



APPLICATION DE LA MEMBRANE LIQUIDE SUPPORTÉE À L'EXTRACTION DU Cr(III) PAR LE LASALOCIDE A

R. Tayeb^{a,b}, S. Tingry^b, M. Dhahbi^{a*}, P. Seta^b

*Laboratoire Eau et Technologies Membranaires, INRST, BP 95, 2050 Hammam-Lif, Tunisie
Institut Européen des Membranes, UMR CNRS 5635, 1919 route de Mende, 34293 Montpellier, France*

(Reçu le 14 Février 2004, accepté le 14 Janvier 2005)

RESUME: L'extraction liquide-liquide des ions chrome trivalents en utilisant le Lasalocide A comme extractant en phase organique a fait l'objet d'études en système bi-phasique (liquide-liquide) et en membrane liquide. En extraction bi-phasique, un taux d'extraction de 92 % de la quantité initiale de chrome (10^{-3} M) a été obtenu avec une solution de Lasalocide A à $5 \cdot 10^{-3}$ M dans le 2-nitrophényl octyléther (NPOE) et une solution aqueuse d'alimentation de pH 5,5. Seulement 57 % du chrome(III) ont pu être récupérés lors de la mise en équilibre de la phase organique avec une solution aqueuse de HCl à pH 0. La réextraction incomplète du métal peut être le résultat de la formation d'espèces stables en phase organique. L'utilisation d' HNO_3 à pH 0 comme solution acide de réextraction a permis de pallier cet obstacle puisqu'un taux de relargage de 89 % du métal a été obtenu dans ces conditions de milieu. L'extrapolation de cette approche de transfert de phases à l'étude du transport du chrome trivalent à travers une membrane liquide supportée (MLS) a fait apparaître un taux de récupération très faible dans les mêmes conditions optimales de pH et de concentration de chrome. Ce faible taux est expliqué par une fuite d' HNO_3 à travers la membrane, qui fait chuter le pH de la phase source à des valeurs auxquelles la complexation des ions chrome par le Lasalocide n'est plus possible. Cette fuite d'acide a été confirmée par la mesure en continu du pH des solutions aqueuses, et par la circulation séquentielle de la phase source suivie par celle de la phase réceptrice ($0,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) à travers une cellule à fibre creuse. Dans ces conditions, 19 % de chrome(III) ont été transporté au bout de 24 h de circulation.

Mots clés: Chrome, Extraction liquide-liquide, Efficacité d'extraction, Membrane liquide supportée (MLS).

ABSTRACT: The liquid-liquid extraction of Cr(III) ions has been investigated using lasalocid A as ionophore. Chromium extraction of 92 % of the initial chromium amount ($2 \text{ mL } 10^{-3} \text{ M}$) by $1 \text{ mL } 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ of Lasalocid A in 2-nitrophenyl octyl ether (NPOE) has been obtained at aqueous feed pH value of 5.5. Difficulties correlated to the stripping step were also studied because only 57 % of chromium was recovered by contact of the loaded organic phase with a solution of HCl at pH 0 was obtained. The incomplete stripping of the metal may be a result of the formation of stable species in the organic phase. The use of an acidic stripping solution made of HNO_3 at pH 0 had permitted to surmount this hindrance and to obtain a stripped ratio of 89 %. The study of Cr(III) transport through a supported liquid membrane (SLM) and under the same optimum conditions, demonstrated a very low extraction ratio. The weakness of this ratio can be explained by a HNO_3 leakage through the membrane, which in turn leads to a pH decrease in the source phase to acidic pH values where the extraction becomes impossible. This HNO_3 leakage was confirmed by pH measurements and by circulating separately the source phase and the stripping phase successively ($0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) through a hollow fibre SLM device (acting as a column system) where a recovery yield of 19 % was obtained after a circulation time of 24 h for each aqueous phase.

Key words: Chromium, Liquid-liquid extraction, Extraction efficiency, Supported liquid membrane (SLM).

INTRODUCTION

Le chrome, qui existe principalement sous forme de Cr(VI) et de Cr(III), est un élément très répandu dans les effluents de certaines industries, telles que les industries du textile, de la galvanoplastie et des tanneries [1]. Dans la région de pH 1-6, les espèces prédominantes du chrome trivalent sont le Cr^{3+} , et les hydroxydes $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [2]. Ces formes cationiques du Cr(III)

* correspondant : e-mail: mahmoud.dhahbi@inrst.rnu.tn



présentes dans les solutions aqueuses peuvent être extraites avec des extractants acides aliphatiques tels que les acides carboxyliques et/ou organophosphoriques. Par exemple, l'utilisation des acides carboxyliques [3-5] pour l'extraction du chrome trivalent conduit à des taux d'extraction pouvant atteindre 95%. Dans ces conditions, la vitesse du processus d'extraction est faible et un temps de contact prolongé de la phase aqueuse avec la phase organique est nécessaire pour obtenir un bon rendement d'extraction. En effet, le chrome(III) a été extrait par l'acide 2-bromodécanoïque (ABD) et l'acide 3,5-diisopropylsalicylique (ADIPS), mais un temps de plus de 150h a été nécessaire pour atteindre l'équilibre dans ces systèmes [4]. Cependant l'utilisation des acides organophosphoriques comme agents extractants du Cr(III) [6-9] améliore la cinétique de la réaction, mais les rendements d'extraction obtenus ne dépassent pas 60-70%. Des meilleurs taux d'extraction (de l'ordre de 90%) ont été obtenus avec des mélanges d'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) et/ou d'acide di-(2,4,4-tri-méthylpentyl) phosphinique (Cyanex 272) avec leur sels d'ammonium [7].

On se propose dans cette étude d'utiliser le Lasalocide A (voir figure 1) dissous dans le 2-nitrophényl octyléther (NPOE) comme agent extractant du chrome(III). Ce complexant fait partie de la famille des ionophores polyéthers carboxyliques non aliphatiques [10]. Des études antérieures ont déjà montré la capacité de ce complexant à extraire à la fois des métaux mono et bivalents [11-13]. L'effet sur le rendement d'extraction de plusieurs paramètres tels que le pH des phases aqueuses d'alimentation et de réextraction, et la concentration en extractant, fait l'objet des travaux présentés.

Une alternative attractive à l'extraction conventionnelle par solvants est la mise en œuvre de membranes d'affinité sous la forme de membranes liquides supportées (MLS). Les procédés utilisant ces membranes retiennent de plus en plus l'attention en raison de leur implication pour la séparation, la récupération et la concentration des acides et des métaux à partir des solutions aqueuses diluées [12-14]. L'un des points forts des MLS est de combiner en une seule opération, une étape d'extraction et une étape de réextraction (stripping), et d'être de plus, nettement moins consommatrices de solvants organiques.

La deuxième partie de cette étude est consacrée à l'extrapolation des résultats de l'extraction en phase liquide-liquide à l'extraction du Cr(III) à travers une MLS contenant le Lasalocide A comme transporteur dissous dans le NPOE.

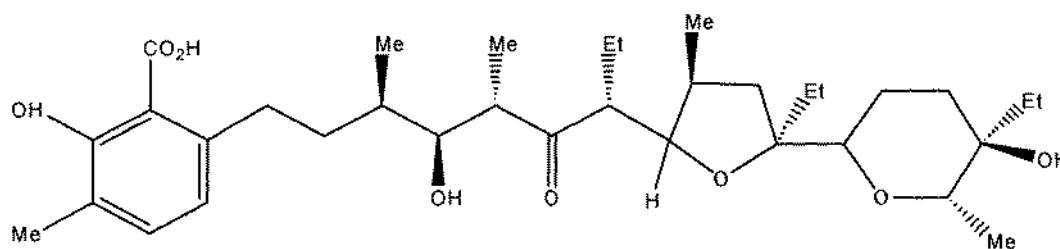


Figure 1: Formule chimique du Lasalocide A sous forme acide.

PARTIE EXPERIMENTALE

Réactifs et méthodes analytiques

Le sel de chrome qui a servi à la préparation des solutions de chrome(III) est le chlorure de chrome(III) hexahydraté $[\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}$, $2\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, purum, $\geq 98\%$). Un tampon l'acide 2-[N-morpholino] éthane sulfonique hydraté (MES, Sigma, min 99,5 %) additionné de NaOH (Carlo Erba, min 98 %) a été utilisé pour tamponner le pH du milieu. Le 2-nitrophényl octyléther (NPOE, Fluka, $\geq 99\%$) est le solvant organique choisi pour la constitution de la phase liquide membranaire. Le sel de sodium du Lasalocide A (Sigma) a été purifié et ensuite transformé en acide suivant le protocole établi par Juillard *et al.* [11]. L'eau utilisée est une eau désionisée à travers une colonne MilliQ Plus (Millipore).

L'analyse du chrome dans les solutions aqueuses a été effectuée par spectrométrie d'absorption atomique à flamme (SpectrAA 220FS Atomic absorption spectrometer Varian).

Les mesures spectrophotométriques ont été réalisées avec un spectrophotomètre Uvikon 940 (Kontron Instruments).

Extraction liquide-liquide

2mL d'une solution aqueuse à différents pH contenant 10^{-3} M de chrome(III) et 1mL de NPOE contenant $5 \cdot 10^{-3}$ M de Lasalocide A ont été agités (900 rpm) pendant au moins 24 h à 25 ± 1 °C. Après séparation des deux phases en contact par centrifugation, la phase organique a été récupérée et mise au contact d'une solution acide (HCl ou HNO₃) à différents pH puis traitée suivant les mêmes protocoles expérimentaux que ceux décrits précédemment.

Préparation de la MLS

Quelques gouttes de la solution organique, contenant l'extractant dissous dans le NPOE, sont déposées directement sur un support polymère poreux (imprégnation par absorption). La solution organique peut diffuser dans la porosité du matériau au cours de cette étape d'imbibition pendant un temps au moins de l'ordre de 48h. La pénétration du liquide organique s'effectue ainsi très facilement car la tension superficielle du liquide d'imprégnation est inférieure à la tension critique du support polymère qui est de l'ordre de 30 mN.m^{-1} . Le support polymère utilisé est un film polymère microporeux de polypropylène de type Accurel PP 2E-HF fourni par Membrana. Il présente une porosité de 75%, un diamètre moyen de pores de $0,2 \mu\text{m}$ et une épaisseur moyenne de $160 \mu\text{m}$.

La cellule utilisée permet des mesures de flux de transport membranaire. Elle comporte deux compartiments en Téflon PTFE, l'un pour recevoir la solution source et l'autre la solution réceptrice. La membrane (aire membranaire $3,142 \text{ cm}^2$) imprégnée par la solution organique est placée entre ces deux compartiments (voir figure 2). Le compartiment source dit compartiment d'alimentation (50 cm^3) contient une solution de chrome(III) 10^{-3} M à pH 5,5 et l'autre dit compartiment receveur (50 cm^3) contient une solution de HNO₃ à pH 0. Les deux compartiments sont mis sous agitation magnétique à 25 ± 1 °C.

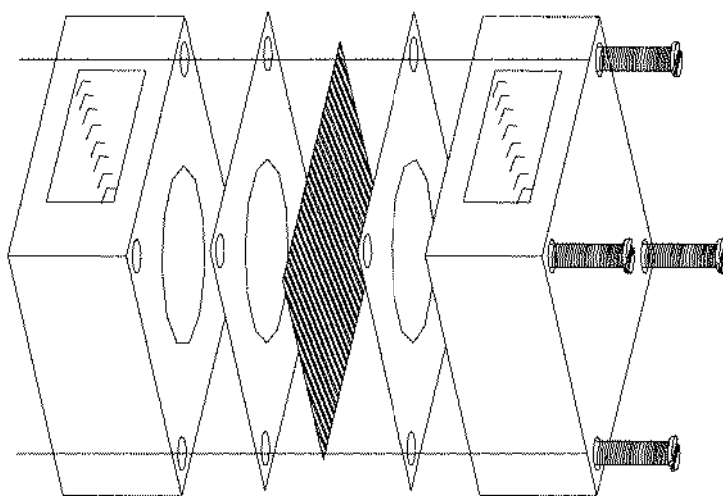


Figure 2: Schéma de la cellule de transport utilisée (à membrane film plan).



RESULTATS ET DISCUSSION

Extraction liquide-liquide du chrome(III)

Nous avons étudié l'extraction liquide-liquide du Cr(III) par le Lasalocide A sous forme acide, dissous dans le NPOE. Le pK_a du groupe acide carboxylique varie suivant les solvants utilisés, mais il est en général inférieur à 5. C'est le proton labile du groupe acide carboxylique qui est libéré dans le milieu basique contenant les cations Cr(III) ce qui permet à l'inverse la complexation de ces derniers. L'effet de la concentration en Lasalocide dans le NPOE a été étudié dans la région allant de 10^{-3} M à 10^{-2} M. Une concentration de $5 \cdot 10^{-3}$ M a permis une efficacité d'extraction optimale du métal.

La Fig. 3 représente le pourcentage de complexation du Cr(III) en fonction du pH de la solution source contenant les cations. Cette figure montre que le pourcentage d'extraction du Cr(III) augmente en passant de pH 3,3 à pH 5,5. L'étude de l'extraction au delà d'une valeur de pH de l'ordre de 5,5 n'est plus envisageable, puisqu'à partir de ce pH un début de précipitation a été observé, lié à la transformation du Cr(III) en hydroxyde $Cr(OH)_3$. Un maximum d'extraction de 92 % (de la quantité initiale) est obtenu pour un pH de la phase d'alimentation de 5,5 où les espèces prédominantes du chrome(III) sont $CrOH^{2+}$ et $Cr(OH)_2^+$. Ces résultats sont similaires à ceux reportés par Pandey *et al.* [7] qui ont utilisé le D2EHPA comme extractant. Ils ont obtenu un faible pourcentage d'extraction dans la région de pH 3-4, qui augmente vers pH 4-5 pour atteindre un maximum d'extraction de 35 % à pH 5.

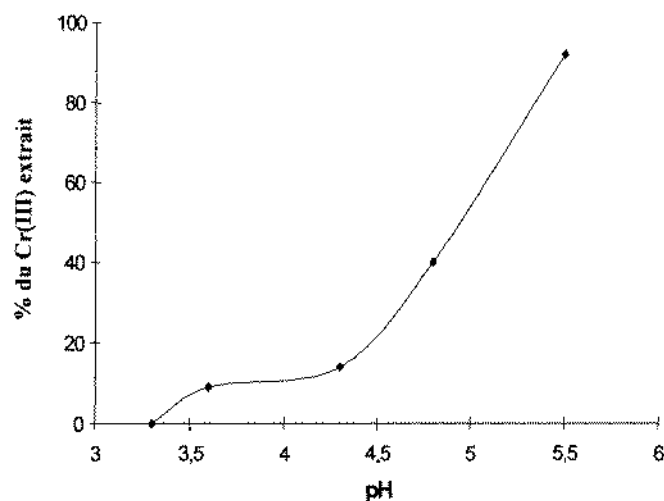


Figure 3: Pourcentage du Cr(III) extrait par le Lasalocide A dissous dans le NPOE en fonction du pH de la phase aqueuse « source ». Conditions initiales: $[Cr(III)] = 10^{-3}$ M et différents pHs. $[Lasalocide\ A] = 5 \cdot 10^{-3}$ M.

L'équilibre d'extraction (pour une solution de Cr(III) tamponnée à pH 5,5) est représenté par les équations suivantes:



où HA représente le Lasalocide A sous forme acide.

Le tableau I représente une comparaison des nos résultats d'extraction avec quelques résultats reportés dans la bibliographie. On voit bien que nous obtenons un bon rendement d'extraction au bout d'un temps d'extraction envisageable.

Tableau I. Comparaison des rendements d'extraction liquide-liquide du chrome(III).

Extractant	Temps d'extraction	pH de maximum d'extraction	Pourcentage d'extraction
ABD [4]	150 h	4,5	90 %
D2EHPA [7]	5 min	5	35 %
D2EHPA (50 % sel d'ammonium) [7]	5 min	5	99,9 %
Lasalocide A*	24 h	5,5	92 %

*notre travail.

Nous avons ensuite étudié la réextraction décomplexante du métal par une solution aqueuse acide. En effet, les cations chrome complexés sont libérés par re-protonation de l'anion carboxylate du Lasalocide à partir des protons de la phase acide réceptrice. Cette décomplexation a été réalisée avec une solution aqueuse d'HCl (voir figure 4) mise au contact d'une solution organique présentant le maximum d'extraction (soit 92 %). Comme le montre la figure 4, le pourcentage de décomplexation du chrome augmente lorsque l'acidité de la solution d'HCl augmente aussi. Ce pourcentage de l'ordre de 12 % à pH 2 atteint la valeur maximale de 57 % à pH 0. Il est intéressant de noter que seulement 61,9 % de la quantité complexée ont été réextraits. La récupération incomplète du métal a été également observée par Pandey *et al.* [7]. Pour un taux d'extraction initial de 95 %, ces auteurs ont récupéré seulement 80 % de chrome(III) avec une solution d'HCl 8 M. Cette réextraction incomplète du métal dans la solution d'HCl est dû à la formation d'espèces stables dans la phase organique [7]. Pour mettre en évidence ce phénomène, nous avons utilisé un autre acide, l'acide nitrique, qui en plus de ses propriétés acides présente des propriétés oxydantes. En effet, les nitrates peuvent oxyder le Cr(III) en Cr(VI), qui se présente alors dans ces conditions de milieu sous la forme d'anions et il ne peut plus être complexé par le Lasalocide A. L'utilisation de l'acide nitrique comme milieu acide pour la réextraction fait augmenter le rendement d'extraction qui passe de 37 % à pH 2 à 89 % à pH 0 (soit ≈ 100 % de la quantité initialement complexée).

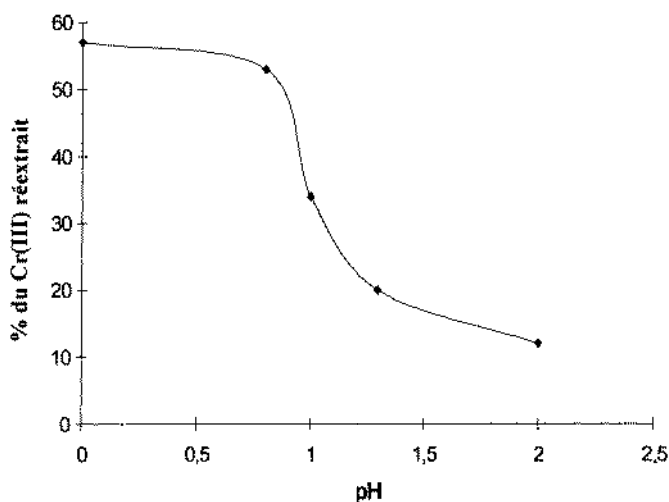


Figure 4: Pourcentage du Cr(III) réextrait dans la phase aqueuse acide en fonction du pH de la solution aqueuse HCl « réceptrice ». Conditions initiales: $[\text{Cr(III)}] = 10^{-3}$ M et $\text{pH} = 5,5$. $[\text{Lasalocide A}] = 5 \cdot 10^{-3}$ M.



Ces résultats d'extraction liquide-liquide montrent bien la faisabilité d'un procédé de récupération du chrome trivalent à travers une MLS, en utilisant le Lasalocide A comme ionophore dans le NPOE, et l'acide nitrique comme acide de conditionnement du pH du milieu récepteur.

Transport du chrome(III) à travers une MLS

Depuis le milieu des années 80, les MLS font partie intégrante des méthodes prospectives de récupération du chrome. Dans la majorité des cas c'est le transport de chrome hexavalent à travers une MLS qui a été étudié, en utilisant des sels d'ammonium quaternaires [15,16], des amines [17,18] ou d'un oxyde de phosphine [19] ou en passant par une oxydation préalable du Cr(III) en Cr(VI) en milieu H_2O_2 et NaOH [18]. La récupération du chrome directement sous sa forme trivalente a été aussi montrée possible à travers une MLS en film plan [20,21], imprégnée avec une solution organique d'acide di-nonylnaphthalène sulfonique dans l'orthoxylène. La solution d'alimentation était une solution de Cr(III) à $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ et à pH 4 alors que la solution réceptrice était une solution aqueuse d'HCl à 1 M.

En se basant sur les résultats de l'extraction liquide-liquide présentés ci-dessus qui ont permis de déterminer les conditions optimales d'extraction, le processus de transport facilité du chrome trivalent à travers une MLS en présence de Lasalocide A dissous dans le NPOE a été abordé. La composition des trois phases du système d'extraction membranaire a été choisie comme suit:

- La phase d'alimentation (source) est une solution aqueuse de Cr(III) 10^{-3} M tamponnée à pH 5,5 à l'aide d'un mélange de MES 10^{-2} M et de NaOH à la même concentration.
- La phase membranaire est une solution de Lasalocide A $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ dans le NPOE.
- La phase réceptrice (de réextraction) est une solution aqueuse de HNO_3 à pH 0.

L'étude du transport du chrome trivalent dans ce système a montré que seulement une faible quantité ne dépassant pas 5 % de la quantité initiale est transportée. Au cours du transport, une chute rapide du pH de la phase source a été observée, amenant le pH de cette phase jusqu'à des valeurs auxquelles la complexation n'est plus possible par le lasalocide A. De ce fait, dans ces expériences en MLS le transport de chrome s'est arrêté puisque la force motrice, qui est le gradient de pH entre la phase source et la phase réceptrice [12,13], a rapidement disparu. Afin d'accroître le pouvoir tampon de la phase d'alimentation, d'autres tampons (mélange de MES et de NH_3 ou mélange de triéthanolamine et de tricine) ont été testés, ainsi que l'effet d'une nette augmentation de la concentration en MES et en NaOH. Cependant, dans tous les cas, la chute de pH est demeurée importante.

Cette chute est due à une fuite d' HNO_3 à travers la membrane, confirmée par les spectres UV-visible de la solution source présentés sur la figure 5. En effet, les spectres UV de la solution source avant transport avec ajout d' HNO_3 à pH 0 (courbe 2) et après transport (courbe 3) sont caractérisés par une bande due à la présence d' HNO_3 , ce qui est bien en faveur d'une fuite d' HNO_3 dans la phase source à travers la membrane. Ce transport d'acide fait diminuer le pH de la solution source jusqu'à des valeurs suffisamment basses pour que la complexation des ions Cr(III) ne soit plus possible.

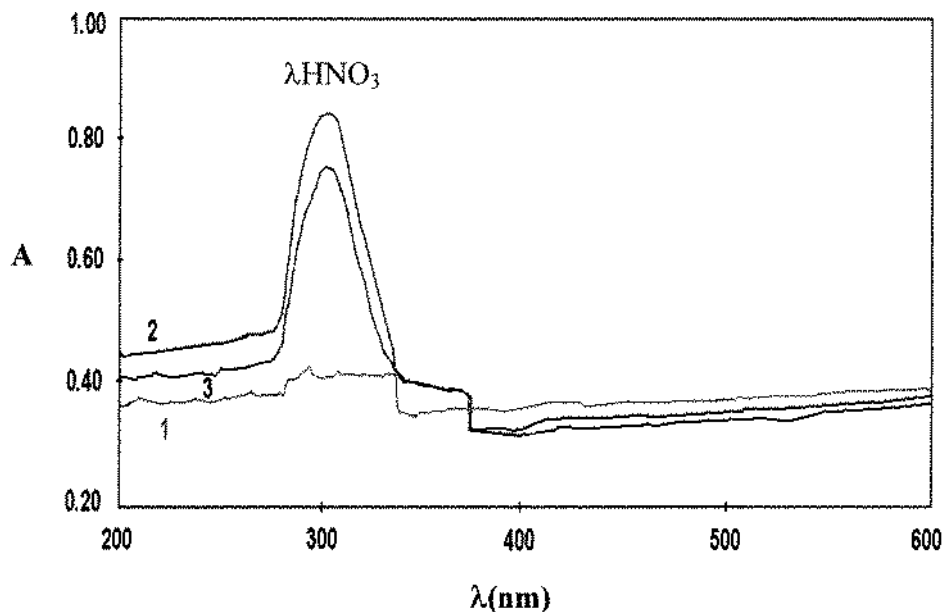


Figure 5: Spectres UV-visible. (1) solution source avant transport. (2) solution source avant transport, après ajout d' HNO_3 à pH 0. (3) solution source après transport de chrome.

Ce problème nous a conduit à utiliser une cellule à fibre creuse (voir figure 6). Nous avons constaté que la circulation simultanée de la phase source dans le "lumen" (à l'intérieur de la fibre) et de la phase réceptrice dans le côté "shell" (à l'extérieur de la fibre) conduit à un taux de récupération du Cr(III) voisin de zéro. Au contraire, la circulation séquentielle de la phase source et ensuite de la phase réceptrice (système colonne) a permis de récupérer 7 % de Cr(III), avec un temps de circulation de 4 h pour chacune des phases. Ce taux a augmenté jusqu'à 19 % pour un temps de circulation de 24 h pour chacune des deux phases aqueuses. Dans tous les cas, le débit de circulation était égal à $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Le fait que la circulation simultanée des phases conduise à un transport de chrome presque nul confirme la chute de pH de la phase source puisque les deux phases, source et réceptrice, sont dans ce cas en échange en raison du couplage assuré par la perméabilité de la phase membrane liquide organique. Par contre, ce couplage n'est plus réalisé lors de la circulation séquentielle des solutions aqueuses car la membrane liquide est au contact seulement de l'une ou de l'autre des deux phases aqueuses, mais jamais des deux en même temps.

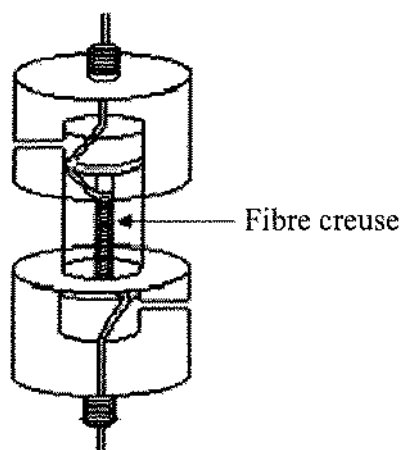


Figure 6: Schéma de la cellule à fibre creuse.



CONCLUSION

L'extraction liquide-liquide montre bien la faisabilité d'un procédé de récupération du chrome trivalent, en utilisant le Lasalocide A comme ionophore dans le NPOE, et l'acide nitrique comme acide de conditionnement du pH du milieu récepteur. L'extrapolation de cette approche d'extraction biphasique à l'étude du transport du chrome trivalent à travers une membrane liquide supportée (MLS) à film plan a fait apparaître un taux de récupération très faible dans les mêmes conditions optimales de pH et de concentration de chrome. Ce faible taux a été expliqué par une fuite d' HNO_3 à travers la membrane, qui fait baisser le pH de la phase source à des valeurs auxquelles la complexation des ions chrome par le Lasalocide n'est plus possible. Une alternative est l'utilisation d'une cellule à fibre creuse avec la circulation séquentielle de la phase source suivie par celle de la phase réceptrice.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M.J. Udy, *Chromium*, Reinhold, New York, USA, 1956.
- [2] S. Kocaoba, G. Akcin, *Talanta*, 2002, 57, 23.
- [3] W. Apostoluk, A. Bartecki, *Hydrometallurgy*, 1985, 15, 191.
- [4] J.S. Preston, *Hydrometallurgy*, 1985, 14, 171.
- [5] F.M. Doyle-Garner, A.J. Monhemius, *Metall. Trans. B*, 1985, 16, 671.
- [6] F. Islam, R.K. Biswas, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1979, 41, 229.
- [7] B.D. Pandey, G. Cote, D. Bauer, *Hydrometallurgy*, 1996, 40, 343.
- [8] P. Beneitez, S. Ayllon, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 1987, 5, 597.
- [9] M.D. Lanagan, D.C. Ibane, *Miner. Eng.*, 2003, 16, 237.
- [10] J.W. Westley, *Polyether antibiotics: naturally occurring acid ionophores. Vol. 1: Biology*, Marcel Dekker, New York and Basel, 1982.
- [11] J. Juillard, C. Tissier, G. Jeminet, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1988, 84, 951.
- [12] N. Aouad, G. Miquel-Mercier, E. Bienvenüe, E. Tronel-Peyroz, G. Jeminet, J. Juillard, P. Seta, *J. Membr. Sci.*, 1998, 139, 167.
- [13] L. Canet, P. Seta, *Pure Appl. Chem.*, 2001, 73, 2039.
- [14] P. Dzygiel, P. Wieczorek, J.A. Jonsson, M. Milewska, P. Kafarski, *Tetrahedron*, 1999, 55, 9923.
- [15] A.I. Alonso, C.C. Pentelides, *J. Membr. Sci.*, 1996, 110, 151.
- [16] M.C. Fournier-Salaün, C. Vauclair, *Desalination*, 2002, 144, 227.
- [17] R. Chiarizia, *J. Membr. Sci.*, 1991, 55, 39.
- [18] M.A. Chaudry, S. Ahmad, M.T. Malik, *Waste Manag.*, 1997, 17, 211.
- [19] F.J. Alguacil, A.G. Coedo, M.T. Dorado, A.M. Sastre, *Hydrometallurgy*, 2001, 61, 13.
- [20] O. Loiacono, E. Drioli, R. Molinari, *J. Membr. Sci.*, 1986, 28, 123.
- [21] R. Molinari, E. Drioli, G. Pantano, *Sep. Sci. Technol.*, 1989, 24, 1015.