MLS selon le mécanisme de type contre-transport facilité. Les métaux étudiés sont ceux pour lesquels la complexation avec la thiourée s'accompagne de la formation de produits d'oxydation par la thiourée. En effet, dans une gamme de concentration de  $10^{-2}$ - $10^{-1}$  M en thiourée, l'argent forme aussi un produit d'oxydation avec la thiourée qui serait probablement de l'argent colloïdal ou un composé sulfuré de l'argent. Ce composé, tout comme le bisulfure de formamidine, pourrait être transporté par la D2EHPA.

L'extraction liquide-liquide et le contre-transport facilité de l'argent et du cuivre à l'aide de la D2EHPA et d'extractants de la même famille ont été largement étudiés et les paramètres fondamentaux ont été déterminés [138-140]. Un seul travail a été consacré par Juang [141] à l'extraction liquide-liquide de l'or en présence de l'argent et du cuivre en milieu acido-thiourée. Cependant, aucun travail, à notre

connaissance, n'a été développé sur le transport facilité de l'argent et du cuivre en milieu acido-thiourée en utilisant ce ligand.

## II. Mécanisme d'extraction de métaux par la D2EHPA

L'extraction de l'argent et du cuivre en milieu acido-thiourée par la D2EHPA s'effectue selon l'équilibre (57) établi par Juang [141] :



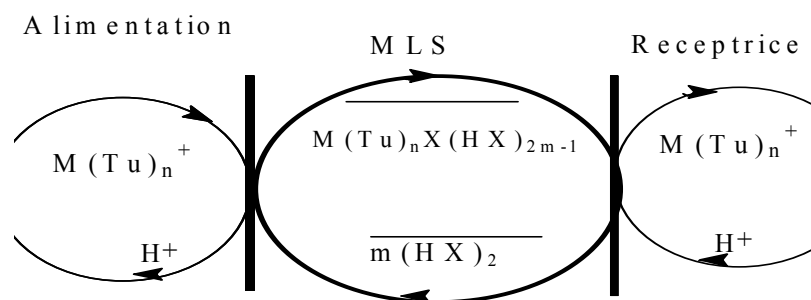
La constante d'extraction est donnée par l'équation (58) :

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\overline{M(Tu)_n X(HX)_{2m-1}}] \cdot [H^+]}{[(HX)_2]^m [M(Tu)_n]} \quad (58)$$

où  $M(Tu)_n^+$  représente le complexe métal-thiourée et HX, la D2EHPA. La stœchiométrie correspond à m=2 ou m=3 en présence et absence de thiourée [138-141]). La barre indique que l'espèce est en phase organique.

## III. Contre-transport facilité de l'argent et du cuivre en milieu acido-thiourée à travers la MLS

Le transport de l'argent et du cuivre à travers la MLS contenant la D2EHPA comme transporteur obéît au type de contre-transport facilité dont le mécanisme est représenté sur la figure 57.



**Figure 57: Mécanisme du co-transport facilité de l'argent, du cuivre et du bisulfure de formamidine en milieu acido-thiouée avec la D2EHPA**

Les espèces  $M(Tu)_n^+$  chargées positivement sont complexées à la première interface de la membrane, et le complexe formé avec la D2EHPA diffuse ensuite à travers la membrane vers la deuxième interface côté solution réceptrice où la décomplexation des espèces est réalisée.

Dans ce cas, le transfert des espèces est dû à un gradient de pH existant entre les deux phases aqueuses.

#### IV. Partie expérimentale

Les solutions d'alimentation ont été préparées en utilisant le même protocole expérimental que celui décrit dans l'annexe 2. Les solutions réceptrices sont constituées de solutions d'acide nitrique à des pH variables. Les solutions organiques membranaires sont préparées en dissolvant un volume adéquat de la solution de D2EHPA dans du chloroforme.

Le bisulfure de formamidine utilisé est un produit pur fourni par Fluka. Son analyse est réalisée par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde d'absorption de 217.8 nm.

La mise en œuvre expérimentale du transport est réalisée selon le même protocole expérimental décrit en annexes 1 et 2.

## V. Résultats et discussion

### V.1. Etude de la complexation du bisulfure de formamidine par la D2EHPA.

Nous avons réalisé les spectres d'absorption UV-Visible les longueurs des solutions suivantes:

- Solution organique 0.01 M de D2EHPA;
- Mélange d'une solution organique 0.01 M de D2EHPA et d'une solution aqueuse contenant 0.1 M de thiourée et 0.01 M de nitrate de cuivre (3ml/3ml);
- Mélange d'une solution organique de D2EHPA 0.01 M et d'une solution aqueuse de bisulfure de formamidine 0.01 M (3ml/3ml);
- Mélange d'une solution organique de D2EHPA 0.01 M et d'une solution aqueuse de thiourée 0.1 M à pH=1 (3ml/3ml).

Ces spectres nous ont permis d'identifier les bandes d'absorption suivantes:

- à 276.2 nm correspondant à la D2EHPA en solution organique,
- à 271.6 nm correspondant au complexe cuivre-thiourée-D2EHPA,
- à 275.0 nm correspondant au complexe D2EHPA-bisulfure de formamidine,
- à 252.0 nm correspondant au complexe D2EHPA-thiourée protonée.

L'analyse des spectres d'absorption UV-visible des phases aqueuses réceptrices après transport du cuivre en milieu thiourée, n'a révélé aucune présence de thiourée et la présence du bisulfure de formamidine a été confirmée. Ce résultat montre que le bisulfure de formamidine, peut former des complexes avec la D2EHPA et par conséquent, une compétition s'établira entre les espèces  $M(\text{Tu})_n^+$  ( $M=\text{Cu}, \text{Ag}$  et  $n=1-4$ ) et le cation  $\text{fds}^{2+}$ .

## V.2. Influence de la concentration de la thiourée dans la phase aqueuse

Les solutions d'alimentation ont été préparées en mélangeant 25 ml de solution de thiourée de concentration variable et dont le pH a été ajusté à 1 avec un volume équivalent d'une solution contenant le métal de concentration 0.01 M. Le pH de la solution d'alimentation est ensuite réajusté à pH=1. La solution réceptrice est constituée d'une solution d'acide nitrique à pH=0.

Dans le tableau XVIII, sont regroupés les flux de transport et les facteurs de sélectivité de l'argent et du cuivre, calculés après 5 heures de transport, en fonction de la concentration de thiourée dans la phase d'alimentation. Les résultats obtenus montrent que les flux de transport de l'argent et du cuivre diminuent lorsque la concentration en thiourée augmente. Par ailleurs, la sélectivité représentée par le rapport ( $J_{Ag(I)}/J_{Cu(II)}$ ) augmente avec la concentration de thiourée. Ce résultat s'explique par la formation des complexes successifs de l'argent et du cuivre avec la thiourée et ces derniers deviennent moins mobiles quand leur coordinence augmente de 1 à 4 ( $n=1-4$ ). Dans le cas de l'argent, nous avons observé pour des concentrations de thiourée, dans la phase aqueuse d'alimentation, comprises entre 0.01 M et 0.1 M, l'apparition d'un dépôt à la surface du support de même nature que celui observé pour la DB18C6 et qui est constitué d'argent colloïdal. A ces concentrations, le flux décroît brutalement pour atteindre une valeur presque nulle. Par contre, dans le cas du cuivre, ce phénomène n'apparaît pas contrairement à la DB18C6. Cette observation constitue une preuve supplémentaire du transport du bisulfure de formamidine par la D2EHPA.

Les surfaces des supports utilisés dans le cas de l'argent et du cuivre, ont été analysées au Microscope Electronique à Balayage (MEB). Des figures tout à fait identiques à celles des figures 39a et 46a ont été obtenues respectivement après transport du cuivre et de l'argent en utilisant une concentration de thiourée de 0.01 M à pH=1. Ces micrographies révèlent :

- un dépôt d'argent colloïdal qui élimine la porosité dans le cas de l'argent,

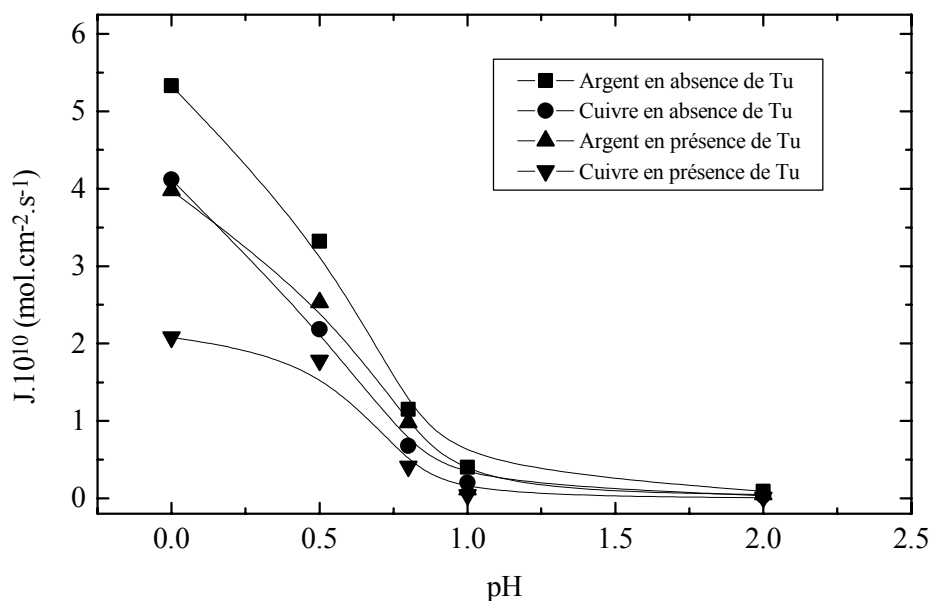
- aucun dépôt pour le cuivre mais une compétition entre les complexes cuivre-thiourée-D2EHPA et bisulfure de formamidine-D2EHPA qui diminuent les flux du cuivre.

**Tableau XVIII: Evolution des flux de transport et des facteurs de sélectivité de l'argent et du cuivre en fonction de la concentration de thiourée (à pH =1 dans la phase d'alimentation. [D2EHPA] = 0.001 M ; pH en aval = 0; [Ag<sup>+</sup>]=[Cu<sup>2+</sup>]=0.01 M; Support Celgard 2500**

[Tu] (M)	J.10 <sup>10</sup> (mol.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )		JAg/JCu
	Argent	Cuivre	
0	5.33	4.12	129
10 <sup>-5</sup>	5.11	3.94	1.29
10 <sup>-4</sup>	4.78	3.44	1.38
10 <sup>-3</sup>	4.22	3.02	1.39
10 <sup>-2</sup>	-	2.76	-
10 <sup>-1</sup>	3.98	2.03	1.96

### V.3. Effet du pH de la phase de réception

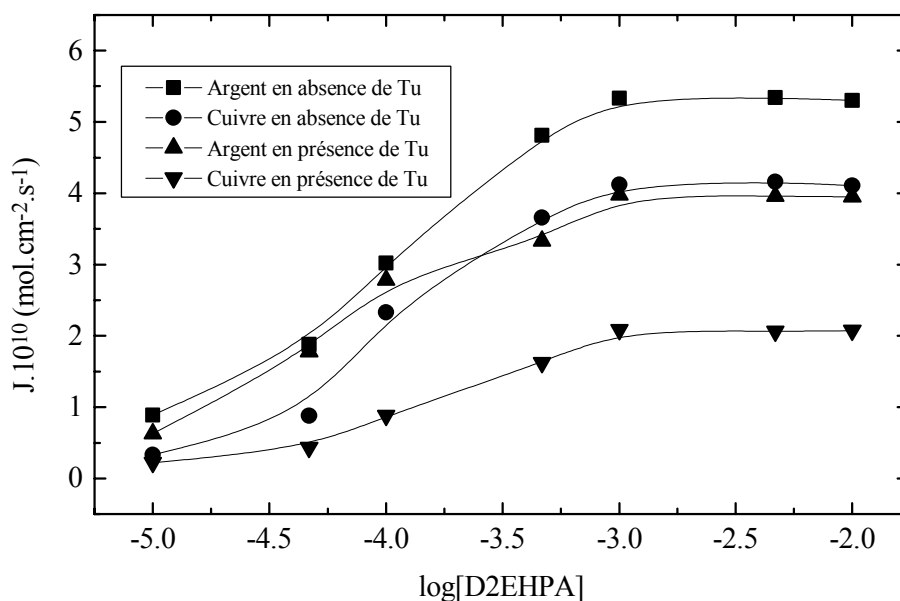
La figure 58 montre l'effet du pH de la phase de réception sur le flux de transport de l'argent et du cuivre en présence et absence de thiourée. On remarque qu'une diminution du pH entraîne une augmentation des flux. Ce résultat était attendu et est conforme à l'équilibre d'extraction du cuivre et de l'argent par la D2EHPA. Par ailleurs, la présence de la thiourée dans la phase d'alimentation réduit les flux de transport vers la phase réceptrice.



**Figure 58: Effet du pH de la phase de réception sur les flux de transfert de l'argent et du cuivre. [D2EHPA]= 0.001 M ; [Ag<sup>+</sup>]=[Cu<sup>2+</sup>]=0.01 M; [Tu]=0.1 M à pH=1; phase réceptrice: Acide nitrique à pH= 0-2 ; Support: Celgard 2500**

#### V.4. Effet de la concentration de la D2EHPA

Le support membranaire est imprégné dans des solutions organiques de D2EHPA de différentes concentrations dans le chloroforme. La figure 59 montre l'effet de la concentration de la D2EHPA sur les flux de transport de l'argent et du cuivre en présence et absence de thiourée. En absence de thiourée, on observe que pour les deux métaux, le flux augmente quand la concentration de D2EHPA augmente pour atteindre un maximum pour la concentration  $10^{-3}$  M. Au delà, la concentration du transporteur est sans incidence sur les flux. Ceci s'explique par une augmentation de la résistance à la diffusion des complexes métal-transporteur dans la membrane liquide quand la concentration du transporteur augmente. En présence de thiourée, le même phénomène est observé mais les flux sont plus faibles.

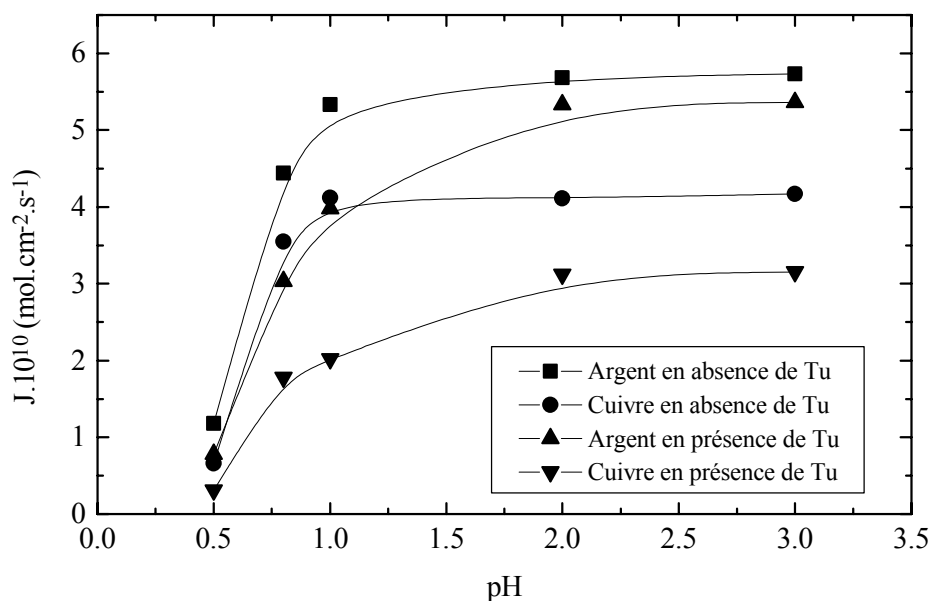


**Figure 59: Effet de la concentration de la D2EHPA sur les flux de transport de l'argent et du cuivre. [D2EHPA]=  $10^{-5}$ - $10^{-2}$  M ; Phase d'alimentation: [Ag<sup>+</sup>]=[Cu<sup>2+</sup>]=0.01 M ; [Tu]=0.1M à pH=1; Phase réceptrice: Acide nitrique à pH=0 ; Support : Celgard 2500**

### V..5. Effet du pH de la solution d'alimentation

L'effet du pH de la solution d'alimentation sur les flux de transfert des ions Ag et Cu est représenté sur la figure 60. Les résultats obtenus montrent que le flux augmente avec le pH. Dans le cas de faibles valeurs de pH, la résistance de la diffusion des ions métalliques dans la phase d'alimentation devient moins importante.

D'autre part, puisque la thiourée admet à la fois un caractère basique et acide, la dépendance de l'efficacité du transport du pH dans la phase d'alimentation est importante. Cependant, la protonation de la thiourée donne des complexes métal-thiourée plus stables à des valeurs de pH faibles. Il a été donc attendu que le transport soit plus efficace à des valeurs de pH faibles.



**Figure 60: Effet du pH de la phase d'alimentation sur les flux de transport de l'argent et du cuivre. [D2EHPA]= 0.001 M ; Support : Celgard 2500; Alimentation:  $[Ag^+] = [Cu^{2+}] = 0.01 M$ ; [Tu]= 0.1M à pH=0.5-3; Réception: Acide nitrique à pH=0**

#### V.6. Influence de la nature de l'acide

Les solutions d'alimentation ont été préparées en ajustant le pH à 1 à l'aide de quatre acides minéraux ( $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  et  $H_3PO_4$ ). La solution réceptrice est constituée d'acide nitrique à pH=0 pour chaque cas. Les flux de transport obtenus sont regroupés dans le tableau XIX.

En absence de thiourée, les flux diminuent légèrement mais en présence de thiourée, la diminution des flux est plus accentuée. La séquence obtenue dans les deux cas est  $NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-} > PO_4^{3-}$ . Ceci est dû probablement à la faiblesse des interactions des ions  $Ag(I)$  et  $Cu(II)$  avec les anions des différents acides comparativement aux interactions métal-thiourée-anions.

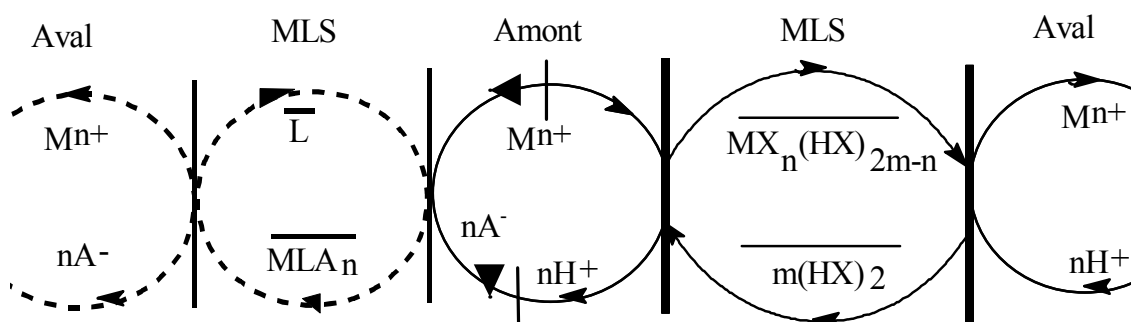
**Tableau XIX: Evolution des flux de transport de l'argent et du cuivre en fonction de la nature de l'acide. [D2EHPA] = 0.001 M ; pH aval =0; [Ag<sup>+</sup>]=[Cu<sup>2+</sup>]=0.01 M ; [Tu]=0.1M à pH=1**

Acide	J.10 <sup>10</sup> (mol.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ) En absence de thiourée		J.10 <sup>10</sup> (mol.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ) En présence de thiourée	
	Ag(I)	Cu(II)	Ag(I)	Cu(I)
HNO <sub>3</sub>	5.33	4.12	3.98	2.08
HCl	4.98	3.88	3.48	1.78
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.66	3.49	2.86	1.40
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	4.27	3.12	2.65	1.18

### V.7. Séparation de l'argent et du cuivre avec un système hybride à trois compartiments

Pour tirer profit du fait que la D2EHPA peut extraire et transporter le bisulfure de formamidine qui influe négativement sur la séparation de l'argent et du cuivre, nous avons réalisé une configuration à trois compartiments contenant deux MLS, l'un contenant un support Celgard 2500 imprégné de DB18C6 et l'autre contenant un support Celgard 2500 imprégné de D2EHPA. Le système ainsi constitué permet de combiner les deux types de transports facilités: le co-transport et le contre-transport.

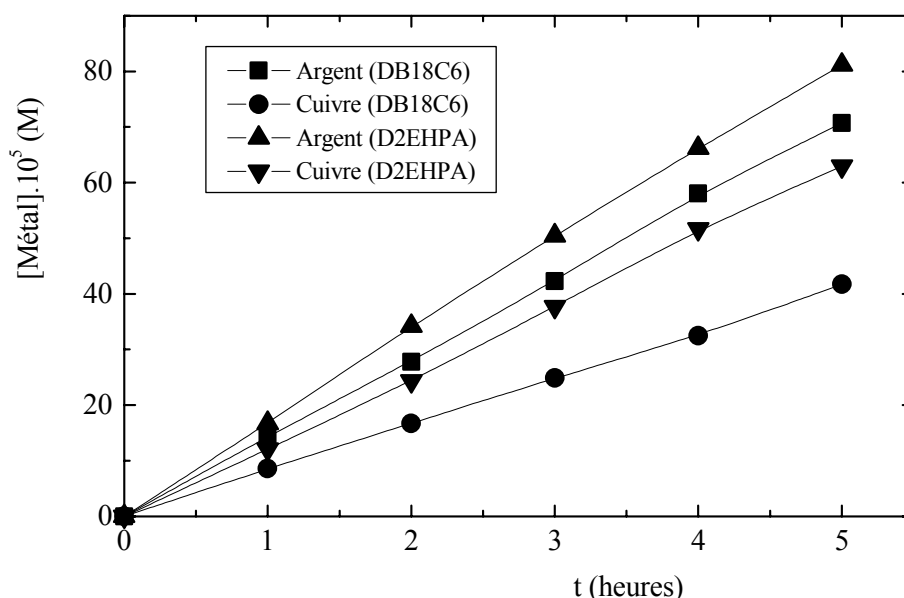
Le mécanisme du transport mis en jeu est représenté par le schéma de la figure 61.



**Figure 61: Mécanisme de transport à travers la membrane liquide supportée hybride (MLSH). Traits pleins: mécanisme de contre-transport avec la D2EHPA; Traits en pointillés: mécanisme de co-transport avec la DB18C6. Le compartiment central contient un mélange des deux ions métalliques**

Dans le cas du transport facilité en milieu thiourée  $M^{n+}$  est remplacé par  $M(Tu)_n^+$  (M= Ag, Cu).

La figure 62 représente l'évolution de la concentration de l'argent et du cuivre dans les deux compartiments de réception en fonction du temps dans le système hybride. Le tableau XX regroupe les valeurs des flux de transport et des facteurs de séparation obtenus lors de la séparation de l'argent et du cuivre à partir de leur mélange en milieu acido-thiourée en utilisant les systèmes séparés et le système hybride. Les résultats obtenus montrent que le facteur de séparation obtenu avec la DB18C6, dans le cas du système hybride, est supérieur à celui obtenu avec la D2EHPA ce qui fait de la DB18C6 un extractant spécifique de l'argent et du cuivre. Un tel système permet de réduire le colmatage de la membrane contenant la DB18C6 par le bisulfure de formamidine. Le système hybride nous a permis donc d'obtenir une stabilité plus importante malgré que les facteurs de séparation sont moins importants.



**Figure 62 : Evolution des concentrations de l'argent et du cuivre dans le compartiment de réception en fonction du temps dans le système hybride.**  
**[D2EHPA] = [DB18C6] = 0.001 M ; Support: Celgard 2500; pH aval = 0;**  
**[Ag<sup>+</sup>] = [Cu<sup>2+</sup>] = 0.01 M ; [Tu] = 0.1 M à pH = 1**

**Tableau XX: Séparation de l'argent et du cuivre en milieu acido-thiourée à partir de leur mélange en utilisant les deux systèmes simple et hybride.**  
**[DB18C6]=[D2EHPA]= 0.001 M, [Tu]= 0.1 M à pH=1. [Métal]= 0.01 M. pH en aval côté membrane D2EHPA= 0**

Transporteur	Flux.10 <sup>10</sup> (mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ) (systèmes simples)		Facteur de séparation	Flux.10 <sup>10</sup> (mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ) Système hybride		Facteur de séparation
	Argent	Cuivre		Argent	Cuivre	
DB18C6	3.83	0.65	5.89	2.1	1.24	1.69
D2EHPA	2.81	2.17	1.29	2.41	1.87	1.30

## VI. Conclusion

La séparation de l'argent et du cuivre à partir du milieu acido-thiourée peut être réalisée à l'aide d'un système combinant le co-transport facilité (avec la DB18C6) et le contre-transport (avec la D2EHPA), en tenant compte de l'avantage qu'offre la D2EHPA à extraire et transporter le bisulfure de formamidine. Un flux de transport de l'argent 1.52 fois plus que celui du cuivre est obtenu. Les flux de transport et les facteurs de séparation sont plus faibles.

L'utilisation d'un système hybride à trois compartiments a permis de réaliser une séparation des deux métaux en évitant le colmatage de la membrane avec le bisulfure de formamidine.

# CHAPITRE V: TRANSPORT FACILITE DU CUIVRE EN MILIEU ACIDO-THIOUREE ET EN ABSENCE DE BISULFURE DE FORMAMIDINE

## I. Introduction

La variété des complexes qui peuvent être formés entre les ions Cu(I) et les ions cyanure [134, 111-115] nous a conduit à envisager la préparation de complexes  $\text{Cu}(\text{Tu})_n^+$  exempts de bisulfure de formamidine à partir de complexes cyanurés. La voie choisie utilise l'échange d'anions sur une résine.

Afin de déterminer les conditions optimales d'utilisation de cette voie, il a paru nécessaire de déterminer au préalable la répartition des espèces chimiques du cuivre(I) en milieu cyanuré puis d'étudier la fixation de ces espèces sur une résine échangeuse d'anions de type base forte et l'éluion des espèces fixes par déplacement de complexes à l'aide de la thiourée en milieu acide.

## II. Travaux antérieurs et aspects théoriques

Burstall et al. [135], Kunin [136], et Stamboliadis et al. [137], dans leurs différentes études relatives à la fixation de complexes cuprocyanurés sur une résine échangeuse d'anions, ont trouvé que l'espèce  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  est fixée préférentiellement sur la résine. Riveros [138] et Tataru [139], ont mis en évidence la formation du complexe  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ . Friedman et al. [140], pour leur part, ont émis l'hypothèse de la formation d'un mélange de complexes  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  et  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ .

L'équilibre d'échange entre les espèces cuprocyanurées et les ions cyanures fixés au préalable sur la résine peut être représenté par l'équation générale suivante:



où les indices S et R réfèrent à la solution et la résine respectivement avec  $n=2-4$ .

Pour cet équilibre une constante d'échange peut être définie comme suit:

$$K_{\text{CN}/[\text{Cu}(\text{CN})_n^{1-n}]} = \frac{[\text{CN}^-]_{\text{S}}^n \cdot [\text{Cu}(\text{CN})_n^{1-n}]_{\text{R}}}{[\text{CN}^-]_{\text{R}}^n \cdot [\text{Cu}(\text{CN})_n^{1-n}]_{\text{S}}} \quad (60)$$

et un coefficient de partage P, par la relation suivante:

$$P = \frac{[\text{Cu}(\text{CN})_n^{1-n}]_{\text{R}}}{[\text{Cu}(\text{CN})_n^{1-n}]_{\text{S}}} \quad (61)$$

L'équilibre (60) peut aussi être écrit comme suit:

$$K_{\text{CN}/[\text{Cu}(\text{CN})_n^{1-n}]} = P \frac{[\text{CN}^-]_{\text{S}}^n}{[\text{CN}^-]_{\text{R}}^n} \quad (62)$$

Comme il existe plusieurs complexes en solution, qui peuvent être échangés avec les ions cyanures présents initialement dans la résine, l'équilibre (59) peut être décomposé en plusieurs équilibres dont le nombre sera égal à celui des espèces présentes en solution. La prépondérance d'un équilibre va dépendre du partage des espèces en solution avant fixation, mais d'autres facteurs peuvent aussi prendre part dans le mécanisme d'échange puisque les espèces sont interdépendantes. C'est pour cette raison que dans la pratique on s'intéresse au coefficient global représenté par l'équation suivante:

$$P = \frac{[\text{Cu(I)}_{\text{R}}]}{[\text{Cu(I)}_{\text{S}}]} \quad (63)$$

Les concentrations de toutes les espèces sont accessibles par expérience (analyse du cyanure libre et de la concentration totale du cuivre) et aussi par le calcul à partir des constantes globales de formation des complexes cuprocyanurés. En effet, l'équilibre massique permet d'écrire:

$$[\text{Cu}]_{\text{T}} = [\text{Cu}^+] + [\text{Cu}(\text{CN})_2^-] + [\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}] + [\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}] \quad (64)$$

$$[\text{CN}^-]_{\text{T}} = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}] + 2[\text{Cu}(\text{CN})_2^-] + 3[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}] + 4[\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}] \quad (65)$$

En introduisant les constantes globales de formation des complexes,  $\beta_n$  définies par

$$\beta_n = \frac{[\text{Cu}^+][\text{CN}^-]^n}{[\text{Cu}(\text{CN})_n^{1-n}]}, \text{ dans l'équation (65), on peut écrire:}$$

$$[\text{Cu}]_{\text{T}} = [\text{Cu}^+](1 + \beta_2 \cdot [\text{CN}^-]^2 + \beta_3 \cdot [\text{CN}^-]^3 + \beta_4 \cdot [\text{CN}^-]^4) \quad (66)$$

En posant:

$$X = 1 + \beta_2 \cdot [\text{CN}^-]^2 + \beta_3 \cdot [\text{CN}^-]^3 + \beta_4 \cdot [\text{CN}^-]^4 \quad (67)$$

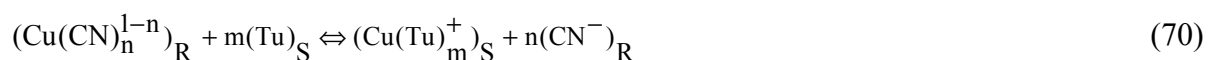
Et déduisant des équations(64) et (66) l'expression de  $[\text{Cu}^+]$ , on peut exprimer la concentration totale de cyanure par l'équation suivante:

$$[\text{CN}^-]_{\text{T}} = [\text{CN}^-] \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} + 2 \frac{\beta_2 [\text{Cu}]_{\text{T}} [\text{CN}^-]}{X} + 3 \frac{\beta_3 [\text{Cu}]_{\text{T}} [\text{CN}^-]^2}{X} + 4 \frac{\beta_4 [\text{Cu}]_{\text{T}} [\text{CN}^-]^3}{X} \right) \quad (68)$$

avec  $K_a$  relative à HCN.  $[\text{CN}^-]_{\text{T}}$  et  $[\text{Cu}]_{\text{T}}$  sont fixées avant l'expérience et  $[\text{CN}^-]$  à l'équilibre est calculé en utilisant un programme GW-BASIC. Les concentrations de tous les complexes cuprocyanures en solution sont déterminées à partir de l'équation:

$$[\text{Cu}(\text{CN})_n^{1-n}] = \frac{[\text{Cu}]_{\text{T}} \beta_n [\text{CN}^-]^n}{X} \quad (69)$$

L'éluat des espèces cuprocyanurés fixées sur la résine par une solution acido-thiourée à pH=1 est réalisée. La réaction qui a lieu est représentée par l'équilibre suivant :



Les complexes  $\text{Cu}(\text{Tu})_m^+$  vont être présents dans l'éluat avec  $m= 1-4$ .

Les constantes globales de formation (constantes de stabilité) des complexes du cuivre en milieu cyanuré et acido-thiourée sont regroupées pour comparaison dans le tableau XXI. La répartition des différents complexes cuprocyanures, par l'intermédiaire d'un calcul conditionnel est ainsi rapportée.

Tableau XXI: Constantes globales des complexes du cuivre en milieu thiourée et cyanuré [1]

Ligand	Log $\beta_1$	Log $\beta_2$	Log $\beta_3$	log $\beta_4$
CN <sup>-</sup>	-	24.0	28.6	30.3
Tu	11.00	12.80	14.00	15.40

La figure 73 représente la répartition des espèces formées entre les ions Cu(I) et CN<sup>-</sup> calculée à partir de l'équation (69). On observe qu'à des concentrations élevées en cyanure (à pH=11), l'espèce Cu(CN)<sub>4</sub><sup>3-</sup> est celle qui prédomine en solution. Les ions Cu(I) ne prédominent dans aucun domaine de concentrations en ions cyanure.

En utilisant une concentration initiale en ions métalliques (Cu(I) ou Cu(II)) de 0.01 M, les espèces Cu(CN)<sub>4</sub><sup>3-</sup> et Cu(Tu)<sub>4</sub><sup>+</sup> prédomineront en solution à des concentrations en CN<sup>-</sup> et en thiourée de 0.1 M.

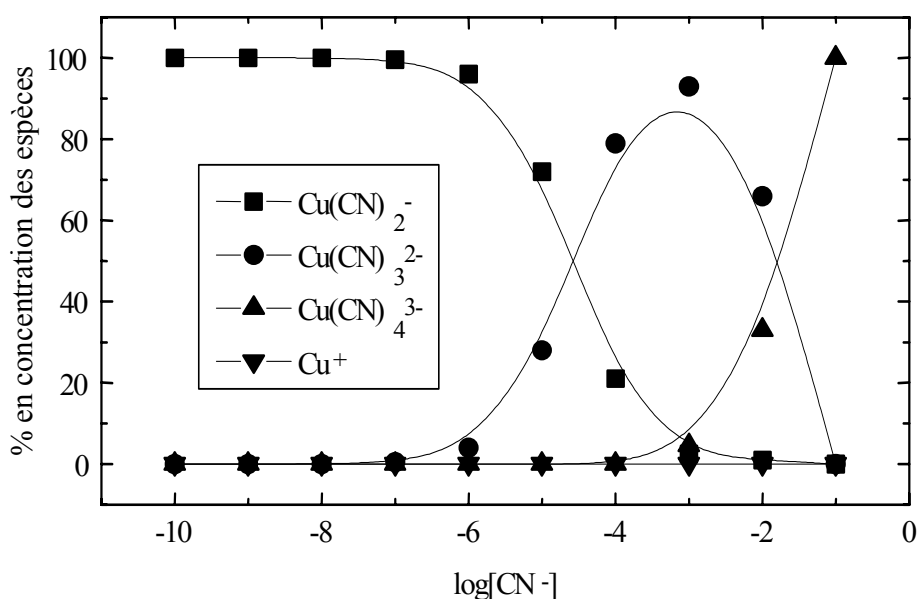


Figure 73: Répartition des espèces cyanurées du cuivre en solution aqueuse en fonction de la concentration de CN<sup>-</sup>.

### III. Partie expérimentale

#### III.1. Solutions et produits

La résine échangeuse d'ions utilisée est une résine échangeuse d'anions de type Amberlite IRA 900 C(OH) (Styrene-divinylbenzène) de qualité analytique fournie par Alfa (Danvers, USA). Aucune caractéristique de cette résine n'a été donnée par le fournisseur.

Avant son utilisation, la résine a été prétraitée en lui faisant subir des cycles de lavages répétés avec de l'éthanol dans le but de lui éliminer les résidus de matières organiques fixés sur les grains, puis avec de l'acide chlorhydrique 0.1 M pour éliminer l'excès de fer fixé sur les grains durant sa synthèse.

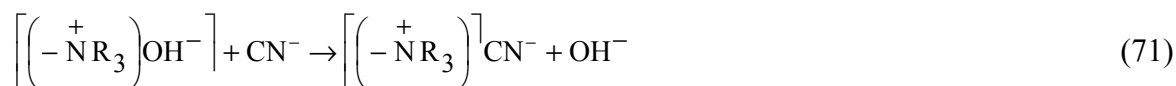
Après lavage à l'eau bidistillée, des cycles rapides d'échange ont été réalisés avec du HCl 1 M et du NaOH 1 M respectivement. Chaque cycle est précédé par un lavage à l'eau bidistillée. La résine est mise à sécher à température ambiante durant 24 heures, puis à l'étuve à 60°C jusqu'à poids constant.

#### Détermination de la granulométrie

La granulométrie de la résine sèche est déterminée en la faisant passer à travers des tamis de différentes dimensions d'ouvertures.

#### Capacité d'échange

Pour déterminer la capacité d'échange de la résine, les ions OH<sup>-</sup> initialement présents dans la résine sont remplacés par des ions d'affinité plus grande envers les ions Cu(I). Un volume de 100 ml de solution de CN<sup>-</sup> à la concentration de 0.1 M a été utilisé pour conditionner 5 g de la résine. La réaction d'échange qui a lieu est:



La concentration des ions cyanures en fonction du temps a été déterminée pour contrôler si l'équilibre est atteint en utilisant des kits de réactifs Carlo Erba.

### Indice de gonflement

L'indice de gonflement  $I_G$  de la résine dans du cyanure de potassium 0.1 M a été déterminé en mettant 10 g de résine dans une colonne graduée de 15 cm de hauteur et de 2.5 cm de diamètre. La hauteur initiale de la résine était de  $H_1$ , puis, après équilibre avec la solution, la hauteur a pris une valeur  $H_2$ . L'indice de gonflement a été calculé à partir de l'équation :

$$I_G = \frac{H_2 - H_1}{H_1} \times 100 \quad (72)$$

### Taux d'humidité

Le caractère hygroscopique de la résine fait qu'elle retienne une certaine quantité d'humidité déterminée en séchant une quantité de la résine à 110°C jusqu'à poids constant de valeur  $M_1$ . Cette quantité est ensuite immergée dans de l'eau distillée pendant trois heures puis filtrée et pesée de nouveau. Son poids prend alors une valeur  $M_2$ . La quantité d'eau fixée à la résine est définie comme suit :

$$\tau_H = \frac{M_2 - M_1}{M_2} \times 100 \quad (73)$$

### Détermination du coefficient de partage et du taux de fixation

Le coefficient de partage et le taux de fixation des différentes espèces étudiées ont été déterminés par une méthode statique. Les étapes de la méthode sont:

- 10 g de résine sont équilibrés avec une solution de KCN 0.1 M durant 24 heures.
- La résine est filtrée, rincée avec le filtrat et de l'eau bidistillée et puis séchée à température ambiante durant 3 ou 4 heures.
- La résine a été mise en contact avec la solution contenant les ions à échanger (une solution 0.01 M de cyanure de cuivre et 0.1 M de cyanure de potassium à pH=11). La résine a été immergée dans la solution et agitée suffisamment pour atteindre l'équilibre d'échange.
- A la fin, le mélange résine-solution a été filtré et rincé avec de l'eau bidistillée jusqu'à un volume de 100 ml. Le filtrat final a été analysé pour évaluer le coefficient de partage P

défini par le rapport  $\frac{[\text{Cu}(\text{CN})_n^{1-n}]_R}{[\text{Cu}(\text{CN})_n^{1-n}]_S}$  et le taux de fixation.

Les deux dernières étapes ont été réalisées à température constante de  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ .

Les résultats obtenus sont les suivants :

- Taux de fixation de Cu(I), trouvé par analyse de la concentration du cuivre dans la solution = 98.7%,
- Coefficient de partage = 76.04 ,
- Classe de grains retenue comprise entre 3.5 et 5 mm,
- Taux d'humidité = 72.12 %,
- Capacité d'échange = 1,958 meq/g de résine sèche,
- Indice de gonflement = 157.14 %.

### **III.2. La solution de cuivre(I) utilisée**

La solution de cuivre(I) utilisée ( $10^{-2}$  M) est préparée en faisant dissoudre une quantité donnée de Cu(CN) dans une solution 0.1 M de KCN à pH=11 pour favoriser la formation du complexe le plus stable  $\text{CuCN}_4^{3-}$ .

### **III.3. Elution**

Une quantité de 5 g de résine, prétraitée est saturée initialement avec la solution de cuivre(I). Puis, l'élution est réalisée par ajout au goutte à goutte d'une solution acido-thiourée à pH=1 de différentes concentrations dans la gamme  $2 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-3}$  M. L'éluat a été collecté par fractions de 50 ml de concentrations de cuivre variables qui sont ensuite utilisées comme solutions d'alimentation dans la cellule de transport. Il faut noter que des solutions de concentrations plus élevées que la solution initiale de fixation du cuivre sur la résine sont obtenues. La concentration initiale de chaque solution avant transport est déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique. Des solutions de concentrations identiques aux solutions obtenues après élution sont préparées en mélangeant des volumes adéquats de solution métallique et acido-thiourée de concentration identique à celle utilisée pour l'élution à pH=1 dans le but d'examiner l'effet de l'élution sur le transport.

La mise en œuvre expérimentale du transport est identique à celle décrite dans l'annexe 2.

## IV. Résultats et discussion

### IV.1. Elimination du bisulfure de formamidine

Le tableau XXII donne les valeurs des flux de transport du cuivre en milieu acido-thiourée à partir de solutions non traitées par la résine échangeuse d'anions. Les flux de transport diminuent quand la concentration en thiourée dans la phase d'alimentation augmente. Ceci est dû comme nous l'avons signalé auparavant à la formation progressive du bisulfure de formamidine qui colmate les pores de la membrane.

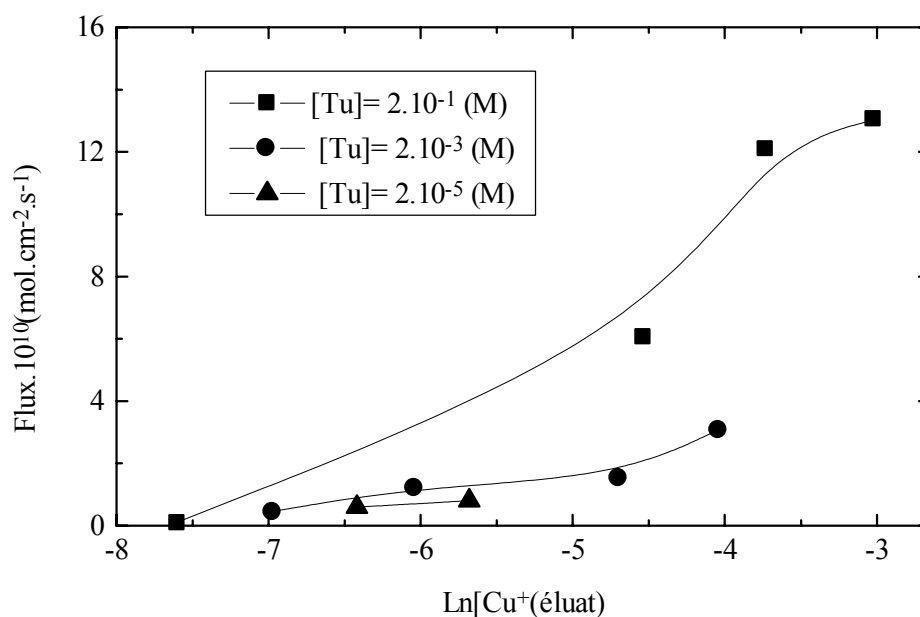
Nous avons vérifié à l'aide d'une observation de la surface du support au MEB après transport du cuivre à partir de solutions issues de l'élution de complexes cuprocyanurés par la thiourée, l'absence totale de dépôt. Ceci confirme que le colmatage de la membrane est dû au dépôt de bisulfure de formamidine à la surface de la membrane. Ce dernier est responsable de la chute des flux.

Par ailleurs, on observe que les flux augmentent lorsque la concentration de thiourée augmente (Figure 74). Cette augmentation se justifie par la formation de complexes  $\text{Cu}(\text{Tu})_n^+$  dont la stabilité augmente lorsque  $n$  augmente de 1 à 4. Ces complexes supérieurs dont la taille augmente avec  $n$  donnent lieu à la formation au sein de la membrane de supercomplexes dont la mobilité augmente avec  $n$ . Ce résultat est contraire à celui observé en électrodialyse [15]. Dans ce dernier cas, c'est le mécanisme d'échange et la mobilité des espèces  $\text{Cu}(\text{Tu})_n^+$  qui régissent le transport.

En comparant les flux du cuivre obtenus après élimination du bisulfure de formamidine avec ceux du tableau XXII, e.g.  $[\text{Tu}] = 10^{-3}$  M, les flux sont de  $1.11 \cdot 10^{-10}$  (sans élution) et  $3.08 \cdot 10^{-10}$  mol  $\text{cm}^{-2}$   $\text{s}^{-1}$  (après élution). L'effet de l'absence du bisulfure de formamidine est évident.

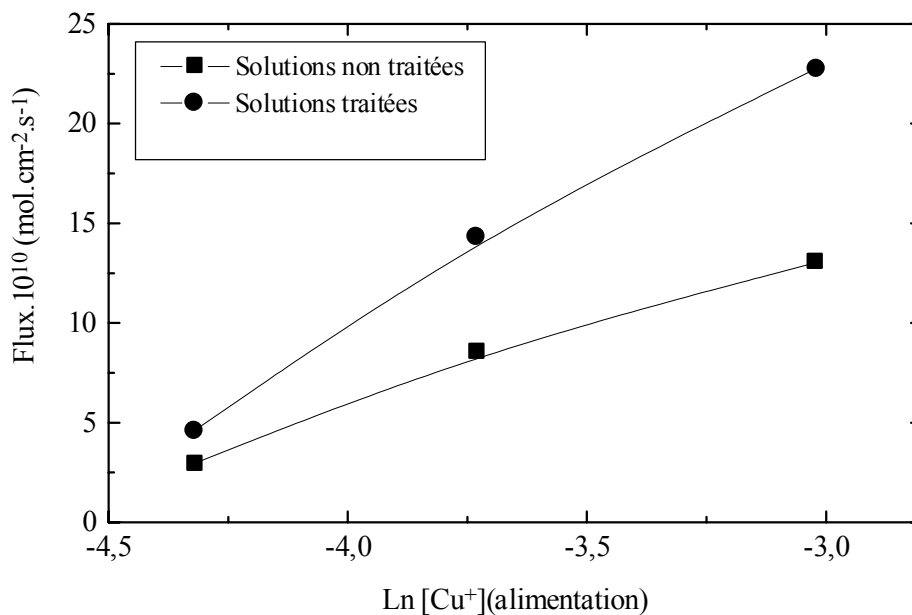
**Tableau XXII: Flux de transport du cuivre en fonction de la concentration de thiourée (pH=1) dans le compartiment amont. [DB18C6] =  $10^{-3}$  M; [Cu<sup>2+</sup>]= $10^{-2}$  M ; Support : Celgard 2500**

[Tu]	Flux. $10^{10}$ (mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )
$10^{-1}$	0.68
$10^{-3}$	1.11
$10^{-4}$	2.13
0	3.27



**Figure 74: Flux de transport du cuivre vers la phase avale en fonction de la concentration initiale du cuivre dans la phase amont (éluat) variant la concentration de thiourée à pH=1. [DB18C6]=  $10^{-3}$  M, support Celgard 2500**

La figure 75 montre que, quand la concentration du cuivre dans la phase d'alimentation augmente, les flux de transport augmentent. Le transport est plus efficace dans le cas de solutions traitées avec la résine échangeuse d'anions que celui de solutions préparées à partir du cuivre nitrate à la même concentration de thiourée dans l'acide nitrique.



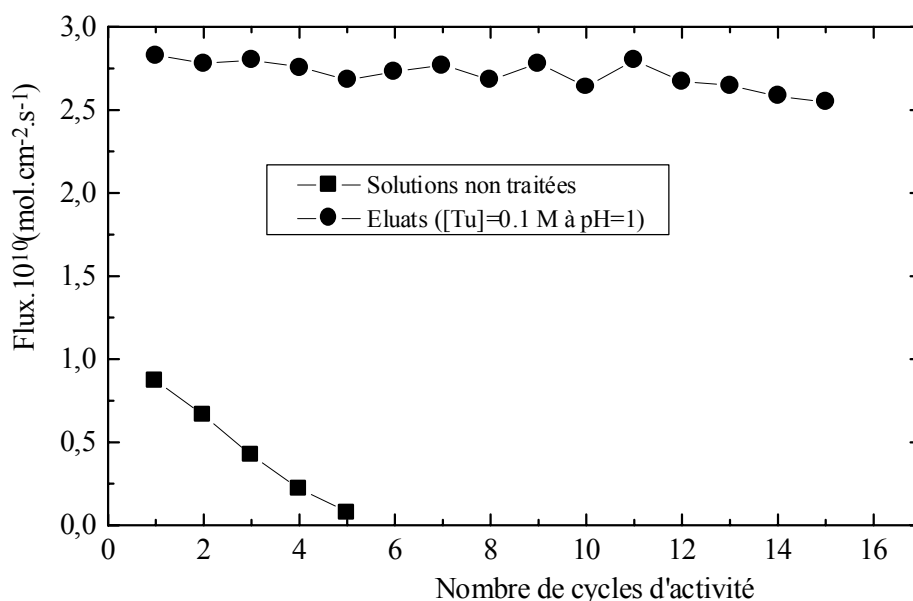
**Figure 75: Flux de transport du cuivre vers le compartiment aval en fonction de la concentration initiale du cuivre dans le compartiment amont .  
[Tu] =0.1 M à pH=1**

#### IV.2. Etude de la stabilité de la MLS

Pour réaliser une étude comparative de la stabilité ou de la durée de vie de la membrane, des expériences continues ont été réalisées en utilisant un support Celgard 2500 imprégné d'une solution  $10^{-3}$  M de DB18C6 en changeant les solutions d'alimentation et de réception chaque 24 heures. Deux types de solutions ont été utilisées:

- i) Des solutions obtenues par élution de complexes cuprocyanurés avec une solution de thiourée 0.1 M à pH=1 comme décrit dans la partie expérimentale;
- ii) Des solutions de mélange de 25 ml de solution 0.2 M de thiourée à pH=1 dans l'acide nitrique et 25 ml de nitrate de cuivre 0.02 M.

La figure 76 montre qu'en présence de thiourée et utilisant des solutions obtenues à partir d'élution de complexes cuprocyanurés, la membrane fonctionne pour une longue période (plus de 15 jours). Dans le cas de solutions préparées sans élution, le support est complètement couvert par un film de bisulfure de formamidine et le flux atteint une valeur presque nulle après 5 jours de transport.



**Figure 76: Variation des flux de transport du cuivre en fonction du nombre de cycles d'activité du système. i) solution issues de l'éluion de complexes cuprocyanurés avec une solution de thiourée 0.1 M à pH=1; ii) mélange d'une solution 0.2 M de thiourée à pH=1, avec une solution de nitrate de cuivre 0.01 M (25/25 ml). [DB18C6]=10<sup>-3</sup> M; Support: Celgard 2500**

## V. Conclusion

Le transport facilité du cuivre sous forme de complexes Cu(I)-thiourée qui n'a pas été recommandé à cause de la présence du bisulfure de formamidine qui constitue un obstacle pour la complexation des ions métalliques à l'interface solution d'alimentation/membrane devient possible quand les solutions sont obtenues par l'intermédiaire de l'éluion de complexes cuprocyanures par la thiourée. Les mécanismes d'échange sur une résine et dans la membrane ont été élucidés en comparant les flux de transport des ions Cu(I) en utilisant les ions cyanure et nitrate comme co-ions.

L'éluion de complexes cuprocyanurés en utilisant une résine échangeuse d'ions peut être une nouvelle perspective pour l'utilisation des membranes liquides supportées comme procédé de récupération du cuivre à partir du milieu acido-thiourée.

# CHAPITRE VI. APPLICATION DE MODELES MATHEMATIQUES POUR LA DETERMINATION DES FACTEURS DE PERMEABILITE, DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION ET DES FLUX LIMITES

## I. Introduction

L'étude théorique du transport facilité d'espèces métalliques à travers une membrane liquide supportée a fait l'objet de plusieurs travaux au cours desquels des modèles ont été développés pour décrire le transport. Ces travaux ont été rapportés et commentés par Noble et al [117], Kimura et al [119] et Meldon et al [141].

Les modèles mentionnés ont été consacrés à la description:

- De l'état d'équilibre et proche équilibre [142,143];
- Des conditions aux limites de la diffusion [144] ;
- Des types de réactions et de transport d'espèces métalliques à travers des MLS dans différentes conditions expérimentales [145,91];
- Des conditions stationnaires en considérant un excès de transporteur dans le cas d'une géométrie plate [146] et d'une géométrie cylindrique et sphérique [147]. A ce même modèle Noble et al [148] ont incorporé d'autres paramètres à la couche de diffusion telles que les résistances de transfert externes;
- Du cas où la diffusion ou la réaction n'est pas contrôlée en appliquant la technique de quasilinearisation [149];
- Des profils de concentration et les facteurs de diffusion à travers la MLS [150-154].

Cependant, le modèle le plus utilisé à nos jours reste le modèle élaboré par Danesi [79] qui permet de calculer les coefficients de diffusion et les facteurs de perméabilité d'ions métalliques à travers une membrane liquide supportée.

Nous nous sommes basés pour interpréter nos résultats et atteindre les grandeurs physiques liées au transport sur deux modèles :

1)- Un modèle basé sur la notion de perméabilité à partir de la variation de la concentration des espèces transportées dans le compartiment d'alimentation en fonction du temps et qui

permet d'accéder aux coefficients de diffusion dans la membrane [155].

2)- Un modèle cinétique basé sur la thermodynamique des processus irréversibles et qui permet d'accéder aux valeurs limites des flux limites [156, 157].

## II. Calcul des facteurs de perméabilité et des coefficients de distribution

### II.1. Aspects théoriques

Le facteur de perméabilité  $P(\text{cm s}^{-1})$  d'un ion métallique à travers une interface est défini par  $J/[\text{Métal}]_{f,0}$ , rapport du flux molaire initial  $J$  ( $\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) et de la concentration du métal ( $\text{mol dm}^{-3}$ ).  $P$  peut être calculé à partir de l'équation suivante [79]:

$$\text{Ln} \frac{[\text{Métal}]_{f,t}}{[\text{Métal}]_{f,o}} = -P \frac{S}{V} t \quad (74)$$

où  $V(\text{cm}^3)$  est le volume de la solution d'alimentation. La représentation de  $\text{Ln} \frac{[\text{Métal}]_{f,t}}{[\text{Métal}]_{f,o}}$  dans la solution d'alimentation en fonction du temps donne une droite dont la pente permet de calculer les facteurs de perméabilité.

Le coefficient de diffusion  $D_o$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) du complexe métallique à travers la phase organique peut être déterminé en négligeant la résistance due aux couches de diffusion aux interfaces solution d'alimentation/membrane, par l'expression suivante [79]:

$$C = C_0 - \frac{[\bar{L}].S.t}{n.\Delta_o.V} \quad (75)$$

où  $\Delta_o = \frac{d_o}{D_o}$  ( $\text{s cm}^{-1}$ ) est la résistance du transport par diffusion à travers la membrane;  $d_o$  (cm) est l'épaisseur de la MLS,  $n$  le nombre de moles du transporteur dans le complexe ( $n=1$  dans notre cas puisque la coordinence du complexe est de type 1 :1);  $[\bar{L}]$  est la concentration initiale du transporteur dans la phase membranaire;  $C$  et  $C_0$  sont les concentrations du métal dans la phase d'alimentation au temps  $t$  et initialement.

Les courbes  $C_0 - C = f(t)$  permettent l'accès aux coefficients de diffusion  $D_0$  du complexe métallique dans la phase organique.

## **II.2. Résultats expérimentaux**

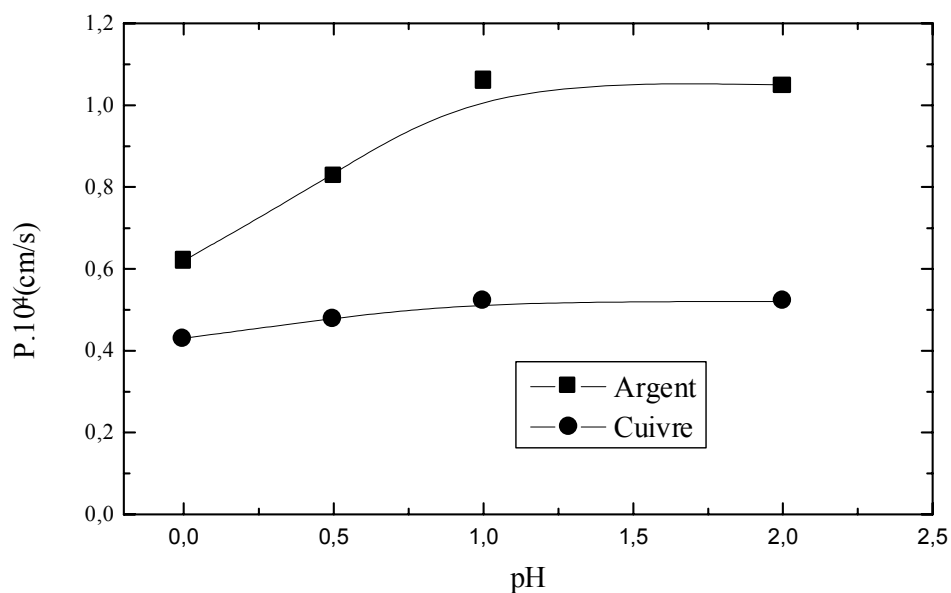
### **II.2.1. Influence du pH de la phase d'alimentation**

#### **II.2.1.1. Cas de l'argent et du cuivre**

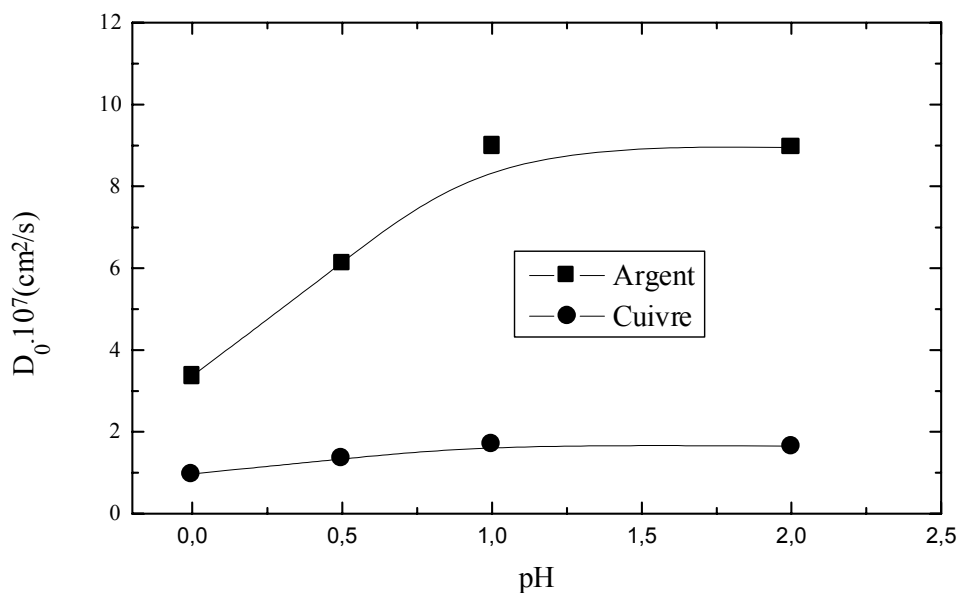
Les figures 77 et 78 donnent la variation des facteurs de perméabilité et des coefficients de diffusion de l'argent et du cuivre en fonction du pH de la solution de thiourée dans la phase d'alimentation. Les résultats obtenus montrent que les deux facteurs atteignent un maximum à  $\text{pH}=1$  comme dans le cas des flux. Ces résultats étaient attendus étant donné que le flux varie dans le même sens que le facteur de perméabilité. A cette valeur de pH, la protonation de la thiourée donne des complexes métal-thiourée plus stables. Puisque la lixiviation de ces métaux est réalisée à concentration de thiourée élevée, il faudra alors opérer à  $\text{pH}=1$ .

#### **II.2.1.2. Cas de l'or**

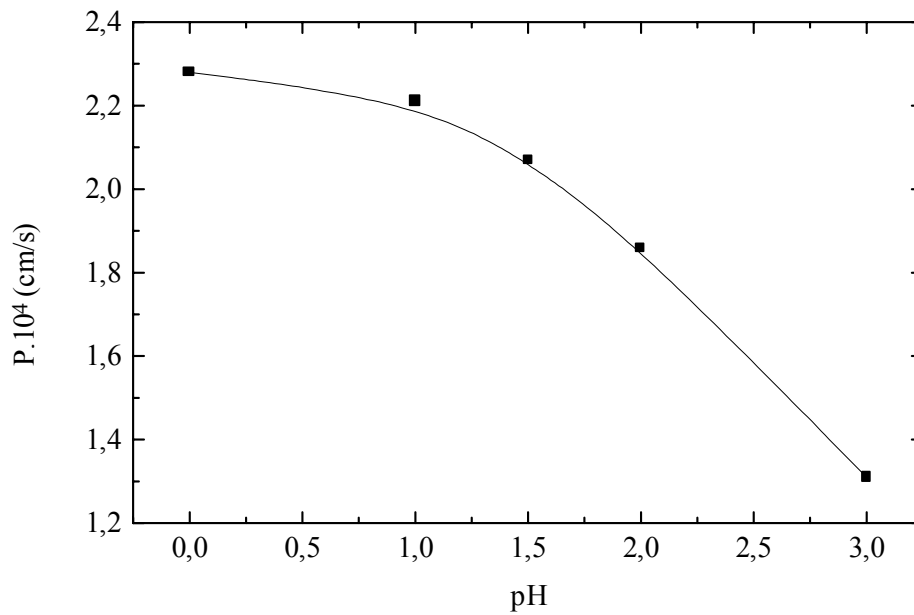
Les figures 79 et 80 donnent l'évolution des facteurs de perméabilité et des coefficients de diffusion de l'or en fonction du pH de la solution de thiourée. Contrairement à l'argent et au cuivre, les valeurs des facteurs de perméabilité et des coefficients de diffusion chutent au delà de  $\text{pH}=1$ . Ceci est dû à l'apparition progressive d'hydroxydes d'or à des pH supérieurs à 1.



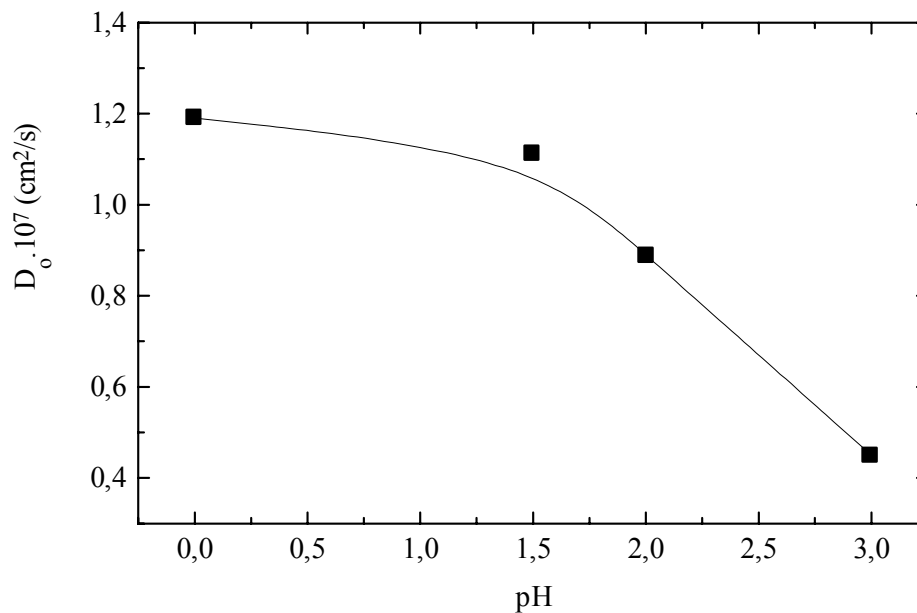
**Figure 77: Variation des facteurs de perméabilité en fonction du pH de la phase d'alimentation. [Métal ] = 0.01 M; [Tu]= 0.1 M à pH variable; [DB18C6]=0.001 M, Support Celgard 2500**



**Figure 78: Variation du coefficient de diffusion en fonction du pH de la phase d'alimentation. [Métal ] = 0.01 M; [Tu]= 0.1 M à pH variable; [DB18C6]=10<sup>-3</sup> M, Support Celgard 2500**



**Figure 79: Variation des facteurs de perméabilité en fonction du pH de la phase d'alimentation. [Au] =  $5 \cdot 10^{-4}$  M; [Tu] = 0.1 M à pH variable; [DB18C6] =  $10^{-3}$  M, Support Celgard 2500**



**Figure 80: Variation du coefficient de diffusion en fonction du pH de la phase d'alimentation. [Au] =  $5 \cdot 10^{-4}$  M; [Tu] = 0.1 M à pH variable; [DB18C6] =  $10^{-3}$  M, Support Celgard 2500**

## II.2.2. Influence de la concentration de thiourée

Les tableaux XXIII et XXIV regroupent les valeurs des facteurs de perméabilité et des coefficients de diffusion en fonction de la concentration de thiourée. Des valeurs de facteurs de perméabilité élevées sont atteintes pour les trois ions métalliques en absence de thiourée. Par ailleurs, les facteurs de perméabilité et les coefficients de diffusion diminuent quand la concentration de thiourée augmente pour les quatre types de polyéthers macrocycliques comme dans le cas des flux et pour les mêmes raisons. La séquence suivante a été obtenue pour ces deux paramètres : DB18C6>HT18C6>DA18C6>HA18C6.

**Tableau XXIII: Variation des facteurs de perméabilité en fonction de la concentration de thiourée. [Ag(I)]=[Cu(I)] = 0.01 M; [Au(I)]= $5.10^{-4}$  M; [Tu]= variable à pH=1; [Transporteur]=0.001 M, Support Celgard 2500. (1) DB18C6, (2) HT18C6, (3) DA18C6, (4) HA18C6**

[Tu] (M)	P (cm/s) $10^4$											
	Argent				Cuivre				Or			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
0	1.82	1.44	1.37	1.23	1.62	0.84	0.82	0.71	2.64	1.55	1.48	0.99
$10^{-5}$	1.66	1.07	1.01	0.67	1.41	0.52	0.49	0.25	-	-	-	-
$10^{-4}$	1.32	0.81	0.79	0.59	0.94	0.38	0.36	0.19	-	-	-	-
$10^{-3}$	1.10	0.55	0.52	0.51	0.80	0.26	0.23	0.15	-	-	-	-
$10^{-2}$	-	-	-	-	0.57	0.16	0.15	0.12	2.13	1.13	1.21	0.78
$10^{-1}$	1.06	0.47	0.45	0.42	0.52	0.12	0.11	0.08	2.41	1.5	1.4	0.89

**Tableau XXIV: Variation des coefficients de diffusion en fonction de la concentration de thiourée. [Ag(I)]=[Cu(I)] = 0.01 M; [Au(I)]= $5.10^{-4}$  M; [Tu]= variable à pH=1; [DB18C6]=0.001 M, Support Celgard 2500 (1) DB18C6, (2) HT18C6, (3) DA18C6, (4) HA18C6**

[Tu] (M)	Do (cm <sup>2</sup> /s) $10^7$											
	Argent				Cuivre				Or			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
0	12.88	11.88	11.43	8.10	8.17	6.98	6.55	4.76	1.28	0.80	0.77	0.47
$10^{-5}$	12.84	11.13	10.78	7.42	6.82	5.19	4.99	2.01	-	-	-	-
$10^{-4}$	10.14	8.81	8.59	6.75	5.32	3.76	3.58	1.33	-	-	-	-
$10^{-3}$	9.69	5.95	5.67	5.95	3.60	2.27	1.89	0.97	-	-	-	-
$10^{-2}$	-	-	-	-	1.90	1.41	1.26	0.68	1.12	0.74	0.72	0.4
$10^{-1}$	8.99	8.02	7.42	5.13	1.69	1.39	1.29	0.58	1.12	0.74	0.73	0.40

Le tableau XXV donne la variation des facteurs de sélectivité  $\alpha_{Ag/Cu}$ ,  $\alpha_{Ag/Au}$  et  $\alpha_{Cu/Au}$  définis respectivement par les rapports  $PAg^+/PCu^+$ ,  $Ag^+/PCu^+$  et  $PCu^+/PAu^+$ .

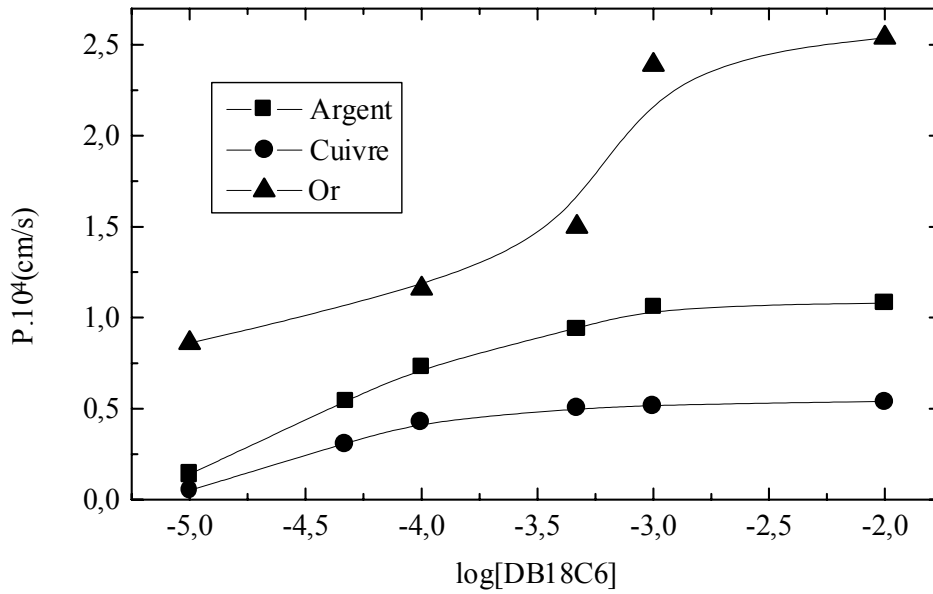
Nous remarquons que les sélectivités augmentent en augmentant la concentration de thiourée de zéro à  $10^{-1}$  M avec les quatre polyéthers macrocycliques. Ce résultat présage de l'obtention de bons facteurs de concentration des trois ions métalliques en diminuant le volume du compartiment receveur.

**Tableau XXV: Variation des facteurs de sélectivité en fonction de la concentration de thiourée. [Ag(I)]=[Cu(I)] = 0.01 M; [Au(I)]= $5 \cdot 10^{-4}$  M; [Tu]= variable à pH=1; [Transporteur]=0.001 M, Support Celgard 2500. (2) DB18C6, (2) HT18C6, (3) DA18C6, (4) HA18C6**

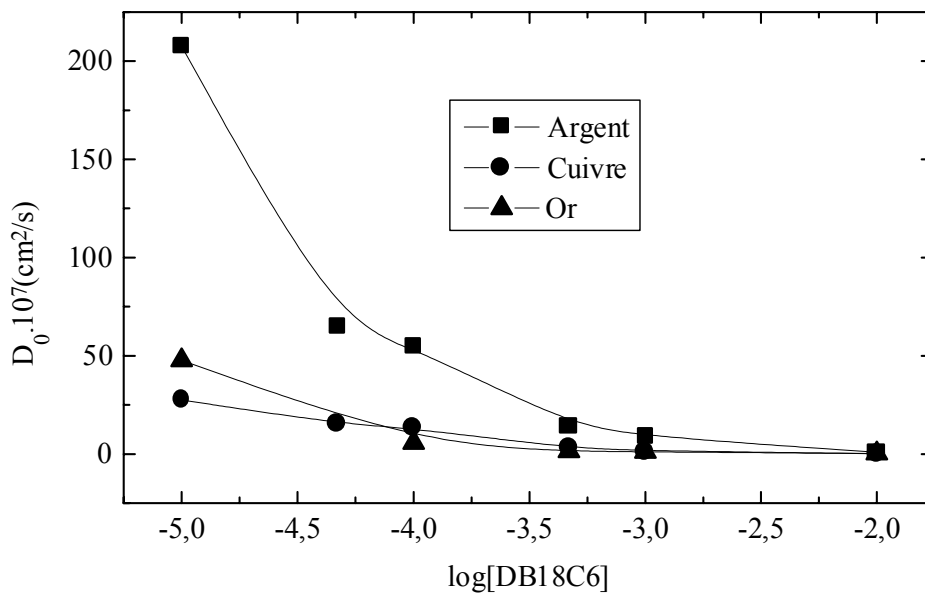
[Tu] (M)	$\alpha_{Ag/Cu}$				$\alpha_{Au/Ag}$			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
0	1.12	1.71	1.67	1.73	1.45	1.07	1.08	0.80
$10^{-5}$	1.17	2.05	2.06	2.68	-	-	-	-
$10^{-4}$	1.40	2.13	2.19	3.10	-	-	-	-
$10^{-3}$	1.37	2.12	2.26	3.40	-	-	-	-
$10^{-2}$	-	-	-	-	-	-	-	-
$10^{-1}$	2.04	3.92	4.09	5.25	3.27	3.19	3.11	2.11

### II.2.3. Influence de la concentration du transporteur

Les figures 81 et 82 montrent la variation des facteurs de perméabilité et des coefficients de diffusion en fonction de la concentration du polyéther dans le support membranaire. Le facteur de perméabilité augmente avec la concentration du transporteur pour atteindre un maximum à  $10^{-3}$  M comme dans le cas du flux. Le coefficient de diffusion diminue quand la concentration du transporteur augmente pour atteindre des valeurs nulles à la concentration de 0.01 M à cause probablement de l'augmentation de la viscosité de la phase membranaire quand la concentration du transporteur augmente.



**Figure 81: Variation des facteurs de perméabilité en fonction de la concentration du transporteur. [Métal ] = 0.01 M; [Tu]= 0.1 M à pH=1; Support Celgard 2500**



**Figure 82: Variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration du transporteur. [Métal ] = 0.01 M; [Tu]= 0.1 M à pH=1; Support Celgard 2500**

## II.2.4. Influence des caractéristiques du support

Le tableau XXVI regroupe les valeurs des coefficients de diffusion et des facteurs de perméabilité pour quatre supports de type Celgard et Accurel de caractéristiques physiques différentes (voir tableau I, Annexe 1).

De même que pour le cas des flux, le support Celgard 2500 le plus poreux, donne les meilleurs coefficients de diffusion et facteurs de perméabilité.

**Table XXVI: Variation des facteurs de perméabilité et des coefficients de diffusion en fonction de la nature du support. [Ag(I)]=[Cu(I)] = 0.01 M; [Au(I)]= $5 \cdot 10^{-4}$  M; [Tu]= 0.1 M à pH =1; [DB18C6]=0.001 M**

Support	P (cm/s) $10^4$			D <sub>o</sub> (cm <sup>2</sup> /s) $10^7$		
	Argent	Cuivre	Or	Argent	Cuivre	Or
Celgard 2500	1.06	0.52	2.41	8.99	1.69	1.12
Celgard 2400	0.48	0.28	2.16	4.29	1.02	0.90
Celgard 2402	0.26	0.20	1.85	1.09	0.52	0.75
Accurel PP	≈0	≈0	≈0	≈0	≈0	≈0

### III. Modèle basé sur la thermodynamique des processus irréversibles

#### III.1. Aspects théoriques

Le modèle développé par Rumeau et al.[156] basé sur la thermodynamique des processus irréversibles permet de rendre compte des cinétiques de transfert dans le cas d'une dialyse ionique utilisant une membrane échangeuse de cations. En effet, la cinétique de transfert d'espèces chimiques à travers une membrane peut être exprimée à l'aide d'une relation issue de la thermodynamique des processus irréversibles:

$$J_i = J_{i_{eq}} \left| \frac{a_{i_1}}{C_{i_{1eq}}} - \frac{a_{i_2}}{C_{i_{2eq}}} \right| \quad (76)$$

Où  $a_i$  = activité de l'ion  $i$ ;  $C_{i_{eq}}$  = concentration à l'équilibre de l'ion  $i$ ;  $J_i$  = flux de l'ion  $i$  à l'instant  $t$  et  $J_{i_{eq}}$  = flux limite de l'ion  $i$ .

Pour des solutions diluées, l'activité est confondue avec la concentration et la conservation des ions  $i$  lors de leur passage du compartiment amont vers le compartiment aval s'écrit:

$$C_i^o = C_{i_1} + C_{i_2} = C_{i_{1eq}} + C_{i_{2eq}} \quad (77)$$

avec  $C_i^o$  = concentration totale initiale de l'ion  $i$ ,  $C_{i_1}$  et  $C_{i_2}$  représentent les concentration de l'ion  $i$  à l'instant  $t$  dans les compartiments amont et aval respectivement. La membrane est préalablement saturée en ions métalliques.

Si  $V$  est le volume de chaque compartiment et  $S$  la surface active de la membrane,

$$SJ_i = -V \frac{dC_{i_1}}{dt} = V \frac{dC_{i_2}}{dt} \quad (78)$$

En assimilant les concentrations aux activités (solutions diluées), la cinétique de transport des ions  $i$  à travers la membrane dans le compartiment d'alimentation s'écrit:

$$\frac{dC_{i1}}{dt} = -\frac{S}{V} J_{ieq} \left[ C_{i1} \left( \frac{1}{C_{i1eq}} + \frac{1}{C_{i2eq}} \right) - \frac{C_{i1}^0}{C_{i2eq}} \right] \quad (79)$$

L'intégration de cette équation différentielle conduit à:

$$C_{i1}^t = C_{i1eq} + C_{i2eq} \exp \left[ -\frac{S}{V} \left( \frac{1}{C_{i1eq}} + \frac{1}{C_{i2eq}} \right) J_{ieq} \cdot t \right] \quad (80)$$

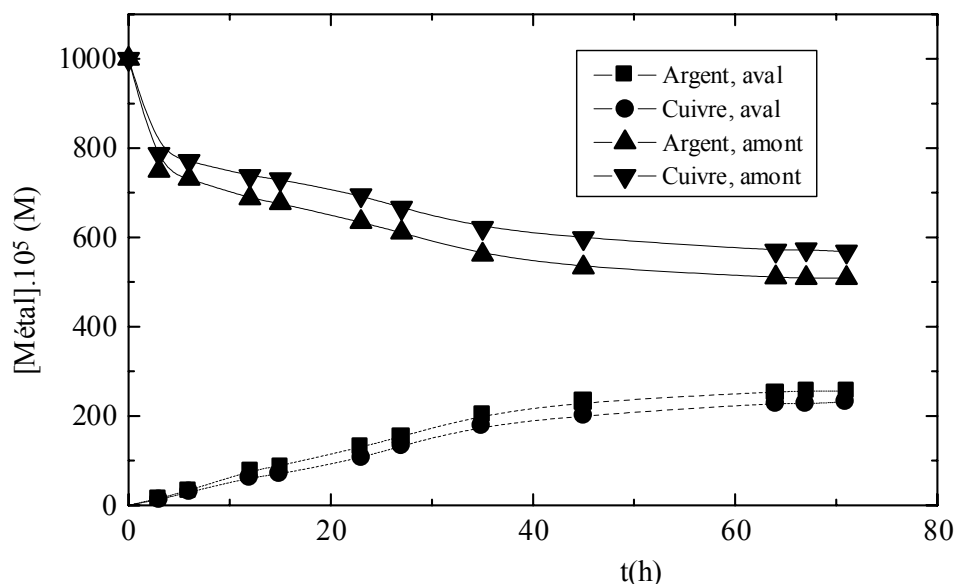
En identifiant ces expressions avec les courbes expérimentales on peut déterminer la valeur de  $J_{ieq}$ .

### III.2. Résultats et discussion

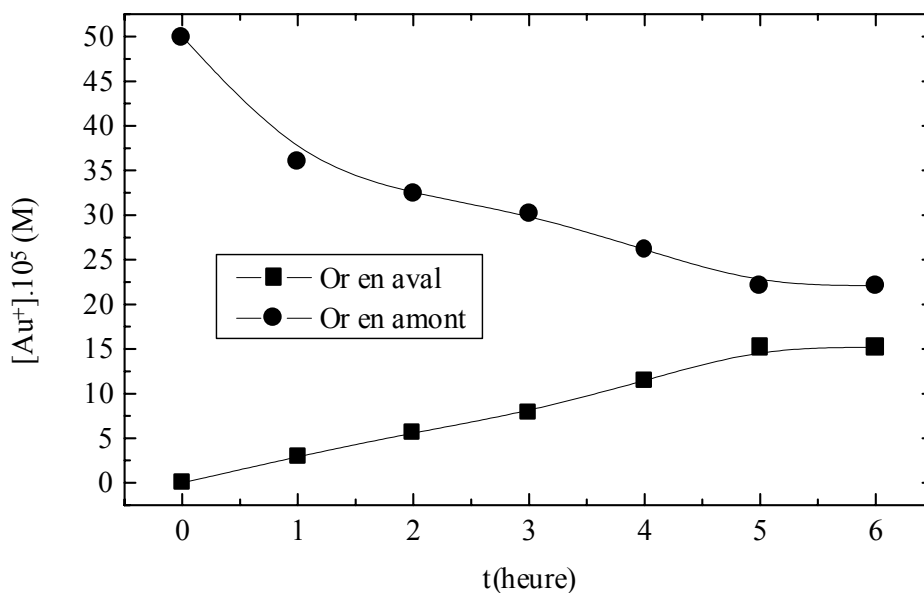
Les paramètres fondamentaux déterminés auparavant (concentration de thiourée, concentration de DB18C6, pH de la solution d'alimentation, et nature du support) ont été utilisés pour modéliser le transport des trois ions métalliques à travers la MLS.

Les figures 83 et 84 donnent l'évolution des concentrations des métaux dans les compartiments amont et aval. Ces concentrations atteignent des valeurs limites lorsque les vitesses d'entrée et de sortie s'égalisent [156, 157]. Elles correspondent aux flux à l'infini ou à l'équilibre. Le calcul du flux limite est justifié par le fait que les profils de concentrations au cours du transport sont du type donné par les figures 82 et 83. Les valeurs des concentrations à l'équilibre sont données dans le tableau XXVI. L'expression de  $\ln(C_{i1}^t - C_{i1eq}) / C_{i2eq} = f(t)$  (figure 75) a permis de calculer les flux limite à partir de l'équation (76) en posant  $(C_{i1}^t - C_{i1eq}) / C_{i2eq} = A$ .

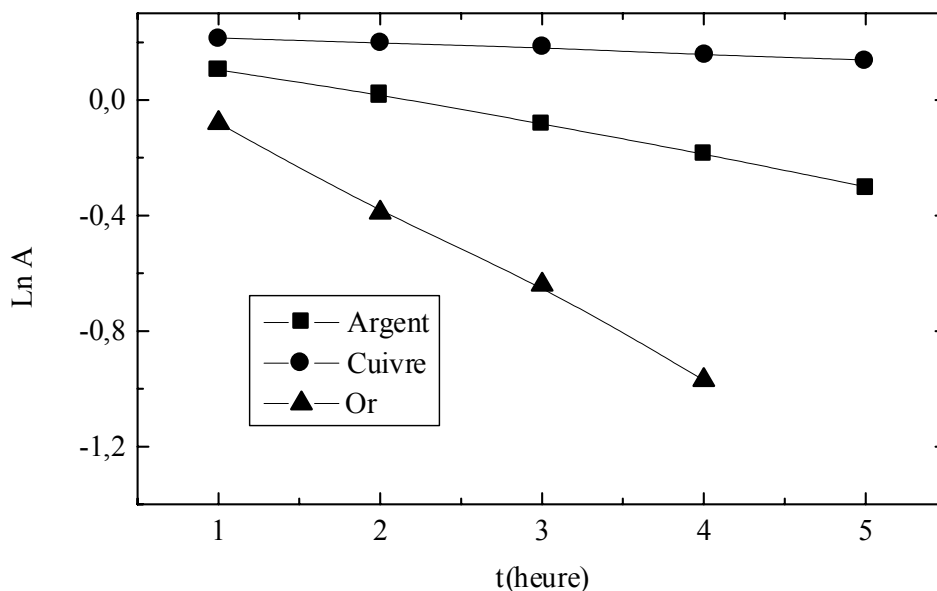
Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau XXVII. On peut remarquer une faible différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques. Cette différence est due à la diffusion des complexes DB18C6-métal-thiourée à travers la MLS ( $J_{\text{exp}} = 1.39 \times J_{\text{théo}}$  dans le cas de l'argent,  $J_{\text{exp}} = 1.92 \times J_{\text{théo}}$  dans le cas du cuivre, et  $J_{\text{exp}} = 1.12 \times J_{\text{théo}}$  dans le cas de l'or). Ces cinétiques de complexation et décomplexation aux interfaces ne sont pas prises en considération dans ce modèle. Plus la quantité d'ions métalliques complexés dans la membrane augmente, plus l'écart entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales est important. Ceci confirme que dans le cas du co-transport facilité, la complexation dans la membrane est importante contrairement au cas de la dialyse de Donnan où le mécanisme est régi par l'échange d'ions aux interfaces.



**Figure 83: Variation de la concentration de l'argent et du cuivre dans le compartiment aval en fonction du temps. MLS: [DB18C6]= 0.001 M, support Celgard 2500. [Métal] = 0.01 M pour l'argent et le cuivre, [Au(I)]= $5.10^{-4}$  M; [Tu]=0.1 M à pH=1**



**Figure 84: Variation de la concentration de l'argent et du cuivre dans le compartiment aval en fonction du temps. MLS: [DB18C6]= 0.001 M, support Celgard 2500. [Au(I)]= $5 \cdot 10^{-4}$  M; [Tu]=0.1 M à pH=1**



**Figure 85: Détermination des flux à l'équilibre. MLS: [DB18C6]= 0.001 M, support Celgard 2500. [ Métal ]= 0.01 M pour l'argent et le cuivre, [Au(I)]= $5 \cdot 10^{-4}$  M. [Tu]=0.1 M à pH=1**

**Tableau XXVII: Concentrations de l'argent et du cuivre à l'équilibre et les valeurs expérimentales et théoriques des flux de transport. MLS: [DB18C6]= 0.001 M, support Celgard 2500. [ Métal ] = 0.01 M pour l'argent et le cuivre, [Au(I)]= $5 \cdot 10^{-4}$  M. [Tu]=0.1 M à pH=1**

Métal	$\overline{C}_{eq} \cdot 10^5 \text{ M}$	$C_{2eq} \cdot 10^5 \text{ M}$	$C_{1eq} \cdot 10^5 \text{ M}$	$J_{exp} \cdot 10^{10}$ ( $\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ )	$J_{théo} \cdot 10^{10}$ ( $\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ )
Argent	235.46	255.66	508.88	3.60	2.579
Cuivre	200.11	231.79	568.10	0.68	0.354
Or	12.72	15.16	22.11	0.44	0.39

#### IV. Conclusion

Le flux de transport de l'argent, du cuivre et de l'or à travers une membrane liquide supportée contenant un polyéther macrocyclique peut être décrit en utilisant un modèle théorique basé sur la thermodynamique des processus irréversibles. Ce modèle permet d'évaluer la diffusion des complexes au sein de la membrane liquide supportée.

# **CHAPITRE I: ELABORATION ET CARACTERISATION DE NOUVELLES MEMBRANES CONTENANT DES SITES COMPLEXANTS FIXES (MSF)**

## **I. Travaux antérieurs et position du problème**

L'un des problèmes majeurs qui cause l'instabilité de la MLS et limite son utilisation en milieu industriel est la perte de la phase organique, qui contient l'extractant, vers les phases aqueuses.

Une nouvelle approche pour améliorer la stabilité de la MLS consiste à immobiliser l'extractant dans une matrice polymère pour former une membrane homogène dont les sites de transport seront fixes qui sera notée MSF (Membrane à Sites complexants Fixes). Les premiers travaux remontent à 1992. En effet des membranes à base de PVC ont été incorporées à des électrodes [173-175]. Cependant, à cause des faibles perméabilités aux ions obtenues comparativement aux MLS, très peu de travaux ont été développés avec cette technique pour la séparation d'ions métalliques.

Durant ces deux dernières années, un regain d'intérêt est accordé à ce type de procédé et les premiers travaux publiés sont relatifs à l'utilisation de membranes à base de triacétate de cellulose.

Les MSF ont été appliquées pour:

- Le transport de saccharides ou acides aminés à travers une membrane préparée à base de triacétate de cellulose (TAC) [176-180] contenant le chlorure trioctylmethyl d'ammonium (TOMAc) comme transporteur. Dans ce cas, des flux de transport négligeables ont été obtenus au delà d'une concentration critique de transporteur. Cette valeur de concentration est liée à la distance entre les sites complexants qui est insuffisante pour assurer les

sauts des ions;

- Le transport du potassium avec la membrane TAC utilisant la dicyclohexyl 18-couronne-6 comme transporteur fixe [181]. Dans ce cas les flux de transport étaient directement proportionnels à la concentration du transporteur;
- Le transport du cuivre(II) en utilisant l'acide laurique comme transporteur [183],
- Le transport du césium avec des calix-éthers-couronnes [184],
- La récupération d'acides organiques avec la DB18C6 [185],
- La récupération des métaux alcalins avec la benzo-18-couronne-6 [186],
- Le transport d'acides aminés et de carbohydrates [187] avec le TOMAC.

Cependant, aucun de ces travaux n'a abordé la caractérisation de ce nouveau type de membranes. Tous les travaux sont relatifs à l'aptitude des MSF à transporter des espèces chimiques.

Pour une bonne stabilité de la MSF, cette dernière doit présenter de très bonnes propriétés tant sur les plan physique et structural (bonne résistance mécanique, hydrophobie, faible porosité, bonne homogénéité) que celui de la sélectivité vis à vis des ions métalliques.

Dans cette partie, nous nous proposons de préparer et caractériser des MSF en utilisant une matrice en triacétate de cellulose contenant les quatre types de polyéthers la DB18C6, la HT18C6, la DA18C6 et la HA18C6:

- Du point de vue de ses propriétés physiques et structurales
- Du point de vue de ses propriétés de transport.

## **II. Partie expérimentale**

### **II.1. Produits**

Les produits utilisés pour l'élaboration des membranes sont:

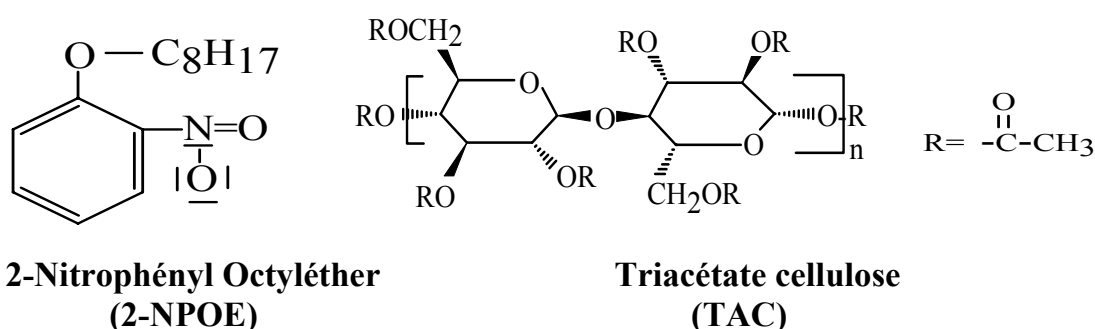
- Le triacétate de cellulose (TAC) (Produit Fluka),

- La 2-nitrophényloctyléther (2NPOE) (Produit Fluka),
- Le chloroforme (Produit Fluka),
- Les polyéthers DB18C6, HT18C6, DA18C6 et HA18C6 (Produits Aldrich).

## II.2. Elaboration des membranes

Les membranes ont été élaborées en utilisant le protocole suivant :

- Dissolution de TAC dans le chloroforme
- Ajout sous agitation d'une quantité donnée de plastifiant
- Ajout de transporteur
- Evaporation lente du solvant dans une boîte de pétri de 7.5 cm de diamètre pendant 24 heures. La membrane formée est ensuite enlevée en rajoutant quelques gouttes d'eau bidistillée, puis séchée avec un papier absorbant.



**Figure 76: Structures moléculaires de la TAC et du 2NPOE**

Nous avons remarqué que quand la quantité de TAC est faible, la membrane se colle sur la paroi de la boîte de Pétri. IL es est de même pour le volume du plastifiant 2NPOE. Cependant, et pour ce dernier, quand le volume est élevé, la membrane devient trop molle et se déchire facilement. Ainsi, les quantités adéquates pour obtenir une membrane homogène de surface 11.8 cm<sup>2</sup> sont : 0.05 g de TAC et 0.2 mL de 2NPOE.

### III. Résultats et discussions

#### III.1. Caractérisations physiques des membranes

Le tableau XXVIII donne les épaisseurs des membranes en fonction de la nature et de la quantité de transporteur immobilisé dans la membrane. Les valeurs obtenues sont tout à fait comparables à celles des supports utilisés pour la préparation des membranes liquides supportées. On remarquera que l'épaisseur augmente avec la quantité de transporteur et qu'elle dépend de la nature de ce dernier.

**Tableau XXVIII: Caractéristiques physico-chimiques des membranes**

Membrane	Composition (masse de complexant (g))	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Masse/surface ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )	Teneur en eau (%)	Angle de contact ( $^\circ$ )
TAC-2NPOE	0	21	2.31	27.3	77.9
TAC-2NPOE-DB18C6	0.05	67	4.91	15	84.3
TAC-2NPOE-DB18C6	0.1	76	6.64	8	72.8
TAC-2NPOE-DA18C6	0.05	39	4.62	5.8	69.2
TAC-2NPOE-HA18C6	0.05	67	4.05	17.6	76.2
TAC-2NPOE-HT18C6	0.05	16	5.20	11.1	67.2

Les valeurs de la teneur en eau obtenues (Tableau XXVIII) montrent que l'insertion du transporteur diminue sensiblement le taux de gonflement.

Les valeurs obtenues pour les angles de contact avec l'eau (Tableau XXVIII) montrent que les membranes sont assez fortement hydrophobes.

#### Electrolyte fixé et électrolyte sorbé

La membrane est mise en équilibre dans une solution d'électrolyte (50 ml de chlorure de sodium 0.1 M) pendant 24 heures. La détermination du nombre d'électrolytes restant dans la solution permet de connaître le nombre d'électrolyte sorbés et fixés sur la membrane.

La membrane saturée est ensuite soumise au relargage dans un volume de 50 ml d'eau distillée pendant 24 heures. Le nombre de moles d'électrolytes qui passe en

solution représente le nombre de moles d'électrolytes sorbés. La différence entre le nombre de moles d'électrolyte retenus dans la membrane et le nombre de moles d'électrolytes sorbés représente le nombre de moles d'électrolytes fixés. Elle renseigne sur le nombre de sites réactifs par unité de surface. Il faudra noter que les polyéthers macrocycliques forment des complexes de type 1 :1 avec les ions  $\text{Na}^+$ . Le nombre de sites fixés sur la membrane sera donc égal au nombre d'électrolytes fixés par la membrane. La surface de la membrane utilisée était de  $7.065 \text{ cm}^2$ .

Le tableau XXIX regroupe les résultats obtenus.

**Tableau XXIX: Nombre de sites complexants des MSF.**  
 $N(\text{Na}^+)_{\text{initial}} = 5.10^{-3}$  moles.  $S = 7.065 \text{ cm}^2$

Membrane	Nombre de sites complexants par $\text{cm}^2$ de membrane sèche
TAC-2NPOE	$\approx 0$
TAC-2NPOE-DB18C6 (m=0.025g)	$91.51.10^{23}$
TAC-2NPOE-DB18C6 (m=0.05 g)	$102.89.10^{23}$
TAC-2NPOE-DB18C6 (m=0.1 g)	$98.42.10^{23}$
TAC-2NPOE-HT18C6 (m=0.05 g)	$98.42.10^{23}$
TAC-2NPOE-DA18C6 (m=0.05 g)	$91.57.10^{23}$
TAC-2NPOE-HA18C6 (m=0.05 g)	$81.84.10^{23}$

La membrane à base de DB18C6 est celle qui a montré la plus grande affinité envers les ions  $\text{Na}^+$  que les autres membranes. Par ailleurs, quand la quantité initiale de DB18C6 augmente, le nombre d'électrolytes fixés diminue sensiblement. Ceci reste en accord avec les résultats obtenus durant les expériences d'extraction liquide-liquide et de transport à travers la MLS.

## III.2. Caractérisations structurales des membranes

### III.2.1. Analyse des surfaces de la MSF au microscope électronique à balayage (MEB)

Les figures 77, 78 représentent les photographies des différentes membranes observées en surface et dans l'épaisseur de la membrane. Elles montrent que le

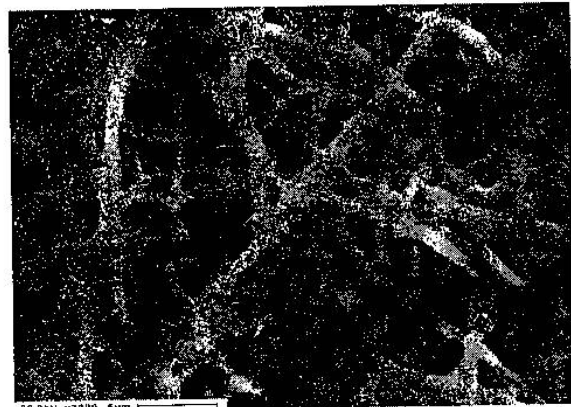
transporteur cristallise sous forme de bâtonnets de longueurs plus ou moins grandes, assez homogènes dans leur texture et disposés aléatoirement dans la membrane. Par ailleurs, plus la quantité de complexant fixée augmente, la surface de la membrane devient une texture poreuse et une disjonction dans la répartition du complexant dans la texture de la membrane apparaît. Cependant, cette porosité est en surface uniquement. Ainsi, pour une membrane préparée avec une quantité de complexant supérieure à 0.1 g, deux couches de complexant séparées par une couche de TAC sont apparues (figures 78d et 78e). Ceci explique en partie la légère diminution du nombre de sites fixés sur la membrane quand la quantité initiale de polyéther utilisée pour la préparation des membranes augmente.



(a)

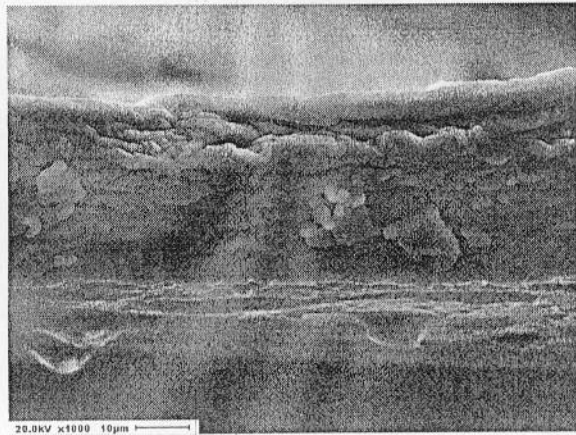


(b)

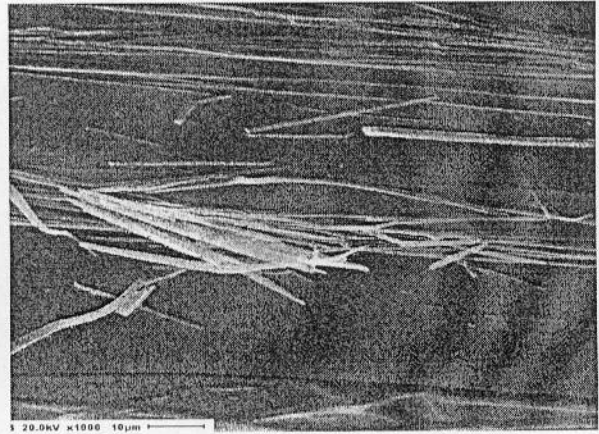


(c)

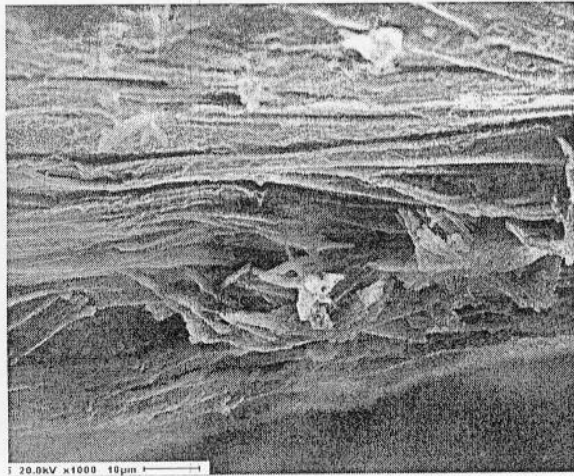
**Figure 77: Images MEB d'une membrane TAC-DB18C6 vues de surfaces.  
(a)  $m(\text{DB18C6})=0$  g, (b)  $m(\text{DB18C6})=0.05$  g ; (c)  $m(\text{DB18C6})=0.1$  g**



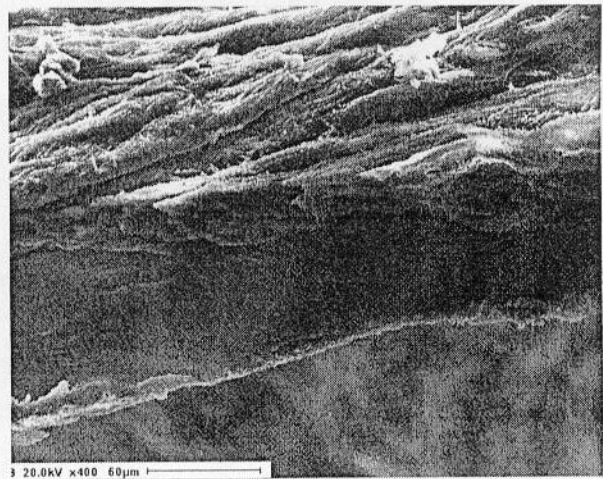
(a)



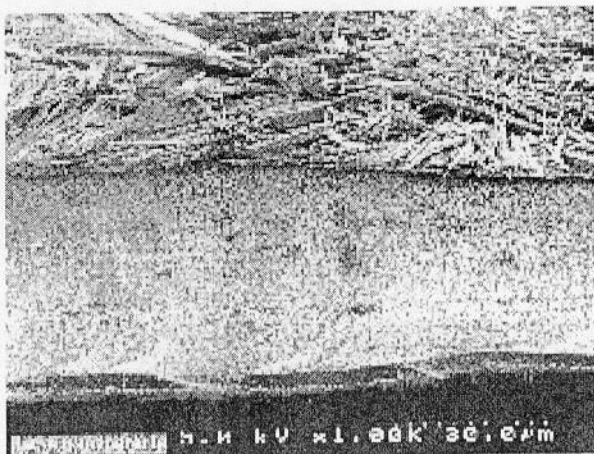
(b)



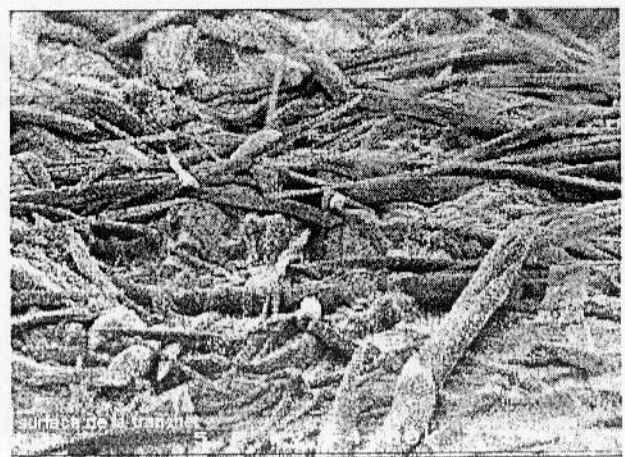
(c)



(d)



(e)



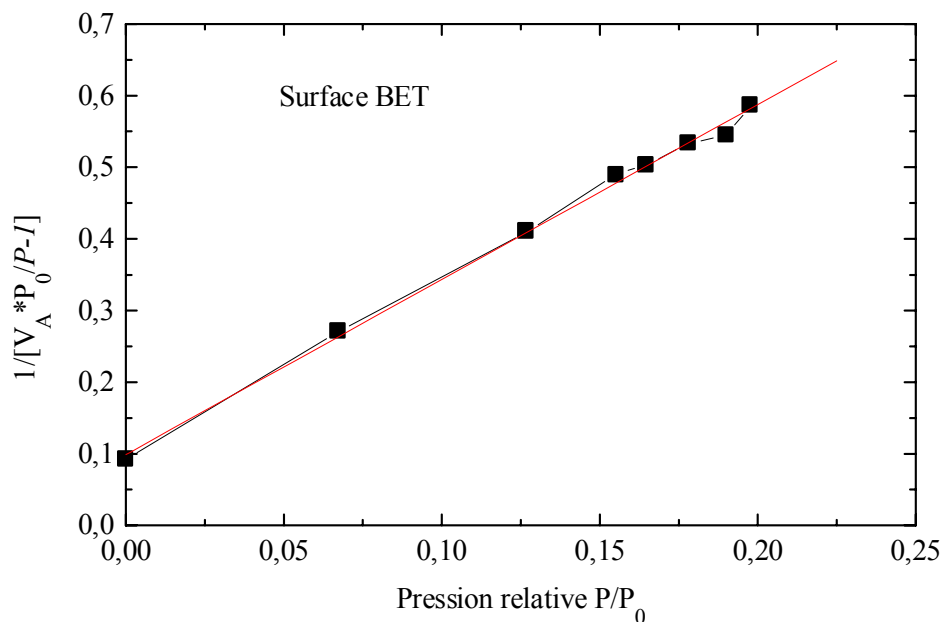
(f)

**Figure 78: Coupes transversales d'une membrane TAC-DB18C6. (a) TAC sans DB18C6 ; (b)  $m(\text{DB18C6})=0.025\text{g}$  ; (c)  $m(\text{DB18C6})=0.05\text{g}$  ; (d)  $m(\text{DB18C6})=0.1\text{g}$  ; (e)  $m(\text{DB18C6})=0.2\text{g}$ , (f) après transport de l'argent**

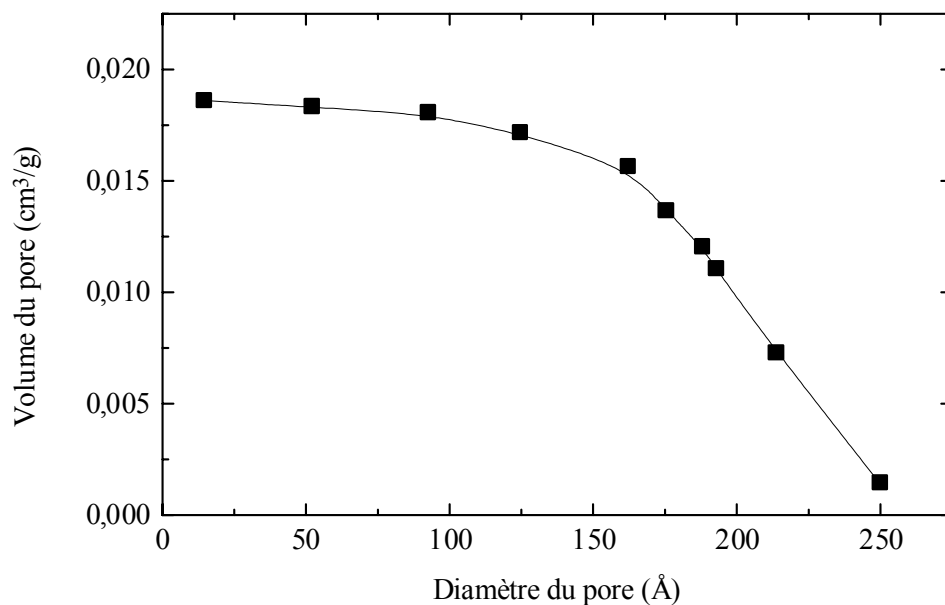
### III.2.2. Caractérisation par BET

La caractérisation des supports dont la texture est microporeuse (masse de transporteur fixe >0.1 g) a révélé des pores de diamètre moyen de 428,24 Å, de porosité 26,97% avec une surface BET de 1,789 m<sup>2</sup>/g. Ces valeurs ont été calculées à partir des figures 79-81. L'adsorption s'effectue en monocouches et un phénomène d'hystérésis est observé (figure 81). Cependant, ces pores, comme l'a montré l'analyse au MEB, ne sont pas continus et se heurtent à la couche de TAC qui sépare les deux couches de polyéther.

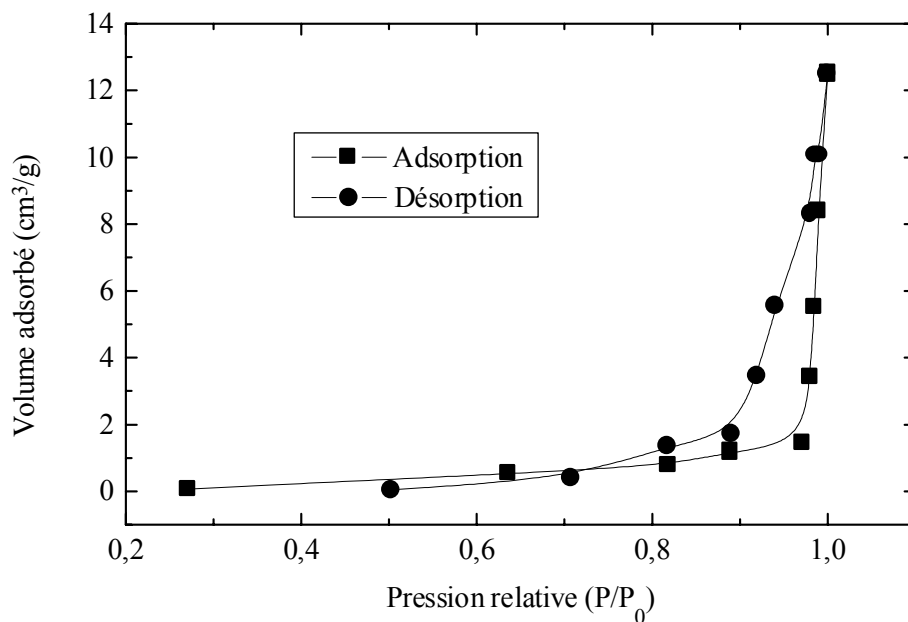
L'analyse des membranes préparées en utilisant des quantités faibles de polyéthers a montré que ces dernières sont denses et de très faible porosité.



**Figure 79: Surface spécifique BET d'une membrane TAC-2NPOE-DB18C6. m(DB18C6)=0.2g**



**Figure 80: Détermination du diamètre des pores d'une membrane TAC-2NPOE-DB18C6.  $m(\text{DB18C6})=0.2\text{g}$**



**Figure 81: Isotherme d'adsorption d'une membrane TAC-2NPOE-DB18C6.  $m(\text{DB18C6})=0.2\text{g}$**

### III.2.3. Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier

Le tableau XXX regroupe les différentes valeurs des pics, et les fonctions correspondantes, obtenus à partir des figures 82-84 et des figures 16-18, annexe 4 qui représentent les spectres FTIR des différentes membranes préparées.

Nous remarquons que tous les pics obtenus avec la membrane de référence, préparée à partir de la triacetate cellulose et du plastifiant 2NPOE, se retrouvent sur les spectres FTIR des autres membranes contenant le polyéther macrocyclique comme site complexant fixe. Par ailleurs, étant donné qu'on retrouve sur les polyéthers macrocycliques les mêmes radicaux que ceux de la 2NPOE ou de la TAC, leurs pics se retrouvent ainsi confondus. Cependant, sur les spectres de la DA18C6 et de la HA18C6 nous remarquons l'apparition d'un nouveau pic à  $1150.82\text{ cm}^{-1}$ , relatif à la liaison C-N-C et une bande très large à  $3300\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison N-H. De même, le spectre de la membrane contenant la HT18C6 fait apparaître des pics relativement intenses à  $1418.88$ ,  $1306.73$  et  $1264.8\text{ cm}^{-1}$  qui correspondraient à la liaison S-C de la HT18C6.

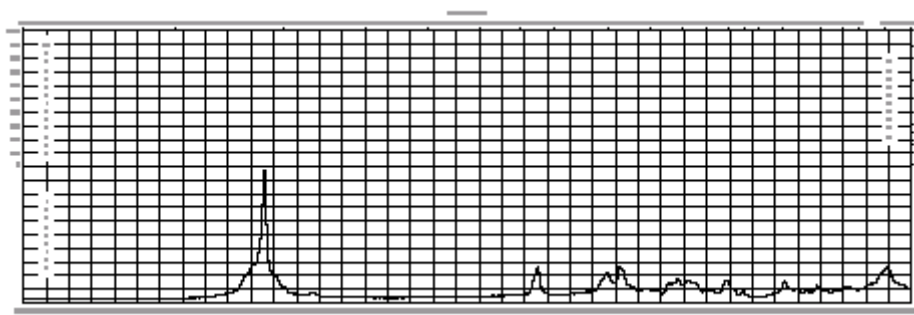
La figure 85 représente le spectre FTIR de la membrane TAC-2NPOE-DB18C6 après saturation avec une solution 0.1 M de nitrate de cuivre, puis séchage sous vide dans une étuve à  $50^{\circ}\text{C}$  pendant 48 heures.

Ce spectre montre la présence de nouveaux pics intenses entre  $200-400\text{ cm}^{-1}$  dus aux liaisons métal-DB18C6 de la membrane (M-O).

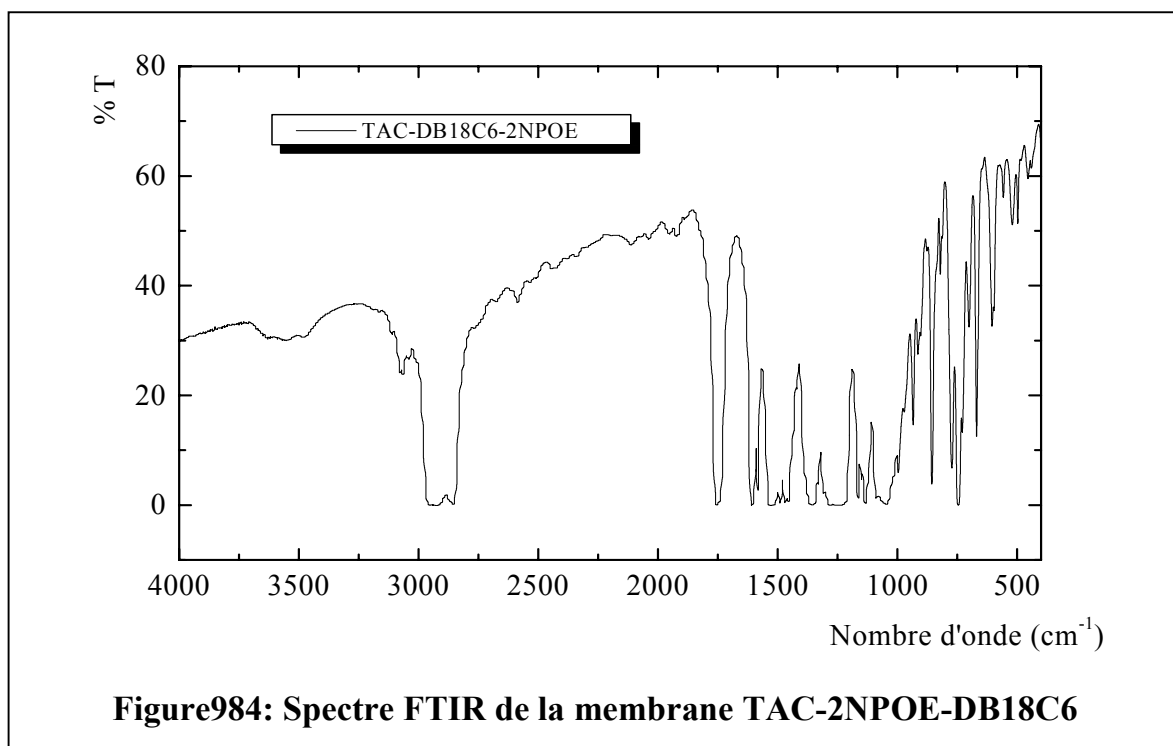
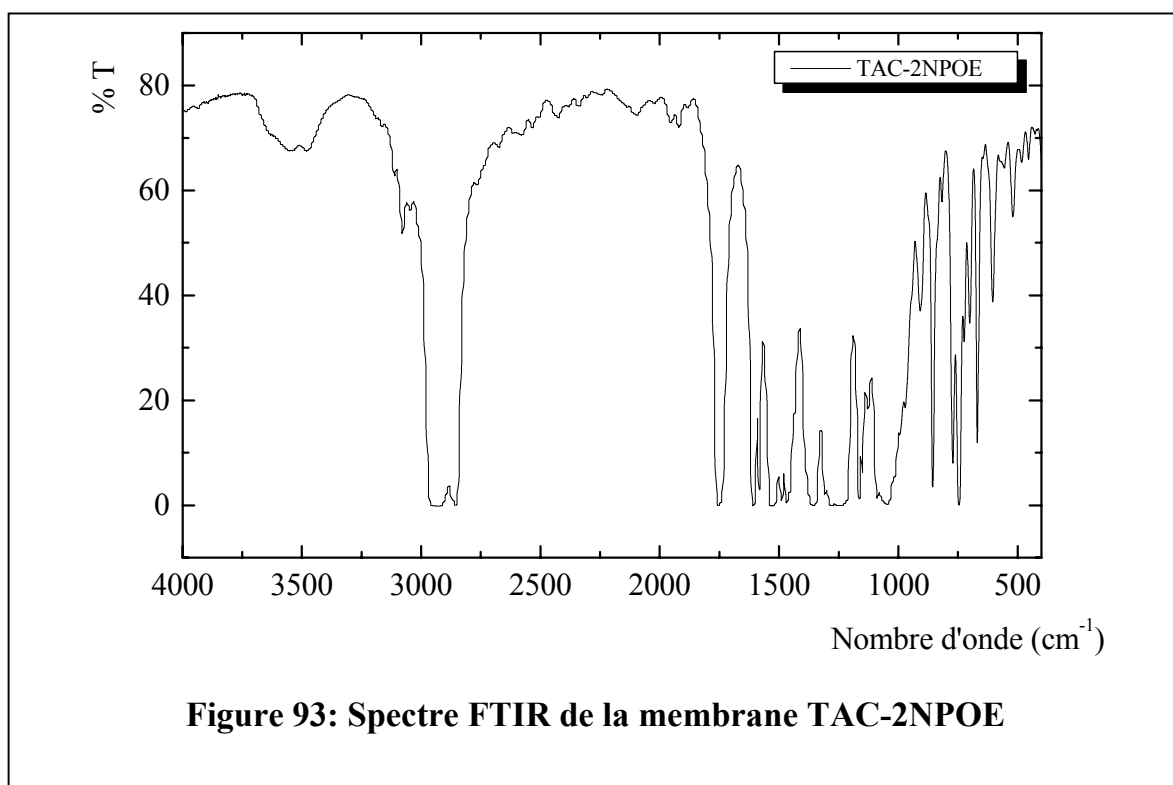
Ainsi, à la lumière de ces résultats, nous concluons que les différents polyéthers macrocycliques cristallisent dans la matrice de la membrane en conservant leur structure i.e. aucune interaction de type chimique n'a lieu. Les ions métalliques forment des liaisons de types électrostatiques avec les hétéroatomes du polyéther sans modifier la structure de la membrane.

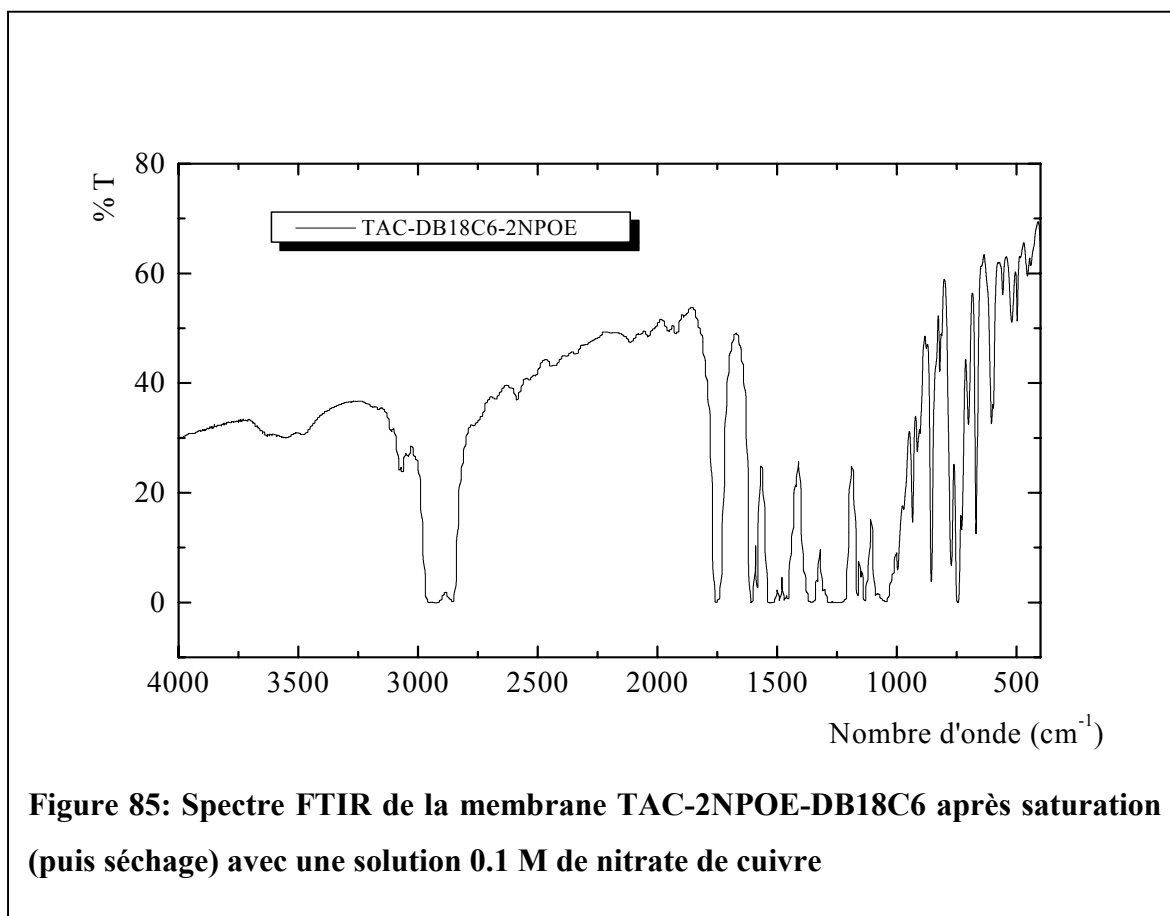
**Tableau XXX: Valeurs des pics (et radicaux correspondants) obtenus par FTIR.**  
**m(TAC)= 0.05 g, m(Ether couronne)= 0.05 g, v(2NPOE)= 0.3 ml**

Membrane	Valeur du pic (cm <sup>-1</sup> )	Radical correspondant
TAC-2NPOE	3480.78 1582.95 1467.44 2926.11, 3077.6, 3045.39 1754.86 1127.06 817.11 1236.14, 1164.84 817.11, 723.99, 700.5	C-H aromatique (2NPOE) Phényl (2NPOE) -CH <sub>3</sub> de l'octyl (2NPOE) -CH <sub>2</sub> - (2NPOE) C=O (TAC) C-O-C (2NPOE) C-O-C (TAC) R-O-CH <sub>2</sub> (2NPOE, TAC) C-Cl <sub>3</sub> (Chloroforme)
TAC-2NPOE-DB18C6	Mêmes bandes avec un léger déplacement des bandes relatives au phényl par l'apport des groupements phényl de la DB18C6 1149.93	C-O-C (DB18C6)
TAC-2NPOE-HT18C6	1418.88, 1306.73, 1264.80	S-C (HT18C6)
TAC-2NPOE-HA18C6	3300 large 1150	N-H C-N-C
TAC-2NPOE-DA18C6	3300 large 1150.82	N-H C-N-C



**Figure 92: Spectre FTIR-Raman de la triacetate cellulose**





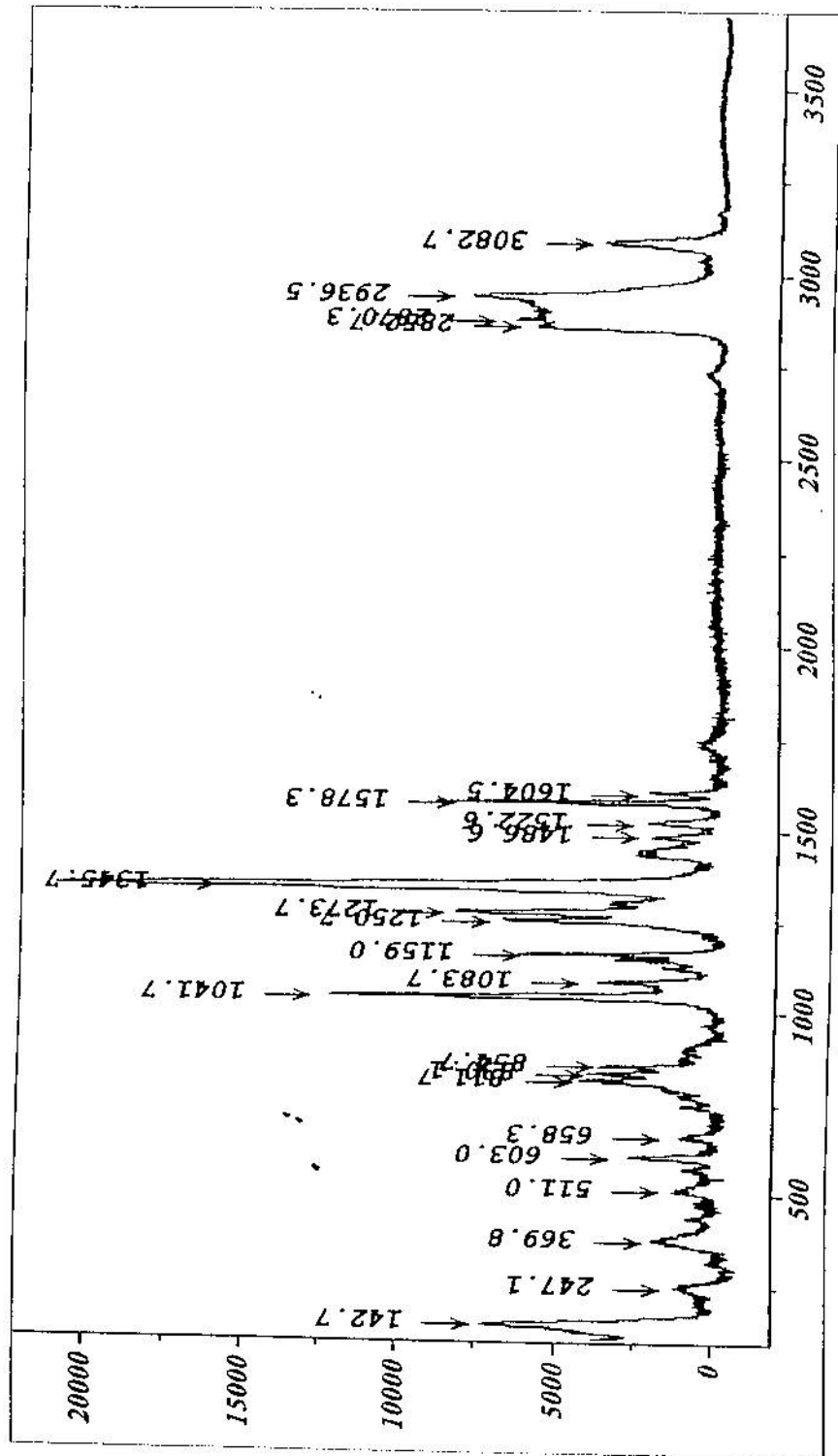
### III.2.4. Caractérisation par spectroscopie Raman

Le tableau XXXI regroupe les valeurs des différents pics obtenus sur les spectres Raman des différentes membranes préparées (Figures 86-87 et figures 19-21). Les mêmes remarques que celles faites sur les spectres FTIR seront faites pour les spectres Raman. La liaison C-N-C de la DA18C6 et la HA18C6 apparaît à  $854\text{ cm}^{-1}$  et la liaison C-S-C à  $753.74\text{ cm}^{-1}$ .

**Tableau XXXI: Valeurs des pics (et radicaux correspondants) obtenus par Raman. m(TAC)= 0.05 g, m(Ether couronne)= 0.05 g, v(2NPOE)= 0.3 ml**

Membrane	Valeur du pic (cm <sup>-1</sup> )	Radical correspondant
TAC-2NPOE	142.7, 247.1, 396.8 511, 603, 658.3 811.7, 830.7, 854.7  1047.7 1083.7, 1159 1250.7, 1273.7 1345.7 1486.6, 1522.6 1578.3, 1604.5 2852.7, 2870.3 2936.5 3082.7	Chaîne octyl C-Cl du chloroform Forme squelettique du cyclohexane Phéyl orthodisubstitué C-C de l'octyl Dérivé époxy NO <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> - Dérivé phénil -CH <sub>2</sub> de l'octyl -CH <sub>3</sub> de l'octyl C-H aromatique
TAC-2NPOE-DB18C6	Mêmes valeurs que précédemment Apparition d'une bande à 783.5 cm <sup>-1</sup>	-  Phénil de la DB18C6
TAC-2NPOE-HT18C6	Mêmes valeurs que précédemment Disparition de la bande 783.5 cm <sup>-1</sup> et apparition d'une bande à 753.74 cm <sup>-1</sup>	-  C-S-C
TAC-2NPOE-DA18C6	Mêmes valeurs que précédemment Disparition des bandes à 783.5 cm <sup>-1</sup> et 753.74 cm <sup>-1</sup> et apparition d'une bande à 854 cm <sup>-1</sup>	-  C-N-C
TAC-2NPOE-HA18C6	Mêmes valeurs que précédemment	-

Figure 99: Spectre Raman de la membrane TAC-2NPOE



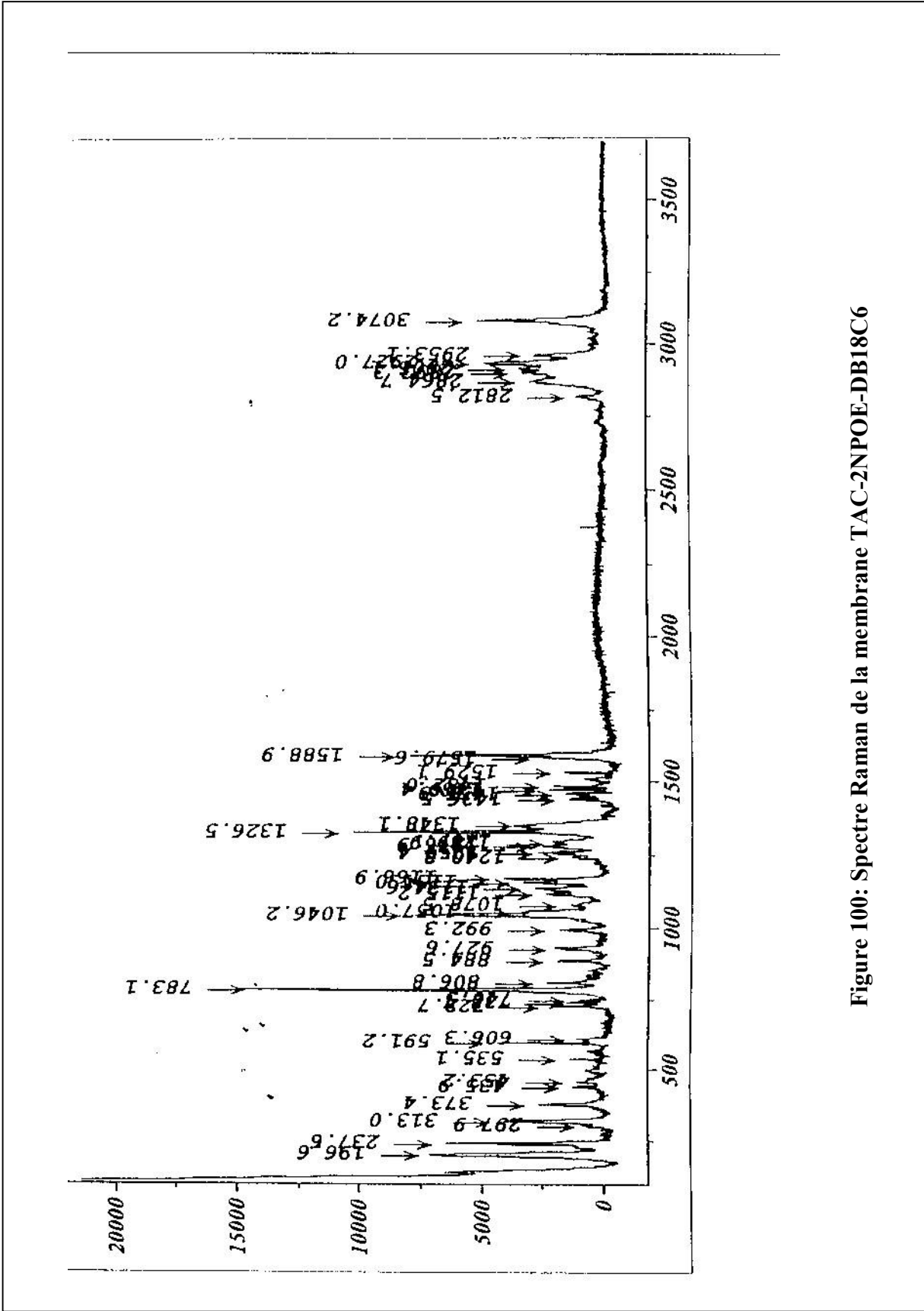


Figure 100: Spectre Raman de la membrane TAC-2NPOE-DB18C6

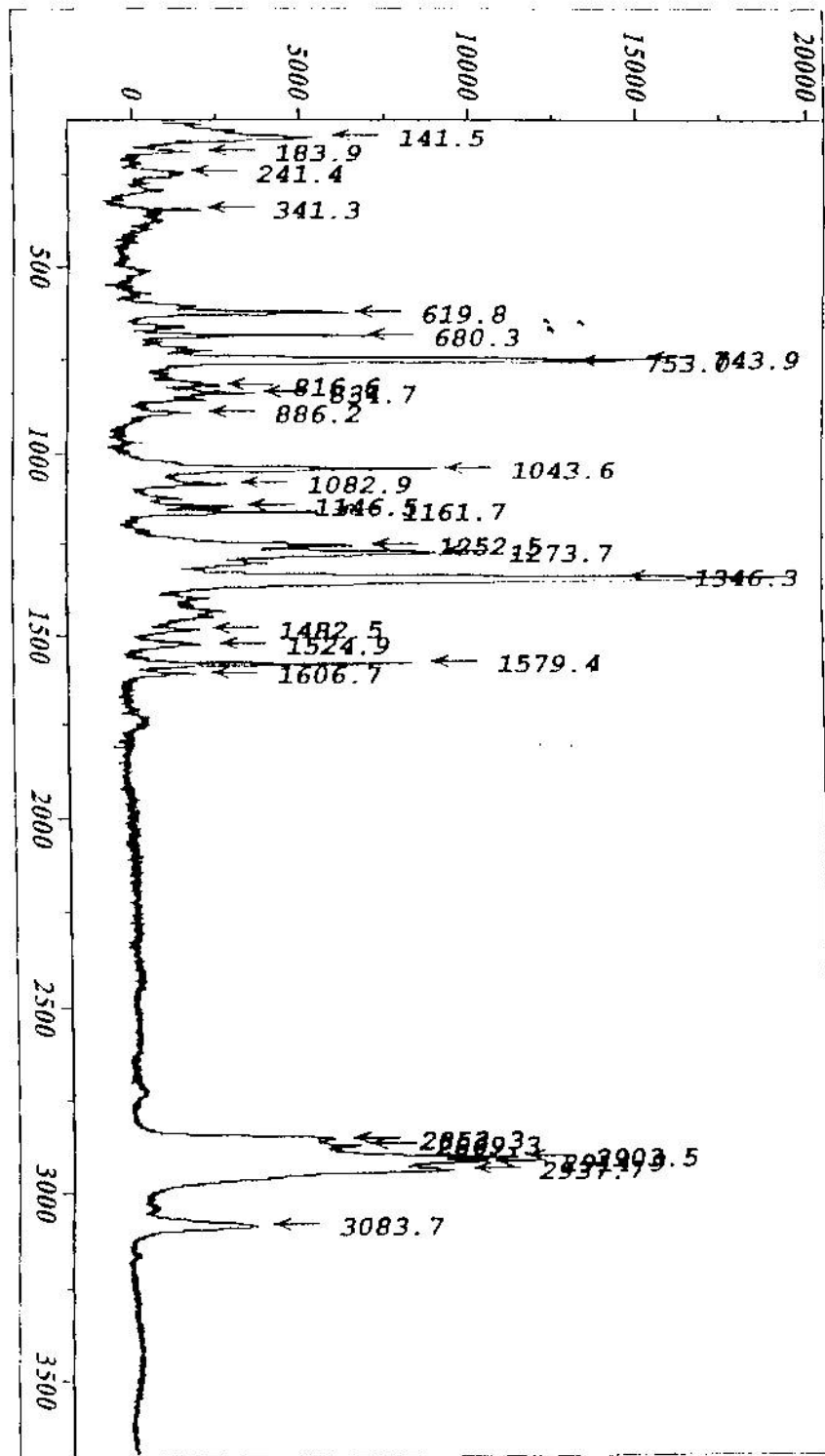


Figure 101: Spectre Raman de la membrane TAC-2NPOE-HT18C6

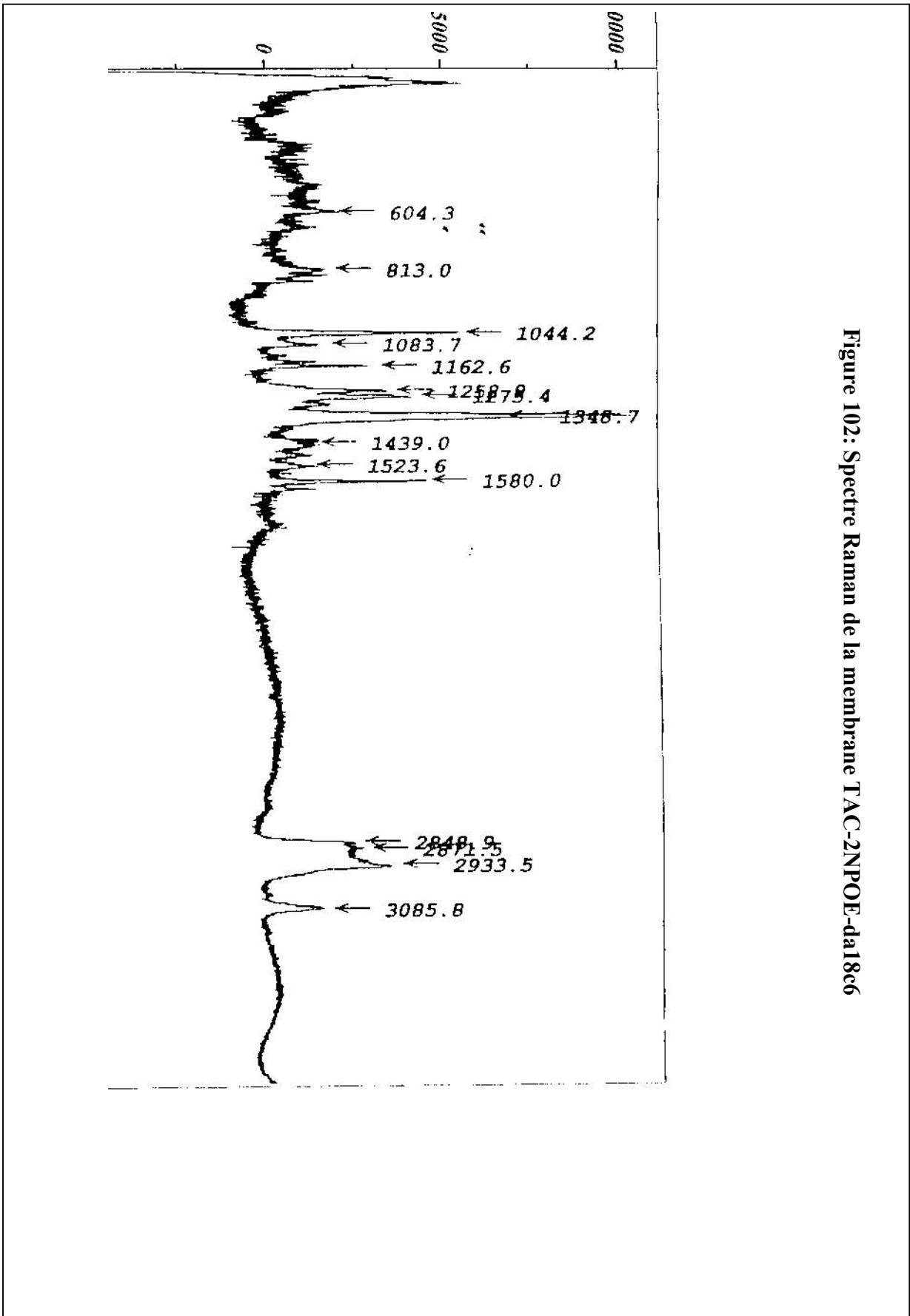
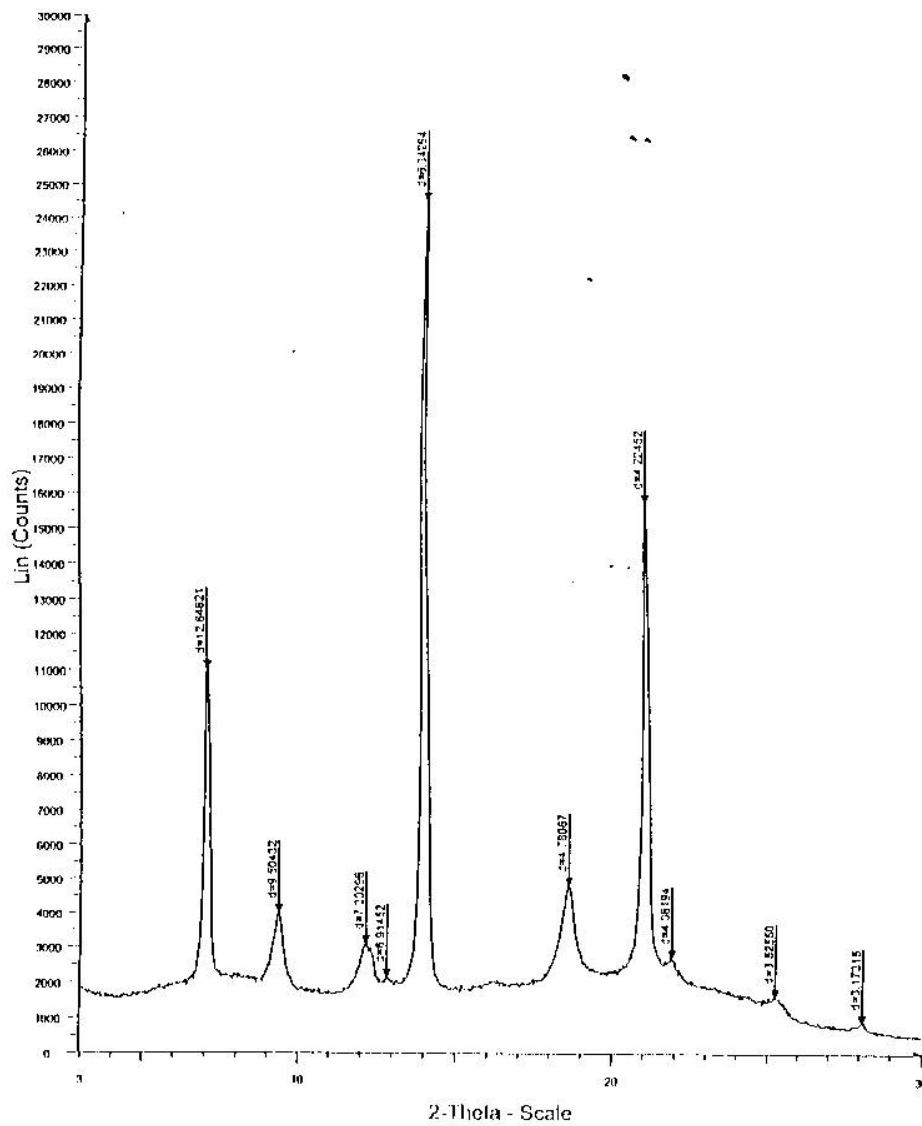


Figure 102: Spectre Raman de la membrane TAC-2NPOE-da18c6

### III.2.5. Diffraction des rayons X

Les figures 88 et 89 et les figures 22-23 de l'annexe 4, représentent les diffractogrammes réalisés sur des échantillons de membranes de différentes compositions de transporteur cristallisé. Ces diffractogrammes montrent que le transporteur cristallise au sein de la membrane et ne donne lieu à aucune liaison chimique avec la TAC ou la 2NPOE. Ceci a été confirmé par le diffractogramme de la DB18C6 prise comme référence. Ce dernier donne les trois valeurs de  $d_{hkl}$  correspondantes aux pics les plus intenses: 12.63670, 6.33644 et 4.22189. Ces dernières valeurs sont retrouvées sur le diffractogramme du support TAC-2NPOE-DB18C6. Par ailleurs, il faudra mentionner que la membrane TAC-2NPOE ne diffracte pas aux rayons X.



**Figure 104: Diffractogramme de la membrane TAC-2NPOE-DB18C6**

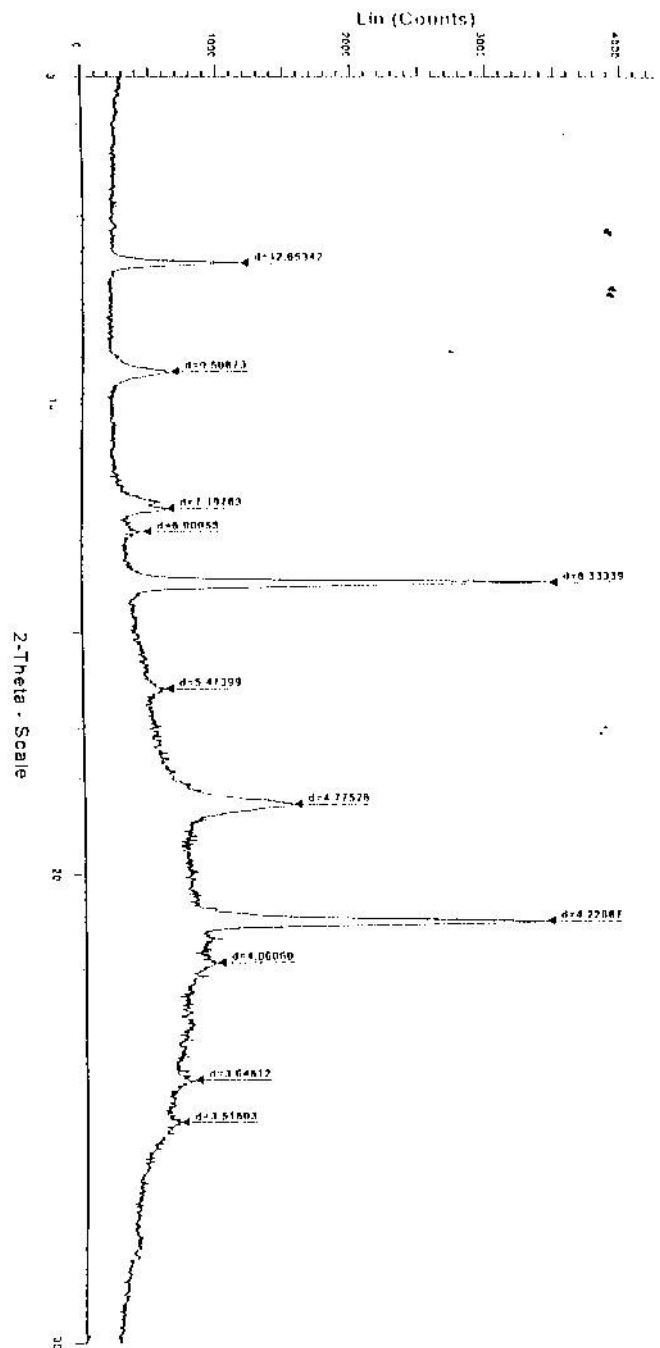


Figure 105: Diffractogramme de la DBI8C6 recristallisée dans du 2NPOE/Chloroforme

Figure 106: Diffractogramme de la membrane TAC-2NPOE-HT18C6

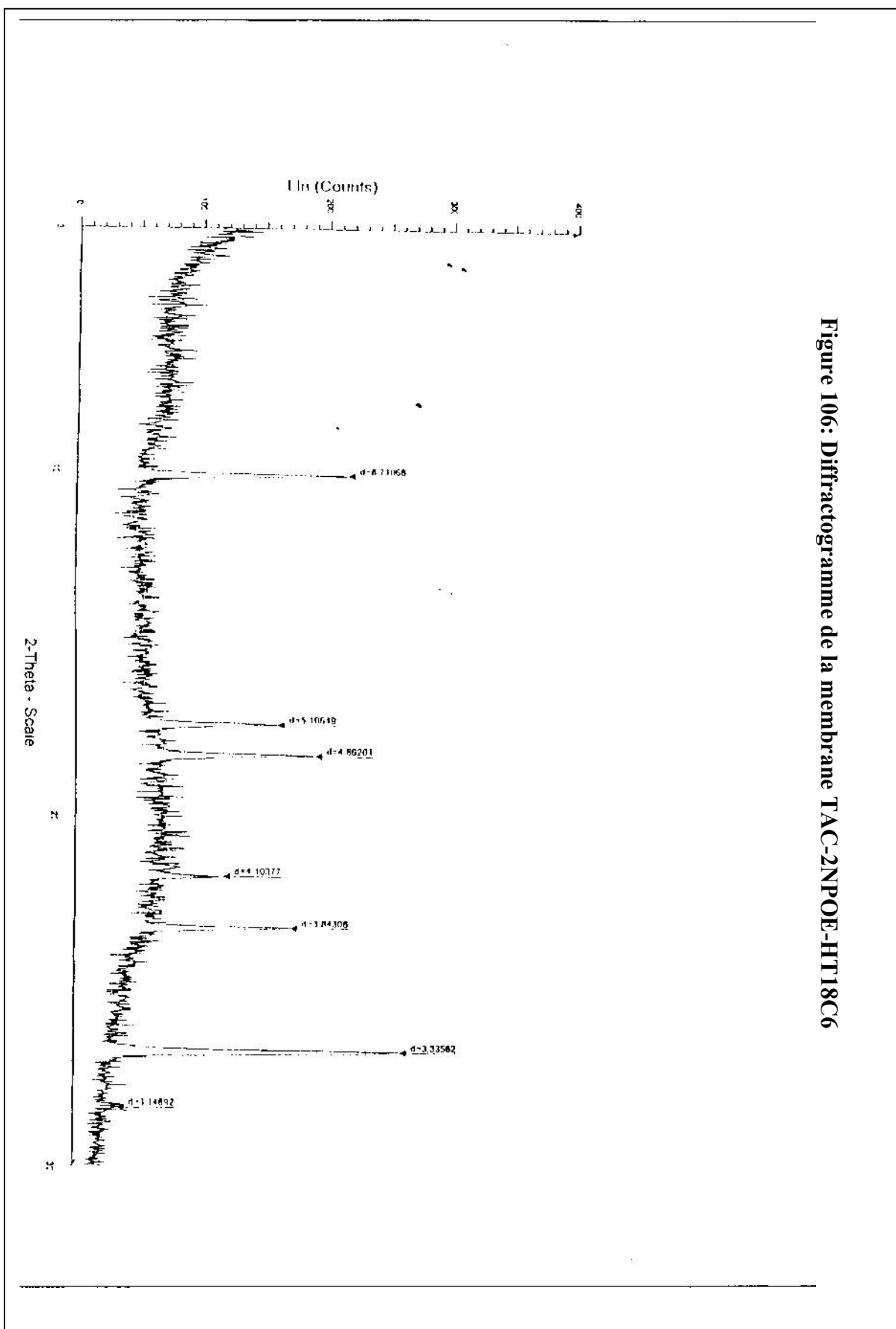
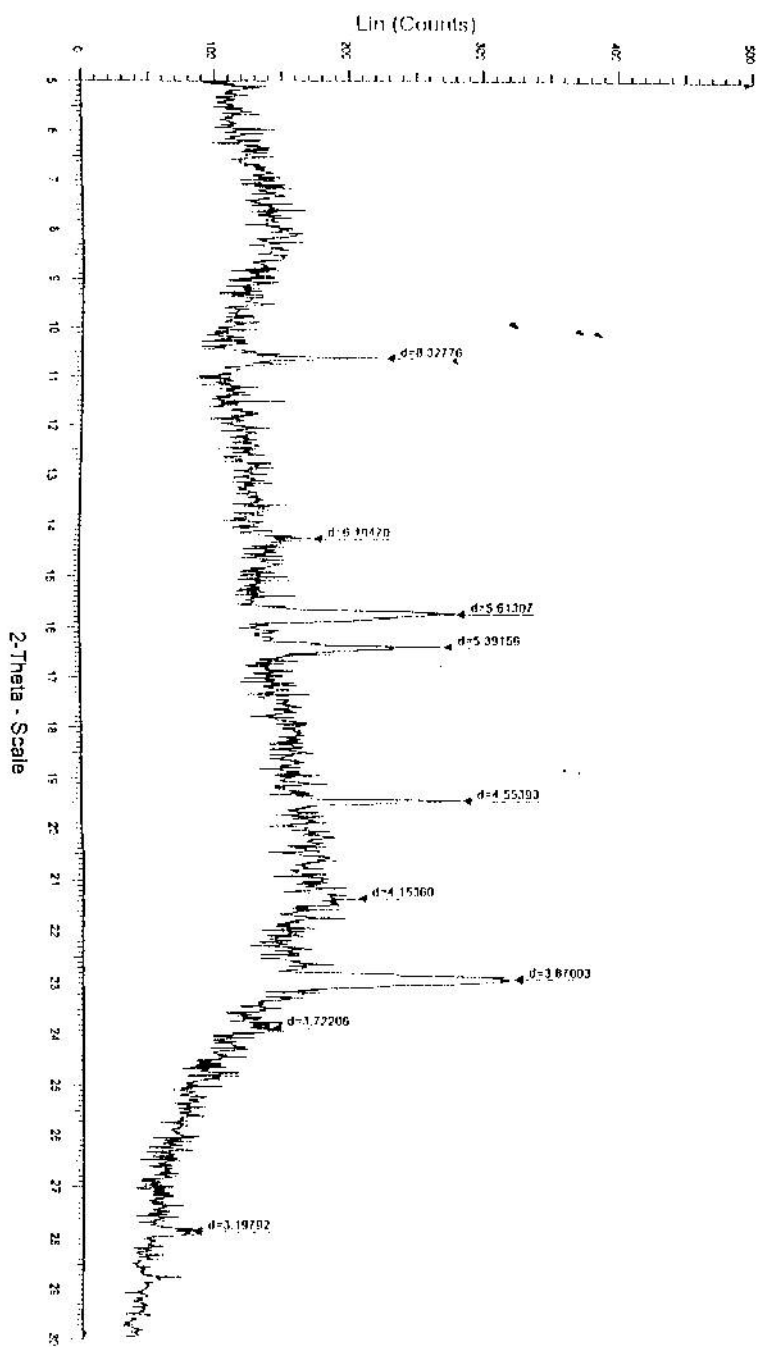


Figure 107: Diffractogramme de la membrane TAC-HA18C6-2NPOE



## IV. Conclusion

Nous avons montré au cours de ce chapitre, que les polyéthers macrocycliques peuvent être utilisés comme complexants fixes sur la matrice de la triacétate cellulose pour former des membranes de caractéristiques physico-chimiques adéquates au transport d'ions métalliques. Le polyéther cristallise à l'intérieur du polymère et ne donne lieu à aucune interaction de type chimique avec les molécules de triacétate cellulose et de la nitrophényl-octyl éther.

Pour des quantités élevées en polyéther macrocyclique ( $m > 0.05$  g), la membrane formée devient très dense et se compose de deux couches de polyéther séparées par une couche de triacétate cellulose. La texture des deux faces devient poreuse. A cette composition la résistance de la membrane devient très élevée.

En vue d'utiliser ces membranes pour le transport d'ions métalliques, les compositions optimales suivantes doivent être utilisées:

- masse de triacétate cellulose = 0.05 g
- masse de polyéther macrocyclique = 0.05 g
- volume de 2-NPOE = 0.3 ml

## CHAPITRE II. TRANSPORT FACILITE DE L'ARGENT, DU CUIVRE ET DE L'OR A L'AIDE D'UNE MEMBRANE A SITES COMPLEXANTS FIXES (MSF)

### I. Introduction

Le but général de notre travail est de contribuer à la compréhension des mécanismes de transport des ions Ag(I), Cu(II) et Au(III) en présence et absence de thiourée, à travers ce nouveau type de membranes en utilisant les quatre polyéthers, DB18C6, HT18C6, DA18C6 et HA18C6 comme transporteurs fixes et d'examiner la stabilité de la membrane.

### II. Mécanismes de transport

Le transport des ions  $M^{n+}$  à travers une Membrane à Sites Fixes se fait par sauts de ces ions métalliques d'un site moléculaire à l'autre selon le mécanisme de la figure 108.

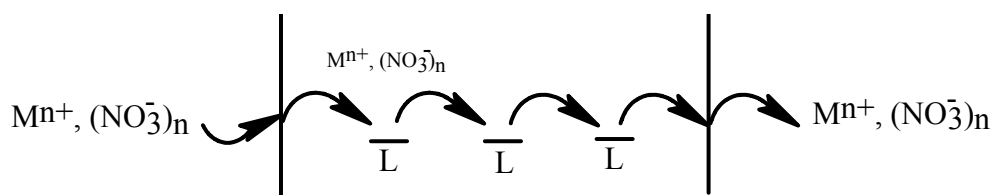


Figure 108: Mécanisme de transport à travers une Membrane à Sites Fixes

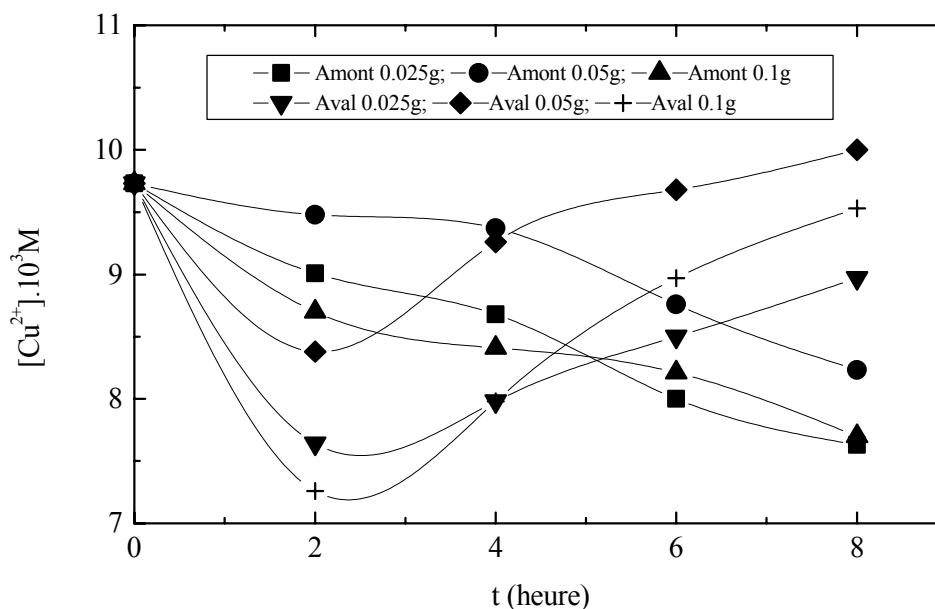
L représente le transporteur (site fixe) et la barre signifie que l'espèce est dans la membrane. Dans le cas du transport de l'argent, du cuivre et de l'or en milieu thiourée  $M^{n+}$  est remplacé par  $M(Tu)_n^+$  ( $M=Ag, Cu, Au$ ).

### III. Résultats et discussion

#### III.1. Perméabilité de la MSF aux ions

Pour s'assurer que la membrane transporte effectivement les ions métalliques et ces derniers ne pénètrent pas dans la phase réceptrice à cause d'une porosité de la membrane très élevée, nous avons réalisé une manipulation en mettant deux solutions équimolaires 0.01 M de cuivre dans les compartiments d'alimentation et de réception. La concentration de l'élément moteur (les ions nitrates) a été fixée à 0.1 M dans le compartiment d'alimentation.

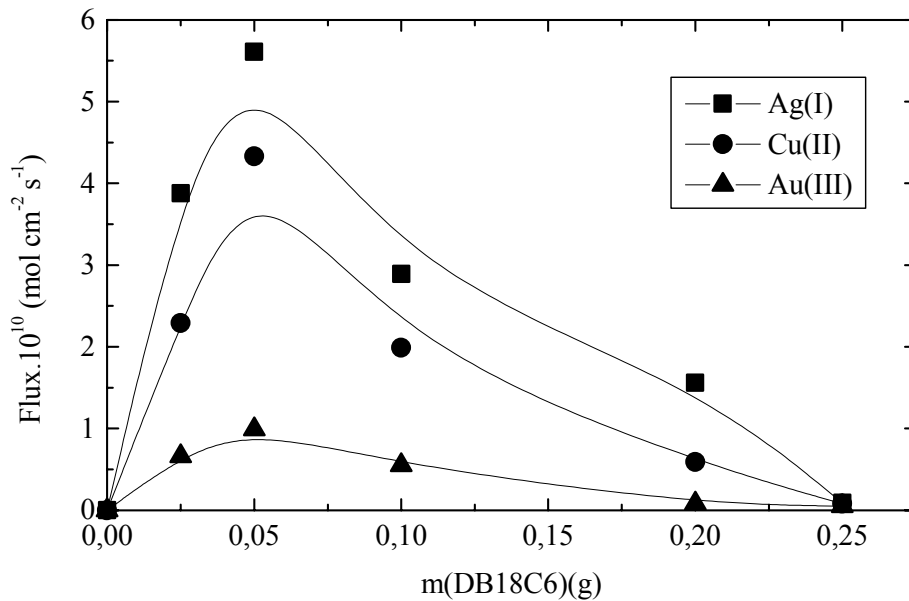
La figure 109 montre qu'après six heures de transport la concentration de cuivre dans le compartiment receveur est supérieure à celle du compartiment d'alimentation confirmant ainsi le mécanisme de transport précédent.



**Figure 109: Variation de la concentration du cuivre dans les compartiments amont et aval en fonction du temps pour des membranes de différentes masses de DB18C6III.2. Effet de la quantité de polyéther fixée**

L'effet de la quantité de polyéther a été examiné en utilisant des membranes préparées à partir de quantités de DB18C6 variables de 0.025 à 0.2 g.

La figure 110 représente la variation des flux de transport de l'argent et du cuivre en fonction de la quantité de DB18C6 dans la membrane. Les résultats obtenus montrent que le flux de transport des deux ions métalliques augmente avec la quantité de DB18C6 pour atteindre un maximum à une quantité de 0.05 g. Au delà d'une quantité de 0.05 g, les flux chutent. Ceci, peut être relié à la limite de solubilité de la DB18C6 dans la phase organique d'une part et de l'autre, à la séparation des molécules de DB18C6 en deux couches par une couche de TAC ce qui empêche ainsi les ions métalliques de faire des sauts et de passer vers le compartiment receveur.



**Figure 110: Evolution du flux de transport en fonction de la quantité de DB18C6 fixée sur la MSF.  $m(\text{TAC})=0.05$  g et  $v(2\text{-NPOE})=0.3$  ml**

En effet, la figure 87 du chapitre I précédent, montre que la répartition des molécules de la TAC sur toute la surface de la membrane est uniforme quand la quantité de DB18C6 est nulle. Puis, plus la quantité de DB18C6 augmente, les molécules de cette dernière sont séparées par une couche de TAC créant ainsi une disjonction et empêchant les ions métalliques à passer d'une interface à l'autre (figure 88).

### III.3. Effet de la nature du transporteur

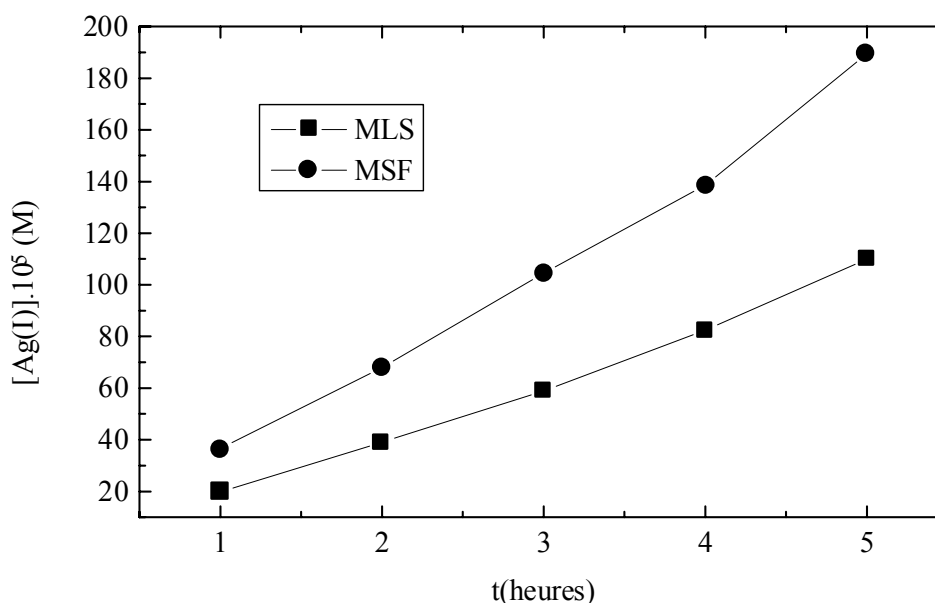
Le transport a été réalisé avec les quatre différents transporteurs DB18C6, HT18C6, DA18C6 et HA18C6 en fixant leur quantité dans la membrane à 0.05 g. Le tableau XXXII montre que comme dans le cas du transport à travers une MLS, la DB18C6 est la plus sélective vis-à-vis de l'argent, du cuivre et de l'or.

**Tableau XXXII: Flux de transport de l'argent, du cuivre et de l'or à travers la MSF avec les polyéthers DB18C6, HT18C6, DA18C6 et HA18C6. [Ag]=[Cu]=0.01 M ; [Au]=5.10<sup>-4</sup> M**

Transporteur	Flux.10 <sup>10</sup> (mol.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )		
	Argent	Cuivre	Or
DB18C6	5.62	4.33	0.99
HT18C6	4.33	3.12	0.66
DA18C6	3.22	2.35	0.42
HA18C6	1.25	0.77	0.28

### III.4. Comparaison du transport à travers la MLS et la MSF

La figure 111 montre que l'efficacité du transport est meilleure dans le cas des MSF que dans le cas des MLS. Dans le cas des MSF le transport reste fixe et la durée de vie de la membrane sera plus importante contrairement au cas des MLS où le transporteur peut pénétrer dans les phases aqueuses et réduit la durée de vie de la membrane.



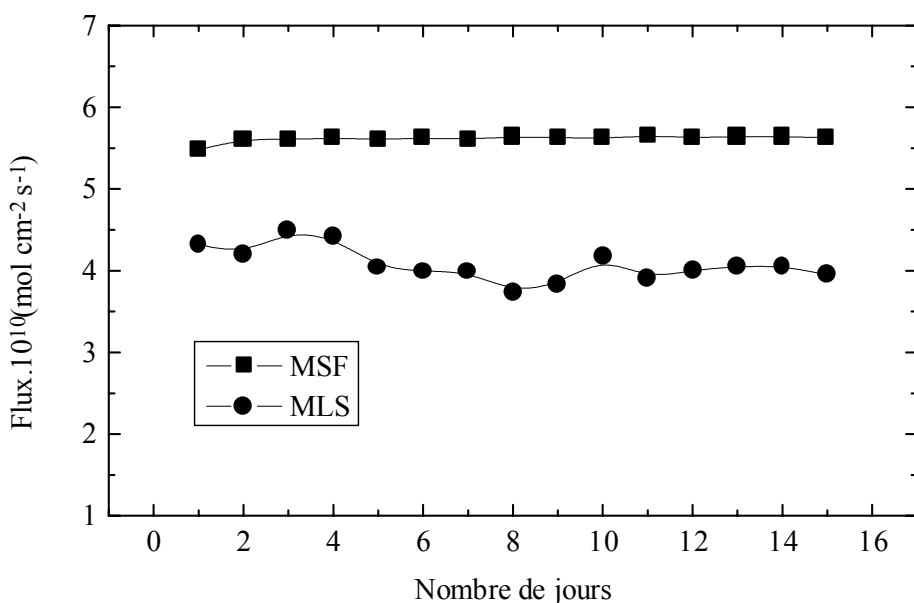
**Figure 111: Evolution de la concentration de l'argent dans le compartiment aval en fonction du temps avec les deux types de membranes MLS et MSF. MSF : m(DB18C6)=0.05 g ; MLS : [DB18C6]=0.001M ; [Ag]=0.01 M**

### **III.5. Transport de l'argent , de l'or et du cuivre en milieu acido-thiourée**

Les manipulations de transport ont été réalisées en utilisant à chaque fois un nouveau support pour éviter tout doute d'une saturation du support par les complexes métal-thiourée lors d'une manipulation précédente. Les résultats obtenus montrent que quel que soit le pH de la solution de thiourée et quelle que soit la concentration de thiourée le flux de transport est pratiquement nul (seuls les quelques ions métalliques libres non complexés par la thiourée arrivent à traverser la MSF dans le cas d'une faible concentration de thiourée). Ceci est dû probablement à la taille des complexes métal-thiourée qui ne permet pas à ces derniers de réaliser des sauts moléculaires pour traverser la MSF. Ce résultat pourra être pris à profit pour réaliser la séparation d'éléments ne donnant pas de complexes avec la thiourée (les alcalins par exemple) d'éléments donnant des complexes stables avec cette dernière (exemple du cuivre, argent, or, zinc, plomb).

### **IV. Etude de la stabilité de la MSF**

La stabilité de la MSF a été étudiée en réalisant des cycles d'expériences continues en renouvelant les deux phases aqueuses, d'alimentation et de réception, chaque 24 heures sans changer de support. La figure 112 donne l'évolution du flux de transport du cuivre en fonction du nombre de jours d'activité. Les résultats obtenus montrent que, contrairement au cas de la MLS, les flux de transport restent constants après deux jours de transports (qui s'explique par la saturation de la membrane après deux jours de contact avec la solution métallique). Ceci est dû au fait que dans le cas de la MLS, la phase organique commence à pénétrer dans les phases aqueuses après un certain nombre de jours d'activité, par contre le transporteur dans le cas de la MSF reste fixé sur la membrane. Ainsi, les flux de transport obtenus avec la MSF sont supérieurs à ceux obtenus avec la MLS. Par conséquent, le nouveau type de membrane MSF au regard de sa stabilité, ouvre une large perspective pour son application au traitement de solutions hydrométallurgiques à grande échelle.



**Figure 112: Evolution du flux de transport en fonction du nombre de jours d'activité.**  
**MSF : m(TAC)=0.05 g, m(DB18C6)=0.05 g et v(2-NPOE)=0.3 ml; [Cu(II)]=0.01M.**  
**MLS : [DB18C6]=0.001 M, Celgard 2500**

## V. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré qu'une quantité critique de polyéther de 0.05 g ne peut pas être dépassée pour préparer une MSF. Des flux de transport de l'argent, du cuivre et de l'or plus importants que ceux obtenus avec les MLS peuvent être atteints. En présence d'un complexant, la thiourée, le saut moléculaire des ions métalliques sous forme de complexes s'est avéré impossible vu la taille de ces derniers. Ainsi, nous pourrions utiliser cette caractéristique pour séparer les métaux pouvant donner des complexes avec la thiourée (e.g. argent, cuivre, or et zinc) de ceux ne donnant pas de complexes avec ce ligand (e.g. alcalins). L'étude de la stabilité de la MSF a montré que les flux de transfert des ions Cu(II) restent constants après une durée d'activité de plus de 18 jours ce qui confère une stabilité très importante à ce nouveau type de membranes et ouvre de larges perspectives quant à son utilisation à l'échelle industrielle.

## CONCLUSION GENERALE

Ce travail qui s'inscrit dans l'axe de recherche du laboratoire d'Hydrométallurgie et Chimie Inorganique Moléculaire relatif à la mise en œuvre de techniques avancées de la recherche pour la séparation et la concentration d'ions métalliques en solution aqueuse. Il présente un double aspect :

- la chimie du cuivre, de l'argent et de l'or en milieu acido-thiourée et l'utilisation de supercomplexes obtenus avec des polyéthers macrocycliques,
- le transport facilité des complexes métal-thiourée à l'aide de membranes liquides supportées et des membranes à sites complexants fixes utilisant des polyéthers macrocycliques.

Une étude spectrophotométrique a permis de mettre en évidence les supercomplexes obtenus en milieu thiourée avec quatre polyéthers macrocycliques de dimensions voisines mais qui diffèrent par la nature des hétéroatomes et des groupements substitués et de les caractériser du point de vue des propriétés liées à l'extraction en phase organique.

Les mécanismes de transport facilité ont été déterminés et l'influence des paramètres fondamentaux a été étudiée.

La réduction du cuivre par la thiourée s'accompagne de formation de bisulfure de formamidine qui gêne le transport facilité du cuivre en milieu thiourée. Deux solutions permettant d'éliminer ce produit ont été mises en œuvre.

- La première consiste à transporter ce produit à travers la membrane en utilisant un échangeur non chélatant, la D2EHPA. Le flux de transport du cuivre et les facteurs de séparation de l'argent et du cuivre ont été améliorés.

- La deuxième consiste à éluer des complexes cuprocyanures, préalablement fixés sur une résine échangeuse d'anions, par la thiourée en milieu acide. L'efficacité du transport a été nettement améliorée.

L'utilisation de modèles théoriques basés sur les cinétiques de transfert ont permis d'accéder aux facteurs de perméabilité et aux coefficients de diffusion et de déterminer les flux limites. Ces modèles ont permis de mettre en évidence la prééminence des réactions de complexation aux interfaces.

Enfin, un nouveau type de membranes, appelées à sites complexants fixes, a été élaboré, caractérisé puis mis en œuvre pour la première fois pour le transport des trois ions. Ces nouveaux matériaux qui lèvent les handicaps liés à la stabilité et à la durée de vie des membranes liquides supportées (ce n'est pas un cas absolument général, c'est très dépendant du solvant choi y a des MLS qui sont stables des mois) ouvrent de larges perspectives d'utilisation pour la récupération d'ions métalliques.

## REFERENCES

- [1]. D.E. Akretche, Complexes métalliques et séparation des métaux par résines et membranes échangeuses d'ions dans les milieux cyanures et acido-thiourée, Thèse de Doctorat, USTHB, Algérie, 1996.
- [2]. D.E. Akretche, H. Kerdjoudj and C. Gavach, *Hydrometallurgy*, 34 (1993) 231.
- [3]. S. Kara-Slimane, Lixiviation complexante du minerai polymétallique complexe de Oued El Kebir, Thèse de Magister, USTHB, 1988.
- [4]. D.E. Akretche, S. Kara-Slimane et H. Kerdjoudj, *Hydrometallurgy*, 38 (1995)189.
- [5]. C.J. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89(26) (1967) 7017.
- [6]. C.J. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92(2) (1970) 386.
- [7]. Y. Takeda, M. Nemoto and S. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55 (1982)3438.
- [8]. Y. Takeda, *Top. Curr. Chem.*, 121 (1984) 1.
- [9]. Y. Inoue, Y. Liu, F. Amano, M. Ouchi, A. Tai and T. Hakushi, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, (1988) 2735.
- [10]. Y. Takeda and F. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53 (1980) 1167.
- [11]. J.M. Lehn, *Structure and Bonding*, 16 (1973) 1.
- [12]. J.M. Lehn, *Acc. Chem. Res.*, 11 (1978) 49.
- [13]. B. Dietrich, J.M. Lehn, and J.P. Sauvage, *Tetrahedron Letters*, (1969) 2885.
- [14]. O. Arous, Transport facilité de l'argent, du cuivre et du zinc à travers une membrane liquide supportée utilisant des polyéthers macrobicycliques (cryptands), Thèse de Magister, USTHB, Algérie, 2000.
- [15]. D.E. Akretche, A. Gherrou and H. Kerdjoudj, *Hydrometallurgy*, 46 (1997) 287.
- [16]. Y. Hasegawa, T. Nakano, Y. Odori and Y. Ishikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57 (1984) 8.
- [17]. X.X. Zhang, R.M. Izatt, J.S. Bradshaw and K.E. Krakowiak, *Coord. Chem. Rev.*, 174 (1998) 179.
- [18]. G. Yang, W. Leng, Y. Zhang, Z. Chen and J. Van Houten, *Polyhedron*, 18 (1999) 1273.
- [19]. A. Gherrou, Utilisation des membranes liquides supportées en hydrométallurgie de l'argent, du cuivre et du zinc, Thèse de Magister, USTHB, Algérie, 1997.
- [20]. R.M. Izatt, G. Clark and J.J. Christensen, *Sep. Sci. Technol.*, 21(9) (1986) 865.
- [21]. A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari and E. Drioli, *Sep. Sci. Technol.*, 36(10) (2001) 2293.
- [22] T. Groenwald, *Hydrometallurgy*, 1 (1976) 277.

- [23] R.G. Schulze, *J. Metals*, 36(6) (1984), 62.
- [24] C.K. Chen, T.N. Lung, and C.C. Wan, *Hydrometallurgy*, 5 (1980) 207.
- [25] K. Swaminathan, and H.M.N.H. Irving, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964) 1295.
- [26] P.W. Preisler, and L. Berger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69(3) (1947) 322.
- [27] G. Deschenes, and E. Ghali, *Hydrometallurgy*, 20 (1988) 179.
- [28] H.M. Ratajczak, L. Pajdowski, and M. Ostern, *Electrochem. Acta*, 20 (1975) 427.
- [29] O. Dusart, A. Sahel and J.P. Roche, *Analisis*, 18 (1998) 45.
- [30] H.C. Mrunthyunjaya, and A.R. Vasudeva, *Anal. Chem.* 41(1) (1969) 186.
- [31] E.I. Onstott, and H.A. Laitinen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 4724.
- [32] A.T. Pilipenko, and T.S. Lisetskaya, *Ukr. Khim. Zh.*, 19 (1953) 81.
- [33] O.I. Hocjanowski, and W.M. Ladovski, *Zh. Oshash. Khim.*, 44(4) (1974) 724.
- [34] F.G. Pawelka, *Z. Electrochem.*, 30 (1924) 180.
- [35] D. De Marko, A. Bellomo, A. Casale and G. Mauceri, *Ann. Chim.*, 74 (1984) 447.
- [36]. I.N. Plaskin, M.A. Kozhukhova, *Dokl. Acad. Nauk., SSSR*, 31 (1941) 671.
- [37]. V.P. Kazakov, A.I. Lapshin, B.I. Paschevitskii, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 9 (1964) 708.
- [38]. E.N. Ovsepyan, V.M. Tarayan, G.N. Shaposhnikova, *Armyansk Khim. Zh.*, 19 (1966) 412.
- [39]. S. Tataru, *Rev. Roum. Chim.*, 13 (1968) 891.
- [40]. T. Braun, A.B. Farag, *Anal. Chim. Acta*, 65 (1973) 115.
- [41]. K. Hayashi, Y. Sasaki, D. Araki, S. Ito, *Jap. Anal.*, 19 (1970) 1370.
- [42]. A.I. Pashchenko, O.A. Songina, N.I. Kargina, *Ind. Lab. USSR*, 31 (1965) 1637.
- [43]. J.M. Lehn, *Aspets des composés macrocycliques*, EDP Sciences, France, 1990.
- [44]. C.J. Pedersen, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 1690.
- [45]. J. Yonger, *Cours de Chimie Analytique*, Ed Sedes CDU, Paris, 1979.
- [46]. D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, and J.G. Grasselli, *The handbook of Infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*, Academic Press Inc., New York, USA, 1974, p 476-490.
- [47]. K. Nakamoto, *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, John Wiley and sons, Inc., New York, 1970.
- [48]. M. Ouchi, T. Araki, T. Hakuschi, M.E. Sobhia, K.K. Chacko, K. Skobridis and E. Weber, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 66 (1993) 2309.
- [49]. A. Elbachiri, A. Hagege and M. Burgard, *J. Membrane Sci.*, 121(2) (1996) 159.
- [50]. T. Nabeshima, K. Nishijima, N. Tsukada, H. Furusawa, T. Hosoya and Y. Yano, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1992) 1092.

- [51]. T. Nabeshima, N. Tsukada, K. Nishijima, H. Ohshiro and Y. Yano, *J. Org. Chem.*, 61 (1996) 4342.
- [52]. S. Inokuma, S. Sakai, R. Katoh, and J. Nishimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 67 (1994) 1462.
- [53]. S. Katsuta, T. Kimura, Y. Kudo, R. Nakagawa, Y. Takeda, and M. Ouchi, *J. Incl. Phenom. Molec. Recogn. Chem.*, 31(2) (1998) 89.
- [54]. N. Parthasarathy and J. Buffle, *Anal. Chim. Acta.*, 254 (1991) 1.
- [55]. Y. Hasegawa, M. Miyata and S. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59 (1986) 3003.
- [56]. M. Muroi, and E. Sekido, *Anal. Sci.*, 9(5) (1993) 691.
- [57]. K. Saito, I. Taninaka, S. Murakami, and A. Muromatsu, *Talanta*, 46 (1998) 1187.
- [58]. K. Saito, I. Taninaka, S. Murakami, and A. Muromatsu, *Anal. Chim. Acta*, 299 (1994) 137.
- [59]. K. Chayama, K. Hara, Y. Tamari, H. Tsuji, Y. Kusaka, E. Sekido, and Y. Mori, *Proceedings of the international solvent extraction conference-ISEC'93*, H. Logsdail and M.J. Slater (Eds), SCI, Elsevier Applied Science, Volume 1, page 585 (1993).
- [60]. K. Chayama, N. Awano, Y. Tamari, H. Tsuji, and E. Sekido, *Bunseki Kagaku*, 42(11) (1993) 687.
- [61]. O. Heitzsch, K. Gloe, H. Stephan, and E. Weber, *Solvent Extr. Ion. Exch.*, 12(3) (1994) 475.
- [62]. S. Inokuma, H. Satoh, K. Hasegawa, T. Shibusawa, and J. Nishimura, *J. Incl. Phen. Molec. Recogn. Chem.*, 23 (1) (1995) 73.
- [63]. G. Zuo, M. Muhammed, *Sep. Sci. Technol.*, 25(13-15) (1990) 1785.
- [64]. J. Zhao, Z. Wu and J. Chen, *Sep. Sci. Technol.*, 34(10) (1999) 2061.
- [65]. M.D. Adams, *Sep. Sci. Technol.*, 34(10) (1999) 2039.
- [66]. H. Koshima and H. Onishi, *Analyst*, 111 (1986) 1261.
- [67]. S.G. Kim, H.Y. Lee, J.K. Oh and E.C. Lee, *Hydrometallurgy*, 38 (1995) 7.
- [68]. G.S. Vasilikiotis, I.N. Papadoyannis and Th. A. Kouintzis, *Microchemical Journal*, 29 (1984) 356.
- [69]. O. Cahn et MF. Coenig, *Données fondamentales pour la chimie*, Ed Hermann, Paris, France, 1977, P22.
- [70]. M. Rumeau, F. Aulas and B. Tyburce, *Actualité Chimique*, 6 (1980) 13.
- [71]. A. Maurel, *Techniques de l'ingénieur*, Tome I, 1-2850.
- [72]. J.P. Brun, *Procédés de séparation par membranes*, Ed masson, 1989.

- [73]. M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publisher, 1991.
- [74]. P.R. Danesi, *Sep. Sci. Technol.*, 19(1-2) (1984-85) 857.
- [75]. T. Kawakatsu, S. Nakao and S. Kimura, *J. Mem. Sci.*, 81 (1993) 173.
- [76]. J. Strzelbicki and W. Charewicz, *Sep. Sci. Technol.*, 13(2) (1978) 141.
- [77]. J. Strzelbicki and W. Charewicz, *Hydrométallurgy*, 5 (1980) 243.
- [78]. M. Tromp, *These de Doctorat, Univ. Louis Pasteur*, 1985.
- [79]. J.A. Ibanez, L. Victoria and A. Hernandez, *Sep. Sci. Technol.*, 25(6) (1990) 739.
- [80]. J.D. Way, R.D. Noble, T.M. Flynn and E.D. Sloan, *J. Mem. Sci.*, 12 (1982) 239.
- [81]. R. Marr and A. Kopp, *Int. Chem. Eng.*, 22(1) (1982) 44.
- [82]. W.F. Van Straaten-Nijenhuis, F. De Jong and D.N. Reinhoudt, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, 112 (1993) 317.
- [83]. P.R. Danesi, *J. Mem. Sci.*, 29 (1986) 182.
- [84]. R. Chiarizia, *J. Mem. Sci.*, 55 (1991) 39.
- [85]. T.B. Stolwijk, D.N. Reinhoudt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 109 (1987) 7042.
- [86]. J.S. Shultz and J.D. Goddard, *AIChEJ.*, 20 (1974) 625.
- [87]. J.D. Goddard, *Chem. Eng. Sci.*, 32 (1977) 795.
- [88]. R.L. Yinger, *Sep. Sci.*, 1 (1987) 410.
- [89]. P.R. Danesi and G.F. Vandegrift, *Sep. Sci. Technol.*, 3 (1986) 1625.
- [90]. T. Nishiki and R.G. Bautista, *AIChE J.*, 31 (1985) 2093.
- [91]. K. Takahashi and H. Takeushi, *J. Chem. Eng. Japan*, 18 (1985) 205.
- [92]. M. Harada, *J. Chem. Eng. Japan*, 17 (1984) 527
- [93]. D. Pearson, *Ion Exchange Membranes*, 2 (1983) 55.
- [94]. W.C. Babcock, R.W. Baker, and E.D. Lachapelle, *J. Mem. Sci.*, 7 (1980) 89.
- [95]. F.Z. ElAamrani, A. Kumar, L. Beyer, A. Florido and A. M. Sastre, *J. Membrane Sci.*, 152 (1999) 263.
- [96]. F. Guyon, N. Parthasarathy and J. Buffle, *Anal. Chem.*, 71 (1999) 819.
- [97]. S.B. Kanungo and R. Mohapatra, *J. Membrane Sci.*, 105 (1995) 227.
- [98]. M. Teramoto and H. Tanimoto, *Sep. Sci. Technol.*, 18(10) (1983) 871.
- [99]. S. Llias, K.A. Schimmel and P.M. Yezek, *Sep. Sci. Technol.*, 34(6-7) (1999) 1007.
- [100]. R.W. Baker, M.E. Tuttle, D.J. Kelly and H.K. Lonsdale, *J. Membrane Sci.*, 2 (1977) 213.
- [101]. L. Bromberg, I. Lewin and A. Warshawsky, *J. Membrane Sci.*, 70 (1992) 31.
- [102]. T.C. Huang and T.H. Tsai, *Acta Chemica Scandinavia*, 45 (1991) 383.

- [103]. A. El Bachiri, A. Hagege and M. Burgard, *J. Membrane Sci.*, 121 (1996) 159.
- [104]. A.M. Sastre, A. Madi, F.J. Alguacil, *J. Membrane Sci.*, 166 (2000) 213.
- [105]. F.Z. ElAamrani, A. Kumar, L. Beyer, J.L. Cortina, A.M. Sastre, *Hydrometallurgy*, 50 (1998) 315.
- [106]. G. Zuo, S. Orecchio, M. Muhammed, *Sep. Sci. Technol.*, 31(11) (1996) 1597.
- [107]. A. Kumar, R. Haddad, G. Benzal, R. Ninou, A.M. Sastre, *J. Membrane Sci.*, 174 (2000) 17.
- [108]. A. Kumar, A.M. Sastre, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39 (2000) 146.
- [109]. G. Argiropoulos, R.W. Catrall, I.C. Hamilton, S.D. Kolev, R. Paimin, *J. Membrane Sci.*, 138 (1998) 279.
- [110]. J. Fu, S. Nakamura, K. Akiba, *Sep. Sci. Technol.*, 32(8) (1997) 1433.
- [111]. V. Salvado, A. Masana, M. Hidalgo, M. Valiente, M. Muhammed, *Analytical Letters*, 22(11-12) (1989) 2613.
- [112]. R.D. Noble, J.D. Way and A.L. Bunge, *Solv. Extr. Ion Exchange*, Vol. 10, Marcel Dekker, New York, N.Y., 1987, Chap. 2, p. 63.
- [113]. D.Y. Takigawa, *Sep. Sci. & Technol.*, 27(3) (1992) 325.
- [114]. S.G. Kimura, S.L. Matson and W.J. Ward, *Rec. Dev. Sep. Sci.*, 5 (1979) 11.
- [115]. A.J.B. Kemperman, D. Bargeman, Th Van Den Boomgaard and H. Strathmann, *Sep. Sci. and Technol.*, 31(20) (1996) 2733.
- [116]. A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari and E. Drioli, *Sep. Sci. Technol.*, 37(10), (21002) 2317.
- [117]. K.H. Lee, D.F. Evans and E.L. Cussler, *AIChE J.*, 24(5) (1978) 860.
- [118]. M.E. Duffey, D.F. Evans and E.L. Cussler, *J. Membrane Sci.*, 3 (1978) 1.
- [119]. T. Largman and S. Sifniades, *Hydrometallurgy*, 3 (1978) 153.
- [120]. A.M. Neplenbroek, D. Bargeman and C.A. Smolders, *J. Membrane Sci.*, 67 (1992) 133.
- [121]. H.C. Visser, F. De Jong and D.N. Reinhoudt, *J. Membrane Sci.*, 107 (1995) 267.
- [122]. T. Urase, K. Yamamoto and S. Ohgaki, *J. Membrane Sci.*, 115 (1996) 21.
- [123]. P.R. Danesi, L. Reishley-Yinger and P. Rickert, *J. Membrane Sci.*, 31 (1987) 117.
- [124]. F. Zha, A.G. Fane, C. Fell and R. Shofield, *J. Membrane Sci.*, 75 (1992) 69.
- [125]. H.B. Hopfenberg, *J. Membrane Sci.*, 3 (1978) 215.
- [126]. D.Y. Takigawa, *Sep. Sci. & Technol.*, 27(3) (1992) 325.
- [127]. A.A. ElHassadi and D.D. Do, *Sep. Sci. & Technol.*, 21(3) (1986) 267.
- [128]. R. Molinari, E. Drioli and G. Pantano, *Sep. Sci. & Technol.*, 73 (1992) 1015.

- [129]. R. Molinari, L. De Bartolo and E. Drioli, *J. Membrane Sci.*, 73 (1992) 203.
- [130]. D.J. Chaiko and Osseo-Asare, *Sep. Sci. & Technol.*, 17(15) (1982-83)1659.
- [131] R. Grimm and Z. Kolarik, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36 (1974) 189.
- [132] I. Komasaawa, T. Otake and Y. Higaki, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43 (1981) 3351.
- [133] R.S. Juang, *J. Membrane Sci.*, 85 (1993) 157.
- [134]. A. Gherrou, D.E. Akretche, H. Kerdjoudj, R. Molinari, E. Drioli, *Sep. Sci. Technol.*, 37(8) (2002) 1.
- [135]. F.H. Burstall, P.J. Forrest, N.F. Kember, and R.A. Wells, *Ind. Eng. Chem.*, 45 (1953) 1648.
- [136]. R. Kunin, *Proc. Finish.*, 33(9) (1996) 186 in P.A. Riveros, W.C. Cooper, *Solv. Extr. Ion Exch.*, 3(3) (1985) 357.
- [137]. E. Stamboliades, J. Mc Hardy and T. Salman, *Can. Min. Metall. Bull.*, 71(796) (1978) 124.
- [138]. P.A. Riveros, *Hydrometallurgy*, 33 (1993) 43.
- [139]. S.A. Tataru,. Recovery of gold from cyanide solutions by ion exchange, *Tenth Int.Min.Proc.Cong.*, "The institution of mining and metallurgy", 1974 p 1135-1145.
- [140]. J.D. Friedman, N.D. Klyneva, L.E. Pochkina and E.P. Zdorva, *Soviet J.Non Ferrous Met.*, 13(2) (1972) 92.
- [141]. J.H. Meldon, P.S troeve and C.K. Gregoire, *Chem. Eng. Commun.*, 16 (1982) 63.
- [142]. D.R. Olander, *AIChE J.*, 6 (970) 233.
- [143]. S.K. Friedlander and K.H. Keller, *Chem. Eng. Sci.*, 20 (1965) 121.
- [144]. W.J. Ward, *AIChE J.*, 16 (1970) 405.
- [145]. J.S. Schultz, J.D. Goddard and S.R. Suchdeo, *AIChE J.*, 20(3) (1979) 417.
- [146]. D.R. Smith and J.A. Quinn, *AIChE J.*, 25(1) (1979) 197.
- [147]. L. Hoofd and F. Kreuzer, *AIChE Symp. Ser.*, 77(202) (1981) 123.
- [148]. R.D. Noble, J.D. Way and L.A. Powers, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 25 (1986) 450.
- [149]. S.R. Suchdeo and J.S. Schultz, *AIChE Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, *Advances in bioengineering*, 67(114) (1971) 165.
- [150]. D. Yung and R.F. Probst, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 2201.
- [151]. R. Jain and J.S. Schultz, *J. Membrane Sci.*, 11(1) (1982) 79.
- [152]. C.A. Folkner and R.D. Noble, *J. Membrane Sci.*, 12 (1983) 289.
- [153]. M.F. Paugman and J. Buffle, *J. Membr. Sci.*, 147 (1998) 207.

- [154]. M.L. Davies , C.J. Hamilton and S.M. Murphy, *Biomaterials*, 13 (1992) 971.
- [155]. A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, E. Drioli, *Sep. Purif. Technol.*, 22-23 (2001) 571.
- [156]. M. Rumeau, F. Aulas, M. Renaud, B. Tyburce, *Entropie*, 93 (1980) 15.
- [157]. A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, E. Drioli, *Desalination*, 139 (2001) 317.
- [158]. M. Sigiura, *Sep. Sci. Technol.*, 28 (1993) 1453.
- [159]. T. Hayashita, M. Kumazawa and M. Yamamoto, *Chem. Lett.*, (1996) 37.
- [160]. J.A. Riggs, and B.D. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 119 (1997) 2765.
- [161]. T.A. Munro and B.D. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 22 (1997) 2167.
- [162]. A.J. Schow, R.T. Peterson and J.D. Lamb, *J. Membrane Sci.*, 111 (1996) 291.
- [163]. M. Sigiura, M. Kikkawa and S. Urita, *Sep. Sci. Technol.*, 22 (1987) 2263.
- [164]. J.S. Kim, S.K. Kim, J.W. Ko, E.T. Kim, S.H. Yu, M.H. Cho, S.G. Kwon and E.H. Lee, *Talanta*, 52 (2000) 1143.
- [165]. M. Barboiu, C. Guizard, C. Luca, N. Hovnanian, J. Palmeri and L. Cot, *J. Membrane Sci.*, 174 (2000) 277.
- [166]. K.L. Thunhorst, R.D. Noble and C.N. Bowman, *J. Membrane Sci.*, 156 (1999) 293.
- [167]. A.M. Tracey and B.D. Smith, *Chem. Commun.*, (1997) 2167.

# ANNEXE 1

## Préparation et mise en œuvre expérimentale des Membranes Liquides Supportées (MLS)

### Les supports membranaires

Les supports utilisés pour la préparation des membranes liquides supportées sont des films en polypropylène (Celgard, Celanese corporation et Accurel PP), de différentes caractéristiques physiques (tableau I).

Tableau I: Caractéristiques physiques des supports utilisés

Support	Porosité (%)	Dimension effective du pore ( $\mu\text{m}$ )	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )
Celgard 2500	45	0.04	25
Celgard 2400	38	0.02	25
Celgard 2402	38	0.02	50
Accurel	-	0.10	75-110

### Préparation de la MLS

Les membranes liquides supportées (MLS) utilisées ont été préparées en utilisant trois différents modes d'imprégnation.

#### a)- Imprégnation sous vide (IV)

L'appareil utilisé était une unité classique de filtration (type Sartorius). La membrane est placée sur le verre fritté rempli de phase organique. La phase organique est ensuite aspirée par l'intermédiaire d'une trompe à eau jusqu'à atteindre la surface de la membrane. Le support est ensuite retiré et utilisé dans la cellule de transport pour les tests de transport.

### **b)- Imprégnation par immersion dans une chambre de vide poussé (ICVP)**

L'air contenu dans les pores du support, ou dissous dans la phase organique, peut influencer sur la quantité de phase organique qui sera figée dans les pores du support. Un dégazage de la phase organique et du support sera nécessaire avant l'opération d'imprégnation.

La phase organique a été dégazée au préalable deux fois en la cristallisant dans un bain d'azote liquide, et le gaz non condensé est évacué par une pompe à vide (à  $10^{-5}$  atm). La phase organique est portée de nouveau à température ambiante. Le support a été soumis à un vide poussé de  $10^{-5}$  atm, en suivant le même procédé appliqué à la phase organique pour évacuer l'air contenu dans ses pores. La phase organique est ensuite transférée dans le récipient contenant le support tout en maintenant tout le système sous vide. Après 24 heures de contact, la membrane est retirée et utilisée dans la cellule de transport.

### **c)- Simple imprégnation par immersion (SI)**

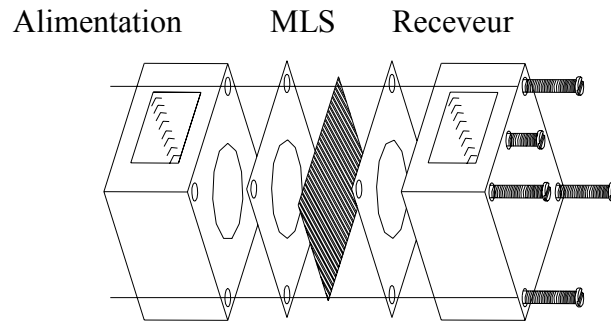
Le support est immergé dans la phase organique dans une boîte de Pétri et sous une cloche à température ambiante pour une durée de temps variable (30-60 minutes ou 1 à 43 jours) selon le test à réaliser. Il est ensuite immédiatement placé dans la cellule de transport.

### **La cellule de transport**

La cellule de transport utilisée dans toutes les expériences est représentée sur la figure 1. Elle est constituée de deux compartiments en Teflon de 45 ml chacun. La surface utile de la membrane est de  $8.04 \text{ cm}^2$ . L'agitation des solutions est réalisée grâce à des moteurs électriques reliés à des générateurs de tension variable et munis d'agitateurs en baguettes de verre. La vitesse d'agitation des deux solutions est fixée à 800 tours par minute (tpm) et mesurée par un Phototachomètre de marque Cole Parmer

Instruments Company. Cette vitesse est assez suffisante pour minimiser les résistances dues aux couches de diffusion.

La cellule est placée dans une enceinte thermostatée à  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ .



**Figure 1: Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide supportée.**

## ANNEXE 2

### Préparation des solutions et méthodes d'analyse des ions métalliques en solution.

#### Préparation des solutions

L'argent et le cuivre ont été utilisés sous forme de nitrates (produits Fluka). Le sel d'or utilisé est sous forme de solution de  $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à  $\text{pH}=2$  (à cette valeur de  $\text{pH}$  et en absence de thiourée, c'est l'espèce  $\text{HAuCl}_4$  qui se forme en solution et donc c'est le proton  $\text{H}^+$  qui sera complexé par le polyéther et l'espèce  $\text{Au}(\text{Cl})_4^-$  jouera le rôle de co-ion. En présence de thiourée, ce sera l'espèce  $\text{Au}(\text{Tu})_2^+$  qui sera complexée et l'ion  $\text{Cl}^-$  jouera le rôle de co-ion). Dans le cas du transport de l'argent, du cuivre et de l'or en milieu acido-thiourée, les solutions d'alimentation sont préparées en mélangeant volume à volume la solution de thiourée acidifiée avec la solution contenant l'ion métallique en tenant compte de la concentration voulue. Les solutions réceptrices sont constituées d'eau distillée dans le cas du co-transport et d'eau distillée acidifiée dans le cas du contre-transport facilité.

#### Les phases organiques sont préparées en dissolvant une quantité donnée de transporteur dans du chloroforme.

#### Méthodes d'analyse

Après imprégnation, les supports microporeux sont mis entre les deux compartiments de la cellule de transport puis les deux phases aqueuses (alimentation et réception) sont introduites et agitées. Le temps  $t=0$  correspond au démarrage de l'agitation.

Des échantillons de 0.5 ml chacun sont prélevés des deux solutions aqueuses à des intervalles de temps réguliers puis analysés par absorption atomique à l'aide d'un spectrophotomètre de type Perkin Elmer 2380. La quantité de métal extraite par la phase organique est déterminée à partir du bilan massique. Après les cinq (5) prélèvements réalisés, le support dans la cellule reste toujours couvert en entier de la

solution aqueuse. Cependant, les flux de transfert ont été calculés en corrigeant à chaque fois le volume.

L'analyse des ions nitrates et de la thiourée libre a été réalisée par spectrophotométrie UV-visible à l'aide d'un spectrophotomètre de type Shimadzu UV- 160A aux longueurs d'ondes de 445 et 247 nm respectivement.

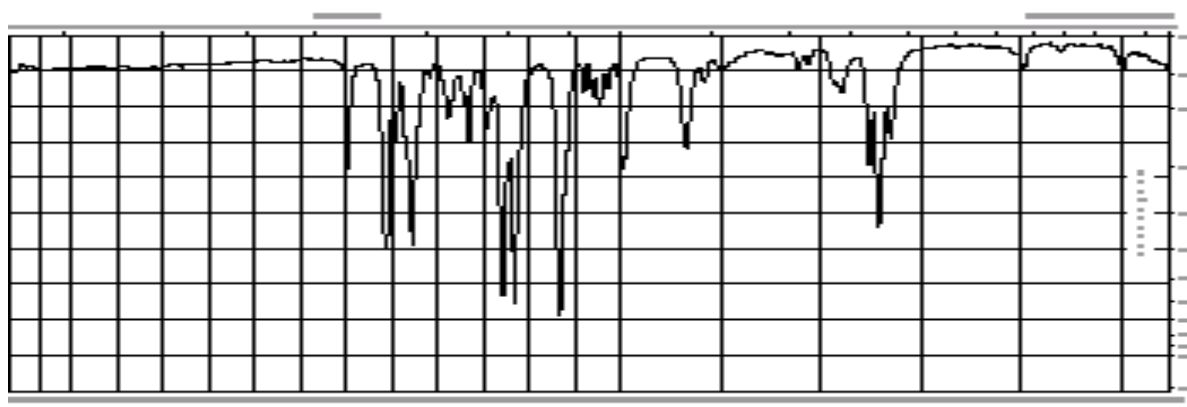
### **Calcul des flux de transport**

Les flux de transfert des ions métalliques à travers la membrane du compartiment d'alimentation vers le compartiment receveur est exprimé en appliquant sa définition:

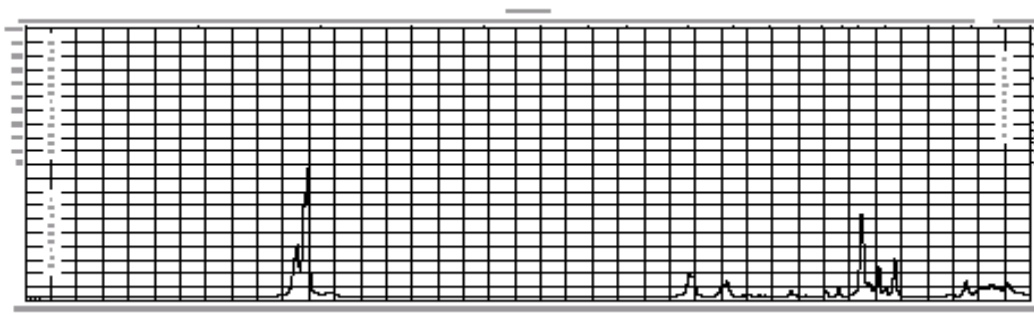
$$J = \frac{\Delta C \cdot V}{S \cdot \Delta t} \text{ où } \Delta C \text{ représente la variation de la concentration dans le compartiment receveur}$$

pendant un intervalle de temps  $\Delta t$ . V représente le volume de la solution et S la surface active de la membrane ( $S = 8.04 \text{ cm}^2$ ).

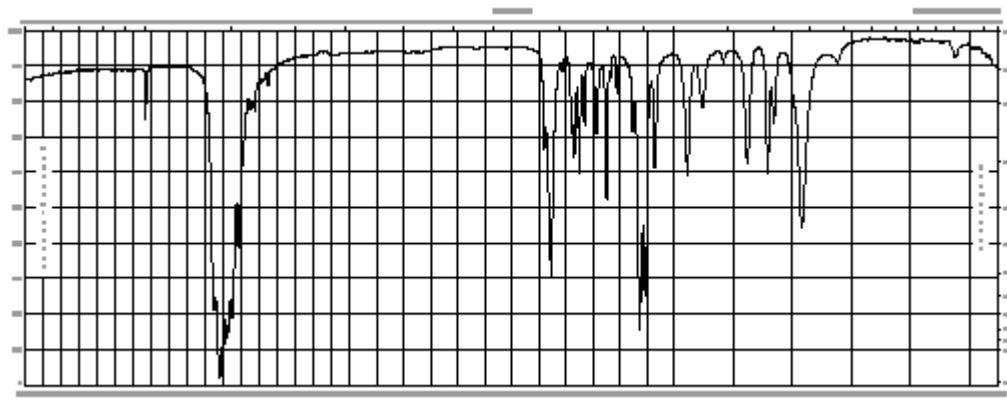
### ANNEXE 3



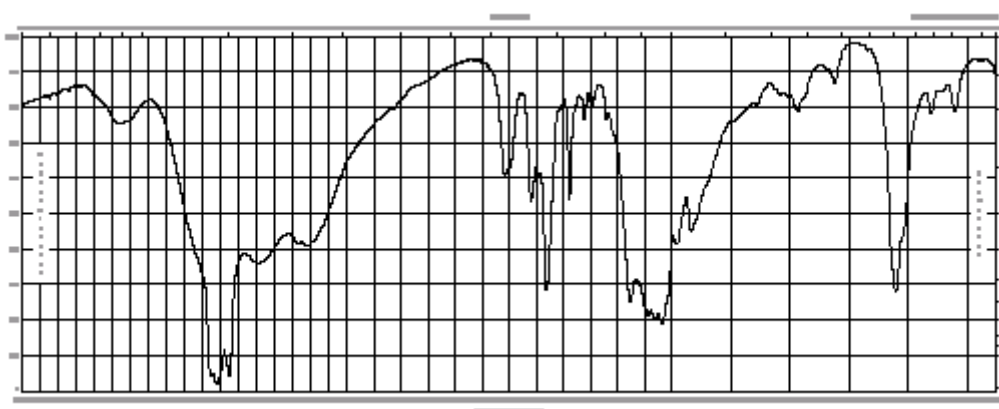
**Figure 2 : Spectre FTIR-RAMAN de la DB18C6 sous forme de pastilles en KBr**



**Figure 3: Spectre FTIR-RAMAN de la HT18C6 sous forme de pastilles en KBr**



**Figure 4 : Spectre FTIR de la DA18C6 sous forme de pastilles en KBr**



**Figure 5: Spectre FTIR de la HA18C6 sous forme de pastilles en KBr**