

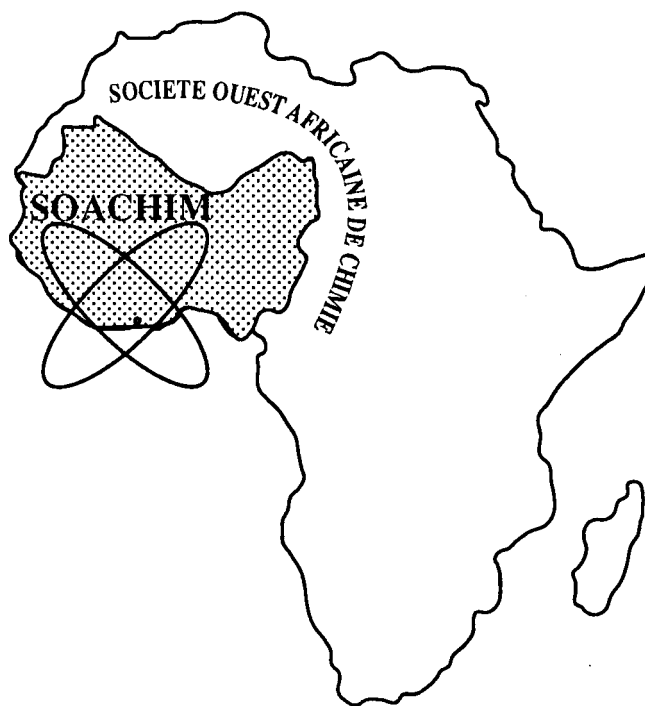
Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie

J. Soc. Ouest-Afr. Chim.

Code Chemical Abstracts : JSOCF2
Cote INIST (CNRS France) : <27680>

ISSN 0796-6687

16^{ème} Année, Décembre 2011, N° 032



Site Web: <http://www.soachim.org>

Extraction liquide liquide des picrates d'alcalins par le dicyclohexyl-18-couronne-6 en utilisant un contacteur à fibres creuses.

Ibrahim Natatou^{1*}, Zouhair Asfari², Trébouet Dominique², Michel Burgard²

¹Université Abdou Moumouni, BP 10662 Niamey (Niger)

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

(Reçu le 19/07/2010 – Accepté après corrections le 29/07/2011)

Résumé : L'ordre d'extraction des sels alcalins (KPic, RbPic, CsPic) par le dicyclohexyl-18-couronne-6 dans le toluène, le méthylbenzène et le *tert*-butylbenzène a été étudié. La force ionique de la phase aqueuse est maintenue constante par addition des sels d'alcalin. L'analyse de la cinétique d'extraction de ces sels alcalins montre que quelque soit le solvant utilisé la séquence d'extractibilité suivant l'ordre : KPic > RbPic > CsPic. La nature du solvant est déterminante sur le rendement de l'extraction. Ce dernier s'échelonne suivant l'ordre : toluène (C₆H₅ – CH₃) > éthylbenzène (C₆H₅ – C₂H₅) > *tert*-butylbenzène (C₆H₅ – C₄H₉).

Mots clés : Extraction, Membrane à fibres creuses, Ions alcalins, Solvants

Liquid liquid extraction of alkali picrates by dicyclohexyl-18-crown-6 using Hollow fibers contactors

Summary : The extraction order of alkali salts (KPic, RbPic, CsPic) with dicyclohexano-18-crown-6 in toluene, methylbenzene and *tert*-butylbenzene have been determined. Ionic strength is maintained constant by adding alkali salt. The analysis of the extraction kinetic of thoses alkali salts shows that whatever the solvent used the extractibility sequence increased in order : KPic > RbPic > CsPic. The solvent nature is determining in extraction efficiency. This later increased in order: Toluene (C₆H₅ – CH₃) > ethylbenzene (C₆H₅ – C₂H₅) > *tert*-butylbenzene (C₆H₅ – C₄H₉).

Keywords: Extraction, Hollow fibers membrane, Alkali ions, Solvents.

* Auteur correspondant : inatatou@yahoo.com

1. Introduction

La technologie d'extraction liquide liquide appelée aussi extraction par solvant est un procédé de purification largement utilisé en hydrométallurgie [1, 2, 3, 4, 5]. Les technologies séparatives conventionnelles se sont récemment enrichies grâce à l'apport de la technologie membranaire. Cette dernière est actuellement utilisée pour produire de l'eau douce à partir d'eau de mer ou saumâtre, pour traiter des effluents industriels liquides ou gazeux, pour fractionner, concentrer et purifier des solutions macromoléculaires dans les industries alimentaires et pharmaceutiques [6, 7, 8]. Suivant la méthode utilisée pour stabiliser un effluent organique entre deux phases aqueuses, on distingue essentiellement trois catégories de membranes liquides (membrane liquide supportée, membrane liquide épaisse, membrane liquide à émulsion). Plusieurs études ont été effectuées sur l'utilisation des composés macrocycliques tels que les éthers couronnes comme transporteurs dans les membranes liquides supportées. Dans ce cas de figure la phase organique est introduite dans les pores d'un solide microporeux qui est stable chimiquement. L'inconvénient de ce procédé est le lessivage de la phase organique introduite dans les pores, ce qui a pour effet de réduire la durée de vie de la membrane liquide. Pour éliminer cet inconvénient, la phase organique peut être introduite entre deux supports solides poreux en utilisant un contacteur membranaire à fibres creuses. La spécificité de cette technique est de fixer l'interface au niveau de la membrane et d'éviter ainsi la dispersion des deux phases. En fonction du caractère hydrophile ou hydrophobe des fibres creuses, les pores se remplissent soit de la phase organique ou de la phase aqueuse. Les deux phases circulent de part et d'autre de la membrane microporeuse avec formation de l'interface à l'une des extrémités des pores.

L'objectif de ce travail est d'étudier les performances des différents solvants organiques lors de l'extraction des sels alcalins par le dicyclohexyl-18-couronne-6 (DC18C6) grâce à un contacteur membranaire à fibres creuses. La séparation des sels est, aujourd'hui, une opération importante devant l'exigence des industries en sel de grande pureté.

Dans ce travail, nous avons utilisé un éther couronne à six oxygènes mais plus flexible que le DB18C6 en faisant varier la nature du diluant (toluène, éthylbenzène et tert-butylbenzène). En effet, le toluène, l'éthylbenzène et le tert-butylbenzène sont des diluants aromatiques.

2. Partie expérimentale

2.1. Les sels minéraux et le produit organique.

Le toluène, le méthylbenzène et le *tert*-butylbenzène sont fournis par Prolabo et lavés plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les agents stabilisants. Le dicyclohexyl-18-couronne-6 (DC18C6) de pureté supérieure à 97 % est un mélange d'isomères (*cis-syn-cis* et *cis-anti-cis*) est fourni par Merck. Le dicyclohexyl-18-couronne-6 (DC18C6) (**figure 1**) est un composé macrocyclique catalogué comme extractant solvatant. Par l'intermédiaire de ces groupements donneurs les atomes d'oxygène, le DC18C6 peut se substituer aux molécules d'hydratation du cation métallique et solvater à son tour le métal. L'espèce extraite est sous forme d'une paire d'ions solvatée. L'utilisation du dicyclohexyl-18-couronne-6 qui est un éther couronne neutre rend l'efficacité de l'extraction des cations dépendante de la nature de l'anion minéral [9, 10]. Plus l'anion minéral sera grand (ion picrate), moins il sera polarisant, plus il sera lipophile, mieux il sera coextracté par le complexe cation-macrocycle. Les travaux de Lamb et al [11] sur l'influence de la nature de l'anion accompagnateur sur le flux de potassium à travers une membrane chloroformique du dibenzo-18-couronne-6 (DB18C6) et le Benzo-15-couronne-5

(B15C5) ont montré que parmi les anions étudiés le picrate est le meilleur co-anion. Le picrate de potassium (KPic), le picrate de rubidium (RbPic), le picrate de césium (CsPic) sont synthétisés conformément aux méthodes décrites dans la littérature [12]. Le chlorure de potassium (99 %) est fourni par Aldrich. Le chlorure de césium (99 %) et le chlorure de rubidium (99 %) sont fournis par Fluka.

2.2. Dispositif expérimental

Les expériences d'extraction avec membranes à fibres creuses sont réalisées en faisant circuler la phase aqueuse chargée en cations minéraux à l'intérieur des fibres tandis que la phase organique contenant l'agent extractant circule entre

les fibres et le tube en verre [13, 14]. La circulation des deux phases est régulée par une pompe de marque "Gear, Pump Drive" prototype de Micropump qui permet de contrôler le débit. La surpression et le débit sont contrôlés de façon à éviter la dispersion de l'une des deux phases. Une pression de 0,2 bar permet de maintenir la stabilité des interfaces. Les fibres creuses utilisées lors de ce travail sont en polypropylènes de type Celgard X – 10. Les caractéristiques de la membrane sont les suivantes : diamètre interne (240 μm), diamètre externe (300 μm), épaisseur de la paroi des fibres (30 μm), porosité (30 %) et la taille des pores (0,05 μm). Le dispositif expérimental est schématisé à la **figure 2**.

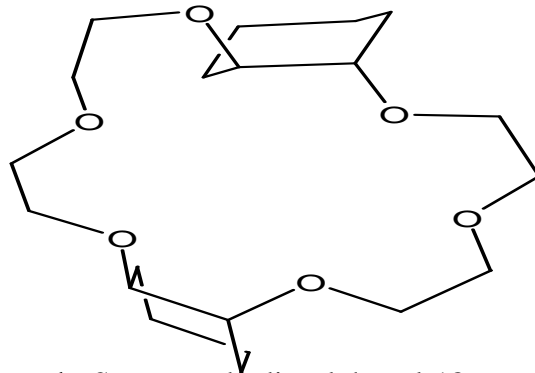


Figure 1_: Structure du dicyclohexyl-18-couronne-6.

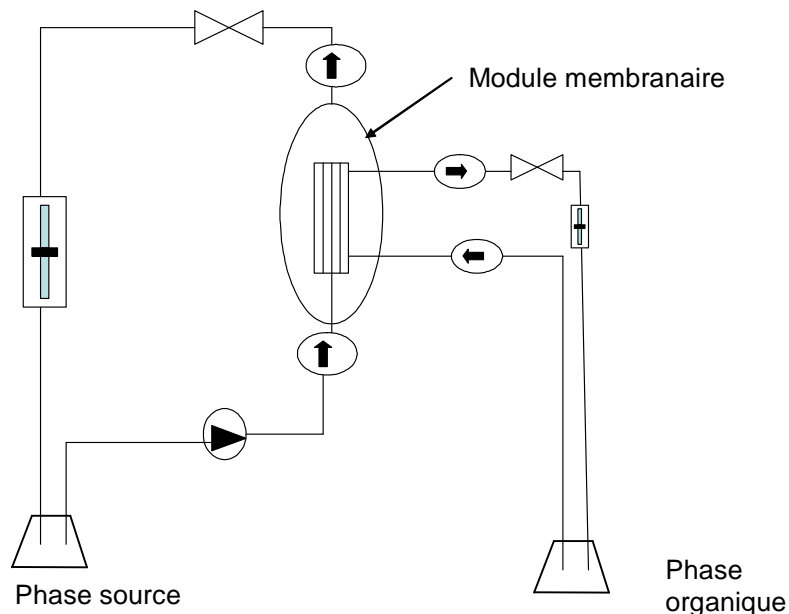


Figure 2: Schéma du dispositif expérimental.

Les modules membranaires les mieux adaptés à la pertraction sont les fibres creuses car elles permettent d'augmenter considérablement les surfaces d'échanges. Ce sont de petits cylindres creux, d'un diamètre extérieur compris entre 1000 et 50 μm et d'un diamètre intérieur compris entre 800 et 25 μm . On peut rassembler une quantité importante de fibres creuses dans un module. La société Hoescht Celanese commercialise des modules de 300 fibres creuses en polypropylène de type Celgard X – 10 à trois entrées et trois sorties. Le nombre d'entrée et de sortie se justifie pour des raisons technologiques permettant de mobiliser une quantité plus importante de la phase aqueuse. Les fibres creuses en polypropylène résistent mieux à l'agression des solvants utilisés. Le module de fibres creuses utilisé dans cette

étude est confectionné au laboratoire. Les caractéristiques géométriques du calandre en verre sont représentées à la **figure 3**. Le nombre de fibres creuses dépend au premier degré du diamètre extérieur. Le volume circulant à l'intérieur dépend du diamètre intérieur. Le volume extérieur dépend de la compacité du module. Le module contient 33 fibres creuses en polypropylène. Il est composé de deux entrées (une pour la phase organique pure et une pour la phase aqueuse source) et de deux sorties (une pour la phase organique enrichie et une pour la phase aqueuse appauvrie) (figure 4). Le faisceau des fibres est préparé sans espaceur et baigne dans la phase organique. Pendant l'expérimentation le contacteur est maintenu verticalement.

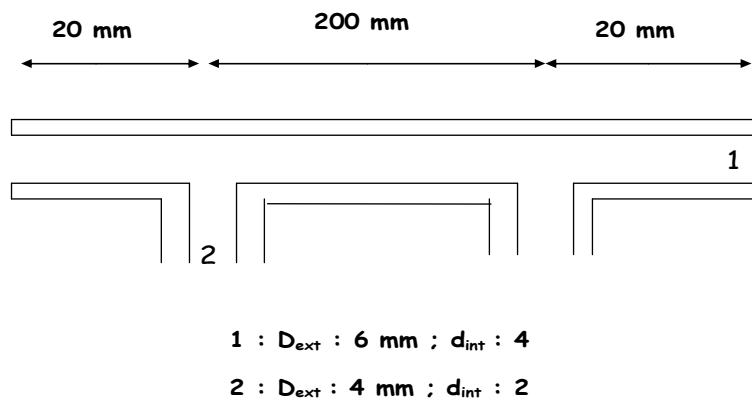


Figure 3: Caractéristiques géométriques du module en verre.

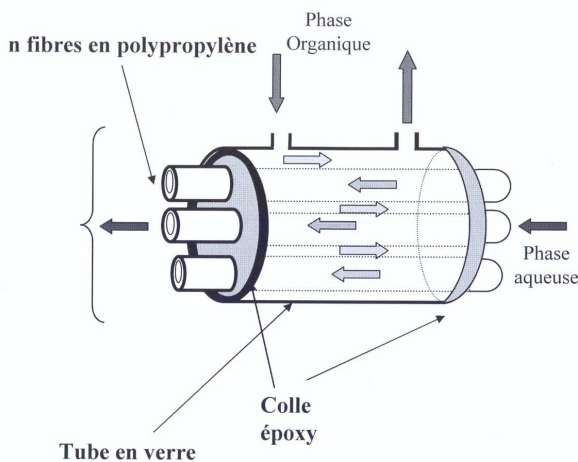


Figure 4 : Circulation des phases dans le contacteur membranaire

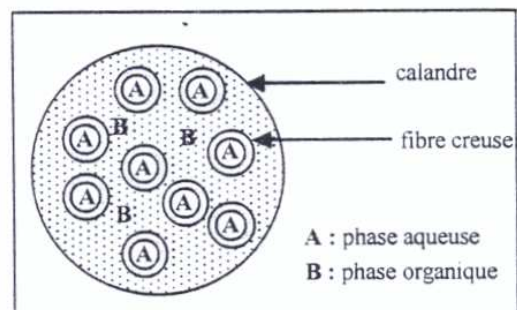


Figure 5 : Coupe verticale du contacteur membranaire

2.3. Extraction liquide – liquide.

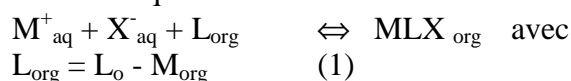
Les expériences d'extraction avec le module de fibres creuses ont été réalisées en faisant circuler la phase aqueuse à l'intérieur de la fibre tandis que la phase organique s'écoule à l'extérieur de la fibre. Cette configuration de circulation des phases a été choisie pour utiliser un minimum de phase organique. Avant chaque essai, une imprégnation des fibres creuses est réalisée en faisant circuler de l'eau distillée à l'intérieur des fibres et le solvant organique pure à l'extérieur pendant une heure. Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de la variation du sel et la variation du solvant sur la cinétique d'extraction des picrates alcalins par le DC18C6. Les sels utilisés sont : CsPic, RbPic, KPic. Les solvants utilisés sont : toluène, éthylbenzène, *tert*-butylbenzène. Les systèmes étudiés lors de ce travail sont : DC18C6 / KPic / toluène, DC18C6 / KPic / éthylbenzène, DC18C6 / KPic / *tert*-butylbenzène, DC18C6 / RbPic / toluène, DC18C6 / RbPic / éthylbenzène, DC18C6 / RbPic / *tert*-butylbenzène, DC18C6 / CsPic / toluène, DC18C6 / CsPic / éthylbenzène, DC18C6 / CsPic / *tert*-butylbenzène. Le sel de fond utilisé est le KCl pour les systèmes impliquant le potassium, le RbCl pour les systèmes impliquant le Rubidium et le CsCl pour les systèmes impliquant de césium. Ce choix de sel de fond s'explique par l'inexistence d'extraction du KCl et du CsCl par le DC18C6 dans les conditions hydrodynamiques de travail. Le sel de fond permet de maintenir constante la force ionique du système. Le principe expérimental de l'extraction liquide liquide consiste à faire circuler 100 ml de phase aqueuse contenant l'un de ces sels MPic à 10^{-3} et MCl à 0,1 M à contre courant d'une phase organique contenant le DC 18C6 à 10^{-3} M. Le débit de la phase organique est fixé à 1 ml par minute et celui de la phase aqueuse à 12 ml par minute. 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 pour vérifier la reproductibilité des résultats. La longueur d'onde est fixée à 355 cm^{-1} .

3. Résultats

3.1. Les équilibres d'extraction

L'extraction des sels alcalins par le dicyclohexyl-18- couronne-6 est décrite selon les équilibres suivants :



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

$$K_{\text{ex}} = MLX_{\text{org}} / (M^+_{\text{aq}} \cdot X^-_{\text{aq}} \cdot L_{\text{org}}) \quad (2)$$

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

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

alors : $K_{\text{ex}} = M_{\text{org}} / (M^+_{\text{aq}} \cdot X^-_{\text{aq}} \cdot (L_0 - M_{\text{org}})) \quad (3)$

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

$$M_{\text{org}} = K_{\text{ex}} \cdot L_0 \cdot M_{\text{aq}} \cdot X_{\text{aq}} / (1 + K_{\text{ex}} \cdot M_{\text{aq}} \cdot X_{\text{aq}}) \quad (4)$$

(L_{org} = concentration en ligand dans la phase organique, M_{org} = concentration du métal dans la phase organique)

3.2. Résultats et Discussion

On fait circuler 100 ml de phase aqueuse contenant l'un de sels MPic à 10^{-3} M et MCl à 0,1 M à contre courant d'une phase organique contenant DC18C6 à 10^{-3} M. Les béchers contenant la phase organique et la phase aqueuse sont placés dans une cellule thermostatée à 25°C . Le débit de la phase organique est fixé à 1 ml par minute et celui de la phase aqueuse à 12 ml par minute. Le temps des essais est limité à cinq heures pour éviter la dégradation de la colle époxy du dispositif expérimental.

3.2.1. Toluène

Les figures 6 et 7 illustrent respectivement l'évolution de la concentration en sel dans les phases organique et aqueuse en fonction du temps.

3.2.2. Ethylbenzène

Les figures 8 et 9 illustrent respectivement l'évolution de la concentration en sel dans

les phases organique et aqueuse en fonction du temps.

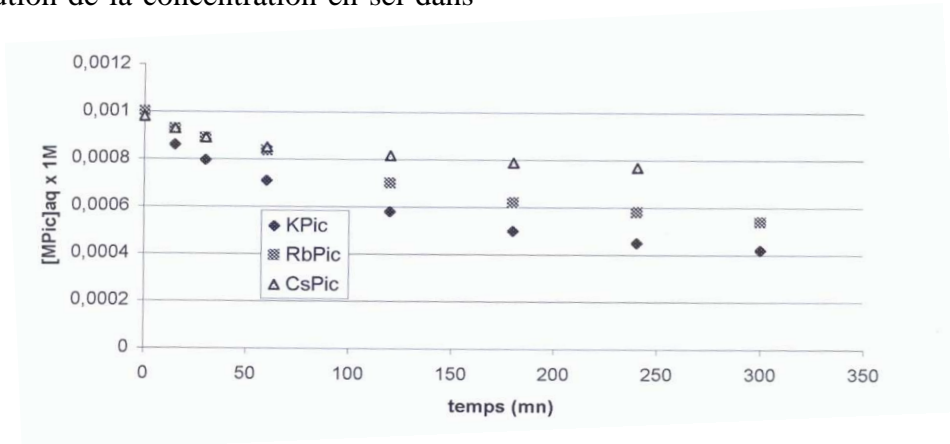


Figure 6: Evolution de la concentration en picrate alcalin dans la phase aqueuse en fonction du temps ; effet du sel

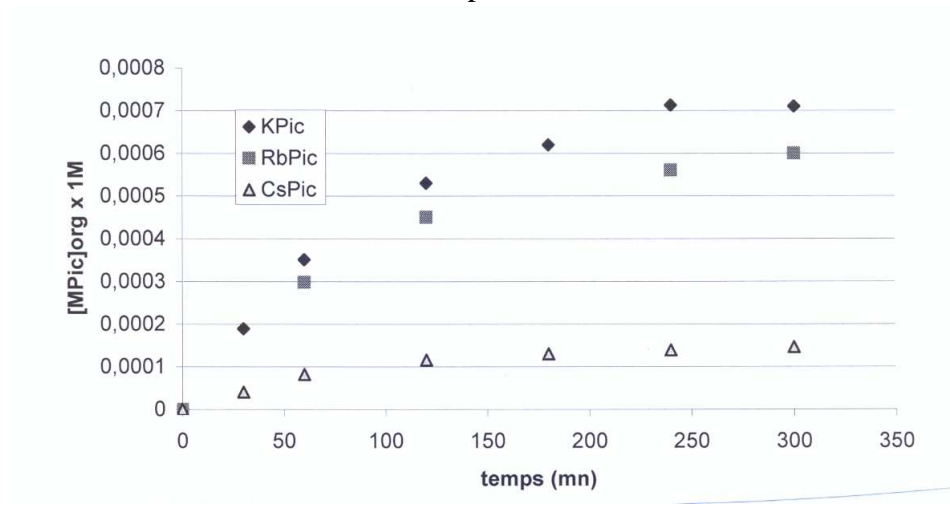


Figure 7: Evolution de la concentration en picrate alcalin dans la phase organique en fonction du temps ; effet du sel

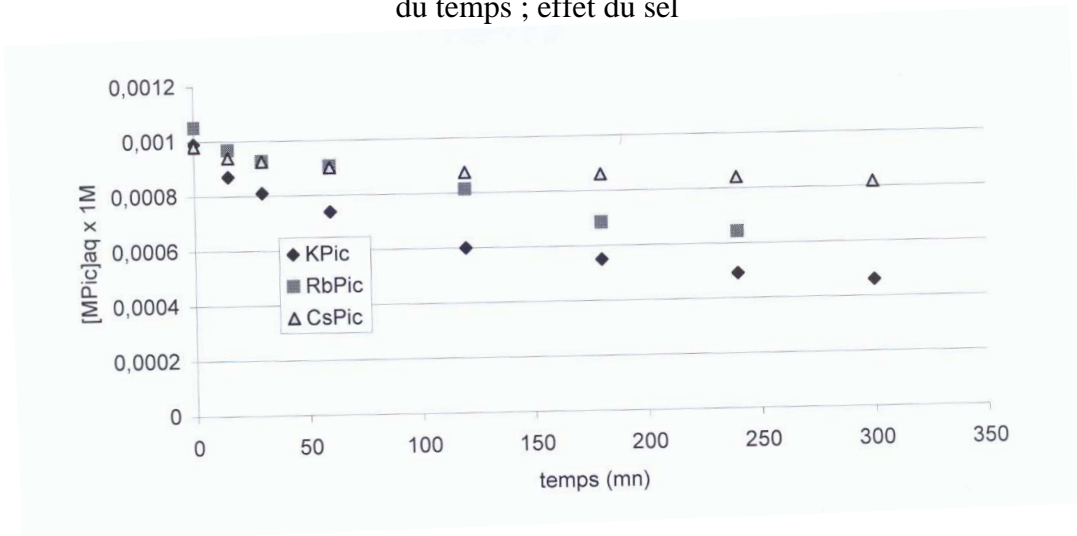


Figure 8 : Evolution de la concentration en picrate alcalin dans la phase aqueuse en fonction du temps ; effet du sel.

3.2.3. Terbutylbenzène

Les figures 10 et 11 illustrent respectivement l'évolution de la

concentration en sel dans les phases organique et aqueuse en fonction du temps.

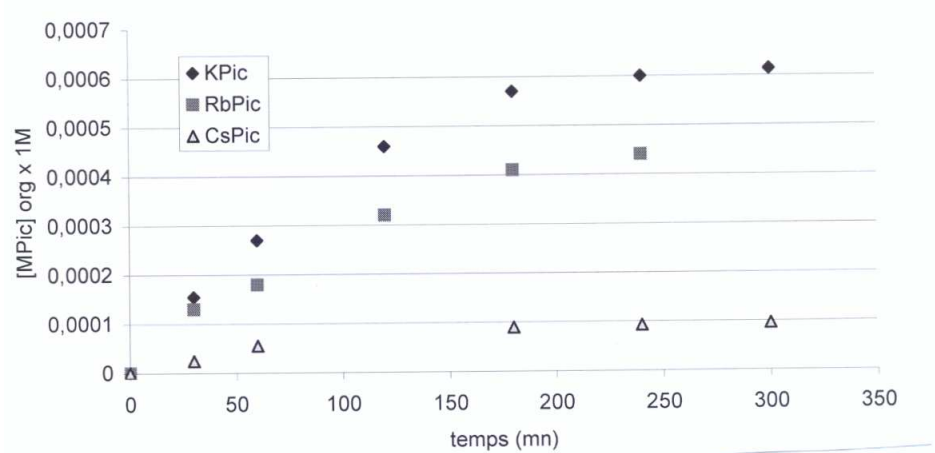


Figure 9_: Evolution de la concentration en picrate alcalin dans la phase organique en fonction du temps ; effet du sel.

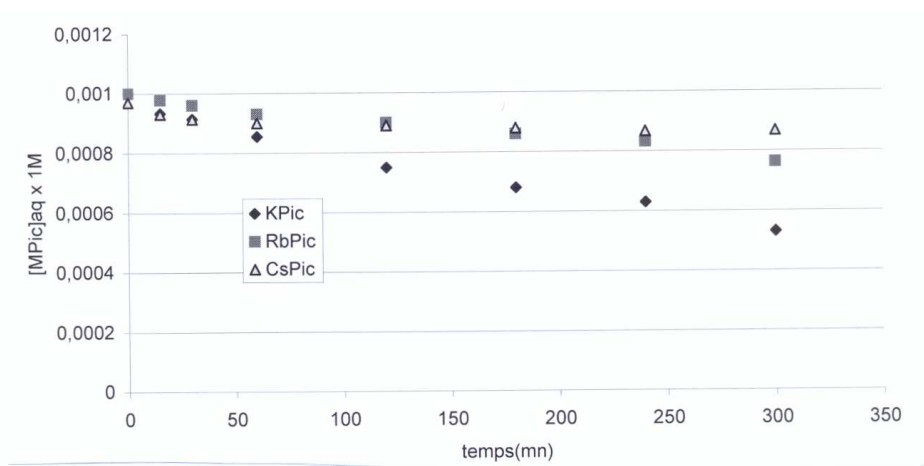


Figure 10 : Evolution de la concentration en picrate alcalin dans la phase aqueuse en fonction du temps ; effet du sel.

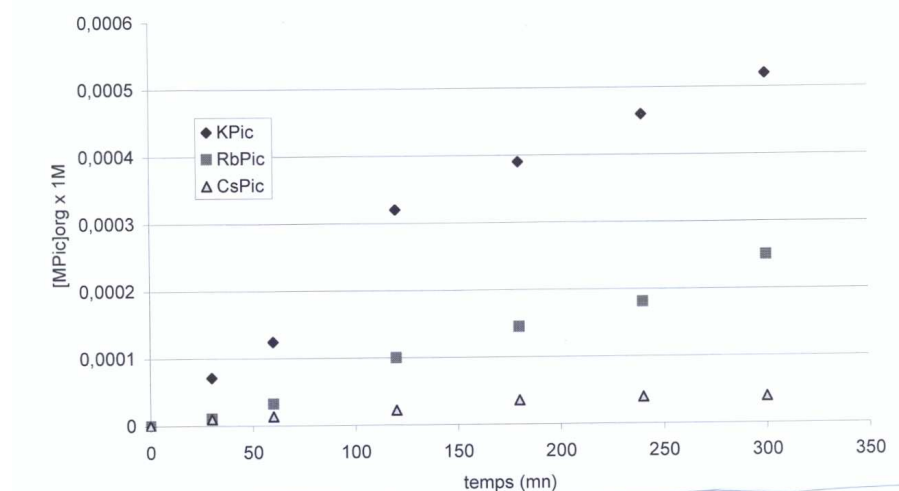


Figure 11: Evolution de la concentration en picrate alcalin dans la phase organique en fonction du temps ; effet du sel.

L'analyse de la cinétique d'extraction de KPic, RbPic, CsPic par le DC18C6 à travers le contacteur membranaire montre que quelque soit le solvant utilisé la séquence d'extractibilité s'échelonne suivant l'ordre KPic > RbPic > CsPic. Cette séquence s'explique aisément par la complémentarité entre la cavité de l'éther couronne et le diamètre cationique. En effet, 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). L'analyse des courbes [MPic]_{org} = f(t) montrent que la séquence d'extractibilité suivant le diluant, s'échelonne selon l'ordre : Toluène (C₆H₅ – CH₃) > éthylbenzène (C₆H₅ – C₂H₅) > *tert*-butylbenzène (C₆H₅ – C₄H₉). La séquence d'extractibilité confirme l'ordre trouvé en statique [15]. En effet, le toluène, l'éthylbenzène et le *tertio*-butylbenzène sont des hydrocarbures aromatiques non polaires et de densité inférieure à 1 (tableau I). Cette différence de densité par rapport à l'eau est un atout majeur sur le rendement de l'extraction car les phases se démarquent aisément après le contact. La viscosité s'échelonne suivant ordre : toluène < éthylbenzène < *tertio*-butylbenzène. Cette viscosité est fonction de la taille du radical substituant un hydrogène du cycle C₆H₆ : CH₃- < CH₃-CH₂- < (CH₃)₃C-.

En extraction liquide liquide, le diluant a été considéré pendant longtemps comme un additif inerte permettant l'amélioration des propriétés physico – chimiques de l'extractant (masse volumique, viscosité, volatilité, émulsivité, stabilité chimique...). Des travaux récents ont montré que les diluants jouent un rôle fondamental dans la thermodynamique et la cinétique de l'échange liquide liquide [15]. En effet les extractants sont généralement des composés organiques à poids moléculaires élevés ou des liquides visqueux.

Tableau I : Récapitulatif des propriétés physiques des différents solvants utilisés.

Caractéristiques des solvants	Toluène	Ethylbenzène	<i>Ter</i> -butylbenzène
Densité (g.cm ⁻³)	0,867	0,867	0,866
Viscosité (cP)	0,58	0,67	> 0,67
Solubilité dans l'eau à 20°C	0,0515	0,0152	< 0,01
Point d'ébullition	110-112	135-137	165-168
Poids moléculaire	92,14	106,17	134,22

4. Conclusion

Les études d'extraction liquide – liquide montrent que le dicyclohexyl-18-couronne-6 est un extractant des picrates alcalins. Quelque soit le solvant utilisé, le picrate de potassium est mieux extrait que le picrate de rubidium et que ce dernier est mieux extrait que le picrate de césium. L'ordre d'extraction s'explique par la complémentarité entre la cavité de l'éther couronne et le diamètre cationique.

L'application de fibres creuses à l'extraction liquide liquide ou pertraction présente beaucoup d'avantages par rapport aux procédés classiques d'extraction (colonnes associées à des équipements auxiliaires) :

- l'utilisation des fibres creuses permet d'augmenter la surface d'échange ;
 - cette technique permet d'éviter les émulsions et de travailler avec des phases liquides possédant des densités voisines puisque l'interface est immobilisée à l'intérieur des pores de la membrane ;
 - cette technique est simple à installer et moins coûteuse que les procédés classiques d'extraction ;
 - les contacteurs membranaires permettent le transfert de matière d'un soluté entre deux phases sans dispersion.
- La connaissance des équilibres d'extraction à force ionique constante facilitera l'utilisation du dicyclohexyl-18-couronne-6 dans le processus du transport membranaire en particulier au modèle des membranes à fibre creuse où l'interface phase organique – phase aqueuse est

immobilisée à l'intérieur des pores de la membrane.

Le développement de la technologie membranaire dans les domaines de l'hydrométallurgie et la purification des eaux de boisson est une opportunité pour les pays du tiers monde.

Bibliographie

- [1] G. M. Ritcey; Solvent extraction principles applications to process metallurgy, Part I, Elsevier Amsterdam (1983).
- [2] H. Habashi; Principles of extractive metallurgy, Gordon and Breach Science Publishers, New York, (1969).
- [3] J. Coursier, R. Rosset et D. Bauer ; Métallurgie extractive, Masson édition, (1986).
- [4] Y. Marcus, A.S Kertes; Ion exchange and solvent extraction of metal complexes, Wiley, Interscience, (1969).
- [5] T Sekine and Y Hasegawa; Solvent extraction chemistry, Marcel Dekker Inc; New York, (1973).
- [6] M. Cardoso, R. Viegaz, J. Crespo; extraction and re-extraction of phenylalanine by cationic reversed micelles in hollow fiber Contactors; Journal of Membrane Science, (1999), 156, 303 – 319.
- [7] R. Basu, R. Prasad; Non dispersive membrane solvent back extraction of phenol, AICHE J, (1990), 36, 450.
- [8] P. R. Alexander, R. W. Callahan, Liquid liquid extraction and stripping of

gold with microporous hollow fibers, Journal of Membrane Science, (1987), 156, 35, 57.

[9] H. K . Frensdorff ; Salt complexes of cyclic polyethers. Distribution equilibria, J..Am.Chem.Soc, (1971), 93.

[10] A. Sadakane, T. Iwashido, K. Toeli; The extraction of alkali metal picrates with dibenzo-18-crown-6, Bull. Chem. Soc. Japan (1975), 48, 60

[11] S. R. Izatt, R.T. Hawkins, J.J Christensen; cation transport from multiple alkali cation mixtures using liquid membrane system containing a series of calixarenes carriers, J.Am. Chem. Soc (1985), 107, 63.

[12] M.A. Mc Kervey, E.M. Seward, G. Ferguson, B. Ruhl, S.J. Harris; Synthesis, X-ray crystal structures and cation transfer properties of alkali calaryl acetates, a new series of molecular receptors, J. Chem. Soc. Chem. Commun (1985), 388.

[13] S. Delgado, F. Diaz, L. Vera, R. Diaz and S Elmaleh ; modelling Hollow –fibre of biologically treated wastewater with and without gaz sparging. Journal of membrane science (2004) 228 (1), 55-63

[14] T. y. Cath, D Adams, and A. E. Childress, Experimental study of desalination using direct contact membrane distillation, Journal of membrane science (2003)228(1), 5-16

[15] I. Natatou, Z. Asfari, M. Burgard; Extraction liquide liquide des picrates d'alcalins par le dicyclohexyl-18-couronne-6, effet du diluant, J. Soc. Ouest-Afr.Chim, (2010), 29, 81-87.