

MODELISATION DE LA CINETIQUE DE TRANSPORT DES  
PICRATES D'ALCALINS A TRAVERS UNE MEMBRANE  
LIQUIDE EPAISSE CONTENANT  
LE DICYCLOHEXYL-18-COURONNE-6

I. NATATOU<sup>1</sup>, Z. ASFARI<sup>2</sup>, M. BURGARD<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Université Abdou Moumouni, BP 10662 Niamey (Niger)

<sup>2</sup>Ecole de Chimie Polymère et Matériaux (ECPM), 25, Rue Becquerel,  
F-67087 Strasbourg cedex 2.

(Reçu le 27-04-2004 - Accepté le 10-10-2004)

---

*Summary : The extraction constants for the liquid – liquid extraction of alkali salts (KNO<sub>3</sub>, KI, NaPic, KPic, CsPic) with dicyclohexano-18-crown-6 in chloroform have been determined. Ionic strength is maintained constant by adding alkali salt. A model for description of the rate of transport of the alkali picrates through a liquid membrane containing dicyclohexano-18-crown-6 is tested with success. The consistency of the results confirms the diffusion limiting mechanism for the transport.*

*Key Words : Liquid-liquid extraction, transport, alkali ions*

---

## I - INTRODUCTION

Parmi les composés macrocycliques, les éthers couronnes du fait d'un certain nombre de propriétés suscitent un intérêt particulier en chimie de complexation<sup>[1,2,3,4,5,6]</sup>. L'utilisation des éthers couronnes neutres rend l'efficacité de l'extraction des cations dépendante de la nature de l'anion minéral<sup>[7,8]</sup>. La connaissance des équilibres

---

\* Auteur de correspondance ; natatou@yahoo.com

d'extraction est déterminante dans la caractérisation du processus membranaire. Plusieurs auteurs se sont intéressés à la modélisation de la cinétique du transport membranaire ces vingt dernières années. Lehn et coll.<sup>[9]</sup> ont développé un modèle qui montre l'évolution de la vitesse de transfert d'un régime quasi stationnaire en fonction de la constante d'équilibre biphasique dans le cas d'un solvant faiblement polaire. Danesi et coll.<sup>[10]</sup> ont étudié un modèle adapté au transport des traces dans une membrane à faible volume. Reinhoudt et coll.<sup>[11]</sup> se sont intéressés à un modèle qui rend compte de la vitesse de l'état stationnaire dans le cas d'un diluant polaire.

Ici, nous présentons un modèle applicable à la membrane liquide épaisse où les paramètres physiques et hydrodynamiques sont totalement différents. Le modèle est validé avec satisfaction sur le transport des picrates d'alcalins à travers une membrane chloroformique contenant le dicyclohexyl-18-couronne-6.

## II - PARTIE EXPERIMENTALE

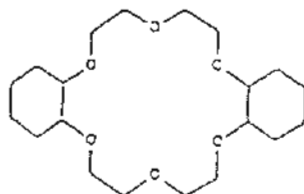
### 1) Les sels minéraux et le produit organique.

Le chloroforme fourni par Prolabo est lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les agents stabilisants. Le dicyclohexyl-18-couronne-6 (DC18C6) (Figure 1) de pureté supérieure à 97 % est un mélange d'isomères (cis-syn-cis et cis-anti-cis) et est fourni par Merck.

Le nitrate de potassium (99,5 %) est fourni par Fluka. Le nitrate de lithium (99 %) est fourni par Aldrich. L'iodure de potassium (99 %) est fourni par Fluka. Le chlorure de potassium (99 %) est fourni par Aldrich. Le chlorure de sodium (99,5 %) est fourni par SDS. Le chlorure de césium (99 %) est fourni par Fluka. Le picrate de sodium (NaPic), le picrate de potassium (KPic), le picrate de césium (CsPic)

sont synthétisés conformément aux méthodes décrites dans la littérature<sup>[12]</sup>.

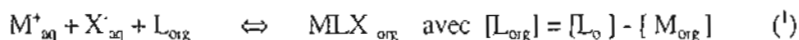
**FIGURE 1** : Structure du dicyclohexyl-18-couronne-6



## 2) Extraction liquide-liquide

Le principe expérimental de l'extraction liquide-liquide consiste à mettre en contact par agitation magnétique 10 ml d'une phase aqueuse contenant un sel de fond à 0,1 M et le sel alcalin à concentrations variables ( $2 \cdot 10^{-3}$  M,  $10^{-3}$  M,  $5 \cdot 10^{-4}$  M,  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M) avec 10 ml de phase organique (DC18C6 à  $10^{-3}$  M) dans un tube en verre pyrex placé dans une cellule thermostatée à 25°C. Après centrifugation, un volume connu de la phase organique est prélevé et mis en contact avec de l'eau distillée pour assurer la dés extraction. Les métaux étudiés sont analysés par spectrophotométrie en émission atomique avec une flamme Air – Acétylène à l'aide d'un appareil prototype PERKIN ELMER 2380. Les ions picrates sont analysés à l'aide d'un appareil "UV-Visible Recording Spectrophotometer UV 240" prototype de GRAPHICORD. La longueur d'onde est fixée à 355 nm.

L'extraction des sels alcalins par le dicyclohexyl-18-couronne-6 est décrite selon l'équilibre suivant :



Notations :

$M_{aq}^+$  : Concentration de l'espèce cationique dans la phase aqueuse

$X_{aq}^-$  : Concentration de l'espèce anionique dans la phase aqueuse

$L_{org}$  : concentration du ligand libre dans la phase organique

$MLX_{org}$  : concentration du complexe dans la phase organique

$L_o$  : concentration initiale du ligand dans la phase organique

La constante d'extraction de l'équilibre est définie par :

$$K_{ex} = MLX_{org} / M_{aq}^+ \cdot X_{aq}^- \cdot L_{org} \quad (2)$$

Le coefficient de distribution du sel entre les 2 phases est défini par la relation :

$$D = M_{org} / M_{aq} \text{ avec } M_{org} = MLX_{org}$$

$$\text{alors : } K_{ex} = M_{org} / M_{aq} \cdot X_{aq}^- \cdot (L_o - M_{org}) \quad (3)$$

L'expression de  $M_{org}$  s'écrit alors :

$$M_{org} = K_{ex} \cdot L_o \cdot M_{aq} \cdot X_{aq}^- / (1 + K_{ex} \cdot M_{aq} \cdot X_{aq}^-) \quad (4)$$

La Programmation de l'expression de  $M_{org} = K_{ex} \cdot L_o \cdot M_{aq} \cdot X_{aq}^- / (1 + K_{ex} \cdot M_{aq} \cdot X_{aq}^-)$

sur le tableur Excel permet d'élaborer un programme graphique permettant de modéliser les courbes  $M_{org} = f(M_{aq})$  par ajustement de la valeur de  $K_{ex}$ . Les valeurs de  $K_{ex}$  sont rassemblées dans le tableau I.

**TABLEAU I : Récapitulatif des valeurs de  $K_{ex}$**

Sel alcalin	KNO <sub>3</sub>	KI	NaPic	KPic	CsPic
Sel de fond	LiNO <sub>3</sub>	KCl	NaCl	KCl	CsCl
$K_{ex}$	27	30	255	15450	1450

L'analyse des résultats révèle que l'extraction des sels alcalins est très dépendante de l'anion minéral. Plus l'anion minéral est grand plus

il sera lipophile et mieux il sera coextrait par le complexe cation – macrocycle. La séquence d'extractibilité s'échelonne suivant l'ordre  $\text{NO}_3^- < \text{I}^- < \text{Pic}^-$ . Dans la série des picrates, l'ordre d'extraction s'explique par la complémentarité entre la cavité de l'éther couronne et le diamètre cationique<sup>[13]</sup>. Le potassium de diamètre (2,66 Å) s'ajustant parfaitement à l'intérieur de la cavité de DC18C6 (2,6 – 3,2 Å) forme un complexe interne plus stable que le complexe externe de césium (3,34 Å). Le DC18C6 est contraint d'adapter sa cavité pour complexer le sodium (1,94 Å). Les figures (2,3,4) illustrent respectivement la modélisation des courbes  $[\text{Cspic}]_{\text{org}} = f([\text{CsPic}]_{\text{aq}})$ ,  $[\text{Kpic}]_{\text{org}} = f([\text{KPic}]_{\text{aq}})$ ,  $[\text{Nopic}]_{\text{org}} = f([\text{NaPic}]_{\text{aq}})$ .

**FIGURE 2 :** Modélisation de l'extraction du CsPic à concentrations variables par le DC18C6 à  $10^{-3} \text{ M}$

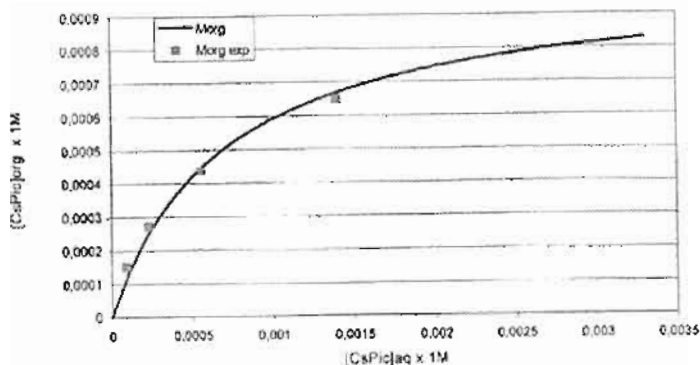


FIGURE 3 : Modélisation de l'extraction du KPic à concentrations variables par le DC18C6 à  $10^{-3}$  M.

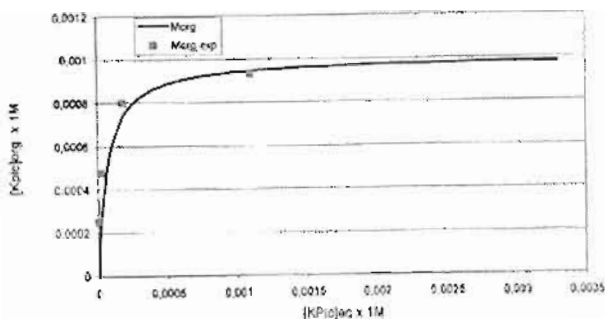
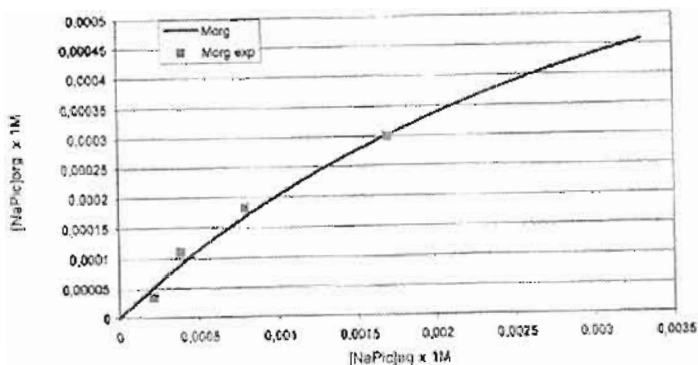


FIGURE 4 : Modélisation de l'extraction du NaPic à concentrations variables par le DC18C6 à  $10^{-3}$  M.



### 3) Membrane liquide épaisse

La possibilité de réaliser l'extraction et la dés extraction suggère que l'on peut transporter les sels par un processus membranaire<sup>[14, 15,16]</sup>. Les expériences de transport de KPic, CsPic, NaPic sont réalisées dans un tube en U (figure 5) qui est un appareillage adapté à un diluant

organique plus dense que l'eau. Les expériences de transport sont réalisées dans les conditions hydrodynamiques suivantes :

Membrane : DC18C6 à  $10^{-3}$  M dans 160 ml de chloroforme

Phase source : 80 ml de sel de picrate à 0,0125 M

Phase réceptrice : 80 ml d'eau ultrapure

Vitesse d'agitation des phases : 100 tours / minute.

La cinétique de transfert est étudiée en faisant appel à la théorie du "double film" basée sur la diffusion des espèces à travers les films stagnants interfaciaux. Le profil de concentration dans le processus de transport est représenté à la (figure 6).

**FIGURE 5 :** Représentation schématique du profil de concentration dans le transport membranaire

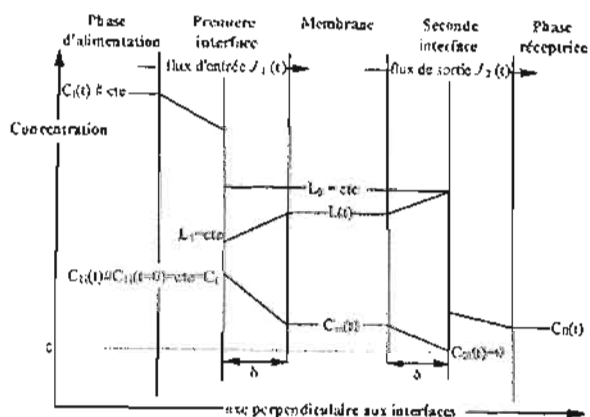
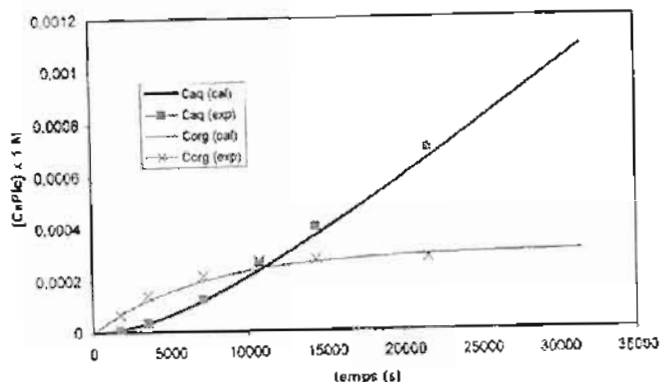


FIGURE 6 : Modélisation du transport du CsPic. Phase I = CsPic = 0,0125 M, Membrane = DC18C6 à  $10^{-3}$  M et phase II = eau pure



Aussi longtemps que la concentration en sel dans la phase aqueuse peut être considérée comme constante et la concentration en complexe transporté à la seconde interface reste identiquement nulle, les concentrations en soluté en fonction du temps dans la membrane et dans la phase aqueuse réceptrice s'écrivent respectivement :

$$C_m(t) = C_1 / 2 (1 - \exp(-2K_{org} \cdot S \cdot t / V_m)) \quad (5)$$

$$C_{II}(t) = K_{org} \cdot C_1 \cdot t / 2V_{II} + C_1 V_m / 4V_{II} \exp(-2K_{org} \cdot S \cdot t / V_m) - C_1 V_m / 4V_{II} \quad (6)$$

Notations :

$V_{II}$  : volume de la phase aqueuse II.

$V_m$  : volume de la membrane,

$S$  : section du tube en U,

$K_{org}$  : coefficient de transfert,

$C_1$  : concentration en complexe à la première interface.

$L_0$  : concentration initiale du ligand dans la membrane,

$L_1$  : concentration du ligand libre à la première interface,

$L$  : concentration du ligand dans la membrane,

$C_I(t)$  : concentration du sel dans la phase d'alimentation,

$C_{II}(t)$  : concentration du sel dans la phase réceptrice,



$C_{11}(t)$  : concentration du complexe à l'interface phase d'alimentation / membrane,

$C_{21}(t)$  : concentration du complexe à l'interface membrane / phase réceptrice,

$J_1$  et  $J_2$  : flux de soluté qui traversent les couches non-agitées,

$C_m(t)$  : concentration du complexe dans la phase organique,

$C_2(t)$  : concentration du complexe à l'interface membrane /phase réceptrice,

$\delta$  : épaisseur du film non - agité.

La concentration en complexe formé à la première interface est accessible par échange biphasique. La validité de ce modèle est examinée en ajustant les courbes résultantes des équations (5) et (6) aux données expérimentales correspondantes par variation de la valeur de  $K_{org}$ . Les figures (7, 8, 9) illustrent respectivement la modélisation de la cinétique de transport de CsPic, KPic, NaPic à travers la membrane chloroformique contenant le DC18C6 à  $10^{-3}$  M. Les valeurs du coefficient de transfert ( $K_{org}$ ) et la concentration en complexe à la première interface ( $C_{11}$ ) sont regroupées dans le tableau II.

**TABLEAU II : Récapitulatif des valeurs de  $K_{org}$  et  $C_{11}$**

Sel	KPic	CsPic	NaPic
$C_{11}$ (mol)	$9,74 \cdot 10^{-4}$	$6,06 \cdot 10^{-4}$	$3,54 \cdot 10^{-4}$
$K_{org}$ (dm/s)	$7,2 \pm 0,3 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \pm 0,2 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \pm 0,3 \cdot 10^{-5}$

FIGURE 7 : Modélisation du transport du KPic. Phase I = KPic = 0,0125 M, Membrane = DC18C6 à  $10^{-3}$  M et phase II = eau pure

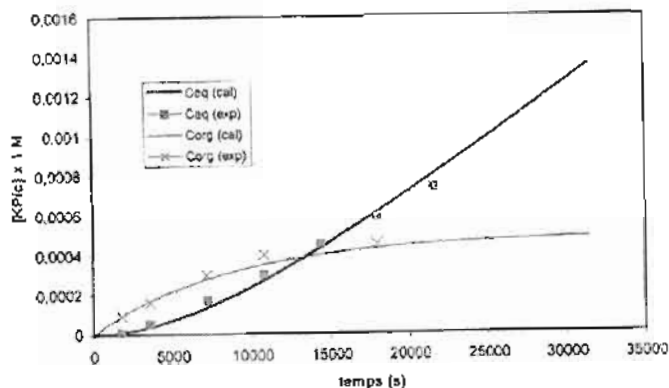
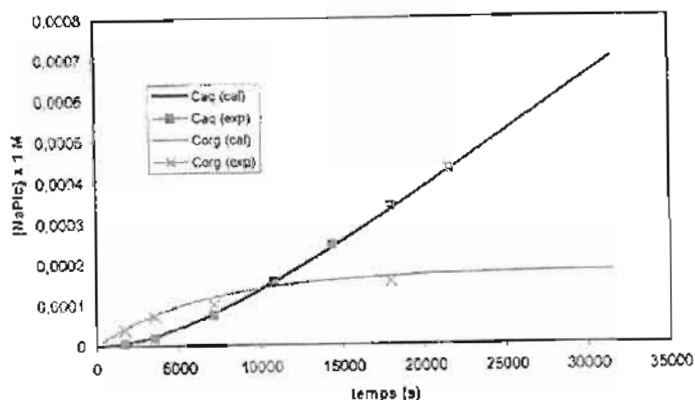
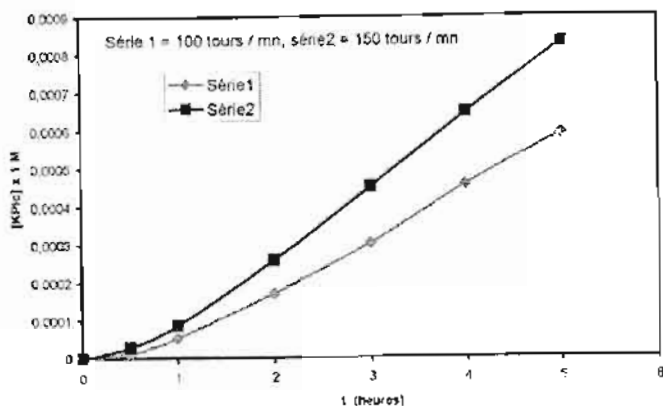


FIGURE 8 : Modélisation du transport du NaPic. Phase I = NaPic  $\approx$  0,0125 M, Membrane = DC18C6 à  $10^{-3}$  M et phase II = eau pure



**FIGURE 9 :** Evolution de la concentration en KPic dans la phase réceptrice en fonction de la vitesse d'agitation des phases



Les valeurs de  $K_{org}$  s'échelonnent suivant l'ordre  $KPic > CsPic > NaPic$  et sont conformes à la séquence d'extractibilité des sels alcalins par le DC18C6.

Dans la suite du travail, nous avons étudié l'effet de la vitesse d'agitation des phases afin de déterminer la nature du régime de transport. Les conditions hydrodynamiques du système étudié sont : (membrane :  $[DC18C6] = 10^{-3} M$ , phase source  $[KPic] = 0,0125 M$ , phase réceptrice = eau pure). On fait varier uniquement la vitesse d'agitation des phases. L'expérience 1 est à 100 tours par minute. L'expérience 2 est à 150 tours par minute. L'évolution de la concentration en KPic dans la phase réceptrice en fonction de la vitesse d'agitation (figure10) prouve la nature diffusionnelle du régime de transport. Les réactions de complexation et décomplexation localisées aux interfaces sont rapides devant la diffusion des espèces à travers les couches stagnantes.

### III – CONCLUSION

Les études d'extraction liquide – liquide complétées par les études du transport à travers une membrane liquide épaisse montrent que le DC18C6 est un extractant - transporteur des picrates alcalins. Le transport s'effectue par un mécanisme de co-transport par l'intermédiaire de l'espèce MDC18C6Pic dans la membrane.

La connaissance des équilibres d'extraction à force ionique constante et le mécanisme du transport membranaire faciliteront l'utilisation des macrocycles au modèle des membranes à fibre creuse où l'interface phase organique – phase aqueuse est immobilisée à l'intérieur des pores de la membrane.

#### REMERCIEMENTS

Nous remercions l'IRD (Institut de Recherche et de Développement), 213 Rue la Fayette, 75480, Paris Cedex 10, de nous avoir octroyé une bourse ESCD permettant la réalisation de ce travail.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] - C. J. PEDERSEN ; *J. Am. Chem. Soc* (1967), 89, 7017 .
- [2] - H. K. FRENSDORFF ; *J. Am.Chem.Soc.* (1971), 93.
- [3] - A. ZOURHI, B. ERNST, M. BURGARD; *Sep. Sci. Technol* (1999), 34, 1891.
- [4] - A. ZOURHI, M. BURGARD, D. LAKKIS ; *Hydrometallurgy* (1995), 38, 299.
- [5] - A. EL BACHIRI, A. HAGEGE, M. BURGARD ; *J. of Membrane Sci* (1996) 121, 159.
- [6] - I. NATATOU, M. BURGARD, Z. ASFARI, J. VICENS ; *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* (1997), 004, 51.
- [7] - J. D. LAMB, R.M. IZATT, J.J CHRISTENSEN; *J.Am. Chem. Soc* ; (1980), 102, 475 .
- [8] - M. BOURGOIN, K.H. WONG, J.Y. HUI, J.SMID ; *J.Am. Chem. Soc.* (1975). 97, 1975 .
- [9] - J.P.BEHR, M KIRCH, J.M.LEHN, *J.Am. Chem. Soc.* (1985), 107, 241.
- [10] - P. R DANESI, *Separation Science and Technology* (1985), 19, 857.
- [11] - D.N. REINDHOUDT, B THEODORUS, J.R ERNEST ; *J.Am. Chem. Soc.* (1987), 109, 7042 .
- [12] - M.A. McKERVEY, E.M. SEWARD, G. FERGUSON, B. RUHL, S.J. HARRIS ; *J. Chem. Soc. Chem. Commun* (1985). 388 .
- [13] - A. SADAKANE, T. IWASHIDO, K. TOELI ; *Bull. Chem. Soc. Japan* (1975), 48, 60
- [14] - C. HILL, J.F. DOZOL, H. ROUQUETTE, S. EYMARD, B. TOURNOIS ; *Journal of Membrane Science* (1996), 114, 73 – 80.

*J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* (2004) ; 018 ; (35-48)

[15] - J. K. KIM, J. S. KIM, Y.G. SHUL ; *Journal of Membrane Science* (2001), 187, 3 – 11.

[16] - M.L. DIETZ, M.P. JENSEN ; *Talanta* (2004), 62, 109 – 113.