

Diffusion dans une membrane liquide

par M. BURGARD
École Européenne de Chimie, Polymères et
Matériaux (ECPM) - 67000 Strasbourg
et M. DELUZARCHE
Lycée Kléber - 67000 Strasbourg

GÉNÉRALITÉS SUR LES MEMBRANES

Une membrane est une phase, en général solide, organique ou minérale, qui sépare deux phases fluides 1 et 2, et par laquelle diffuse une espèce chimique qui migre de la phase 1 (phase d'alimentation) vers la phase 2 (phase réceptrice) (figure 1). La diffusion d'espèces chimiques à travers une membrane est un phénomène très important qui est à la base de nombreuses applications chimiques (purification de gaz), biologiques (transport d'ions dans les membranes cellulaires), médicales (dialyse), environnementales (traitement des eaux) [1]. Depuis quelques années, on s'intéresse également à des membranes constituées d'une phase liquide (membrane liquide) [2]. Une représentation à la fois simple et caractéristique d'une membrane liquide est fournie par le tube en U où la phase membranaire liquide, immiscible et plus dense que les phases adjacentes, remplit le fond du tube (figure 2). La phase membranaire peut également être absorbée sur un support polymérique microporeux (membrane liquide supportée) [3] (figure 1). Des membranes liquides peuvent également être élaborées à partir d'émulsions [4].

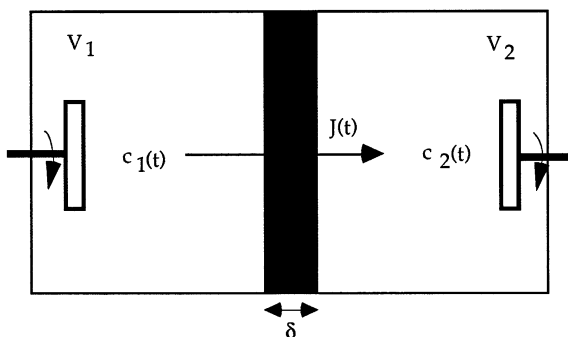


Figure 1 : Représentation schématique de la diffusion d'un soluté à travers une membrane solide ou membrane liquide supportée.

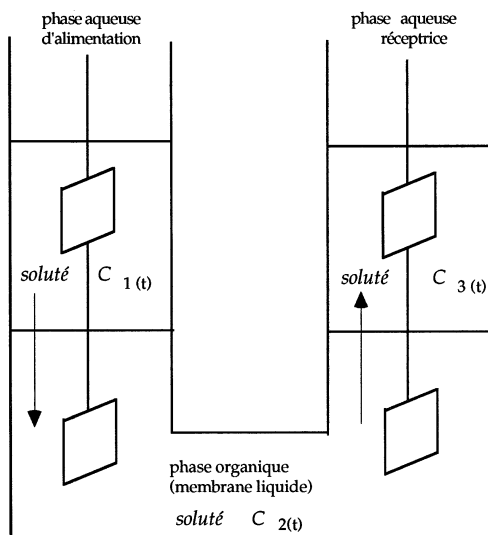


Figure 2 : Représentation schématique de la diffusion d'un soluté à travers une membrane liquide épaisse constituée d'une phase organique plus dense que les phases aqueuses adjacentes.

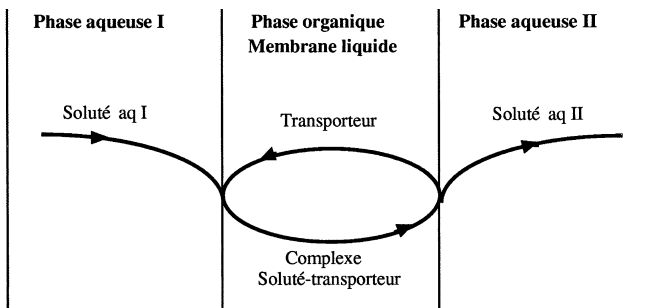


Figure 3 : Représentation du transport d'un soluté à travers une membrane liquide à l'aide d'un transporteur formant un complexe avec le soluté.

De manière générale, les membranes liquides les plus intéressantes sont celles qui contiennent un transporteur qui a la propriété de réagir avec le soluté, et ainsi d'augmenter la vitesse de transfert de ce soluté. Un transporteur peut donc être considéré comme un catalyseur du transfert (figure 3). Le transport présente un très grand intérêt lorsqu'il est sélectif ; c'est-à-dire, dans le cas où, à partir d'un système

contenant plusieurs espèces, une seule est transportée par l'intermédiaire d'un processus de diffusion du complexe soluté-transporteur. La sélectivité du transport est très liée à la notion biochimique de «reconnaissance» entre un récepteur (transporteur) et un substrat (soluté) [5]. Ainsi la membrane liquide qui contient un transporteur sélectif présente les propriétés d'une membrane semi-perméable capable de séparer et de concentrer des espèces chimiques.

RAPPELS SUR LES LOIS DE DIFFUSION

Pour comprendre le phénomène de transport à travers une membrane liquide, il est nécessaire de se rappeler quelques notions fondamentales sur la diffusion. Du point de vue conceptuel, la diffusion de l'espèce chimique est un processus irréversible dont la cinétique, dans des conditions isothermes et isobares, est décrite par les lois de Fick.

Dans ce qui suit nous nous limiterons au cas où cette diffusion a lieu à l'intérieur d'une membrane plane et selon la direction (x) perpendiculaire à son plan. La première loi de Fick exprime le flux molaire du soluté, J (unité en SI : $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) par le produit de deux facteurs :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

où $\frac{\partial c}{\partial x}$ est le gradient de concentration (en mol.m^{-4}) qui existe dans la membrane à l'abscisse x et qui représente la «force motrice» du processus, et D est le coefficient de diffusion du soluté (ou diffusivité en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$). Quelle que soit la nature physique du milieu diffusant, le coefficient de diffusion croît lorsque la taille du soluté diffusant décroît.

Soit δ l'épaisseur de la membrane. Lorsque cette grandeur est très faible, on peut établir un modèle de cinétique de diffusion à travers la membrane à partir de l'équation (1) : la vitesse d'accumulation de matière au sein d'une telle membrane étant négligeable on peut considérer qu'à chaque instant le flux d'entrée est égal au flux de sortie (régime pseudo stationnaire). Ainsi l'équation (1), adaptée à une membrane fine, permet d'exprimer le flux instantané.

MODÉLISATION DU TRANSPORT À TRAVERS UNE MEMBRANE LIQUIDE ÉPAISSE

a - Modèle du double film appliqué à l'interface liquide-liquide

Lorsque deux phases liquides sont modérément agitées, on distingue deux parties pour chacune de ces phases (figure 4) :

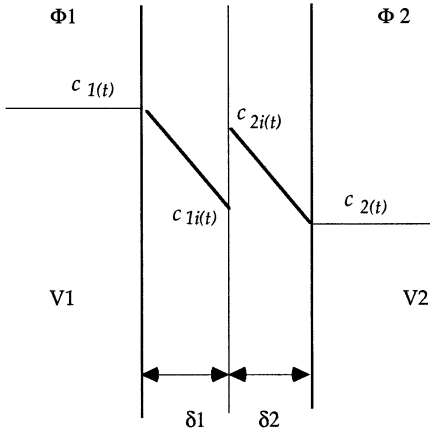


Figure 4 : Représentation schématique d'un profil de concentrations lors de la diffusion d'un soluté à travers une interface en appliquant le modèle du double film.

– la partie soumise à l'agitation (appelée «bulk» en anglais) caractérisée par l'homogénéité des concentrations ($c_1(t)$ et $c_2(t)$) à tout instant t ; cette propriété est assurée par l'agitation des phases. La modération de l'agitation maintient la stabilité de l'interface ;

– une partie constituée d'un film stagnant adjacent à l'interface, soumis aux forces de cohésions interfaciales, et que l'on peut considérer comme une membrane fine ayant une épaisseur δ , difficilement mesurable, mais qui dépend de l'état d'agitation du milieu : plus le milieu est agité, plus cette épaisseur est faible. C'est dans ces deux films que le soluté diffuse.

Le modèle du double film suppose également qu'à l'interface proprement dite, l'équilibre est réalisé «instantanément». En conséquence, les concentrations interfaciales $c_{1i}(t)$ et $c_{2i}(t)$ sont reliées par la constante de partage P qui relie également les concentrations en soluté à l'équilibre ($t = \infty$) :

$$P = \frac{c_2(\infty)}{c_1(\infty)} = \frac{c_{2i}(t)}{c_{1i}(t)}$$

Pour résumer, la description de la cinétique de transfert est obtenue à partir des deux hypothèses suivantes :

• Hypothèse 1

La loi de Fick est vérifiée et les flux instantanés d'entrée et de sortie s'écrivent :

– flux de soluté sortant de la phase 1 :

$$J_1(t) = \frac{D_1}{\delta_1} [c_1(t) - c_{1i}(t)] = -\frac{V_1}{S} \frac{dc_1(t)}{dt} \quad (2)$$

– flux de soluté entrant dans la phase 2 :

$$J_2(t) = \frac{D_2}{\delta_2} [c_{2i}(t) - c_2(t)] = + \frac{V_2}{S} \frac{dc_2(t)}{dt} \quad (3)$$

Les indices 1 et 2 se rapportent respectivement aux phases Φ_1 et Φ_2 . On note :

- J_1 et J_2 les flux de matière dans les films de diffusion (en mol.L^{-1}),
- V_1 et V_2 les volumes des deux phases,
- D_1 et D_2 sont les coefficients de diffusion de l'espèce diffusante dans ces deux couches,
- δ_1 et δ_2 sont les épaisseurs des films stagnants correspondants,
- S est l'aire de la surface de contact entre les deux phases.

• Hypothèse 2

A l'interface l'équilibre est toujours réalisé :

$$\frac{c_{2i}(t)}{c_{1i}(t)} = P \quad (4)$$

La résolution est possible en utilisant de plus l'équation de conservation (pour un système fermé) :

$$V_1 c_0 = V_1 c_{1(t)} + V_2 c_{2(t)} \quad (5)$$

où c_0 est la concentration initiale en soluté dans la phase Φ_1 (les quantités de solutés présentes dans les deux films stagnants sont négligées).

Le caractère pseudostationnaire du régime de diffusion permet d'écrire : $J_1 = J_2$, d'où :

$$(2) \text{ et } (3) \Rightarrow -\frac{1}{S} V_1 \frac{dc_1}{dt} = \frac{D_1}{\delta_1} (c_1(t) - c_{1i}(t)) = \frac{D_2}{\delta_2} (c_{2i}(t) - c_2(t))$$

$$\text{avec } (5) \Rightarrow c_2(t) = \frac{V_1}{V_2} (c_0 - c_1(t))$$

D'où, en utilisant (4), l'expression de $c_{1i}(t)$ en fonction de $c_1(t)$, et, pour simplifier, en omettant la variable t :

$$\left[P \frac{D_2}{\delta_2} + \frac{D_1}{\delta_1} \right] c_{1i} = c_1 \left[\frac{D_1}{\delta_1} - \frac{D_2 V_1}{\delta_2 V_2} \right] + \frac{D_2 V_1}{\delta_2 V_2} c_0$$

On obtient donc une expression affine de c_{1i} en fonction de c_1 . Afin de simplifier les notations nous écrirons donc par la suite, $c_{1i} = \alpha \cdot c_1 + \beta$, avec :

$$\alpha = \frac{\frac{D_1}{\delta_1} - \frac{D_2 V_1}{\delta_2 V_2}}{P \frac{D_2}{\delta_2} + \frac{D_1}{\delta_1}} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{\frac{D_2 V_1}{\delta_2 V_2} c_0}{P \frac{D_2}{\delta_2} + \frac{D_1}{\delta_1}}$$

Si l'on reporte l'expression de c_{1i} ainsi obtenue dans l'équation (1), on obtient :

$$\frac{dc_1}{dt} = \frac{SD_1(1-\alpha)}{V_1\delta_1} c_1 = \frac{SD_1\beta}{V_1\delta_1}$$

Soit en posant :

$$Q = \frac{SD_1 D_2}{V_1 V_2 (D_1 \delta_2 + P D_2 \delta_1)}$$

$$\frac{dc_1}{dt} + Q(V_1 + P V_2) c_1 = Q V_1 c_0$$

Une solution particulière de cette équation différentielle est :

$$\frac{V_1 c_0}{V_1 + P V_2}$$

Quant à la solution générale de l'équation sans second membre on trouve aisément : $c_1 = k \cdot e^{-Q(V_1 + P V_2)t}$.

On obtient donc comme solutions :

$$c_1 = c_0 e^{-At} + \frac{V_1 c_0}{V_1 + P V_2} (1 - e^{-At}) = c_0 e^{-At} + c_{1,\infty} (1 - e^{-At})$$

$$c_2 = c_0 \frac{V_1}{V_2} \left(1 - \frac{1}{1 + P \frac{V_2}{V_1}} (1 - e^{-At}) \right) = c_{2,\infty} (1 - e^{-At}) = c_0 \frac{P V_1}{V_1 + P V_2} (1 - e^{-At})$$

où $A = Q(V_1 + P V_2)$.

Remarques : Si $V_1 = V_2$, si $t \rightarrow \infty$ et si $P = 1$ on trouve bien $c_1(\infty) = c_2(\infty) = c_0/2$.

Dans le cas où $V_1 = V_2$, $D_1 = D_2$ et $\delta_1 = \delta_2$, en prenant $P = 3$ on obtient l'évolution des concentrations en fonction du temps représentée sur la figure 5.

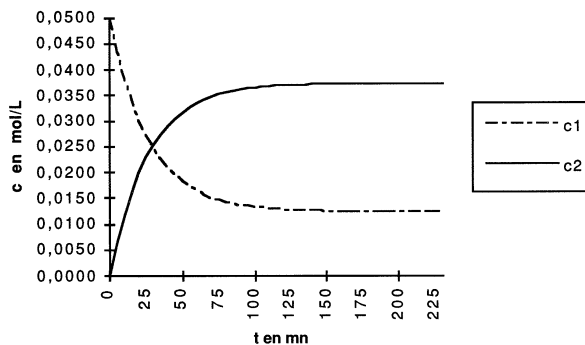


Figure 5 : Cinétique d'extraction ; évolution des concentrations c_1 et c_2 en fonction du temps. Simulation obtenue pour : $V_1 = V_2 = 0,1 \text{ dm}^3$, $D_1/\delta_1 = D_2/\delta_2 = 0,003 \text{ dm} \cdot \text{min}^{-1}$, $P = 3$ $\frac{1}{3} c_1(\infty) = c_2(\infty) = \frac{1}{4} c_0$.

b - Cas d'une membrane liquide épaisse

Une membrane liquide épaisse présente deux interfaces liquide-liquide (voir figure 6). On peut très bien décrire, à l'aide du modèle du double film, le transfert d'un soluté à travers une membrane liquide épaisse en considérant celle-ci comme un double double film ; chacune des phases est composée d'une partie agitée où les concentrations sont homogènes et de films stagnants (un film pour les phases 1 et 3, deux films pour la phase membranaire) où le soluté diffuse.

Le modèle du double film permet de décrire le phénomène de transport lorsque celui s'effectue par l'intermédiaire d'un extractant-transporteur capable de complexer, extraire et transporter un sel métallique (figure 7). Nous considérons le cas limite où le soluté n'est pas soluble dans la phase organique, et où l'extractant-transporteur est insoluble dans les phases aqueuses adjacentes. Pour fixer les idées, on prendra l'exemple du transport de thiocyanate de potassium par l'éther-couronne dicyclohexano-18-couronne-6 (dans un solvant chloré).

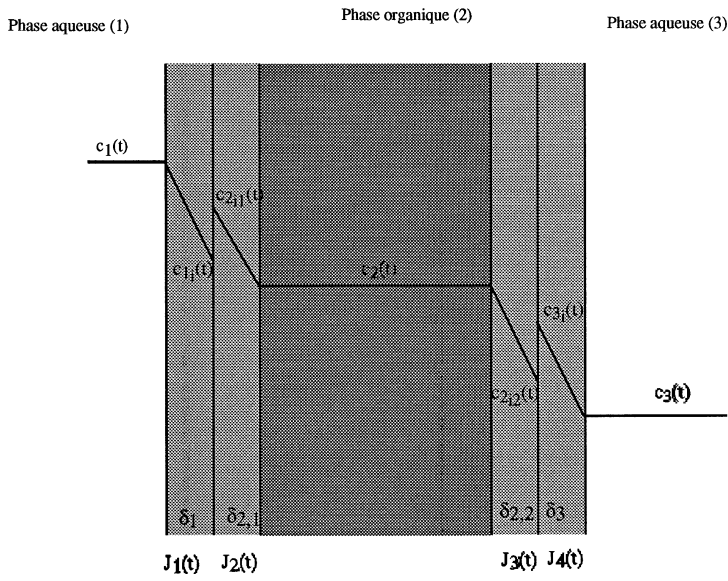


Figure 6 : Membrane liquide épaisse considérée comme un double double film.

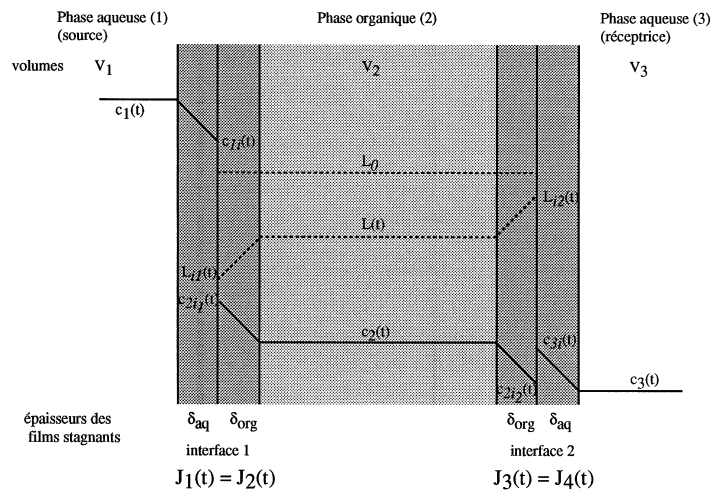


Figure 7 : Profils de concentrations dans le cas du transport d'un sel MX par un extractant transporteur L. Les concentrations c_1 et c_3 décrivent des concentrations en sel MX. Les concentrations c_2 décrivent des concentrations en complexes MLX dans la phase organique.

En appliquant le modèle du double film on distingue les étapes suivantes :

1 - Diffusion du soluté (KSCN) dans le film stagnant aqueux (1).

2 - Formation du complexe à l'interface 1 entre le soluté et l'extractant-transporteur (L) selon la réaction :



A l'interface 1 la relation d'équilibre entre les concentrations interfaciales est :

$$L_{11}(t) \cdot \left(C_{11}(t) \right)^2 \cdot K = C_{21}(t)$$

K étant la constante d'extraction relative à l'équilibre a.

3 - Diffusion du complexe KLSCN et de L (en sens inverse) dans les films stagnants de la phase membranaire.

4 - Décomposition du complexe et régénération de L à la deuxième interface selon l'équilibre a. La relation entre les concentrations interfaciales est alors :

$$L_{12}(t) \cdot \left(C_{31}(t) \right)^2 \cdot K = C_{21}(t)$$

5 - Diffusion du soluté KSCN dans le film stagnant de la phase aqueuse réceptrice.

Les c_i représentent les concentrations en K^{+} et en SCN^{-} . On se place dans l'hypothèse où, à tout instant, $J_1 = J_2$ et $J_3 = J_4$, (voir figure 7) ; c'est-à-dire que l'on néglige le temps de remplissage des couches de diffusion aux interfaces.

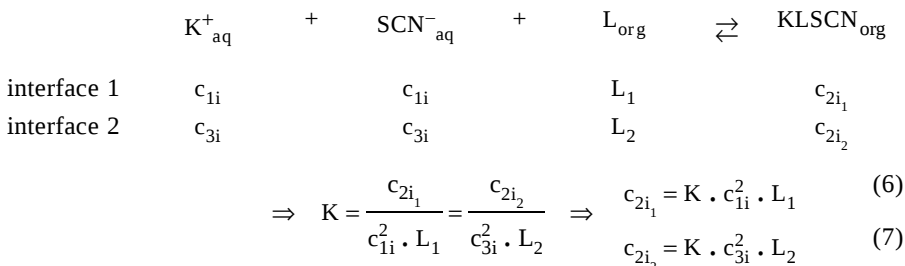
– On suppose que, dans les films de diffusion la loi de Fick s'applique : pour simplifier l'écriture on n'écrit plus la variable (t), cependant, dans le cas général toutes les concentrations considérées sont variables dans le temps.

$$\text{Première interface} \quad J_1 = \frac{D_1}{\delta_1} (c_1 - c_{11}) = J_2 = \frac{D_2}{\delta_2} (c_{21} - c_2)$$

$$\text{Deuxième interface} \quad J_3 = \frac{D_2}{\delta_2} (c_2 - c_{21}) = J_4 = \frac{D_1}{\delta_1} (c_{31} - c_3)$$

On pose $\delta_1 = \delta_{aq}$ et $\delta_2 = \delta_{org}$ (voir figure 7).

– L'équilibre aux interfaces est toujours réalisé :



– Équations de conservations :

on suppose qu'au départ, KSCN ne se trouve que dans la phase 1 et que l'éther couronne n'est soluble que dans la phase organique.

$$V_1 \cdot c_1 + V_2 c_2 + V_3 \cdot c_3 = V_1 \cdot c_0 \quad (8)$$

$$L + c_2 = L_0 \quad (8')$$

De plus, on suppose que la relation (6) est également vérifiée aux interfaces :

$$c_{2i_1} + L_1 = L_0 \quad (9)$$

$$c_{2i_2} + L_2 = L_0 \quad (10)$$

Les équations (6), (7), (9) et (10) permettent d'écrire les deux relations suivantes :

$$c_{2i_1} = \frac{K \cdot c_{1i}^2 \cdot L_0}{1 + K \cdot c_{1i}^2} \quad (11)$$

$$c_{2i_2} = \frac{K \cdot c_{3i}^2 \cdot L_0}{1 + K \cdot c_{3i}^2} \quad (12)$$

Nous disposons donc à ce stade de dix équations :

- quatre équations de diffusion,
- quatre équations de conservation,
- deux lois d'équilibre.

Or nous avons décrit le problème à l'aide de dix inconnues. Le problème est donc entièrement déterminé. La résolution analytique nécessite cependant un certain nombre d'approximations. Certaines ont déjà été faites ($J_1 = J_2$, $J_3 = J_4$) ; pour aller plus loin il faut, soit considérer des cas particuliers, soit résoudre numériquement le système.

DESCRIPTION POUR UN TRANSPORT PASSIF AVEC CONDITIONS AUX LIMITES CONSTANTES

Dans un premier temps, on étudie un système où les concentrations à l'entrée de la membrane (c_{2i_1}), et à la sortie (c_{2i_2}), sont constantes. Dans la pratique ce cas se rencontre lorsque l'on étudie les premiers temps du transfert pour lequel on observera obligatoirement $c_{2i_2} = 0$.

Nous allons également supposer que la concentration initiale de l'extractant est très inférieure à celle du sel à extraire (i.e. : $L_0 \ll c_0$). On peut alors en conclure que seule une faible fraction des ions est complexée :

$$c_{1i}(t) \approx c_0 \quad (11) \quad \Rightarrow \quad c_{2i_1} = \frac{K \cdot c_0^2 \cdot L_0}{1 + K \cdot c_0^2} = \text{constante} = x_0$$

$$c_{3i}(t) \approx 0 \quad (12) \quad \Rightarrow \quad c_{2i_2} \approx 0$$

Les équations (1) et (2) s'écrivent alors :

$$J_1 = \frac{D_1}{\delta_1} (c_0 - c_{1i}(t)) = \frac{D_2}{\delta_2} (x_0 - c_2(t))$$

$$J_3 = \frac{D_1}{\delta_1} (c_{3i}(t)) = \frac{D_2}{\delta_2} c_2(t)$$

Faisons maintenant un bilan sur le compartiment 2 en omettant, encore une fois, d'écrire la variable t :

vitesse d'accumulation = vitesse d'entrée – vitesse de sortie

$$\Leftrightarrow V_2 \frac{dc_2}{dt} = S \cdot J_1 - S \cdot J_3 = \frac{SD_2}{\delta_2} (x_0 - c_2) - \frac{SD_2}{\delta_2} \cdot c_2 = \frac{SD_2}{\delta_2} (x_0 - 2c_2)$$

En posant $\alpha = \frac{S \cdot D_2}{\delta_2 \cdot V_2}$ on obtient alors l'équation différentielle :

$$\frac{dc_2}{dt} + 2\alpha \cdot c_2 = \alpha \cdot x_0$$

La solution de cette équation est :

$$c_2 = \frac{x_0}{2} \left(1 - e^{-2\alpha t} \right) \quad (13)$$

De la même façon on peut faire un bilan de flux de matière dans le compartiment 3 :

$$V_3 \frac{dc_3}{dt} = S \cdot J_2 = S \cdot \frac{D_2}{\delta_2} c_2 \Rightarrow dc_3 = \frac{S \cdot D_2 \cdot x_0}{2 \cdot \delta_2 \cdot V_3} - \frac{S \cdot D_2 \cdot x_0}{2 \cdot \delta_2 \cdot V_3} e^{-2\alpha t} dt$$

On aboutit facilement à la solution suivante :

$$c_3(t) = \frac{x_0}{2} \left(\beta \cdot t + \frac{V_2}{2V_3} \left(e^{-2\alpha t} - 1 \right) \right) \quad (14)$$

en posant :

$$\beta = \frac{S \cdot D_2}{\delta_2 \cdot V_3}$$

Les équations (13) et (14) contiennent un terme exponentiel. Lorsque ce terme peut être négligé, l'expression de c_2 devient $c_2 = x_0/2$, ce qui est la concentration en complexe dans la membrane liquide pour le régime stationnaire (concentration dans la membrane indépendante du temps).

L'expression correspondante de c_3 : $c_{3, \lim} = \frac{x_0}{2} \beta t - \frac{x_0}{4} \frac{V_2}{V_3}$, est une droite de pente $a = x_0 \beta/2$ qui est reliée à la vitesse de transfert v' (mol/unité de temps) du régime stationnaire par la relation :

$$v' = a \cdot V_3 = \frac{D_2 x_0 S}{2 \delta_2} = S \cdot J_{\text{station}}$$

Par ailleurs, on définit le temps $t = t_R$ pour lequel $c_{3, \text{lim}} = 0$:

$$t_R = \frac{V_2}{S} \cdot \frac{\delta_2}{2D_2} = \frac{1}{2\alpha}$$

On voit que t_R contient les «dimensions» de la membrane liquide par l'intermédiaire du facteur V_2/S assimilable à une épaisseur. t_R , défini comme le temps de rétention de la membrane liquide, est d'autant plus petit que cette épaisseur est petite.

Application numérique : Soit F le rapport D/δ . Ce rapport appelé coefficient de transfert sera pris constant c'est-à-dire qu'il sera le même pour tous les compartiments. De même les volumes des trois compartiments seront pris identiques ainsi que les aires des deux interfaces. On prendra ainsi :

$$\begin{aligned} F &= 0,003 \text{ dm.mn}^{-1} & V_1 = V_2 = V_3 &= 0,100 \text{ dm}^3 & S &= 10 \text{ dm}^2 \\ K &= 5 & c_0 &= 0,100 \text{ mol.dm}^{-3} & L_0 &= 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3} \end{aligned}$$

La représentation graphique de l'évolution des concentrations dans les phases 2 et 3 en fonction du temps (figure 8) montre que le régime stationnaire est établi pratiquement à partir de 6 mn et on vérifie bien que la concentration membranaire dans le régime stationnaire est $x_{0/2}$. Le temps de rétention t_R est de 1,7 mn.

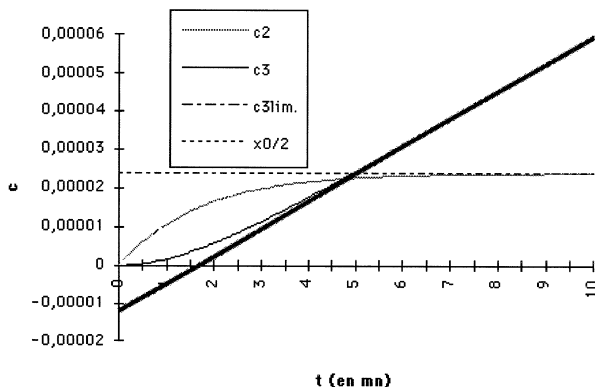


Figure 8 : Cinétique de transport dans le cas des conditions aux limites constantes.

On obtient alors la courbe ci-dessus (figure 8). Pour les valeurs numériques utilisées on constate que t_R est de l'ordre de la minute (1,7 mn).

L'expression trouvée ci-dessus demeure valable tant que les deux approximations ($c_1 \approx c_0$ et $c_3 \approx 0$) demeurent valables. Ceci est bien sûr réalisé en début de réaction, mais peut aussi être imposé en cas de système ouvert : on fait circuler un flux de concentration c_0 en thiocyanate de potassium dans le compartiment 1, et de l'eau pure dans le compartiment 3. L'expression trouvée pour c_3 est alors non valable, en revanche celle de c_2 montre qu'il existe, dans ce cas un véritable état stationnaire.

SYSTÈME NON STATIONNAIRE PASSIF

Nous allons maintenant traiter le cas plus général (pour un système fermé) où les seules restrictions apportées sont les suivantes :

- on a, à tout instant, $J_1 = J_2$ et $J_3 = J_4$ (pas d'accumulation dans les couches de diffusion),
- la loi de Fick s'applique,
- les équilibres sont réalisés aux interfaces.

Ce modèle permet de décrire tout le processus jusqu'à l'état d'équilibre du système caractérisé par l'égalité des concentrations dans la phase 1 et la phase 3 (transport passif). Reprenons l'exemple du transfert du thiocyanate de potassium par l'éther couronne.

Afin de simplifier un peu les calculs nous considérerons que les aires des interfaces sont les mêmes (S), et que les volumes des trois phases sont égaux ($V_1 = V_2 = V_3 = V$). Enfin, pour alléger un peu les notations, nous poserons :

$$\frac{D_1}{\delta_1} = F \quad \text{et} \quad \frac{D_2}{\delta_2} = r \cdot F$$

Le système se décrit donc à l'aide des équations-bilan suivantes :

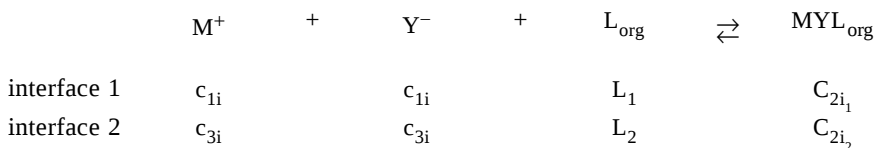
$$V \frac{dc_1}{dt} = -S \cdot J_1 \quad V \frac{dc_2}{dt} = -S \cdot (J_2 - J_3) \quad V \frac{dc_3}{dt} = S \cdot J_4$$

avec :

$$J_1 = F (c_1 - c_{1i}) = rF (c_{2i_1} - c_2) = J_2$$

$$J_3 = rF (c_2 - c_{2i_2}) = F (c_{3i} - c_3) = J_4$$

A chaque interface l'équilibre est réalisé :



Si on ajoute les équations de conservations, on dispose des équations suivantes :

$$J_1 = J_2 \Rightarrow c_1 - c_{1i} = r \left(c_{2i_1} - c_2 \right) \quad c_{2i_1} = \frac{K \cdot L_0 \cdot c_{1i}^2}{1 + K \cdot c_{1i}^2}$$

$$J_3 = J_4 \Rightarrow r \left(c_2 - c_{2i_2} \right) = c_{3i} - c_3 \quad c_{2i_2} = \frac{K \cdot L_0 \cdot c_{3i}^2}{1 + K \cdot c_{3i}^2}$$

On est ainsi amené à résoudre les deux équations du troisième degré :

$$K \cdot c_{1i}^3 + c_{1i}^2 (rKL_0 - rKc_2 - Kc_1) + c_{1i} - rc_2 - c_1 = 0$$

$$K \cdot c_{3i}^3 + c_{3i}^2 (rKL_0 - rKc_2 - Kc_3) + c_{3i} - rc_2 - c_3 = 0$$

Connaissant c_1 , c_2 et c_3 à un instant t on peut ainsi calculer c_{1i} et c_{3i} . Il suffit alors de résoudre le système différentiel :

$$\frac{dc_1}{dt} = -\frac{S \cdot F}{V} (c_1 - c_{1i})$$

$$\frac{dc_2}{dt} = \frac{r \cdot S \cdot F}{V_2} (c_{2i_1} + c_{2i_2} - 2c_2)$$

$$\frac{dc_3}{dt} = \frac{S \cdot F}{V} (c_{3i} - c_3)$$

Cette résolution peut être effectuée, par exemple, numériquement, par une méthode de Runge-Kutta. On peut ainsi, pas à pas, calculer c_1 , c_2 et c_3 en fonction du temps. Pour calculer les racines des équations du troisième degré on utilise une méthode de Newton.

On remarque (figure 9) que la cinétique de transfert est très sensible à la valeur de la constante d'extraction.

Pour une valeur petite de la constante (figure 9a), la cinétique est lente et la concentration en complexe dans la membrane est faible (inférieure à $L_0/2$).

Lorsque la valeur de la constante d'extraction augmente (figure 9b), la cinétique est plus rapide et la concentration en complexe dans la membrane tend vers $L_0/2$.

Pour des valeurs de K encore plus grandes, on constate que le ralentissement du transfert est associé au fait que la concentration en complexe dans la membrane atteint des valeurs supérieures à $L_0/2$ (figure 9c).

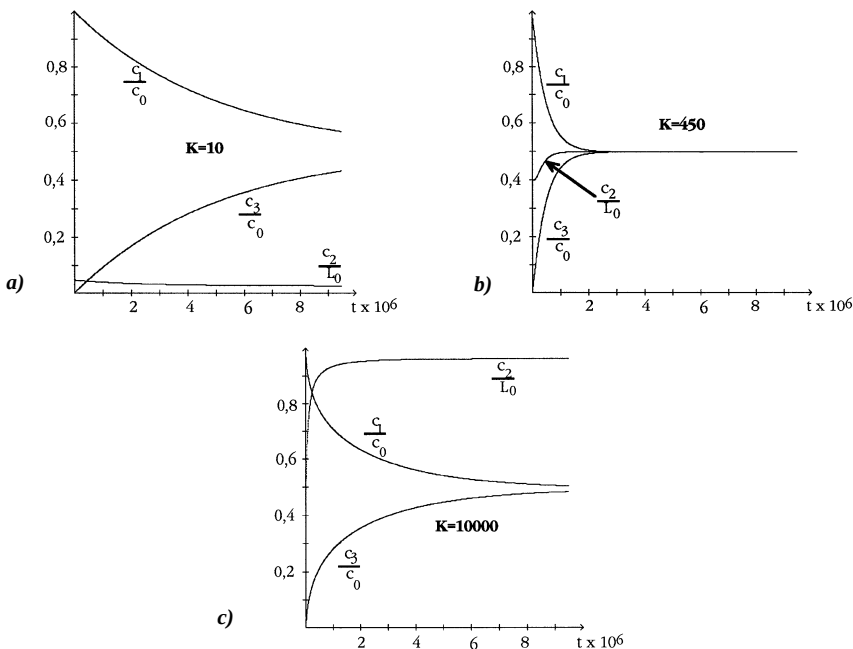


Figure 9 : Transfert passif d'un sel à l'aide d'un transporteur.

Les courbes représentent $c_1(t)/c_0$, $c_2(t)/L_0$ et $c_3(t)/c_0$.

$F = 0,003 \text{ dm}^3/\text{mn}$, $V = 0,01 \text{ dm}^3$, $S = 0,1 \text{ dm}^2$, $L_0 = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$, $c_0 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

$r = 1$ {rapport des coefficients de diffusion entre la phase organique et la phase aqueuse}.

En outre, on vérifie bien dans tous les cas, qu'à l'équilibre ($t = \infty$), $c_1 = c_3$.

L'effet de la constante sur le transfert est également illustré par l'étude du temps τ nécessaire pour que l'équilibre soit atteint à 99 %, c'est-à-dire que :

$$2 \frac{|c_1(\tau) - c_3(\tau)|}{c_0} \leq 0,01$$

Ce temps commence par diminuer lorsque K augmente, passe par un minimum pour une valeur optimale de K (tableau 1, figure 10), valeur qui dépend des paramètres du système (concentrations initiales, volumes, surfaces). Cette analyse fait apparaître que :

- si la constante d'extraction est petite, la vitesse est faible du fait de la concentration faible en complexe à l'interface d'entrée,
- si la constante d'extraction est très grande, la concentration en complexe à l'interface d'entrée est égale à L_0 pendant pratiquement tout le processus. Cette concentration est très rapidement forte à l'interface de sortie ; la membrane est saturée en complexe et ne libère que lentement ce complexe à la deuxième interface.

K	10	50	200	450	1000	5000	10 000
τ (mn)*	$28,5 \cdot 10^5$	$6,97 \cdot 10^5$	$3,13 \cdot 10^5$	$2,72 \cdot 10^5$	$3,15 \cdot 10^5$	$8,43 \cdot 10^5$	$15,3 \cdot 10^5$
* 10^6 mn représentent 1,9 ans !							

Tableau 1 : Effet de la constante d'extraction sur le temps de transfert (voir figure 10).

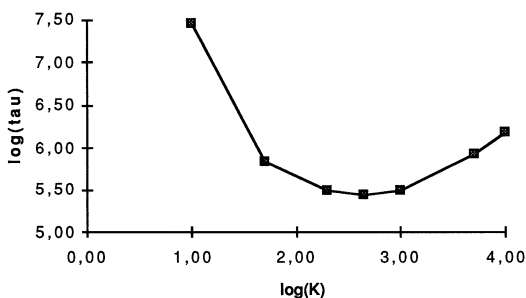


Figure 10 : Effet de la constante d'extraction sur la rapidité du transfert.

TRANSPORT COUPLÉ EN RÉGIME NON STATIONNAIRE

La méthode précédente montre que l'on ne peut pas transférer plus de la moitié du produit initialement présent. On peut améliorer le transfert de thiocyanate de potassium en ajoutant dans la phase d'alimentation un thiocyanate non extractible par l'éther couronne, par exemple du thiocyanate de lithium (figure 11).

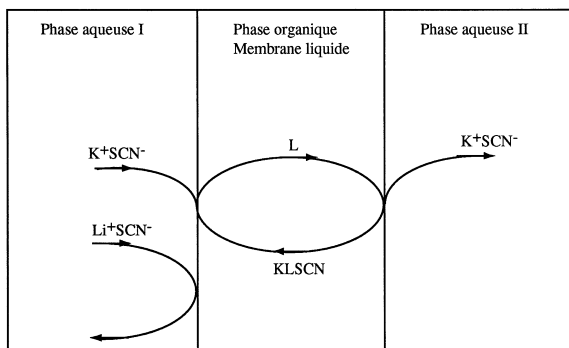


Figure 11 : Représentation du transport d'un soluté à travers une membrane liquide à l'aide d'un transporteur formant un complexe avec l'un des solutés.

On peut dire que, dans ces conditions, le transport de KSCN est «poussé» par l'excès de thiocyanate dans la phase d'alimentation (I). On réalise ainsi un co-transport couplé, K^+SCN^- .

La membrane liquide fonctionne donc comme une membrane semi-perméable qui permet le transfert de KSCN et constitue une barrière au transfert de LiSCN.

Si le thiocyanate est en excès, on doit avoir les concentrations suivantes dans les phases 1 et 3 :

	K^+_{aq}	+	SCN^-_{aq}	+	L_{org}	$\rightleftharpoons$	$KLSCN_{org}$
phase 1	c_1		y		L		c_2
phase 3	c_3		c_3		L		c_2

Ce processus est parfois appelé «transport contre le gradient de concentration» (en anglais «up-hill transport»).

A l'équilibre ($t = \infty$) : $K = \frac{c_2}{c_1 \cdot y \cdot L} = \frac{c_2}{c_3^2 \cdot L}$ soit $c_1 \cdot y = c_3^2$. On conçoit bien que, si

y est suffisamment grand, c_3 peut devenir grand lui aussi. On peut d'ailleurs déterminer entièrement l'état final du système. En effet, si l'on néglige la quantité de cation présente

sous forme de complexe dans la phase organique, on a la relation : $c_1 + c_3 \equiv c_0$ (pour des volumes V_1 et V_3 égaux). On aboutit donc à l'équation du second degré :

$$c_3^2 + y \cdot c_3 - y \cdot c_0 = 0$$

L'évolution des concentrations en fonction du temps (figure 12a et 12b) sont calculées en utilisant les paramètres suivants :

$$F = 0,003 \text{ dm}^3/\text{mn}$$

$$K = 10$$

$$V = 0,01 \text{ dm}^3$$

$$S = 0,1 \text{ dm}^2$$

$$L_0 = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$c_0 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

$r = 1$ {rapport des coefficients de diffusion entre la phase organique et la phase aqueuse}

valeurs déjà utilisées dans le paragraphe précédent. On fait varier la concentration y (exprimée en mol.L^{-1}) .

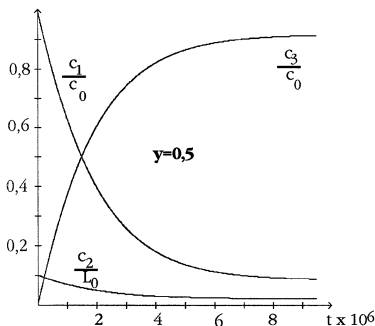


Figure 12a : Cinétique du transport couplé pour une concentration en thiocyanate de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

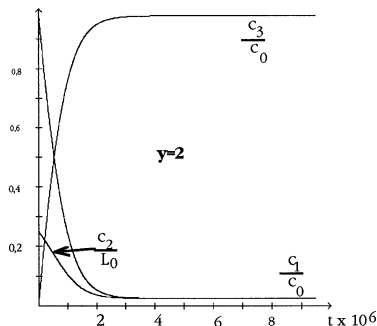


Figure 12b : Cinétique du transport couplé pour une concentration en thiocyanate de 2 mol.L^{-1} .

On constate assez facilement que l'extraction est d'autant plus rapide que la concentration en sel de fond est élevée. Afin de quantifier cet effet, on introduit un temps τ' tel que l'équilibre soit réalisé à 99 %, c'est-à-dire tel que :

$$\frac{2 \left| y \cdot c_1 - c_3^2 \right|}{c_0^2} \leq 0,01$$

Les résultats montrent (tableau 2, figure 13) l'effet de la concentration y sur τ' .

y (mol.L ⁻¹)	0,25	0,50	1,0	2,0
τ' (en mn)	$2,1.10^6$	$1,3.10^6$	$0,80.10^6$	$0,48.10^6$

Tableau 2 : Influence de la concentration du sel de fond sur le temps de transfert.

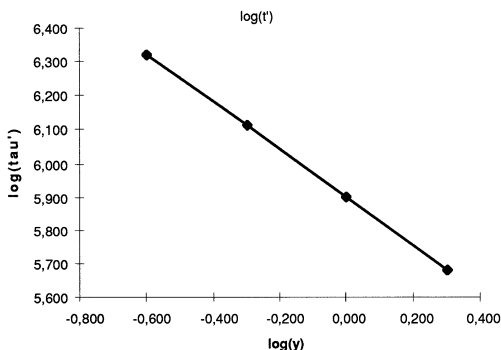


Figure 13 : Effet de la concentration en sel de fond sur la rapidité du transfert.

L'ensemble de ces résultats montrent que l'on dispose d'une méthode efficace pour séparer des cations. L'inconvénient est que le phénomène est très lent et que, si l'on veut opérer dans des délais raisonnables, il faut disposer d'énormes surfaces de contact. Pratiquement ceci est obtenu par diverses techniques (membranes liquides à émulsion, membranes liquides imprégnées, sur fibres creuses...).

RÉALISATIONS EXPÉRIMENTALES

Des propositions d'expériences qui mettent en jeu des membranes liquides sont proposées dans la littérature [6]. Notre présentation est plus axée sur l'aspect modélisation de la cinétique. A partir du montage présenté sur la figure 2, on peut facilement réaliser l'expérience du transport passif du thiocyanate de potassium par l'éther-couronne DC 18 couronne 6 [7] tel qu'il est présenté précédemment.

Mise en œuvre et déroulement de la manipulation

Dans un tube en U (figure 2) on introduit tout d'abord une solution d'extractant-transporteur (DC 18C6 : 2.10^{-3} M dans le chloroforme : 160 mL). Puis dans un des bras du tube on verse avec précaution une solution de thiocyanate de potassium 0,3 M (80 mL) et dans l'autre bras 80 mL d'eau distillée. On place alors soigneusement, dans chacun des bras, un agitateur à deux pales qui permet d'homogénéiser la phase aqueuse

correspondante ainsi que la phase organique. Ces deux agitations s'opèrent au moyen de deux moteurs synchrones (Bioblock) tournant à 100 t/min. L'ensemble du tube en U est immergé dans un bain thermorégulé (25°C).

Expérience de transport

On démarre l'agitation des phases. On effectue sur une période de trois heures environ six prélèvements (vol : 1 mL) de la phase aqueuse réceptrice (phase aqueuse II) et, en fin de manipulation, on effectue également un prélèvement de la phase organique (vol : 1 mL).

Expérience d'extraction liquide-liquide

Parallèlement, on effectue à l'aide d'une ampoule à décanter une expérience d'extraction liquide-liquide en mettant en contact (volume à volume) une solution de thiocyanate de potassium (0,3 M) et une solution d'éther-couronne DC 18C6 ($2 \cdot 10^{-3}$ M) dans le chloroforme. Après agitation et décantation (équilibre), on prélève 1 mL de phase organique en vue de l'analyse.

Analyses

On est amené à effectuer des analyses de KSCN contenu dans des phases aqueuses et dans des phases organiques sous forme de complexe KL SCN (L = DC 18C6).

L'analyse des phases organiques s'effectue en mettant en contact le volume de phase organique prélevé (1 mL) avec un volume identique de phase aqueuse (eau distillée). La quantité de thiocyanate est ainsi retransférée quantitativement dans la phase aqueuse en une seule étape. Ceci est rendu possible du fait de la faible constante d'extraction du thiocyanate de potassium par les éthers couronnes dans les solvants chlorés.

On opère les dilutions appropriées des échantillons aqueux et on effectue toutes les analyses par une colorimétrie en phase aqueuse du thiocyanate de fer, obtenue à l'aide d'une solution ferrique acidulée ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$: 0,02 M, HNO_3 : 0,2 M ; colorimétrie FeSCN^{2+} , $\lambda = 456$ nm, $\epsilon_0 = 1583 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). On appellera $C_{3\text{exp}}$ les concentrations de thiocyanate mesurées dans la phase aqueuse réceptrice (phase aqueuse II), $C_{2\text{exp}}$, la concentration de thiocyanate dans la phase organique obtenue au temps t de fin de manipulation dans l'expérience de transport, et C'_1 ($C'_1 = 1,85 \pm 0,05 \cdot 10^{-3}$ M) la concentration mesurée de thiocyanate dans la phase organique de l'expérience d'extraction. Cette concentration est égale à la concentration $C_{2i_1} = x_0$.

L'ajustement des courbes théoriques sur les points expérimentaux s'effectue sur un tableur approprié en faisant varier le coefficient F (figure 14).

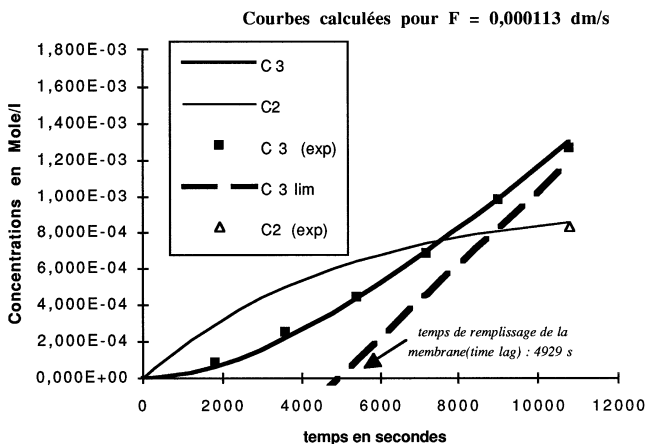


Figure 14 : Transport passif de thiocyanate de potassium par l'éther couronne DC 18C6 dans le chloroforme. Conditions expérimentales : voir texte.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.-P. BRUN : «*Procédés de séparation par membranes*», (Masson 1989).
- [2] H.L. ROSANO, P. RUBY et J.H. SCHULMAN - J. Phys. Chem. ; 65, 1704, (1961).
- [3] R.W. BAKER, M.E. TUTTLE, D.J. KELLY et H.K. LONSDALE - J. Membr. Sci., 2, 213, (1977).
- [4] N.N. LI - Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 10, 2, (1971).
- [5] J.M. LEHN - Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 29, 1304, (1990).
- [6] J.D. LAMB, J.J. CHRISTENSEN et R.M. IZATT - J. Chem. Ed. 57, 3, (1980).
- [7] M. BURGARD, I. NATATOU et A. HAGEGE, XII^e JIREC Strasbourg, juin 1995.