



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie Analytique

Par :

*M<sup>elle</sup> BERZAIM Imène*

*M<sup>elle</sup> YAHIAOUI Asma*

Sur le thème

---

***Etude Comparative De Deux Liquides Ioniques  
(Aliquat336 [Cl] et Aliquat336 [SCN]) Dans  
L'extraction Liquide-Liquide Du Colorant  
« Orange De Téton »***

---

Soutenu publiquement le 19 Juin 2018 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr ABDERRAHIM Omar	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr DIDI Mohamed Amine	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mr OUKEBDANE Khalil	MCA	Université de Tlemcen	Encadreur

*Laboratoire Des Technologies De Séparation & De Purification (LTSP)  
Tlemcen - Algérie*

*Je suis de ceux qui pensent que la science est d'une grande beauté. Un scientifique dans son laboratoire est non seulement un technicien : il est aussi un enfant placé devant des phénomènes naturels qui l'impressionnent comme des contes de fées.*

**– Marie Curie –**

## *Dédicaces*

*A mes très chers parents,  
A ma très chère sœur,  
A mes très chers frères,  
A tous ceux qui me sont chers.*

*A mon binôme **Imène**, mes  
remerciements ne pourront jamais  
égaler ta profonde compréhension,  
ton grand cœur qui m'a apporté  
du soutien au moment où j'avais  
besoin d'aide.*

# *Dédicaces*

*A mes très chers parents,  
A ma famille,  
A mes amis.*

*Une dédicace très spéciale à mon  
binôme **Asma YAHIAOUI**.  
Travailler à ces cotés fut un réel  
plaisir. J'ai beaucoup apprécié  
son sérieux, sa gentillesse et sa  
joie de vivre. Son soutien moral  
et ces encouragements dans les  
moments difficiles furent très  
utiles à l'accomplissement de ce  
travail.*

Imène BERZAIM

## **Remerciements**

*Les travaux exposés dans ce mémoire ont été réalisés au laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) de L'université Abou Bakr Belkaid Tlemcen, sous la direction de Mr **Mohamed Amine DIDI**, professeur à l'université Abou Bakr Belkaid. Qu'il puisse trouver ici toute la reconnaissance et la gratitude pour son accueil. Nous tenons aussi à le remercier d'avoir accepté de juger ce travail, de l'intérêt porté à ce manuscrit et du temps consacré à l'évaluation de ce travail*

*Nous tenons particulièrement à remercier notre encadreur Mr **Khalil OUKEBDANE** pour toute l'aide précieuse et le soutien qu'il nous a apportés durant l'accomplissement de ce travail. Il a fait preuve de bienveillance, d'une grande disponibilité et a été une source constante de conseils qui ont rendus ce travail très enrichissant sur le plan scientifique mais aussi sur le plan humain.*

*Nos remerciements s'adressent aussi à Mr **ABDERRAHIM Omar** de nous avoir fait l'honneur de présider ce jury et nous lui exprimons toute notre reconnaissance pour tout ce qu'il nous a apporté durant toutes ces années.*

*Nous remercions aussi l'ensemble du personnel du laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) d'avoir veillé aux bonnes conditions de travail, pour la sympathie qu'ils nous ont témoignée et aussi pour toute l'aide qu'ils ont portée à l'accomplissement de cette thèse.*

*Nos remerciements les plus sincères vont à tous nos professeurs de Master pour ces deux années. Leur accessibilité et leur sens moral ont fait que notre formation se passe dans les meilleures conditions.*

# Sommaire

Introduction générale

## Partie I : Partie Bibliographique

### Chapitre I : Extraction liquide-liquide

<b>I. GENERALITES :</b> .....	<b>3</b>
I. 1. Quelques définitions :.....	3
I. 2. Principe de l'extraction liquide-liquide :.....	4
I. 3. Paramètres d'une extraction liquide-liquide : .....	5
<b>II. LES DIFFERENTS TYPES D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE :</b> .....	<b>5</b>
II. 1. Extraction simple :.....	5
II. 2. Extraction multiple : .....	6
<b>III. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE CETTE TECHNIQUE :</b> .....	<b>6</b>
<b>IV. FACTEURS INFLUANÇANT L'EXTRACTION :</b> .....	<b>7</b>
IV. 1. La matrice :.....	7
IV. 2. Le soluté :.....	7
IV. 3. Le pH :.....	7

### Chapitre II : Liquides ioniques : Propriétés, synthèses et applications

<b>I. INTRODUCTION :</b> .....	<b>8</b>
<b>II. GENERALITES SUR LES LIQUIDES IONIQUES :</b> .....	<b>9</b>
II. 1. Définition :.....	9
II. 2. Historique : .....	11
<b>III. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES LIQUIDES IONIQUES :</b> .....	<b>13</b>
III. 1. Stabilité thermique et point de fusion :.....	13
III. 2. Densité et viscosité :.....	13
III. 3. Solubilité : .....	14
III. 3. a. Solubilité dans l'eau :.....	14
III. 3. b. Solubilité dans les solvants organiques : .....	14

<b>IV. SYNTHÈSE DES LIQUIDES IONIQUES :</b>	<b>14</b>
IV. 1. Procédé de synthèse des liquides ioniques :	15
IV. 2. Purification et pureté des liquides ioniques :	16

<b>V. APPLICATIONS DES LIQUIDES IONIQUES :</b>	<b>16</b>
--	-----------

## **Chapitre III : Colorants Textiles et Pollution**

<b>I. GENERALITES SUR LES COLORANTS :</b>	<b>18</b>
---	-----------

<b>II. CLASSIFICATION DES COLORANTS :</b>	<b>19</b>
---	-----------

II. 1. En fonction de leur origine :	19
--------------------------------------	----

<b>III. ASPECT TOXICOLOGIQUE:</b>	<b>24</b>
-----------------------------------	-----------

III. 1. Risques sur la santé humaine :	24
--	----

III. 2. Impact sur les milieux aquatiques :	24
---	----

III. 3. Toxicité des colorants azoïques :	25
---	----

## **Chapitre IV : Techniques d'Analyses**

<b>I. INTRODUCTION :</b>	<b>26</b>
--------------------------	-----------

<b>II. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VISIBLE :</b>	<b>26</b>
--	-----------

II. 1. Principe :	27
-------------------	----

II. 2. Application de la spectrométrie UV-Visible :	28
---	----

II. 2. 1. Analyse qualitative :	28
---------------------------------	----

II. 2. 2. Analyse quantitative :	28
----------------------------------	----

II. 3. Appareillage :	29
-----------------------	----

II. 3. 1. Spectrophotomètre à mono-faisceau :	29
---	----

II. 3. 2. Spectrophotomètre à double-faisceau :	30
---	----

## **Partie II : Partie expérimentale**

<b>I. INTRODUCTION :</b>	<b>31</b>
--------------------------	-----------

<b>II. REACTIFS ET PRODUITS UTILISES :</b>	<b>32</b>
--	-----------

<b>III. INSTRUMENTS ET APPAREILS UTILISES :</b>	<b>33</b>
---	-----------

<b>IV. SYNTHÈSE DU LIQUIDE IONIQUE ALIQUAT336 [SCN]:</b>	<b>33</b>
--	-----------

IV. 1. Procédé de synthèse :	33
------------------------------	----

IV. 2. Purification :	34
-----------------------	----

<b>V. PREPARATION DES SOLUTIONS :</b> .....	<b>34</b>
V. 1. Préparation de la solution mère du colorant (Orange de Télon) :.....	34
V. 2. Préparation des solutions mères en liquides ioniques :.....	35
<b>VI. PROCEDE D'EXTRACTION :</b> .....	<b>37</b>
<b>VII. METHODE D'ANALYSE :</b> .....	<b>38</b>
<b>VIII. ETUDE PARAMETRIQUE D'EXTRACTION :</b> .....	<b>38</b>
VIII. 1. Effet du temps d'agitation : .....	38
VIII. 2. Effet de la concentration initiale du colorant :.....	39
VIII. 3. Effet de la concentration initiale en liquide ionique :.....	39
VIII. 4. Effet du rapport volumique :.....	39
VIII. 5. Effet du rapport molaire : .....	40
VIII. 6. Effet du pH : .....	40
VIII. 7. Effet de l'ajout de différents sels :.....	40
VIII. 8. Effet de l'ajout d'alcools et d'alcanes : .....	42

## **Partie III : Résultats et Discussions**

<b>I. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE L'ALIQUAT MODIFIÉE (ALIQUAT336 [SCN]):</b> .....	<b>43</b>
I. 1. Caractérisation :.....	43
1. a. Spectrométrie IR :.....	43
1. b. Test d'identification des ions chlorures par précipitation :.....	45
1. c. Tests de solubilité pour les deux formes d'Aliquat :.....	45
1. d. Mesure de la masse volumique.....	45
<b>II. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU COLORANT PAR L'ALIQUAT336 ([Cl] et [SCN]):</b> .....	<b>46</b>
II. 1. Analyse UV visible de l'Orange de Télon.....	46
II. 1. 1. Détermination de $\lambda_{\max}$ : .....	46
II. 1. 2. Courbe d'étalonnage : .....	46
II. 2. Etude paramétrique de l'extraction du télon par l'Aliquat336 ([Cl] et [SCN]) :.....	47
II. 2. 1. Etude de l'effet du temps d'agitation sur l'extraction :.....	47
II. 2. 2. Effet de la concentration initiale de la phase aqueuse :.....	48

II. 2. 3. Effet de la concentration initiale en liquide ionique : .....	50
II. 2. 4. Effet du rapport volumique : .....	52
II. 2. 5. Effet du rapport molaire : .....	52
II. 2. 6. Effet du pH : .....	53
II. 2. 7. Effet de l'ajout de sel : .....	54
II. 2. 8. Effet de l'ion commun : .....	57
II. 2. 9. Effet l'ajout d'alcool : .....	60
II. 2. 10. Effet de l'ajout de l'alcane : .....	61

## Conclusion Générale

## Références Bibliographiques

# *Abréviations*

<i>Aliquat336</i> :	Chlorure de méthyltrioctylammonium
<i>LI</i> :	Liquide ionique
<i>DBO5</i> :	La demande biochimique en oxygène pendant cinq jours.
<i>DCO</i> :	La demande chimique en oxygène.
<i>IRTF</i> :	La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
<i>pHi</i> :	pH initial de la phase aqueuse
<i>R</i> :	Rendement d'extraction
<i>D</i> :	Coefficient de distribution
<i>Vaq</i> :	Le volume de la phase aqueuse
<i>Vorg</i> :	Le volume de la phase organique
<i>Caq</i> :	La concentration de la phase aqueuse
<i>Corg</i> :	La concentration de la phase organique
<i>Ext</i> :	Extractant
<i>[Ext]</i> :	Concentration de l'extractant
<i>[Colorant]</i> :	Concentration du colorant
<i>Q</i> :	Rapport molaire
<i>T</i> :	Température d'extraction
<i>t</i> :	Temps d'équilibre
<i>Io</i> :	Intensité lumineuse incidente
<i>I</i> :	Intensité lumineuse transmise
<i>A</i> :	Absorbance
<i>l</i> :	Epaisseur de la cuve (1cm)
$\epsilon$ :	Coefficient molaire d'absorption ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )
<i>C</i> :	Concentration du soluté (en $mol \cdot L^{-1}$ )
$\lambda_{max}$ :	Longueur d'onde maximale (nm)
<i>ppm</i> :	Partie par millions.

# Liste des figures

## Partie bibliographique

- Figure I-1 :** *Etapas à suivre pour la réalisation d'une extraction liquide-liquide.*
- Figure I-2 :** *Classification des solvants selon le type de liaison chimique mis en jeu.*
- Figure I-3 :** *Les cations et les anions les plus utilisés pour former les liquides ioniques*
- Figure I-4 :** *Chronologie d'apparition et du développement des liquides ioniques.*
- Figure I-5 :** *Mécanisme général de synthèse des liquides ioniques.*
- Figure I-6 :** *Les diverses applications des liquides ioniques.*
- Figure I-7 :** *Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones.*
- Figure I-8 :** *Structure du Rouge permanent R.*
- Figure I-9 :** *Structure de l'Orange de Téton.*
- Figure I-10 :** *Domaine du rayonnement électromagnétique.*
- Figure I-11 :** *Schéma représentatif d'une transition électronique.*
- Figure I-12 :** *Schéma représentatif du trajet optique du rayonnement.*
- Figure I-13 :** *Représentation schématique de spectrophotomètre de type mono- faisceau.*
- Figure I-14 :** *Représentation schématique de spectrophotomètres de type double faisceau.*

## Partie Résultats et Discussions

- Figure III-1 :** *Les spectres IR de l'Aliquat336, du sel  $NH_4SCN$  et de l'Aliquat336  $[SCN]$ .*
- Figure III-2 :** *Superposition spectrale de la courbe d'étalonnage.*
- Figure III-3 :** *Evolution de l'absorbance du colorant à différentes concentrations.*
- Figure III-4 :** *Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation.*
- Figure III-5 :** *Effet de la concentration initiale de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction.*
- Figure III-6 :** *La variation du  $\ln(D)$  en fonction de  $-\ln([colorant]_{aq})$ .*
- Figure III-7 :** *Effet de la concentration initiale en LI sur le rendement de l'extraction.*
- Figure III-8 :** *Influence du rapport volumique sur le rendement de l'extraction.*
- Figure III-9 :** *Effet du rapport molaire sur le rendement de l'extraction.*
- Figure III-10 :** *Effet du pH sur le rendement de l'extraction.*

**Figure III-11 :** *Effet de la concentration en KCl et KSCN sur l'extraction.*

**Figure III-12 :** *Effet de la concentration en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur le rendement de l'extraction.*

**Figure III-13 :** *Effet de la concentration en KI sur le rendement de l'extraction.*

**Figure III-14 :** *Effet de la concentration en NaCl sur le rendement de l'extraction.*

**Figure III-15 :** *Effet de la concentration de différents sels sur le rendement de l'extraction.*

**Figure III-16 :** *Effet de la concentration de différents sels sur le rendement de l'extraction.*

**Figure III-17 :** *Effet de l'ajout du méthanol sur le rendement de l'extraction.*

**Figure III-18 :** *Effet de l'ajout du propan-2-ol sur le rendement de l'extraction.*

**Figure III-19 :** *Effet de l'ajout de l'octan-2-ol sur le rendement de l'extraction.*

**Figure III-20 :** *Effet de l'ajout de l'heptane sur le rendement de l'extraction.*

**Figure III-21 :** *Effet de l'ajout du pentane sur le rendement de l'extraction.*

# Liste des Tableaux

## Partie Bibliographique

**Tableau I-1** : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

**Tableau I-2** : Propriétés et exemples de colorants solubles dans l'eau.

**Tableau I-3** : Propriétés et exemples de colorants insolubles dans l'eau.

**Tableau I-4** : Risques sur la santé humaine de quelques types de colorants.

**Tableau I-5** : Colorants azoïques révélés mutagènes et/ou carcinogènes.

## Partie Expérimentale

**Tableau II-1** : Réactifs et solvants utilisés.

**Tableau II-2** : Propriétés physico-chimiques de l'orange de Têlon.

**Tableau II-3** : Caractéristiques physico-chimiques de l'Aliquat336 [Cl].

**Tableau II-4** : Caractéristiques physico-chimiques de l'Aliquat 336[SCN].

## Partie Résultats et Discussions

**Tableau III-1** : Tests de solubilité de l'Aliquat336 [Cl].

**Tableau III-2** : Tests de solubilité de l'Aliquat336 [SCN].

**Tableau III-3** : Valeurs de l'absorbance du colorant à différentes concentrations.

**Tableau III-4** : Effet d'ions communs sels/colorant et sels/Aliquat336 [Cl].

**Tableau III-5** : Effet d'ions communs sels/colorant et sels/ Aliquat336 [SCN].

**Tableau III-6** : Effet d'alcool sur le rendement d'extraction.

**Tableau III-7** : Effet d'alcane sur le rendement d'extraction.

# *Liste des Schémas*

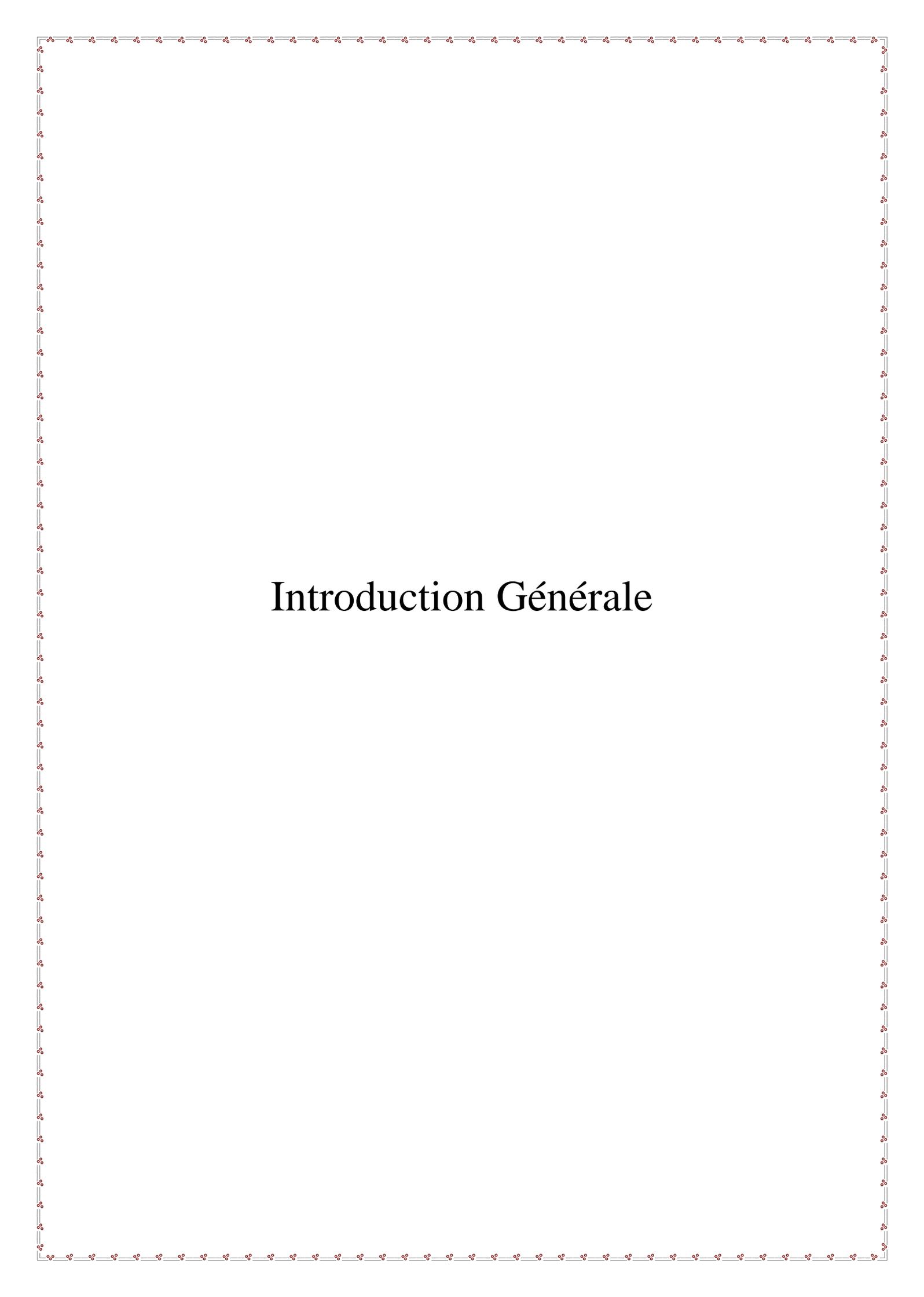
## **Partie Expérimentale**

**Schéma II-1** : *Procédé explicatif d'extraction liquide-liquide.*

**Schéma II-2** : *Schéma représentatif de la méthode suivie pour la réalisation de l'effet de sel.*

## **Partie Résultats et Discussions**

**Schéma III-1** : *Schéma représentatif du procédé de synthèse du nouveau liquide ionique.*



# Introduction Générale

# *Introduction générale*

Dans l'industrie textile, les colorants de synthèse sont largement utilisés, toxiques pour la plupart, ils peuvent être classés en deux grandes familles : insolubles et solubles dans l'eau, ces derniers représentent un problème majeur quant à leur extraction par les techniques traditionnelles (la coagulation, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, l'adsorption sur charbon actif et les traitements biologiques)[1, 2].

Les colorants azoïques représentent à eux seuls 50% de la production mondiale en matière de colorants. La présence de ces composés organiques dans les eaux usées représente un réel danger notamment sur la santé humaine [3].

Les eaux résiduaires provoquent la pollution des eaux superficielles et des nappes souterraines et qui ont un impact non négligeable sur les terres agricoles, sur la faune et la flore, et sans oublier les nuisances sur la santé humaine [2].

Dans ce travail nous avons opté pour l'extraction liquide-liquide (appelée aussi extraction par solvant) qui est un procédé majeur dans le domaine de la séparation, ayant trouvé plusieurs applications ces dernières années dans plusieurs domaines notamment environnementaux [4].

Les solvants organiques constituent un inconvénient majeur pour cette technique à cause de leur toxicité, leur évaporation a un impact sur la santé humaine et sur l'environnement. Les liquides ioniques sont donc une alternative à ce problème ; très utilisés en **chimie verte**, leur utilisation ne cesse de croître.

Initialement développés pour leurs propriétés physico-chimiques, les liquides ioniques ont montré des propriétés spécifiques du fait de leur composition : association de cations et d'anions ; qui les rendent non inertes vis-à-vis des réactifs [5]. Leur nature non volatile et leur grande stabilité thermique et chimique expliquent leur large utilisation dans de nombreux domaines : synthèse organique, catalyse, électrochimie, analyse et ces dernières années, ils représentent un très grand intérêt dans le domaine de la séparation. Ils sont aussi peu coûteux, faciles à synthétiser, recyclables et facilement régénérés [6].

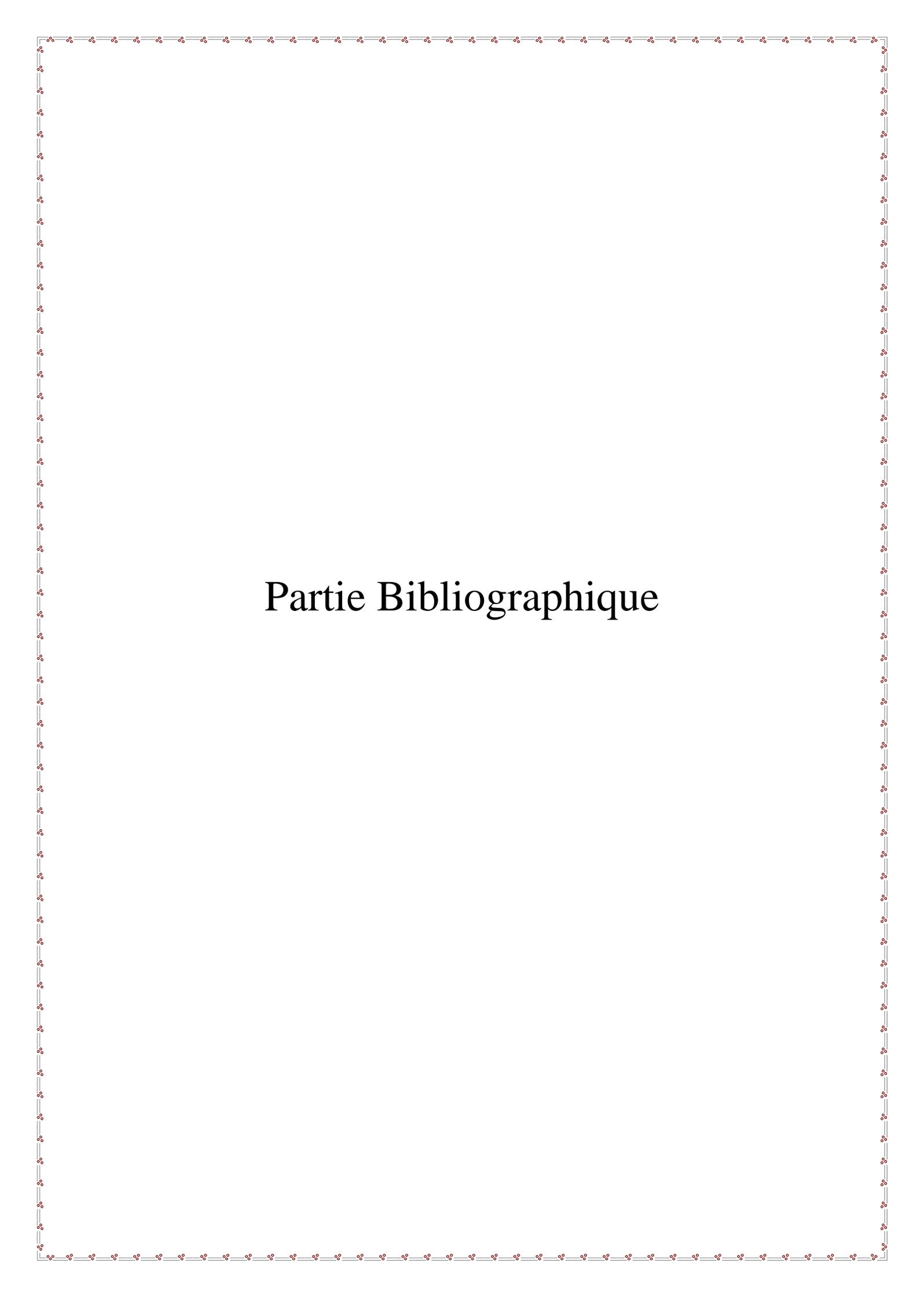
L'évaluation de l'efficacité des liquides ioniques dans le domaine de la séparation et de la purification a été le sujet principal de notre travail ; en effet notre étude a porté sur l'extraction liquide-liquide du colorant textile « Orange de Téton » par deux formes d'Aliquat :

l'un commercial (Aliquat336 [Cl]) et l'autre synthétisé (Aliquat336 [SCN]) obtenu par substitution du Chlore par l'ion Thiocyanate.

Notre mémoire est divisé en trois parties :

- ✓ Une synthèse bibliographique sur la technique d'extraction a été décrite dans le *Chapitre I*. le *Chapitre II* quant à lui a regroupé toutes les généralités sur les liquides ioniques (historique, synthèse, application ...). Le *Chapitre III* a été consacré aux colorants textiles et à leur impact sur l'environnement et sur la santé humaine et le dernier chapitre a porté sur les techniques d'analyses.
- ✓ La partie expérimentale a été dédiée à la description de l'ensemble des expériences et aux méthodes d'analyses faites qui nous ont permis d'effectuer ce travail.
- ✓ La partie résultats et discussions regroupe les résultats obtenus et leur interprétation.

L'étude est finalisée par une conclusion générale ou l'on essaiera de mettre en évidence les principaux résultats obtenus.



# Partie Bibliographique

# Chapitre I

## Extraction liquide-liquide

### I. GENERALITES :

L'extraction liquide-liquide, appelée aussi extraction par solvant est une technique physico-chimique de séparation ayant connu une grande expansion ces dernières années [7, 8]. Cette technique a été appliquée dans divers domaines tels que : l'hydrométallurgie, la pharmacie ou le traitement des effluents industriels [7] . Elle permet d'extraire et de séparer une grande variété de solutés (métaux, acides, molécules organiques telles que les colorants) à partir de solutions aqueuses (effluents industriels, ...) [9].

Dans certains cas, l'application de cette technique est une évidence, comme dans [8]:

- ❖ La séparation des constituants à points d'ébullition voisins (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques),
- ❖ La séparation azéotropique,
- ❖ La séparation des composés thermosensibles ou instables (antibiotiques),
- ❖ La concentration et la purification des solutions diluées, opération souvent plus économique que la distillation.

#### I. 1. Quelques définitions :

**Soluté** : substance ou molécule à extraire [10].

**Solvant** : c'est une substance possédant la capacité de dissoudre ou diluer certaines substances. Il ne doit posséder aucune affinité pour le soluté à extraire, qu'il soit non miscible dans la solution aqueuse et stabilise les propriétés physico-chimiques de la phase organique (viscosité, densité, ...). Les solvants les plus utilisés sont les hydrocarbures aliphatiques (Kérosène, Hexane, ...) et aromatiques (Benzène, ...) et leurs dérivés halogénés ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , ...) [9].

**Raffinat** : Solution d'alimentation qui a perdu une partie ou la totalité de ses solutés par transfert dans l'autre phase, cette phase résiduelle est épuisée en soluté [9].

**Extrait** : Phase séparé (souvent organique) qui contient le ou les solutés extraits à partir de l'autre phase (raffinat) [9].

**Extractant** : c'est un composé qui a le pouvoir de former avec le soluté de la phase aqueuse un complexe soluble dans la phase organique. Un bon extractant doit obéir à certains critères, il doit [11] :

- Etre relativement pas cher,
- Avoir une faible solubilité dans la phase aqueuse,
- Ne pas former d'émulsions stables lors du mélange avec la phase aqueuse,
- Présenter une grande stabilité surtout lors d'un recyclage en continu,
- Disposer d'une grande capacité de chargement du métal,
- Être facile à purifier après l'extraction,
- Avoir une grande solubilité dans les diluants aliphatiques et aromatiques.

**Décantation** : procédé permettant la séparation de deux phases liquides non miscibles de densités différentes. Leur séparation s'effectue sous l'action de la pesanteur.

## **I. 2. Principe de l'extraction liquide-liquide :**

L'extraction liquide-liquide est basée sur le principe de partage d'un ou plusieurs solutés entre deux phases, l'une aqueuse et l'autre organique ; cette dernière est constituée d'un extractant ou un soluté dissout dans un diluant [12]. Autrement dit, l'extraction est un procédé de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces (solutés), en jouant sur leur distribution inégale entre deux phases non miscibles.

Une extraction liquide-liquide se déroule comme suit [13] :

- ❖ La mise en contact intime des deux phases liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation vers le solvant.
- ❖ Après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle à laquelle peut s'ajouter, dans certains cas, la mise en œuvre d'autres forces telle qu'une force centrifuge, champ électrique...etc.

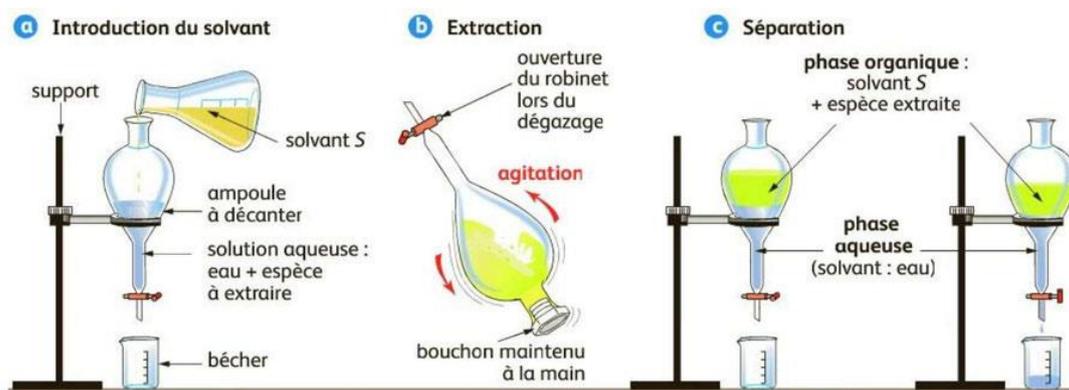


Figure I-1 : Etapes à suivre pour la réalisation d'une extraction liquide-liquide.

### I. 3. Paramètres d'une extraction liquide-liquide :

- **Coefficient de partage** : Le coefficient de partage d'une espèce chimique entre deux solvants peut se définir comme étant le rapport entre sa concentration (ou son activité) dans chacune des deux phases à l'équilibre.

$$K_p = \frac{C_{org}}{C_{aq}}$$

Le coefficient de partage est déterminé expérimentalement par mesure des concentrations de l'espèce concernée dans chacune des deux phases à l'équilibre, au moyen de méthodes de dosages diverses : gravimétrie, titrimétrie, spectrophotométrie, chromatographie...

- **Rendement d'extraction** : La méthode la plus simple et la plus précise de calculer le rendement d'une extraction chimique consiste à doser soit la quantité d'espèce passée dans la phase organique, soit la quantité d'espèce restant dans la phase aqueuse, connaissant la quantité totale d'espèce mise en jeu :

$$R = \frac{n(org)}{n(totale)} = \frac{n(totale) - n(aq)}{n(totale)}$$

Le résultat peut être donné en valeur absolue (entre 0 et 1) ou en pourcentage (entre 0 et 100 %).

## II. LES DIFFERENTS TYPES D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE :

### II. 1. Extraction simple :

Elle consiste à extraire en une seule opération un maximum de soluté par le solvant. On réalise l'équilibre entre deux phases liquides non miscibles par agitation, puis séparation des deux liquides mécaniquement [10].

## II. 2. Extraction multiple : ce type d'extraction peut être [9] :

- + **Extraction discontinue** : on fait subir à la phase aqueuse des extractions successives en utilisant à chaque fois une phase organique neuve.
- + **Extraction continue** : elle peut être réalisée par le passage continu du solvant organique à travers la solution aqueuse immobile.
- + **Extraction chromatographique** : la phase liquide mobile est une phase aqueuse. Elle est plus polaire que la phase stationnaire qui est une phase organique adsorbée par un support hydrophobe et poreux.

## III. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE CETTE TECHNIQUE :

### Avantages :

L'extraction liquide-liquide comporte plusieurs avantages, on peut citer comme par exemples [10] :

- **Le coût** : ce sont des techniques qui ne demandent pas l'investissement de gros matériel ou de réactifs.
- **La purification** : l'utilisation d'un solvant organique judicieusement choisi permet de solubiliser la substance d'intérêt et de laisser dans la matrice les molécules interférentes,
- Préparation simultanée de plusieurs échantillons,
- Aucun problème de séparation de phases,
- La possibilité de travailler sur des matrices très variées,
- Pas d'étape de séchage des solutions organiques après séparation.

### Inconvénients :

Les inconvénients de l'extraction liquide-liquide sont bien connus tels que [8, 14] :

- La consommation d'énormes quantités de solvants organiques potentiellement toxiques,
- Perte de solvants organiques et d'extractant (dans la phase aqueuse),
- La lenteur de la séparation des deux phases par décantation et/ou la formation d'émulsion stable,
- Traces de solvants organiques et d'extractants dans le raffinat qui nécessite un traitement supplémentaire,

- Difficultés d'extraire les molécules très polaires,
- Ce sont des techniques manuelles, consommatrices de temps et de personnel car peu automatisables,
- La multiplication des cycles d'extraction pour obtenir un rendement optimum.

#### IV. FACTEURS INFLUENÇANT L'EXTRACTION :

Indépendamment de la nature du solvant, il existe plusieurs facteurs qui peuvent influencer l'extraction du soluté. On peut citer [10] :

##### IV. 1. La matrice :

La matrice peut contenir des substances très variées ; plus cette dernière est complexe plus il y aura des molécules interférentes. Afin d'avoir la meilleure extraction possible le choix du solvant est primordial. En pratique le solvant doit être le plus sélectif possible vis-à-vis du soluté.

##### IV. 2. Le soluté :

Il est défini comme étant la molécule ou la substance à extraire. Chaque soluté possède des propriétés physico-chimiques qui le rendent unique comme la structure chimique qui a une très grande influence sur le coefficient de partage ; on peut citer comme par exemple :

- ✓ Le coefficient de partage augmente avec la longueur de la chaîne carbonée et le nombre de carbones identiques.
- ✓ Une molécule ramifiée possède un coefficient de partage inférieur à la même molécule linéaire.
- ✓ La présence d'un hétéroatome d'oxygène ou d'azote diminue le coefficient de partage car il apporte un groupement hydrophile (groupement hydroxyle, carbonyle ou amine).
- ✓ La présence d'un atome d'halogène favorise le passage dans la phase organique.

##### IV. 3. Le pH :

Avant toute extraction il est primordial de supprimer tout caractère ionique parce que seules les molécules globalement neutres sont extractibles par les solvants organiques. Les solvants hydrophobes sont incapables d'extraire des électrolytes comme le  $\text{Na}^+$  ou le  $\text{Cl}^-$  (exemple : Les anions d'acides carboxyliques ( $\text{A}^-$ ) ne sont pas extractibles à partir d'une solution aqueuse. En diminuant le pH, on favorise l'apparition de la molécule sous sa forme moléculaire (AH). On parle de *recul d'ionisation*.

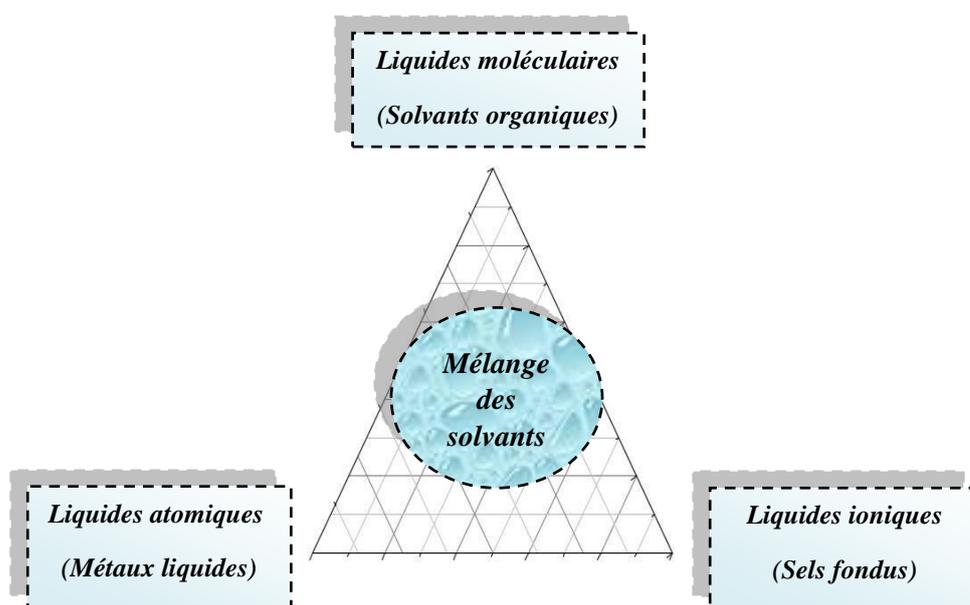
## Chapitre II

### Liquides Ioniques : Propriétés, Synthèses et Applications

#### I. INTRODUCTION :

La classification des solvants est en fonction des liaisons chimiques mises en jeu, on trouve [5] :

- *Les liquides moléculaires dans lesquels interviennent seulement des liaisons covalentes.*
- *Les liquides ioniques où prédominent les interactions ioniques.*
- *Les liquides atomiques tels que le Mercure ou les alliages d'alcalins liquides.*



**Figure I-2 :** Classification des solvants selon le type de liaison chimique mis en jeu.

Les liquides ioniques (LI) sont capables de dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques, ils présentent des effets de solvants particuliers par rapport aux solvants organiques classiques, ces derniers présentent parfois une source significative de pollution, c'est la raison pour laquelle les liquides ioniques sont apparus comme une nouvelle classe de solvants alternatifs aux SOV (solvants organiques volatils) dans le contexte de la « **chimie verte** » et du développement durable, grâce à leurs remarquables propriétés telles que leur grande stabilité thermique, leur bonne conductivité électrique, leur viscosité raisonnable, leur large domaine liquide, leur faible tension de vapeur, leur haute

conductivité thermique, en font un milieu réactionnel très intéressant pour la chimie verte [5, 15].

## II. GENERALITES SUR LES LIQUIDES IONIQUES :

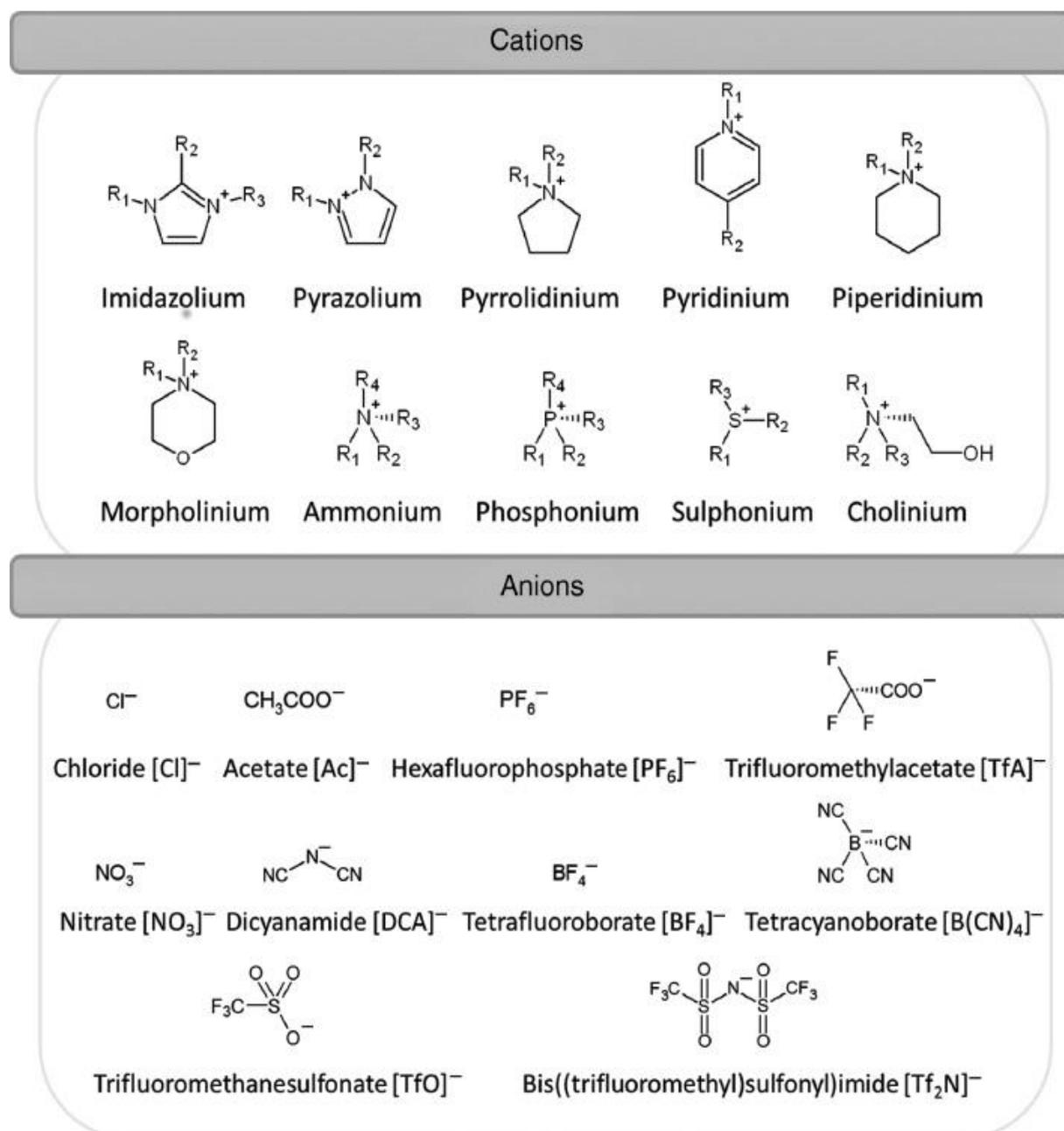
### II. 1. Définition :

Les liquides ioniques (LI) sont des sels liquides qui se différencient de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100°C (arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau) mais un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante [16]. Les LI sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique et les combinaisons cations/anions possibles sont très nombreuses.

Les cations rencontrés sont généralement volumineux et dissymétriques. Les plus classiques sont des ammoniums ou phosphoniums quaternaires, tels que les tétraalkylammoniums ou tétraalkylphosphoniums mais de nombreux LI sont à base de systèmes hétéroaromatiques comme les alkylpyridiniums, les triazoliums ou encore des alkylpyrrolidiniums. Les plus étudiés sont les sels d'imidazoliums diversement substitués sur les atomes d'azote et de carbone [5].

Les contre-ions les plus couramment utilisés sont soit des anions inorganiques tels que  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $AlCl_4^-$ ,  $SbF_6^-$  etc.... soit des anions organiques ( $CF_3SO_3^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2N^-$ ,  $CF_3CO_2^-$  et  $CH_3CO_2^-$  etc....) [15].

La figure suivante représente les cations et les anions les plus utilisés pour la formation des liquides ioniques [17] :



**Figure I-3** : Les cations et les anions les plus utilisés pour former des liquides ioniques.

Les liquides ioniques sont regroupés en deux familles [15]:

- **Les liquides ioniques de première génération** : ils sont caractérisés par la nature de leurs anions qui sont des chloroaluminates ; généralement, les liquides ioniques dont l'anion est un halogène font partie de la première génération [17].
- **Les liquides ioniques de deuxième génération** : appelés également liquides ioniques stables à l'air et dans l'eau, ils possèdent des anions qui peuvent être inorganiques ou organiques [15].

Au cours de ces dernières années est apparue une nouvelle classe de liquides ioniques qui correspond à une utilisation pour des tâches spécifiques plus qu'à la nature des ions qui les constituent, en effet, la spécification de ces liquides ioniques est due au fait que le cation et/ou l'anion comportent un groupe fonctionnel [15].

## II. 2. Historique :

La description du premier LI date du milieu du 19<sup>ème</sup> siècle. Lors de la réaction de Friedel et Craft entre le benzène et le chlorométhane catalysée par un acide de Lewis,  $AlCl_3$ , une seconde phase apparaît sous la forme d'une « huile rouge ».

La structure de ce composé sera identifiée plus tard par le Pr. Jerry Atwood à l'université du Missouri grâce à l'apparition de la RMN et correspond au complexe intermédiaire, jusqu'alors présumé, de la réaction de Friedel et Craft : le sel d'heptadichloroaluminate [5].

- Des sels liquides de nitrate d'alkylammoniums furent ensuite découverts au début du 20<sup>ème</sup> siècle en particulier le nitrate d'éthylammonium (*Walden, 1914*) dont le point de fusion est de 12°C. Ces découvertes furent le début de l'ère des LI tels qu'ils sont connus à ce jour.

- Dans les années soixante, le développement des LI sera relancé par le Pr. *John Yoke* de l'Université d'Etat de l'Oregon quant à la formation d'un liquide résultant du mélange de deux solides, le chlorure de cuivre et le chlorure d'alkylammonium selon l'équation :



- Ce n'est qu'à la fin des années 70 que des liquides ioniques composés d'anions comme les chloroaluminates ou de cations tels que les alkylphosphoniums furent synthétisés. Ils représentent la « première génération » de liquides ioniques, basés sur le contre-ion  $AlCl_4^-$  ou  $Al_2Cl_7^-$ .

- L'intérêt des liquides ioniques n'est apparu qu'après la découverte des liquides ioniques binaires formés à partir de mélanges de chlorure d'aluminium et de N-alkylpyridinium ou chlorure de 1,3-dialkylimidazolium.

- En 1992, des liquides ioniques stables à l'humidité et à l'air, basés sur le cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium avec le tétrafluoroborate ou l'hexafluorophosphate comme anions ont été synthétisés par *Wilkes et Zaworotko*.

- D'autres liquides ioniques basés sur des anions plus hydrophobes tels que :  $\text{PF}_6^-$ , trifluorométhanesulfonate ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), bis(trifluorométhanesulfonyl)amide  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]$  et tris(trifluorométhanesulfonyl)méthide  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-]$  ont été développés.

Ces liquides ioniques ont reçu une grande attention, non seulement en raison de leur faible réactivité avec l'eau, mais aussi pour leurs larges fenêtres de stabilité électrochimique [15].

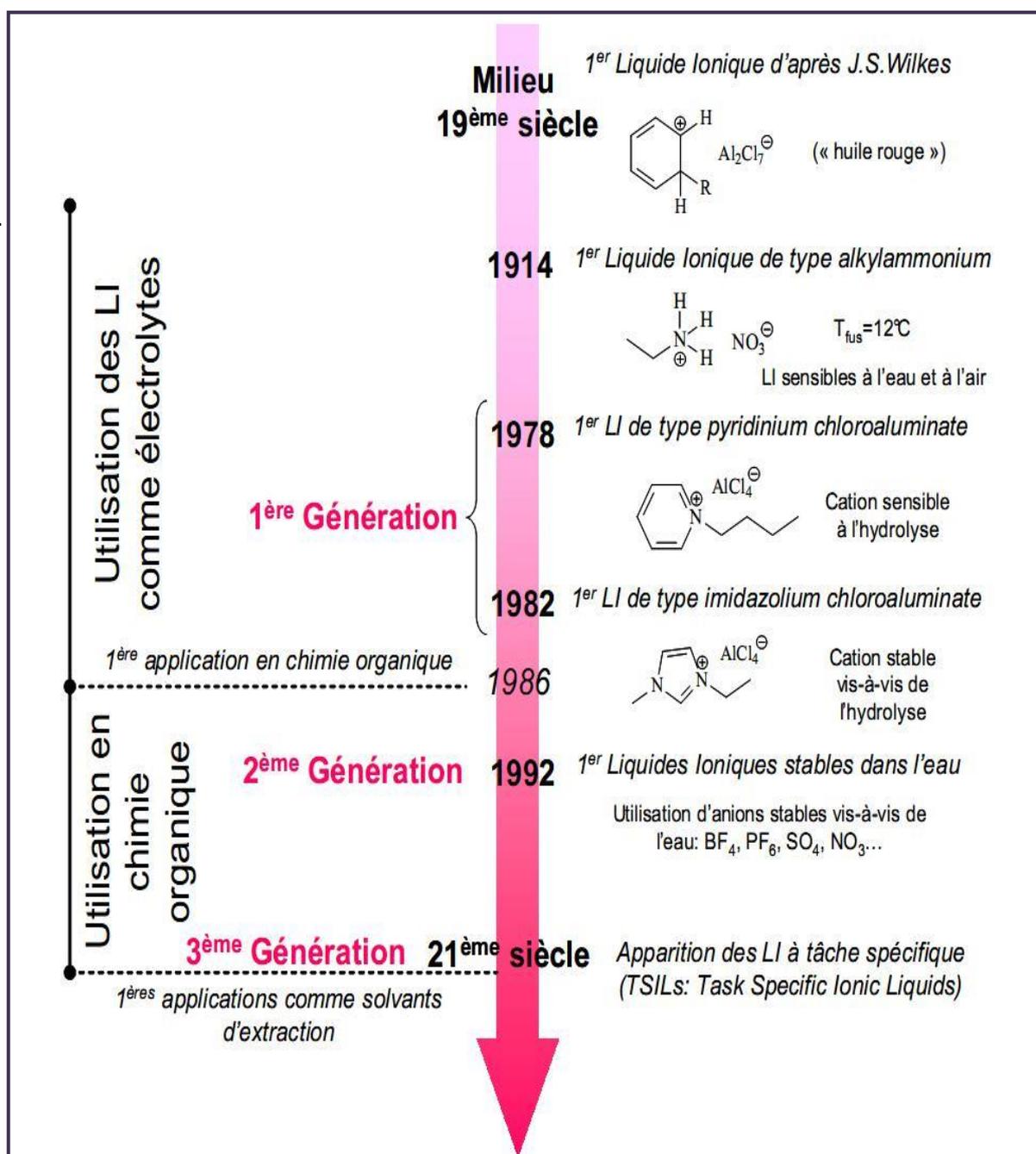


Figure I-4 : Chronologie d'apparition et du développement des liquides ioniques [18].

### III. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES LIQUIDES IONIQUES :

Le nombre de publications portant sur les liquides ioniques a augmenté de façon très nette [19]. Cette croissance remarquable est due à l'importance des LI dans de multiples applications industrielles en raison de leurs propriétés physico-chimiques très intéressantes [20] :

- ✓ Volatilité négligeable due à la faible pression de vapeur.
- ✓ Stabilité thermique élevée.
- ✓ Ininflammabilité.
- ✓ Grande capacité à dissoudre de nombreux composés organiques et inorganiques.
- ✓ Tolérance aux acides forts.
- ✓ Densité ionique élevée.

Les propriétés des LI sont principalement liées à leur possibilité d'agir en tant que donneur ou accepteur de liaison d'hydrogène. Les interactions de Van Der Waals sont l'un des paramètres importants qui dépendent fortement du type d'anion mis en jeu [15].

Ces propriétés sont modulables, il suffit en effet de changer la nature du cation ou de l'anion pour modifier l'une des caractéristiques [5].

#### III. 1. Stabilité thermique et point de fusion :

Les liquides ioniques sont des composés d'une grande stabilité thermique [18], ils sont caractérisés par des températures de fusion relativement basses et des températures de décomposition élevées (350-400°C), ils possèdent un très large domaine de température dans lequel ils sont à l'état liquide (de l'ordre de 200-300°C) et un domaine de stabilité thermique très grand. La température de fusion des liquides ioniques dépend [5] :

- **De la nature du cation** : Les cations encombrés et qui portent des substituants dissymétriques conduisent à des liquides ioniques à un point de fusion plus bas.
- **De la taille de l'anion** : Plus l'anion est volumineux, plus le point de fusion du liquide ionique est bas.

#### III. 2. Densité et viscosité :

En général, les liquides ioniques sont plus denses que l'eau (à l'exception des tétraalkylborates) avec des densités comprises entre 1 et 1.6 g.cm<sup>-3</sup> [16].

Les liquides ioniques sont généralement plus visqueux que les solvants organiques conventionnels, cette viscosité dépend fortement de la nature des cations et des anions qui les constituent.

Les viscosités élevées sont attribuées à la petite taille de l'anion, dans ce cas les interactions électrostatiques et les liaisons d'hydrogènes sont plus fortes. En plus, la symétrie de l'anion inorganique est un paramètre qui influence la variation de la viscosité, cette dernière diminue dans l'ordre suivant :

- ◆ *Pour les anions* :  $\text{Cl}^- > [\text{PF}_6]^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{TFSI}]^-$
- ◆ *Pour les cations* : pyrroldinium > imidazolium.

D'autre part, l'augmentation des interactions de Van Der Waals peut entraîner la diminution des interactions Coulombiennes, ce qui va provoquer la diminution de la fluidité (l'inverse de la viscosité) [15].

### III. 3. Solubilité :

Les liquides ioniques possèdent un pouvoir solvatant très remarquable, qui leur permet de solubiliser un grand nombre de composés organiques, inorganiques et également organométalliques, ils sont liquides dans une large gamme de température, ces propriétés intéressantes permettent de les envisager comme solvants de réaction [15].

#### III. 3. a. Solubilité dans l'eau :

La majorité des liquides ioniques à base d'imidazolium sont hygroscopiques, ils peuvent être [15] :

- Totalement miscibles avec l'eau (*LI hydrophile*).
- Partiellement miscibles avec l'eau (*LI hydrophobe*).

Ce comportement dépend principalement de la nature de l'anion qui forme des liaisons hydrogènes avec l'eau. Les sels formés avec les anions d'hexafluorophosphate et de bis(trifluorométhylsulfonyl) imide sont généralement non-miscibles à l'eau, alors que les sels formés avec le tétrafluoroborate et le trifluorométhylsulfonate ont une solubilité à l'eau qui change jusqu'à la non-miscibilité selon la longueur des chaînes alkyles du cation [21].

#### III. 3. b. Solubilité dans les solvants organiques :

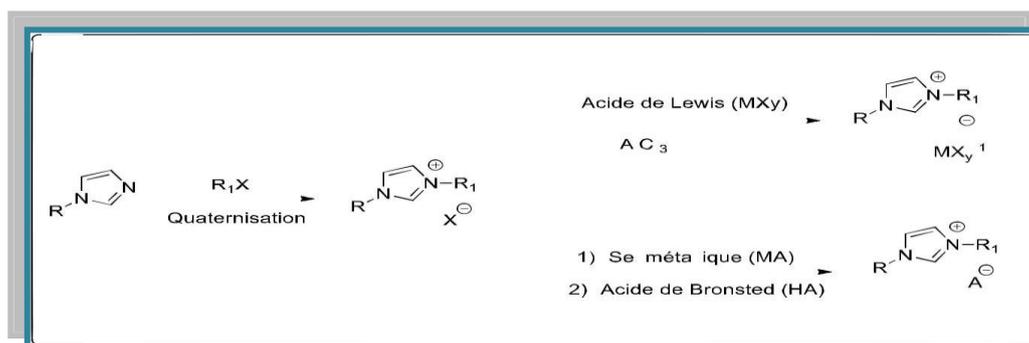
La majorité des liquides ioniques sont entièrement ou partiellement miscibles avec des solvants organiques polaires, la dissolution des LI dans les solvants organiques augmente avec l'augmentation de la polarité de ces derniers.

La nature de l'anion peut augmenter ou diminuer la miscibilité du liquide ionique dans les solvants apolaires tels que les alcanes, le dioxane, le toluène ou l'éther [5].

## IV. SYNTHÈSE DES LIQUIDES IONIQUES :

### IV. 1. Procédé de synthèse des liquides ioniques :

Les liquides ioniques possèdent des propriétés remarquables, leur synthèse peut être effectuée en deux étapes [18]:



**Figure I-5 :** Mécanisme général de synthèse des liquides ioniques

- **1<sup>ère</sup> étape :** Réaction de quaternisation de l'atome d'azote, de phosphore ou de soufre par un halogénure d'alkyle, cette réaction se fait au reflux de l'agent alkylant pendant plusieurs heures ou plusieurs jours. L'utilisation des micro-ondes permet de diminuer considérablement ce temps de réaction.

- **2<sup>ème</sup> étape :** Réaction d'échange d'anions, l'halogène à un caractère très coordonnant, il peut induire à des réactions parasites, pour cette raison, ces sels nécessitent une modification, cette dernière peut se faire par deux méthodes différentes :

*a. La métathèse anionique :* La métathèse est une réaction d'échange d'anion d'un halogénure par soit :

- ◆ *Un sel d'argent*
- ◆ *Un sel d'un métal*
- ◆ *Un sel d'ammonium de l'anion choisi (ex : NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>).*

Sa force motrice réside dans la précipitation des sels MX généralement insolubles dans le solvant de réaction. Cette réaction se fait principalement dans les solvants classiques (acétonitrile, acétone) ou dans l'eau, elle peut même être faite sous irradiation micro-onde.

**b. La neutralisation acide :** La métathèse par voie acido-basique consiste en un échange d'anion du sel de départ avec un acide fort tel que l'acide nitrique, l'acide sulfurique ou l'acide hexafluorophosphorique. Dans le but d'éliminer toute trace d'acide, ces liquides ioniques obtenus sont lavés plusieurs fois à l'eau, ce qui peut causer parfois une diminution du rendement [18].

#### **IV. 2. Purification et pureté des liquides ioniques :**

Le processus de synthèse représente une source significative d'impuretés, Cela est dû à la faible volatilité des liquides ioniques qui rend impossible la distillation. En conséquence, le liquide ionique se trouve souvent dans un état semi pur. La présence de ces impuretés peut gravement affecter les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques. La nature de ces impuretés dépend du procédé réactionnel suivi lors de la synthèse [15]. Pour cette raison, un grand soin doit être apporté lors de la synthèse, afin de limiter tant que possible les impuretés présentes dans le produit de synthèse notamment les traces d'eau, d'halogénures et d'imidazole de départ.

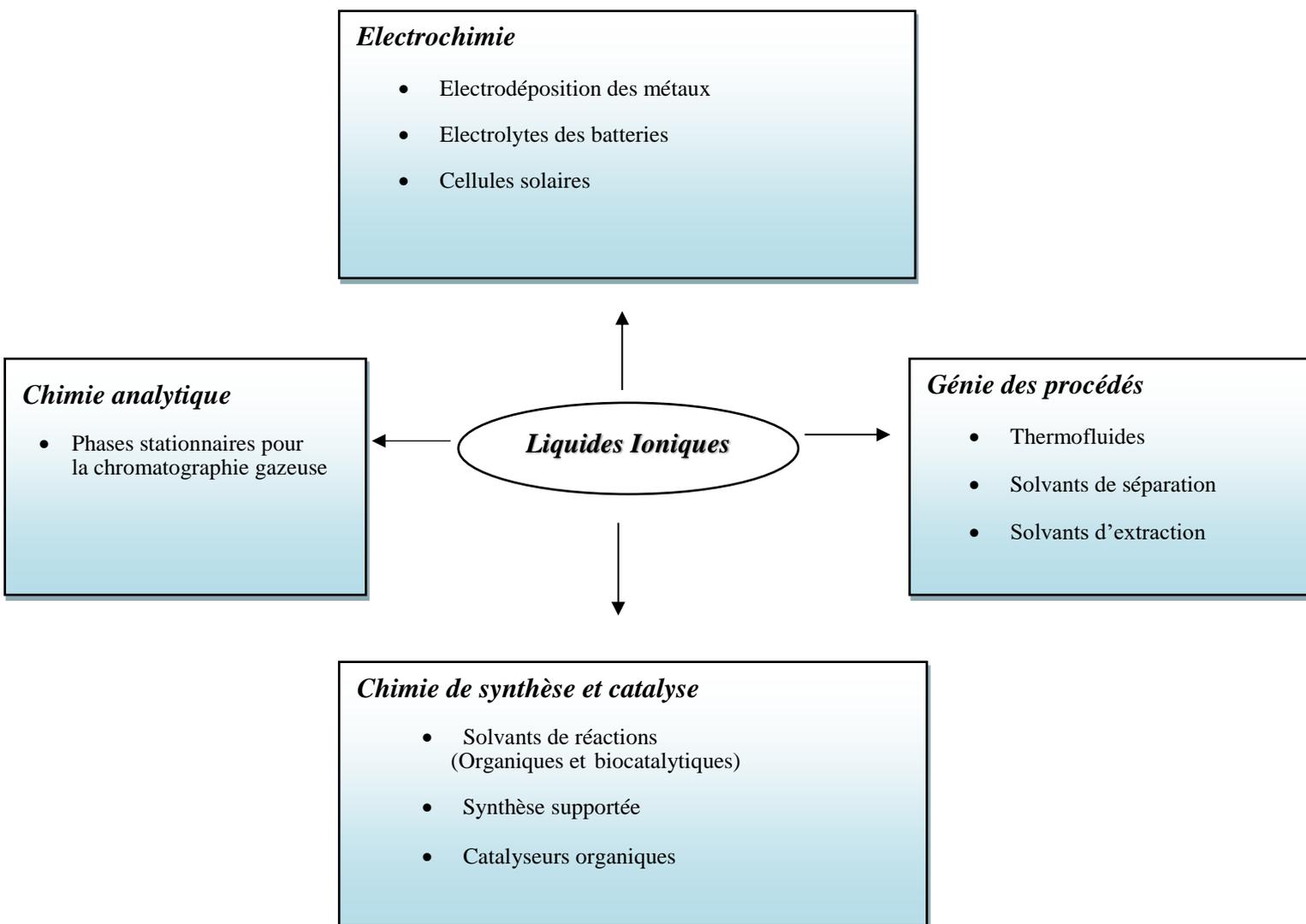
Suite à la synthèse d'un liquide ionique, on peut retrouver également des impuretés portiques. Ces dernières, peuvent être divisées en deux groupes : celles qui ont été produites par la réaction d'échange d'un acide fort, et celles qui ont été produites par l'hydrolyse et que l'on peut retrouver dissoutes sous forme acide au sein du liquide ionique.

Différentes méthodes analytiques ont été mises au point afin de détecter la présence de ces impuretés et de déterminer leurs quantités. La spectroscopie RMN est largement utilisée mais sa limite de détection est d'environ 1 % mol. La spectroscopie IR, la spectrophotométrie UV et la spectrométrie de masse peuvent également être utilisées.

#### **V. APPLICATION DES LIQUIDES IONIQUES :**

Les liquides ioniques ne constituent pas une simple curiosité universitaire, mais ils représentent une véritable possibilité de développement industriel dans de multiples applications.

Au-delà des perspectives qu'ils offrent pour la synthèse, la chimie analytique, l'électrochimie ou certaines technologies énergétiques telles que les batteries, les piles à combustibles, les super-condensateurs, ils ont d'ores et déjà montré une faisabilité industrielle dans certains secteurs. En effet, certains processus ont vu le jour sous forme de pilote, d'autres ont été commercialisés [20].



**Figure I-6 :** Les diverses applications des liquides ioniques.

## Chapitre III

### Colorants textiles et pollution

#### I. GENERALITES SUR LES COLORANTS :

Nous vivons dans un monde où tout ce qui nous entoure est coloré, nos vêtements, nos aliments, nos produits cosmétiques, pharmaceutiques ...etc.

Les colorants de synthèse prennent le dessus sur les colorants naturels, ils représentent une industrie prospère et florissante grâce à la grande variété de couleurs qu'ils proposent comparés aux colorants naturels. Un autre avantage de ces colorants est leur facilité de synthèse et la rapidité de leur production [3]. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques [22].

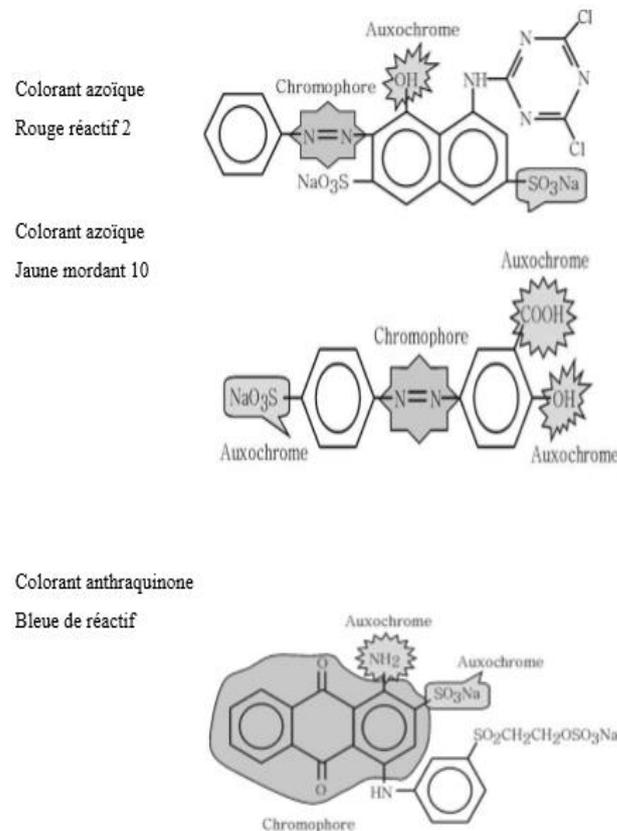
La propriété la plus importante des colorants, est en plus de leur couleur, ils ont la possibilité de colorer de manière permanente les tissus, cuirs ou papiers [3, 23] .

La matière colorante absorbe les rayonnements lumineux dans le spectre visible, qui sera ensuite transformé en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou par diffusion. Cette transformation de la lumière se fait par absorption sélective de l'énergie sur quelques groupes d'atomes appelés *chromophores* ; ces groupes sont responsables de l'intensité de la couleur, plus leur effet donneur d'électrons augmente plus la couleur sera intense (Tableau I-2). La molécule colorante s'appelle *chromogène* ; d'autres atomes appelés *auxochromes* appartenant au groupe chromogène peuvent changer ou intensifier la couleur donnée par le chromophore [3].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes Groupes donneurs d'électrons
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyle (-C=CH <sub>2</sub> ) ou méthine (>C=)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> )	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	

**Tableau I-2 :** Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [3].

Un colorant se distingue par un assemblage de groupements chromophores, autochromes et des structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, pérylène, etc.) (Figure I-6).



**Figure I-6 :** exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones [3].

## II. CLASSIFICATION DES COLORANTS :

Les colorants peuvent être classés :

### II. 1. En fonction de leur origine :

On distingue deux grandes familles [24]:

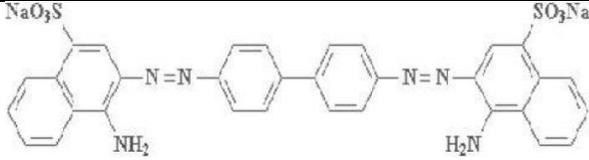
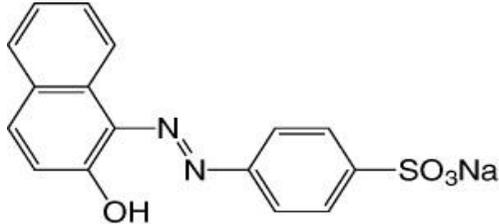
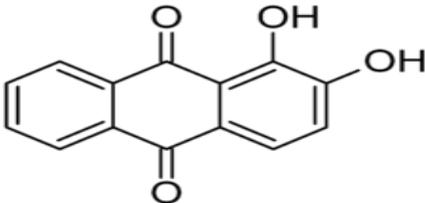
**a- Origine naturelle :** ces colorants peuvent être d'origines :

- ✓ Végétale : Jaune-orangé du safran, Rouge vif de garance, ...
- ✓ Animale : kernès, noir de cerf, ...
- ✓ Minérale : oxyde de fer, bleu de Prusse, graphite, ...

**b- Origine synthétique :** issus de la synthèse chimique, ces colorants représentent un large éventail de couleurs. On peut les classer en 3 catégories :

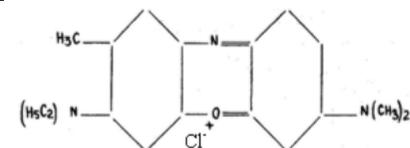
- ✓ Colorants solubles dans l'eau
- ✓ Colorants insolubles dans l'eau
- ✓ Colorants pigmentaires.

## Les colorants solubles dans l'eau

Sous-classes	Propriétés	Exemple
Colorants acides	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La molécule comporte une ou plusieurs fonctions acides (<math>\text{SO}_3\text{H}^-</math> et <math>\text{COOH}</math>) [25],</li> <li>• Très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate [3],</li> <li>• Leur nature acide explique leur affinité pour les fonctions basiques des fibres, comme les polyamides [24].</li> </ul>	 <p>Rouge Congo</p>
Colorants directs ou substantifs	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Colorants acides mais qui adhèrent physiquement et non chimiquement à la fibre [24],</li> <li>• La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc) [26],</li> <li>• Ils peuvent teindre directement le coton, le lin, la viscose, la laine et la soie [24],</li> <li>• Ces colorants ne sont pas toujours très solidement fixés sur le coton, pour résoudre ce problème, un traitement de solidification est nécessaire [25].</li> </ul>	 <p>Orangé II</p>
Colorants mordançables	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ils contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [3].</li> <li>• Pour que la complexation se fasse efficacement, on cherche à former des chélates [27].</li> <li>• Les sels métalliques correspondant sont appelés mordants, d'où le nom de colorants mordançables [24].</li> </ul>	 <p>Alizarine</p>

## Colorants basiques

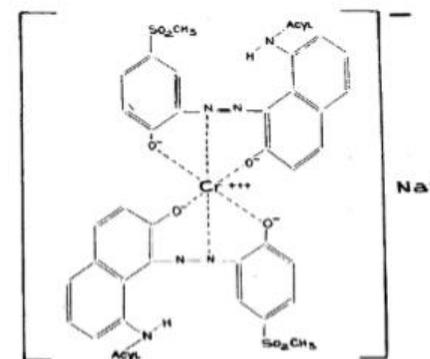
- La classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes [3],
- Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau [3],
- Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible [3].



Bleu Capri

## Colorants métallifères

- Dans ce cas, l'élément métallique est inclus dans la molécule de colorant [2],
- Il en existe deux types :
  - **Colorants à complexe métallifère type 1:1** : colorants ayant un ou des éléments métalliques dans leur structure moléculaire.
  - **Colorants à complexe métallifère type 1:2** : deuxième génération des colorants acides traités avec des métaux de mordantage tels que le chrome. Ce type de colorant teint les fibres beaucoup plus solidement que les colorants acides courants. Ils sont appliqués en milieu légèrement acide, soit en pH 4,5 à 5 [3].



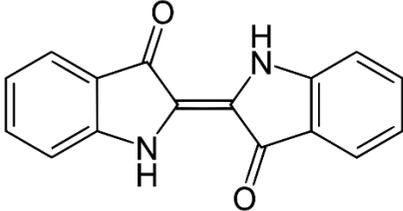
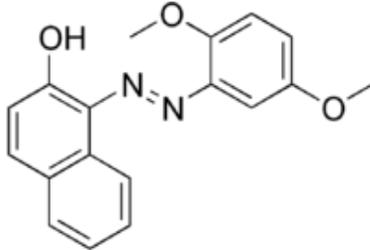
Le gris Irgalane BL

## Les colorants réactifs

- C'est la plus récente classe de colorants. Elle résulte de la découverte de produits intermédiaires obtenus au cours de la synthèse de certains colorants, susceptibles de former des combinaisons stables avec la cellulose et pouvant être utilisés comme matières colorantes. C'est le fait de réagir avec la matière constituée de la fibre qui les a fait nommer « colorants réactifs » [24],
- Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines [24].

Tableau I-3 : propriétés et exemples de colorants solubles dans l'eau.

## Les colorants insolubles dans l'eau

Sous classes	Propriétés	Exemples
Colorants de cuve	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau [3],</li> <li>• Son action se déroule en deux étapes. La première étape est une réduction alcaline du colorant qui permet la formation de leuco-dérivé (forme soluble) et la deuxième étape est une ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale qui permet sa fixation sur la fibre [28],</li> <li>• Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, rayons solaires), les colorants de cuve sont largement utilisés sur le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosiques [3].</li> </ul>	 <p data-bbox="1697 719 1787 751">Indigo</p>
Les colorants azoïques insolubles	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Appelés aussi colorants au naphtol [3], ce type de colorants se développe directement sur la fibre grâce à une réaction de couplage qui se produit entre une base di-azotée et un agent de couplage [28],</li> <li>• Leur processus de formation se décompose en deux parties [24] : <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ La fibre est trempée dans la solution basique d'une composante d'embrayage : des naphtols,</li> <li>▪ Puis trempée dans une solution froide d'un sel de di-azonium afin de former le colorant [29].</li> </ul> </li> </ul>	 <p data-bbox="1630 1182 1854 1217">Rouge Citrus n°2</p>

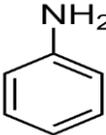
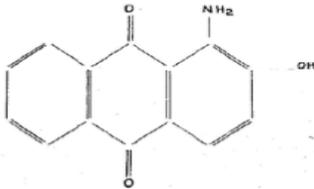
Les colorants formés par oxydation	Certains corps tels que l'aniline, peuvent être absorbés directement ou après mordantage des fibres végétales ou animales, et donner après oxydation (traitement à l'eau oxygénée par exemple) des produits quinoniques colorés. Le plus connu est le « noir d'aniline » [24].	
Les colorants plastosolubles	Appelés aussi colorants dispersés, ils sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture [3]. Ils sont utilisés pour teindre les fibres hydrophobes, c'est-à-dire n'ayant aucune affinité pour l'eau (acétate et triacétate, polyamides, chlorofibres) [24, 25].	

Tableau I-4 : propriétés et exemples de colorants insolubles dans l'eau.

### Les colorants pigmentaires

- Ce sont des composés non solubles dans tous les solvants usuels et sont non réductibles.
- A la différence des produits précédents, ils ne sont plus absorbés sur les fibres, mais en quelques sortes appliqués sur leur surface.
- La liaison pigment-fibre est réalisée au moyen d'un liant approprié, par exemple : une résine synthétique.

*Exemple :*

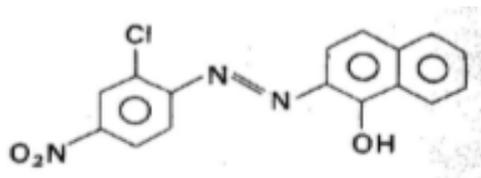


Figure I-7 : Structure du Rouge permanent R

### III. ASPECT TOXICOLOGIQUE :

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation [3].

#### III. 1. Risques sur la santé humaine :

<i>Type de colorant</i>	<i>Risques sur la santé</i>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Colorants aminés</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Irritations de la peau et dermites</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Colorants de la série du triphénylméthane</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Production d'eczéma et l'ulcération</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Colorants aminés azoïques,</li> <li>• Colorants anthraquinoniques,</li> <li>• Colorants du groupe des naphthalènes.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Des réactions allergiques,</li> <li>• Asthme quelquefois,</li> <li>• Dermites eczémateuses.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les colorants de synthèse à base d'amines</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Risques cancérigènes,</li> <li>• Des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tartrazine (colorant azoïque de synthèse)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Développement d'un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les colorants azoïques</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Apparition d'hépatomes.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les colorants métallifères (surtout des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre)).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée,</li> <li>• Irritations de la peau,</li> <li>• Des muqueuses oculaires et pulmonaires,</li> <li>• Des cancers.</li> </ul>

**Tableau I-5 :** *risques sur la santé humaine de quelques types de colorants [2]*

#### III. 2. Impact sur les milieux aquatiques :

Les rejets des usines de teinturerie et de textile contenant des effluents chargés en colorants dans les milieux aquatiques constituent un réel problème et sont à l'origine de diverses pollutions. En effet, ces composés sont connus par leur toxicité liée principalement à leurs structures complexes et leurs poids moléculaires important qui leurs permettent de résister à la biodégradation, outre leur accumulation [28]. Ils peuvent causer :

- Le ralentissement sur l'activité vitale des algues [2],
- L'augmentation de la DBO5 et la DCO, diminuant la capacité de ré-aération des cours d'eau et retardant l'activité de photosynthèse [2].

### III. 3. Toxicité les colorants azoïques :

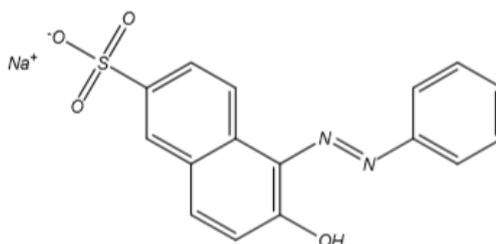
Les colorants azoïques comportent un groupement (-N=N-) qui relie deux noyaux benzéniques (Figure I-8). L'utilisation de ces colorants ne reste pas sans conséquence. La rupture des liaisons azoïques de ces derniers entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang [30].

Les rejets industriels comportant ce genre de composés représentent un réel danger sur l'environnement et sur la santé humaine à cause de leur grande stabilité et à leur résistance à la biodégradation [31]; le tableau I-6 résume parfaitement leurs effets mutagènes et/ou carcinogènes :

Colorants azoïques	Effet mutagène et/ou carcinogène	Références
Soudan I : mono azoïque	Mutagène et carcinogène	
Soudan II	Carcinogène	
Soudan III diazoïque	Carcinogénicité non évaluée	CHEN (2006)
Soudan IV	Mutagène	
Rouge de Para	Mutagène et carcinogène	
Colorant azoïques à base de benzidine : vert direct 1 ; noire directe 38 ; rouge direct 17 ; rouge directe 28 ; bleue directe 2	Carcinogènes	GOLKA <i>et al.</i> (2004)
Bleu disperse 373 ; violet disperse 93 et orange disperse 37	Très mutagènes et carcinogènes	ALVES DE LIMA <i>et al.</i> (2007)
N,N-diméthyl-4-aminobenzène et N-méthyle-4-aminoazobenzène	Très mutagènes et carcinogènes	YAHAGI <i>et al.</i> (1975)
Rouge de méthyle et Jaune de méthyle	Très mutagènes	CHUNG <i>et al.</i> (1981)
Bleu disperse 291	Mutagène	UMBUZEIRO <i>et al.</i> (2005)
3-méthyl-diaminoazobenzène	Carcinogène	MEDVEDEV <i>et al.</i> (1988)
Orange de méthyle	Mutagène	QUILLARDET et HOFNUNG (1993) ; BEN MANSOUR <i>et al.</i> (2009a)
Acide violet 7	Mutagène et carcinogène	BEN MANSOUR <i>et al.</i> (2009b,c) ; BEN MANSOUR <i>et al.</i> (2010)

**Tableau I-6 :** colorants azoïques révélés mutagènes et/ou carcinogènes [3].

Dans ce mémoire nous avons focalisé notre étude sur la valorisation et la dépollution du l'Orange de Télon comme colorant à partir des solutions aqueuses.



**Figure I-8 :** Structure de l'Orange de Télon

## Chapitre IV

### Techniques d'analyses

#### **I. INTRODUCTION :**

En analyse chimique, on peut distinguer deux méthodes [32] :

- La première comprend les méthodes qui mettent en jeu les propriétés chimiques afin d'obtenir l'information chimique sur la matière à analyser.
- La seconde regroupe les méthodes physiques et physico-chimiques qui utilisent des propriétés particulières de la matière pour obtenir des mesures en relation avec cette même information chimique.

Ces dernières années les méthodes traditionnelles ont beaucoup diminué d'importance, les analyses actuelles dont la majorité concerne des composés à l'état de traces, évitent de mettre en jeu des réactions chimiques.

Cependant, un grand nombre d'analyses s'effectuent par l'intermédiaire d'instruments variés. Beaucoup relèvent de la spectroscopie appliquée. Ainsi est née l'analyse instrumentale avec son formidable arsenal de procédés, grâce auquel l'analyste est à même de répondre à des demandes de plus en plus nombreuses et variées.

#### **II. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VISIBLE :**

La spectrométrie UV-Visible repose sur l'interaction entre la matière et le rayonnement électromagnétique dans le domaine 180-800 nm, Cette partie du spectre est relativement pauvre en informations sur la structure des composés moléculaires.

Cependant, l'absorbance des composés dans ce domaine est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert. La méthode ne s'applique pas seulement aux composés présentant une absorption, mais aussi aux composés dont le dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption (Figure I-10) [33] : .

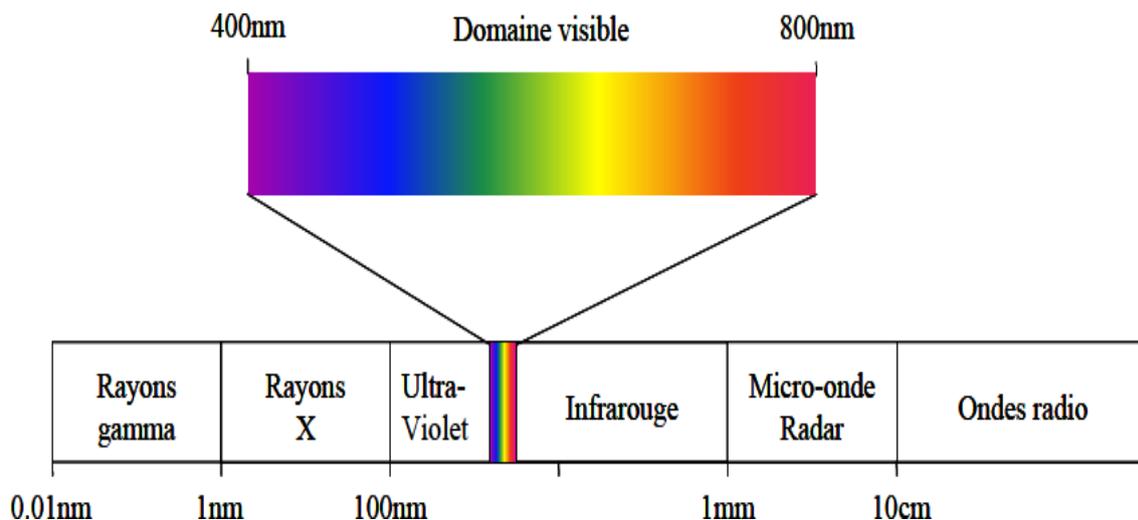


Figure I-10 : Domaine du rayonnement électromagnétique

## II. 1. Principe :

Une transition électronique correspond au passage d'un électron d'une orbitale moléculaire occupée (état fondamental), vers une orbitale moléculaire vide (état excité), par l'absorption d'un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité [32]. (Figure I-11)

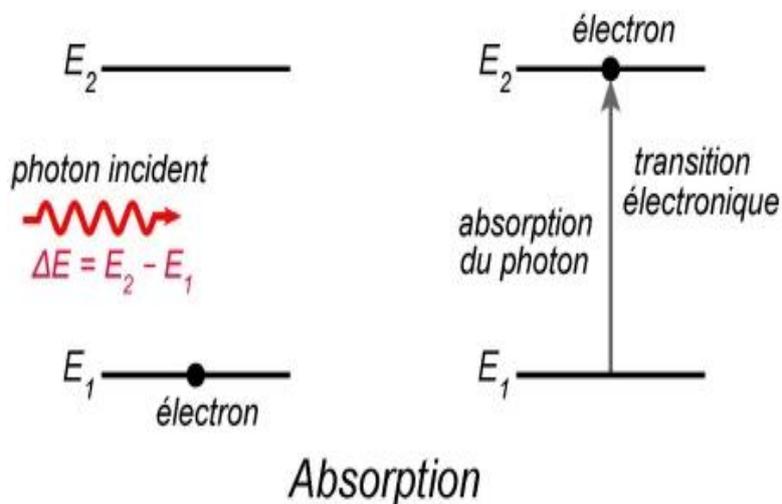


Figure I-11 : Schéma représentatif d'une transition électronique

## II. 2. Application de la spectrométrie UV-Visible :

### II. 2. 1. Analyse qualitative :

La spectrométrie UV-Visible n'est pas utile pour caractériser des composés organiques, car les spectres présentent peu de bandes qui ne sont pas caractéristiques. En effet, de différents groupements chromophores peuvent absorber à la même longueur d'onde en raison des déplacements dus à leur environnement [32].

### II. 2. 2. Analyse quantitative :

La spectrophotométrie UV- visible est largement appliquée dans l'analyse quantitative.

#### ◆ *Le principe de l'Analyse quantitative :*

On considère une cuve de longueur ( $l$ ), traversée par un rayonnement de longueur d'onde ( $\lambda$ ) et d'intensité lumineuse initiale ( $I_0$ ). On introduit dans cette cuve un composé en solution de concentration ( $C$ ). Si on est en présence d'une absorption, le rayon lumineux sortira avec une intensité ( $I$ ) inférieure à l'intensité initiale ( $I < I_0$ ) [32].

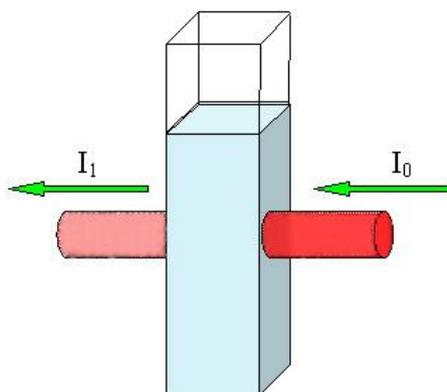


Figure I-12 : Schéma représentatif du trajet optique du rayonnement

#### ◆ *La loi de Beer-Lambert :*

Cette loi représente une relation qui lie linéairement le taux d'absorption ( $A$ ) à la concentration de l'espèce absorbante ( $C$ ) et à la longueur du trajet optique ( $l$ ). La détermination de la valeur de concentration se fait dans la pratique soit à partir d'une courbe d'étalonnage qui donne la variation de l'absorbance en fonction de la variation de la concentration, soit quand le coefficient d'absorption molaire ( $\epsilon$ ) est connu [34] :

$$A = \log (I_0/I) = \varepsilon. l. C$$

- $A$  = absorbance (sans unité)
- $I_0$  = intensité lumineuse incidente (avant interaction avec le soluté)
- $I$  = intensité lumineuse transmise (après interaction avec le soluté)
- $\varepsilon$  = coefficient d'absorption molaire (en  $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ )
- $l$  = longueur du trajet optique (en cm)
- $C$  = concentration du soluté (en  $mol.L^{-1}$ )

◆ **Validité de la loi de Beer – Lambert :**

Cette relation de proportionnalité n'est valide que sous les conditions suivantes [32]:

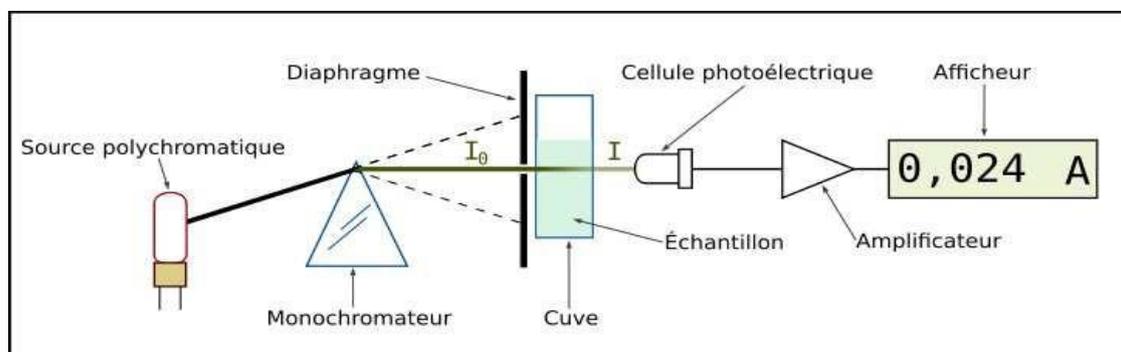
- ✓ Lumière monochromatique.
- ✓ Concentration pas trop élevée (risque d'avoir une réflexion de lumière).
- ✓ Pas de fluorescence ni d'hétérogénéité (fluorescence et diffusion négligeables)
- ✓ La substance ne doit pas donner lieu à des réactions chimiques sous l'effet du rayonnement incident
- ✓ La substance ne doit pas donner lieu à des associations variables avec le solvant

### II. 3. Appareillage :

Il existe deux types de spectrophotomètre [20] :

#### II. 3. 1. Spectrophotomètre à mono-faisceau :

Ce type d'appareil ne comporte pas de monochromateur, il est donc nécessaire de faire le blanc, c'est-à-dire de soustraire les deux premières absorbances qui ne sont pas dues à l'espèce chimique étudiée [34].



**Figure I-13 :** Représentation schématique de spectrophotomètre de type mono-faisceau

### II. 3. 2. Spectrophotomètre à double-faisceau :

Dans ce cas il n'est pas nécessaire de faire des blancs ou des lignes de bases. Ce type de spectrophotomètre est le plus répandu. Un faisceau traverse le compartiment échantillon, et le second le compartiment référence. La soustraction du blanc est faite automatiquement par le logiciel du traitement [20].

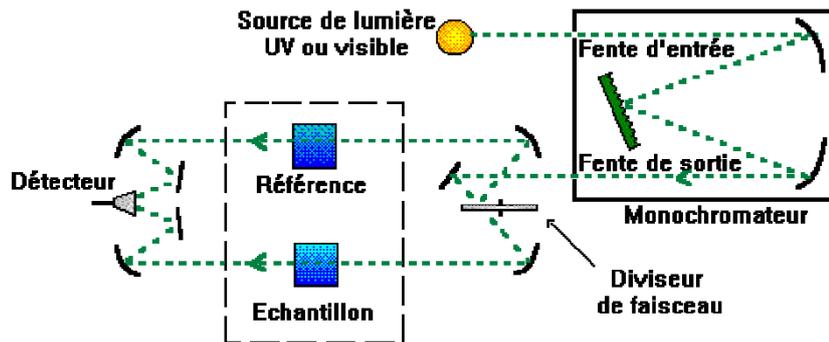
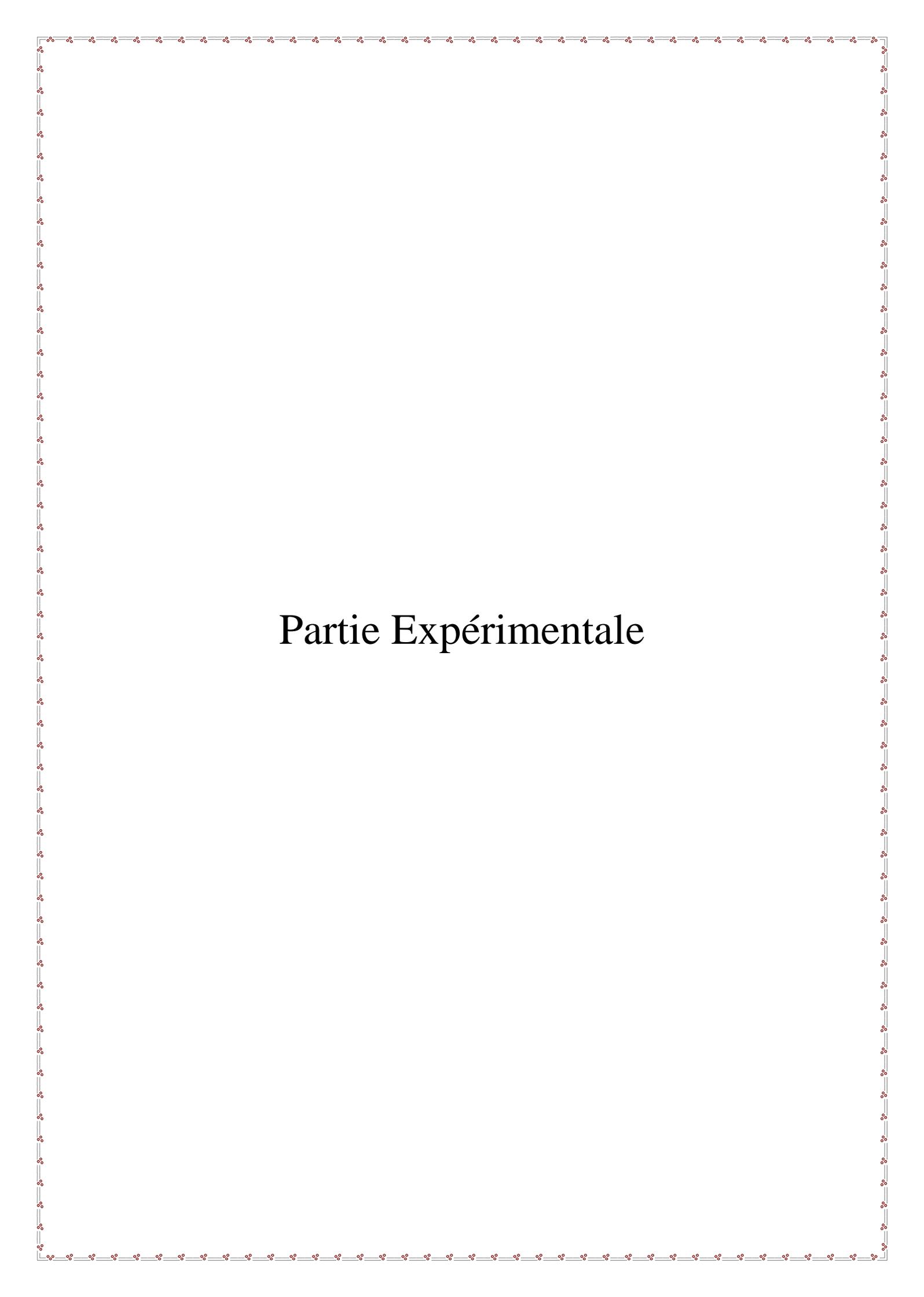


Figure I-14 : Représentation schématique de spectrophotomètre de type double faisceau.



# Partie Expérimentale

## I. INTRODUCTION :

Cette partie est consacrée à la description de l'ensemble des expériences et aux méthodes d'analyses qui nous ont permis d'effectuer ce travail.

Nous nous sommes intéressées à l'extraction liquide-liquide d'un colorant anionique (Orange de Télon) par un liquide ionique à base d'ammonium : le trioéthylméthyl ammonium chlorure « **Aliquat336 [Cl]** » et le trioéthylméthyl ammonium thiocyanate « **Aliquat336 [SCN]** », synthétisé au laboratoire.

Notre travail est divisé en deux parties :

1. La Synthèse du liquide ionique (Aliquat336 [Thiocyanate]) et son identification par spectroscopie IR.
2. Etude comparative d'extraction liquide-liquide du colorant par l'Aliquat336 [Cl] commercial et l'Aliquat336 [SCN] synthétisé.

Une étude paramétrique a été effectuée dans le but d'optimiser les conditions d'extraction de l'Orange de Télon à partir d'une solution aqueuse tels que :

- *Le temps d'agitation,*
- *La concentration du colorant,*
- *La concentration en extractant,*
- *Le pH initial de la phase aqueuse,*
- *Le rapport molaire  $Q$  entre le nombre de mole d'extractant et le nombre de mole du colorant,*
- *La force ionique de la phase aqueuse*  
*(L'ajout de sels : NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl, KSCN, KI),*
- *L'ajout d'alcools et d'alcanes.*

L'analyse du colorant dans la phase aqueuse avant et après extraction est faite par spectrophotométrie UV-Visible.

## II. REACTIFS ET PRODUITS UTILISES :

Les réactifs et solvants utilisés dans les différentes étapes de ce mémoire sont représentés dans le tableau suivant :

<b>Réactif</b>	<b>Formule brute</b>	<b>Fournisseur</b>
Aliquat336	C <sub>25</sub> H <sub>54</sub> NCl	Aldrich
Dichlorométhane (≥ 99%)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Sigma Aldrich
Cyclohexane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Sigma Aldrich
Acétone (≥ 99%)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Sigma Aldrich
Ethanol (96%)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Sigma Aldrich
Chloroforme (90.0-99.4%)	CHCl <sub>3</sub>	Sigma Aldrich
Hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Sigma Aldrich
Acide Chlorhydrique (36.5-38.0%)	HCl	Sigma Aldrich
Hydroxyde de Sodium (80%)	NaOH	Fluka
Propan-2-ol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	Merck
Octan-2-ol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	Merck
Méthanol	CH <sub>3</sub> OH	Prolabo
Heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Biochem
Pentane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	ProLabo
Chlorure de Sodium	NaCl	Merck
Chlorure de Potassium	KCl	Merck
Sulfate de Sodium	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Merck
Thiocyanate de Potassium	KSCN	Panreac
Iodure de Potassium	KI	Aldrich
Thiocyanate d'Ammonium	(NH <sub>4</sub> )SCN	Fluka

**Tableau II-1 : Réactifs et solvants utilisés**

**Remarque :** Le colorant textile utilisé dans ce travail a été fournis par le complexe de Textile (SOITEX) de Tlemcen : **Orange Télon (Brilliant Orange)**

*Le Sel Monosodique Hydroxy-6 (Phenylazo)-5 Naphtalene Sulfonique acide*

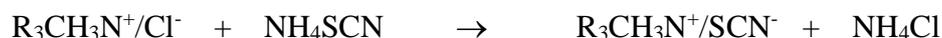
### III. INSTRUMENTS ET APPAREILS UTILISES :

Les appareils et instruments de mesure utilisés pour la réalisation de ce travail sont :

- ✓ **Analyse UV-Visible** : spectrophotomètre d'absorption UV-Visible de marque : Analytik Jena SPECORD®210plus.
- ✓ **Analyse IR** : Spectrophotomètre IRTF de marque Agilent technologies « Cary360 FTIR ».
- ✓ **Pesée** : Balance analytique électronique « OHAUS »
- ✓ **Mesure du pH** : pH-mètre muni d'une électrode en verre combinée HANNA.
- ✓ **Agitateur** type Compact Tacussel électronique.
- ✓ **Agitateur magnétique multiposte** (FALC, 08 postes).
- ✓ **Plaque chauffante et agitatrice**, VELP SCIENTIFICA.
- ✓ **Rota-vapeur** (Heidolph).
- ✓ **Pro-pipettes** (ISOLAB).
- ✓ **Micropipettes** : 5-50 µL, 10-100 µL, 100-1000 µL de marque « DRAGON LAB » et 20-200 µL de marque « Accumax ».
- ✓ **Verrerie** : béchers, erlenmeyers, ampoule à décanter, réfrigérants, tubes à essais avec bouchons, pipettes, fioles jaugées, ...etc.

### IV. SYNTHÈSE DU LIQUIDE IONIQUE ALIQUAT336 [SCN]:

Afin de substituer le *Cl* du *N*-Methyl-*N,N,N*-trioctylammoniumchloride (Aliquat336 ) par le *SCN*, on a ajouté le sel  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , la réaction est comme suit [15]:



Avec  $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$

#### IV. 1. Procédé de synthèse :

- Dissolution de 20 mmol (8.083g) d'Aliquat 336 dans 10 mL d'éthanol.
- Dissolution de 20 mmol (1.520g) de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  dans 10 mL d'éthanol.
- Ajout de la solution de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  goutte à goutte à l'Aliquat.
- Agitation pendant 24 heures à température ambiante.

#### **IV. 2. Purification :**

- Décantation puis filtration sous vide.
- Evaporation du solvant à l'évaporateur rotatif.
- Lavage à l'acétone (10 mL) deux fois.
- Evaporation de l'acétone.
- Récupération du produit de synthèse.

Le produit obtenu est un liquide visqueux de couleur jaune marron.

*Remarque : L'identification et la caractérisation de notre produit de synthèse ont été effectuées par spectroscopie infra rouge.*

#### **V. PREPARATION DES SOLUTIONS :**

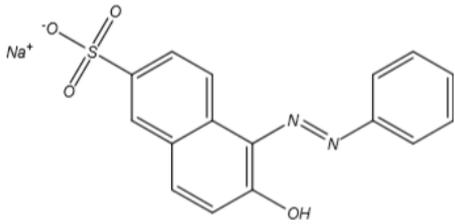
##### **V. 1. Préparation de la solution mère du colorant (Orange de Télon) :**

Pour la préparation d'une solution mère de 500 ppm de notre colorant, on a pesé 0.100 g de ce dernier dans un bécher qu'on a dilué avec un petit volume d'eau distillée, on l'a ensuite introduit dans une fiole jaugée de 200 ml puis on a ajusté jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Les solutions de concentrations inférieures ont été préparées par des dilutions appropriées à partir de cette solution mère.

Les propriétés physico-chimiques du colorant sont représentées dans le tableau suivant :

**Caractéristiques du colorant**

<b>Nom</b>	Orange de Téton (ou Brilliant Orange)
<b>Nom systématique</b>	Le Sel Monosodique Hydroxy-6 (Phenylazo)-5 Naphtalene Sulfonique acide
<b>Formule brute</b>	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$
<b>Formule développée</b>	
<b>Masse molaire</b>	350,32 g/mole
<b>Etat physique</b>	Poudre orange

**Tableau II-2 : Propriétés physico-chimiques de l'orange de Téton [35].**

**V. 2. Préparation des solutions mères en liquides ioniques :**

➤ *Aliquat336 [Cl] :*

La solution mère en liquide ionique de concentration de  $10^{-1}$  M a été préparée à partir d'une masse de 8.0830 g d'Aliquat336 pesée dans un bécher puis diluée dans un minimum de dichlorométhane, introduite dans une fiole jaugée de 200 mL où on a ajusté avec du dichlorométhane jusqu'au trait de jauge. Les concentrations inférieures ont été préparées en procédant à des dilutions par le dichlorométhane à partir de cette solution mère.

➤ *Aliquat336 [SCN] :*

Cette solution mère de concentration de  $10^{-2}$  M a été préparée de la même façon que l'Aliquat336 [Cl] en pesant 0.8520 g de l'Aliquat336 [SCN].

Pour les dilutions on a procédé de la même manière que pour le liquide ionique précédent.

Les tableaux suivants représentent les différentes caractéristiques des liquides ioniques utilisés dans notre travail :

Caractéristiques de L'Aliquat336 [Cl]

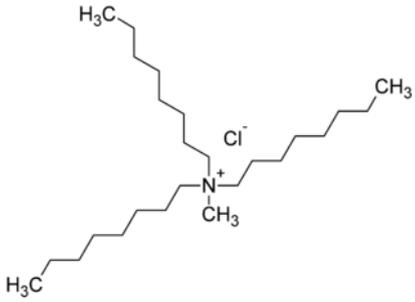
<b>Nom</b>	Aliquat336
<b>Nom systématique</b>	N-Methyl-N,N,N-trioctylammonium chloride
<b>Formule brute</b>	CH <sub>3</sub> N [(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> Cl
<b>Formule développée</b>	
<b>Masse molaire</b>	404.16 g·mol <sup>-1</sup>
<b>Etat physique</b>	Liquide visqueux transparent

Tableau II-3 : Caractéristiques physico-chimiques de l'Aliquat336 [Cl].

Caractéristiques de l'Aliquat336 [SCN]

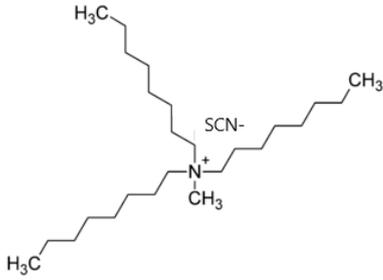
<b>Nom</b>	Aliquat336 [SCN]
<b>Nom systématique</b>	N-Methyl-N,N,N-trioctylammonium Thiocyanates
<b>Formule brute</b>	CH <sub>3</sub> N [(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> SCN
<b>Formule développée</b>	
<b>Masse molaire</b>	426.40 g·mol <sup>-1</sup>
<b>Etat physique</b>	Liquide visqueux

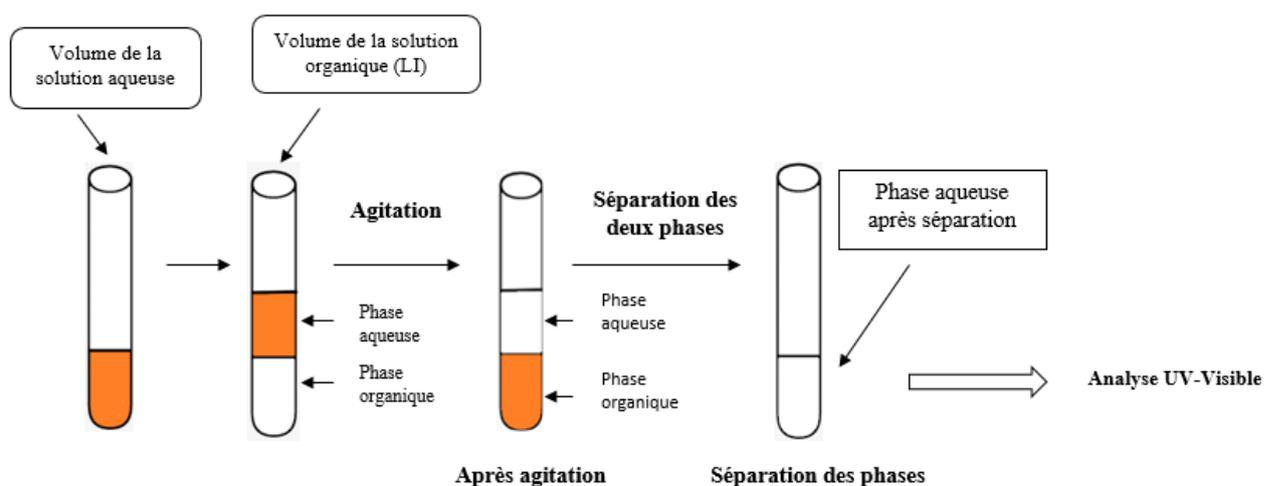
Tableau II-4 : Caractéristiques physico-chimiques de l'Aliquat 336[SCN].

## VI. Procédé d'extraction :

La réalisation de notre extraction liquide-liquide du colorant (Orange de Téton) est faite dans des tubes à essais rodés et avec bouchons. Un volume bien déterminé de la solution aqueuse contenant le colorant à extraire est mis en contact avec un volume de la solution contenant le liquide ionique, durant un temps suffisant d'agitation effectuée par un agitateur magnétique multipostes afin qu'il y ait un maximum d'extraction et sous des conditions fixées (température ambiante et pression atmosphérique).

Une fois l'équilibre atteint, les deux phases sont séparées par décantation et la phase aqueuse est analysée par spectrophotométrie UV-Visible. Ce procédé d'extraction est le même pour les deux formes d'Aliquat.

Le protocole expérimental pour réaliser tous les tests d'extractions sont représentés dans le schéma suivant :



**Schéma II-1 :** Procédé explicatif d'extraction liquide-liquide.

## **VII. Méthode d'analyse :**

Le dosage de la quantité du colorant présente dans la phase aqueuse avant et après extraction, est effectué par spectrophotométrie UV-Visible à une longueur d'ondes maximale du colorant (Orange de Téton)  $\lambda_{\max} = 492 \text{ nm}$ , le protocole de l'analyse est le suivant :

- **Pour l'étalonnage de l'appareil :** on introduit dans deux cellules en quartz le même volume d'eau distillée puis on lance la mesure de la référence.
- **Pour la mesure :** on introduit dans la cellule de mesure un volume suffisant de la solution à analyser en gardant la deuxième cellule qui contient l'eau distillée comme référence.

Nous avons tracé une courbe d'étalonnage qui nous permettra de trouver la concentration du colorant après extraction. Pour cela, nous avons préparé des solutions à différentes concentrations. La courbe d'étalonnage est obtenue en portant sur l'axe des Y les valeurs d'absorbance qui correspondent aux concentrations choisies (axe des X).

## **VIII. Etude paramétrique d'extraction :**

Afin de déterminer les conditions optimales pour l'extraction liquide-liquide du colorant « Orange de Téton » par l'Aliquat 336 [Cl] et l'Aliquat 336 [SCN], on a étudié de la même façon les différents paramètres pour les deux formes du LI :

### **VIII. 1. Effet du temps d'agitation :**

Dans le but de connaître le temps nécessaire qui correspond au meilleur rendement d'extraction, on a fait l'étude cinétique dans les conditions suivantes :

- Une concentration initiale de  $10^{-4} \text{ M}$  en liquide ionique.
- Une concentration de 50 ppm en colorant.
- Un rapport volumique de 1 ( $V_{\text{org}} = V_{\text{aq}} = 2.5 \text{ mL}$ ).
- Un temps d'agitation allant de 2 à 60 minutes.
- L'extraction est faite dans des tubes à essai à température ambiante et sous agitation magnétique.
- La quantité de colorant est dosée par UV-Visible avant et après extraction.

### **VIII. 2. Effet de la concentration initiale du colorant :**

Afin d'étudier l'influence de la concentration de la phase aqueuse sur le rendement de l'extraction, on a procédé comme suit :

- Préparer plusieurs solutions de concentrations en colorant allant de 20 à 200 ppm.
- Introduire 2.5 mL de chaque solution dans des tubes à essai.
- Y ajouter les mêmes volumes en liquide ionique à  $10^{-4}$  M.
- Après 15 minutes d'agitation magnétique à température ambiante, on a séparé les deux phases puis procédé à une analyse UV-Visible de la phase aqueuse.

### **VIII. 3. Effet de la concentration initiale en liquide ionique :**

Pour l'étude de l'effet de la concentration en liquide ionique, on a procédé de cette façon :

- ✓ Préparer plusieurs solutions à différentes concentrations en liquide ionique entre  $10^{-5}$  M et  $5.10^{-3}$  M.
- ✓ Introduire 2.5 mL de la phase aqueuse à une concentration de 50 ppm dans des tubes à essai.
- ✓ Ajouter 2.5 mL des différentes concentrations de la phase organique dans chaque tube
- ✓ Agiter pendant 15 minutes à température ambiante.
- ✓ Séparer les deux phases et effectuer une analyse UV-Visible de la phase aqueuse.

### **VIII. 4. Effet du rapport volumique :**

Pour l'étude de ce paramètre, on a introduit dans des tubes à essai différents volumes en phases organiques et aqueuses de telle sorte à obtenir un rapport volumique ( $V_{aq}/V_{org}$ ) dont les valeurs sont comprises entre 0.25 à 20, Les conditions opératoires sont :

- Concentration initiale en liquide ionique égale à  $10^{-4}$  M.
- Une concentration initiale en colorant de 50 ppm.
- 15 minutes d'agitation à température ambiante.
- Séparation des deux phases puis analyse UV-Visible du colorant restant en phase aqueuse.

### **VIII. 5. Effet du rapport molaire :**

Pour étudier cet effet, on a fixé tous les paramètres et on n'a fait varier que le rapport entre le nombre de mole de l'extractant dans la phase organique et le nombre de mole du colorant dans la phase aqueuse, les conditions dans lesquelles cette étude a été réalisée sont :

- Un rapport volumique de 1 ( $V_{aq}/V_{org}=1$ ).
- Une agitation pendant 15 minutes réalisée sur un agitateur magnétique multipostes à température ambiante.
- La séparation des deux phases par décantation.
- L'analyse de la phase aqueuse par spectrophotométrie UV-Visible.

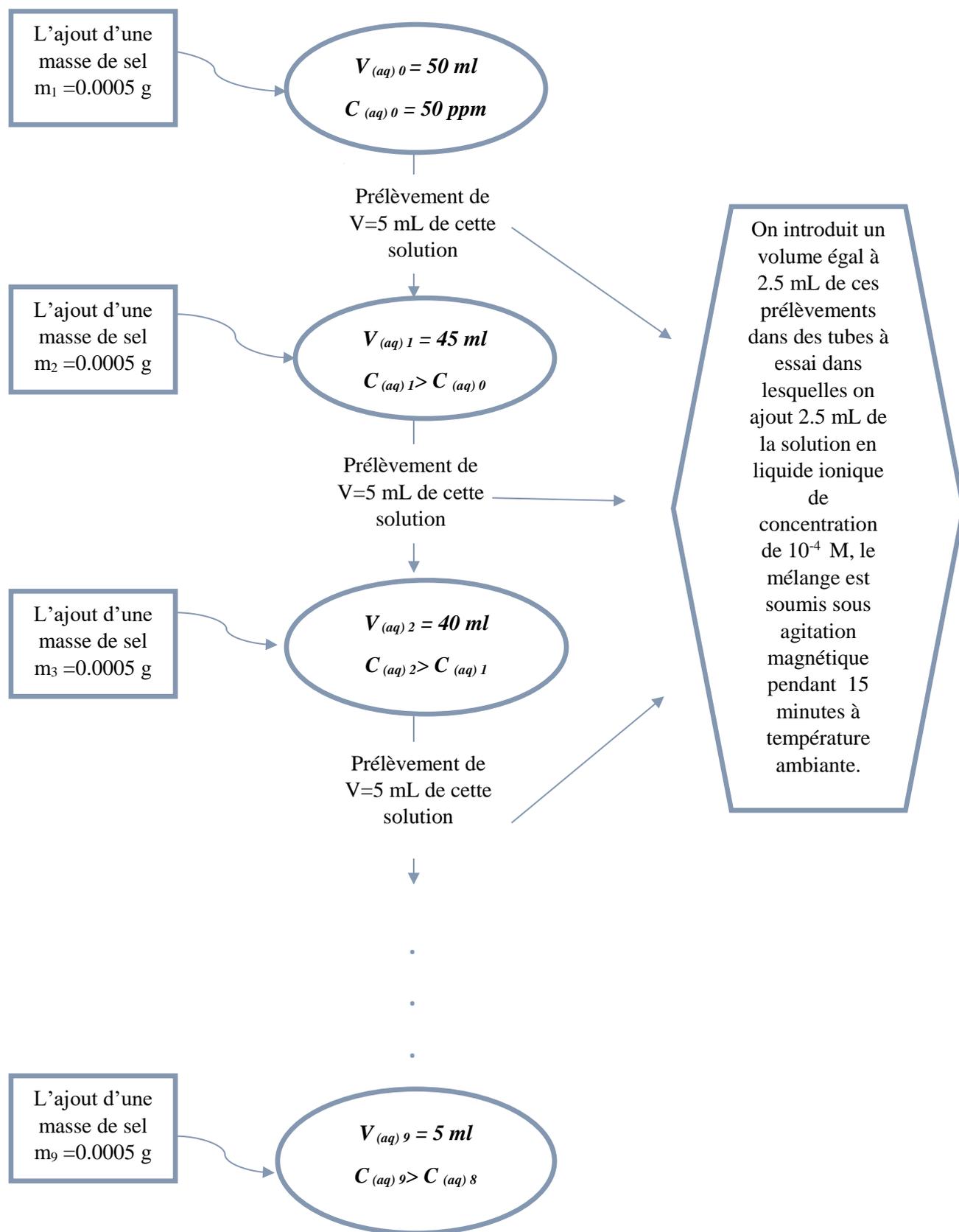
### **VIII. 6. Effet du pH :**

La variation du pH initial de la phase aqueuse a été étudiée sur une large gamme (de pH = 1 à pH = 10), les étapes qui ont été suivies pour l'étude de ce paramètre sont les suivantes :

1. Préparer des solutions aqueuses de concentration de 50 ppm à différents pH, pour cela on a utilisé une solution d'acide Chlorhydrique et une solution d'Hydroxyde de Sodium pour ajuster le pH.
2. Mélanger un volume égal à 2.5 mL de ces solutions préparées avec le même volume de la solution en liquide ionique de concentration de  $10^{-4}$  M dans des tubes à essai.
3. Agiter pendant 15 minutes à température ambiante.
4. Séparer les deux phases par décantation.
5. Analyser la phase aqueuse par spectrophotométrie UV-Visible.

### **VIII. 7. Effet de l'ajout de différents sels :**

Pour l'étude de ce paramètre on a utilisé différents sels afin de voir l'impact de chaque sel sur notre extraction liquide-liquide. Les sels utilisés sont : NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl, KI pour l'Aliquat336 [Cl] et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KSCN, KI pour l'Aliquat336 [SCN], la démarche suivie pour la réalisation de cette étude est représentée dans le schéma suivant :

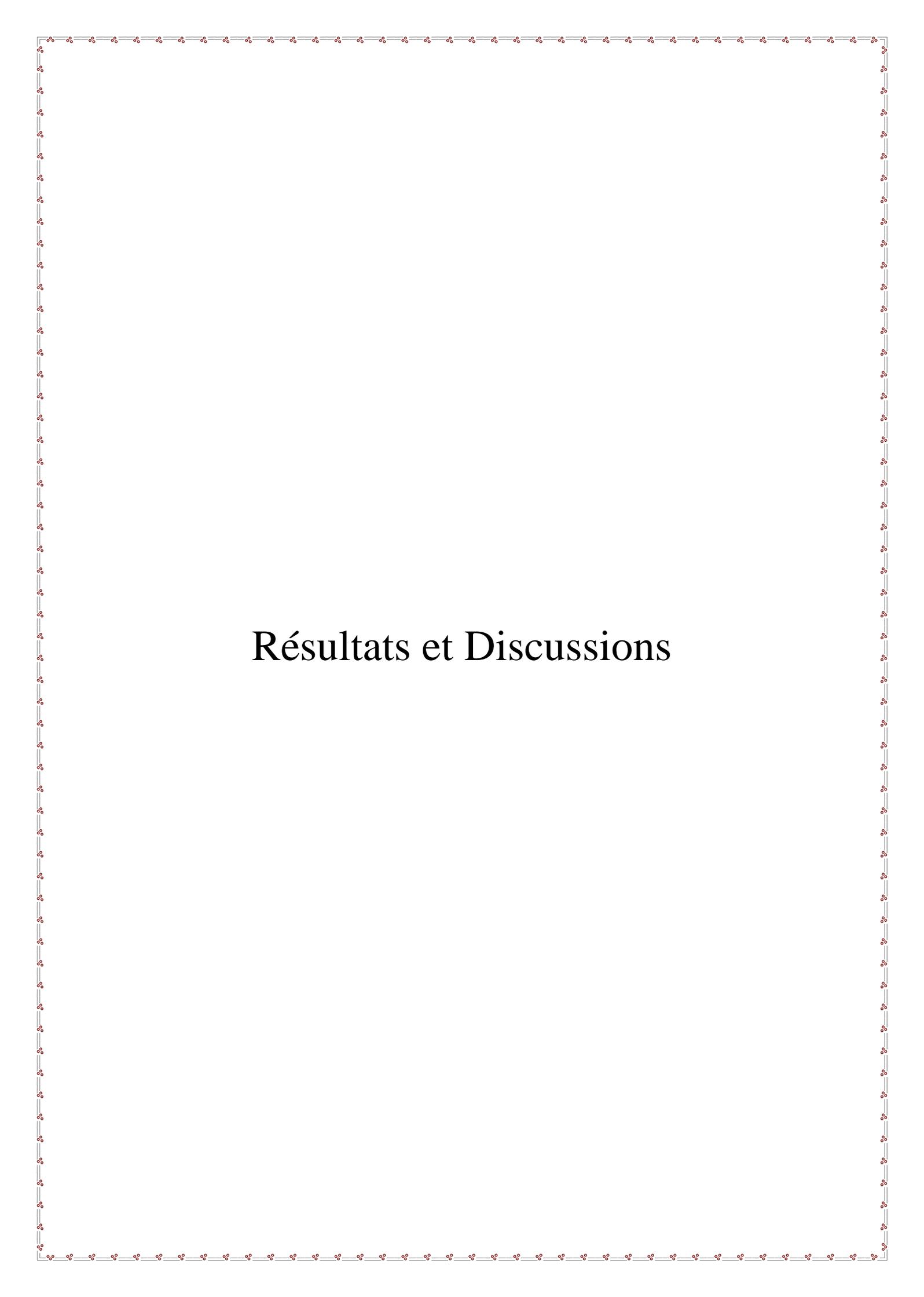


**Schéma II-2 :** Schéma représentatif de la méthode suivie pour la réalisation de l'effet de sel.

### **VIII. 8. Effet de l'ajout d'alcools et d'alcanes :**

Afin de connaître l'influence des alcools et des alcanes sur l'extraction liquide-liquide de notre colorant, on a testé différents alcools tels que : Méthanol, Propane-2-ol et l'Octan-2-ol, et comme alcanes on a utilisé : le Pentane et l'Heptane, en suivant la procédure décrite ci-dessous :

- On introduit dans des tubes à essai un volume égal à 2.5 mL de la solution aqueuse de concentration de 50 ppm.
- On y ajoute différents pourcentages volumiques (d'alcool ou d'alcane selon l'effet étudié) allant de 1% à 10%.
- On ajoute ensuite 2.5 mL de la solution de concentration de  $10^{-4}$  M en LI.
- Le mélange est soumis sous agitation magnétique pendant 15 minutes à température ambiante.
- Les deux phases sont séparées par décantation, et la phase aqueuse est analysée par spectrophotométrie UV-Visible.



# Résultats et Discussions

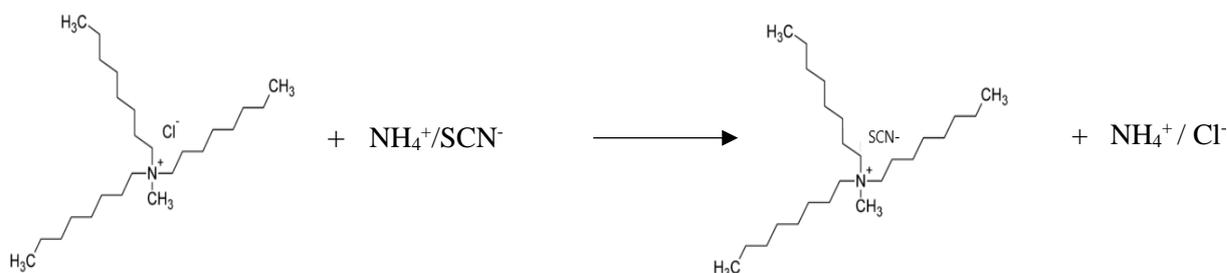
## INTRODUCTION

Cette partie est consacrée à la présentation des résultats obtenus pour l'extraction liquide-liquide du colorant « Orange de Têlon » par l'Aliquat336 [Cl] et l'Aliquat336 [SCN] synthétisé au laboratoire.

On a étudié plusieurs paramètres afin d'optimiser le procédé d'extraction et de comparer l'effet des deux formes d'Aliquat sur le rendement d'extraction.

## I. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE L'ALIQUAT MODIFIÉE (ALIQUAT336 [SCN]) :

La réaction de synthèse s'effectue par l'addition du sel  $\text{NH}_4\text{SCN}$  dissout dans l'éthanol sur le sel d'ammonium quaternaire (Aliquat336), selon la réaction suivante [15] :



**Schéma III-1** : schéma représentatif du procédé de synthèse du nouveau liquide ionique.

### I. 1. Caractérisation :

Afin d'identifier et de caractériser notre produit de synthèse, on a effectué :

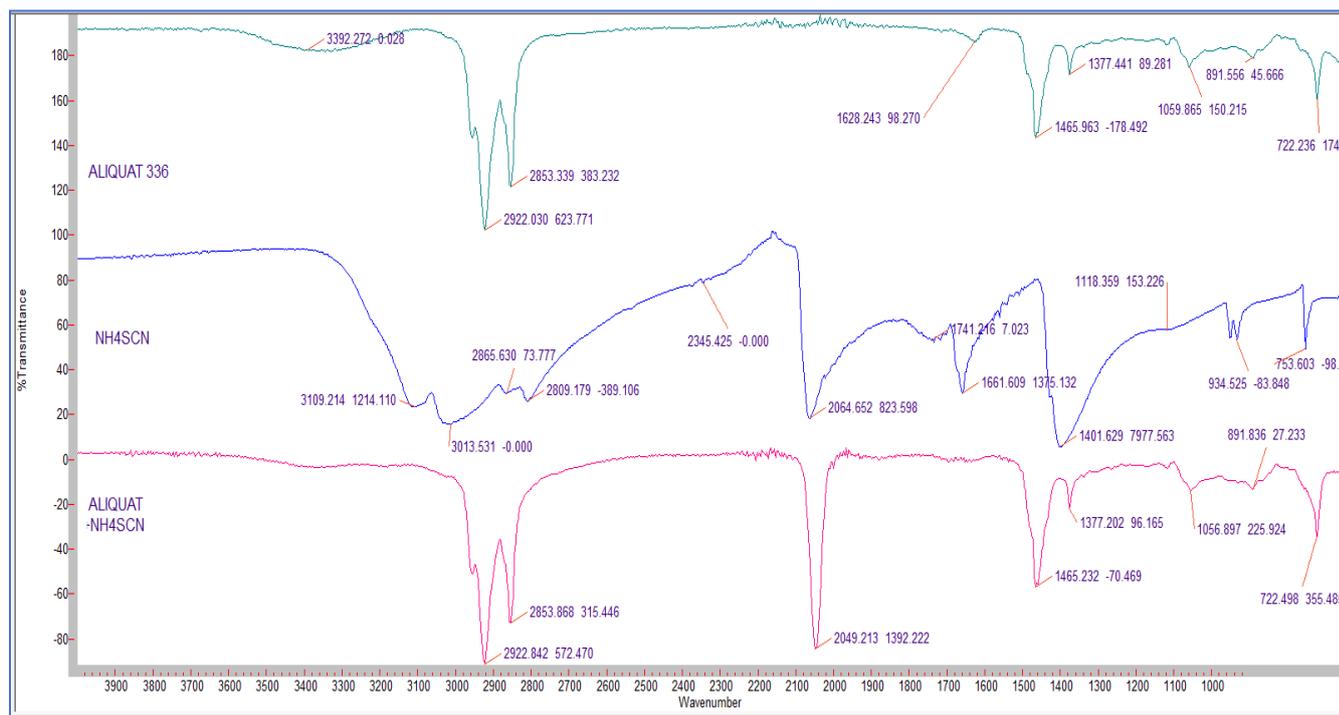
- ✓ Une spectrométrie infrarouge.
- ✓ Un test d'identification de l'ion chlorure par précipitation.
- ✓ Des tests de solubilité avec plusieurs solvants.
- ✓ Détermination de sa masse volumique

#### 1. a. Spectrométrie IR :

Une analyse IR a été effectuée sur les trois composés suivants :

- Aliquat commercial (Aliquat336).
- Aliquat modifié (Aliquat 336 [SCN]).
- Le sel  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

Les spectres obtenus sont représentés dans la figure suivante :



**Figure III-1 :** Les spectres IR de l'Aliquat 336, du sel  $\text{NH}_4\text{SCN}$  et de l'Aliquat336 [SCN]

De la figure III-1, on remarque :

- La présence d'une bande intense entre 2049 et 2064  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) sur les spectres IR du sel  $\text{NH}_4\text{SCN}$  et celui du liquide ionique synthétisé. Ceci est une preuve de l'existence du groupement nitrile dans la structure du liquide ionique synthétisé.
- L'absence de cette bande intense du spectre IR de l'Aliquat336 commercial.

De ces remarques on peut conclure que notre produit de synthèse correspond à l'Aliquat 336 [SCN].

### 1. b. Test d'identification des ions Chlorures par précipitation :

Ce test permet de vérifier la présence ou l'absence des ions chlorures dans notre liquide ionique synthétisé, à l'aide d'une solution de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ), Pour la réalisation de ce test on a suivi le protocole suivant :

- ✓ Prélever une petite quantité du liquide ionique synthétisé,
- ✓ L'introduire dans un tube à essai,
- ✓ Ajouter quelques gouttes de la solution de nitrate d'argent.

**Résultat observé :** Le résultat de ce test a été négatif (pas de formation de précipité) en raison d'absence des ions chlorures dans le liquide ionique synthétisé.

### 1. c. Tests de solubilité pour les deux formes d'Aliquat :

Les différents tests de solubilité de nos liquides ioniques l'Aliquat 336 [Cl] et l'Aliquat336 [SCN] synthétisé sont représentés dans les deux tableaux suivants :

Réactifs	Cyclohexane	Acétone	Ethanol	Chloroforme	Hexane	Dichlorométhane	Eau
LI	Sol	Sol	Ins	Sol	Ins	Sol	Ins

Tableau III-1 : Tests de solubilité de l'Aliquat336 [Cl].

Réactifs	Cyclohexane	Acétone	Ethanol	Chloroforme	Hexane	Dichlorométhane	Eau
LI	Sol	Sol	Sol	Sol	Ins	Sol	Ins

Tableau III-2 : Tests de solubilité de l'Aliquat336 [SCN].

**Sol :** soluble

**Ins :** insoluble

### 1. d. Mesure de la masse volumique

La pesée d'un volume donné du liquide ionique « l'Aliquat336 [SCN] » nous donne la masse volumique. Expérimentalement nous avons trouvé une valeur égale à 0.6380 g/mL pour notre liquide ionique synthétisé qui est différente par rapport à celle de l'Aliquat336 commercial (0.8840 g/mL), ce qui montre que les deux produits sont différents.

## II. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU COLORANT PAR L'ALIQUAT336 ([CL] ET [SCN]) :

### II. 1. Analyse UV visible de l'orange de Téton :

#### II. 1. 1. Détermination de $\lambda_{\max}$ :

Avant d'entamer l'étude cinétique de l'extraction du colorant, on a d'abord déterminé ( $\lambda_{\max}$ ) pour laquelle l'absorbance est maximale et on a vérifié la validité de la loi de Beer-Lamber pour le domaine de concentration étudié. Dilué dans de l'eau. La solution aqueuse du colorant ayant une couleur orange absorbe dans le visible à une longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 492 \text{ nm}$ .

#### II. 1. 2. Courbe d'étalonnage :

L'analyse UV-Visible a été faite sur des solutions préparées par dilution à partir de solutions mères de colorant. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III-2 et le tableau III-3 :

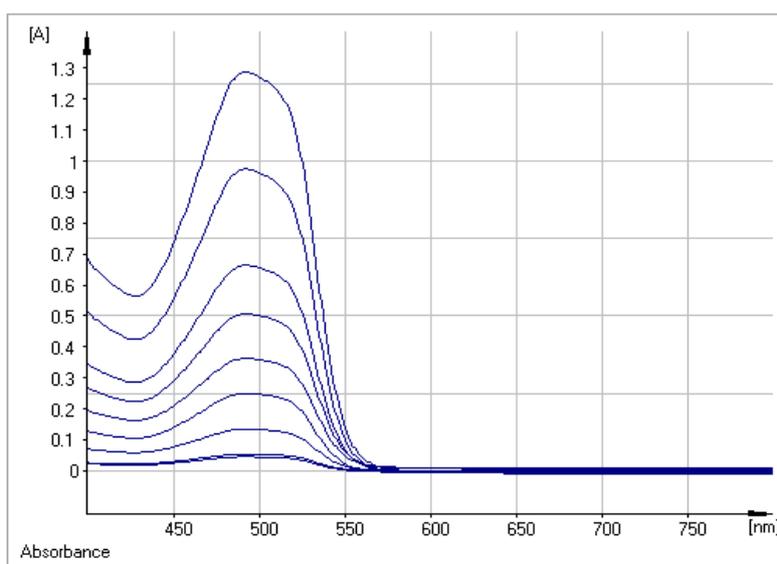
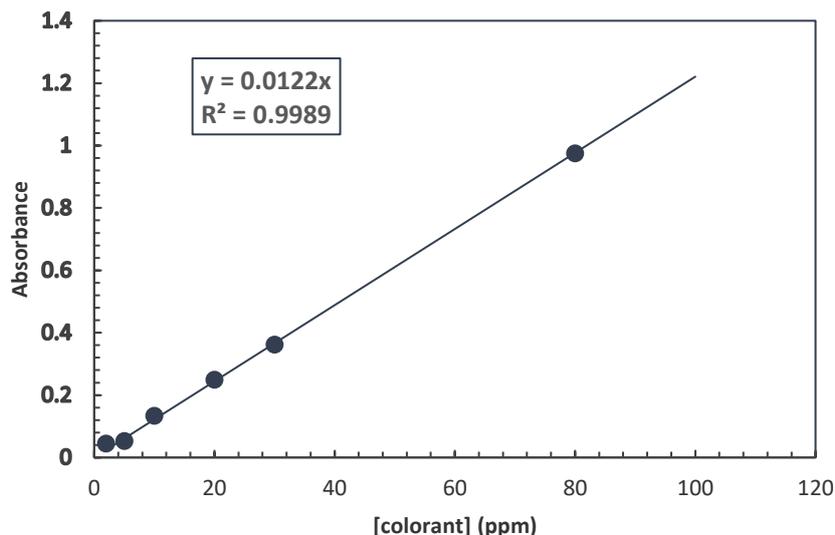


Figure III-2 : Superposition spectrale de la courbe d'étalonnage.

[Colorant] (ppm)	2	5	10	30	40	50	80
Abs	0,0453	0,0536	0,1344	0,3628	0,5068	0,6638	0,9749

Tableau III-3 : valeurs de l'absorbance du colorant à différentes concentrations.

Nous avons réalisé par dosage direct la courbe d'étalonnage qui nous permettra de déterminer la concentration du l'Orange de Téton dans la phase aqueuse avant et après extraction.



**Figure III-3 :** Evolution de l'absorbance du colorant à différentes concentrations.

La courbe d'étalonnage correspondante au dosage du l'orange de Télon est une droite dans le domaine de concentration étudié  $Y = a x$  avec un facteur de corrélation  $R^2 = 0.9989$  ; donc on peut dire qu'elle obéit à la loi de Beer-Lambert.

Cette droite a pour équation :

$$\text{Abs} = 0.0122 [\text{colorant}]$$

De laquelle on peut tirer la concentration du colorant en phase aqueuse en fonction de l'absorbance :

$$[\text{Colorant}] = \frac{\text{Abs}}{0.0122} \text{ (ppm)}$$

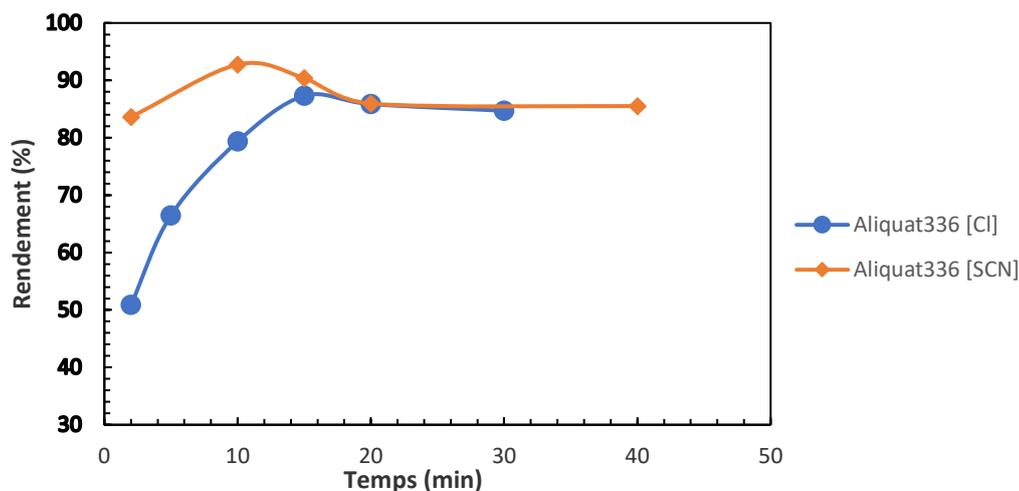
## **II. 2. Etude paramétrique de l'extraction du Télon par l'Aliquat336 ([Cl] et [SCN]) :**

### **II. 2. 1. Etude de l'effet du temps d'agitation sur l'extraction :**

Ce paramètre nous permet de définir le temps d'agitation nécessaire afin d'avoir un rendement optimal ; c'est à dire le temps nécessaire pour le passage de notre colorant de la phase aqueuse à la phase organique avec un rendement maximal. Cette expérience a été faite dans un intervalle de temps allant de 2 à 60 minutes.

L'efficacité de l'extraction est quantifiée par le calcul du rendement de l'extraction en utilisant la formule suivante :

$$\text{Rendement}(\%) = \frac{\text{Concentration du colorant}_{\text{initial}} - \text{Concentration du colorant}_{\text{final}}}{\text{Concentration du colorant}_{\text{initial}}} \times 100$$



**Figure III-4 :** Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation.

[Ext] =  $10^{-4}$  M , [colorant] = 50 ppm ,  $V_{\text{org}} = 2.5$  mL ,  $V_{\text{aq}} = 2.5$  mL , pH = 6.23 , T =  $T_{\text{amb}}$

D'après la figure III-4, la cinétique d'extraction du colorant par les deux liquides ioniques présente une allure caractérisée par une forte extraction du colorant dès les premières minutes de contact colorant/LI, suivie d'une augmentation étalée jusqu'à atteindre un état d'équilibre.

On a remarqué aussi que pour :

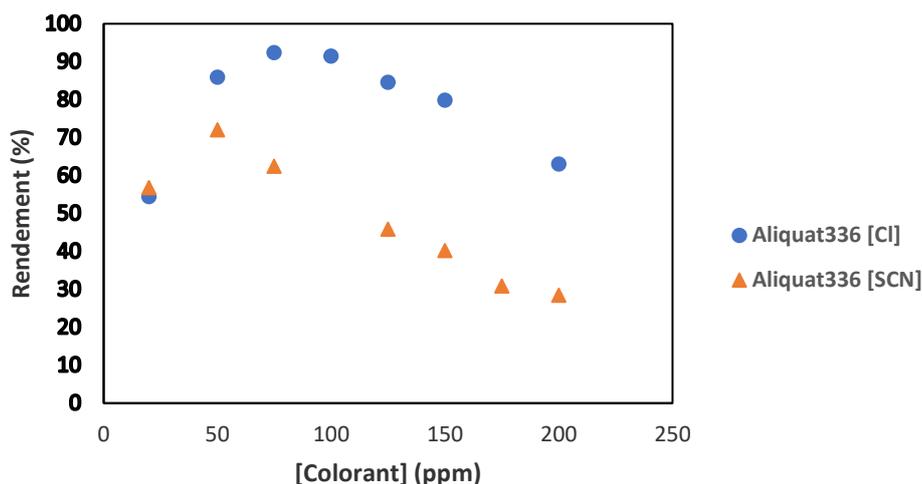
- **L'Aliquat336 [Cl]** : un rendement maximal de R = 87 % a été obtenu à t = 15 minutes.
- **L'Aliquat336 [SCN]** : un rendement maximal de R = 92 % a été obtenu à t = 10 minutes et à t = 15 minutes R = 90 %.

Puisque le rendement n'a pas beaucoup diminué entre 10 et 15 minutes ; on a pris un temps d'équilibre de 15 minutes.

Pour toutes les expériences, on prendra un temps d'équilibre de 15 minutes pour les deux formes d'Aliquat. Au-delà de ce temps, les rendements commencent à chuter ; donc on peut dire qu'on est en présence d'un phénomène de relargage ; ce dernier est dû à l'instabilité du complexe (LI/colorant) dans la phase organique et à son affinité avec la phase aqueuse.

### II. 2. 2. Effet de la concentration initiale de la phase aqueuse :

Afin d'étudier l'effet de la concentration de la phase aqueuse, on a fait varier cette dernière dans un intervalle de 20 à 200 ppm en gardant la concentration de la phase organique fixe (voir figure III-5).



**Figure III-5 :** Effet de la concentration initiale de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction.

$$[\text{Ext}] = 10^{-4} \text{ M}, V_{\text{aq}} = 2.5 \text{ mL}, V_{\text{org}} = 2.5 \text{ mL}, T = T_{\text{amb}}, t = 15 \text{ minutes}$$

On remarque que pour :

- *L'Aliquat336 [Cl]* : un rendement maximal de  $R = 92 \%$  est obtenu pour une valeur de concentration initiale de la phase aqueuse égale à 75 ppm.
- *L'Aliquat336 [SCN]* : un rendement maximal de  $R = 72 \%$  est obtenu pour une valeur de concentration initiale de la phase aqueuse égale à 50 ppm.

Pour des concentrations supérieures à celles-ci, le rendement commence à diminuer. Cette diminution est due à l'insuffisance de la quantité de l'extractant par rapport à la quantité du colorant mise en solution.

Vu que pour l'Aliquat336 [SCN] l'optimum à une concentration de la phase aqueuse égale à 75 ppm et puisque le rendement d'extraction a diminué, on a opté pour une valeur de concentration de 50 ppm pour les deux liquides ioniques.

La stœchiométrie de la réaction de complexation entre le liquide ionique et le colorant peut être déterminée en utilisant la méthode des pentes, pour cela nous avons tracé la courbe qui donne la variation du logarithme népérien du coefficient de distribution (D) en fonction du logarithme népérien de la concentration du colorant en phase aqueuse à l'équilibre comme le montre la figure III-6.

$$\text{Avec :} \quad D = \frac{[\text{colorant}]_{\text{org}}}{[\text{colorant}]_{\text{aq}}}$$

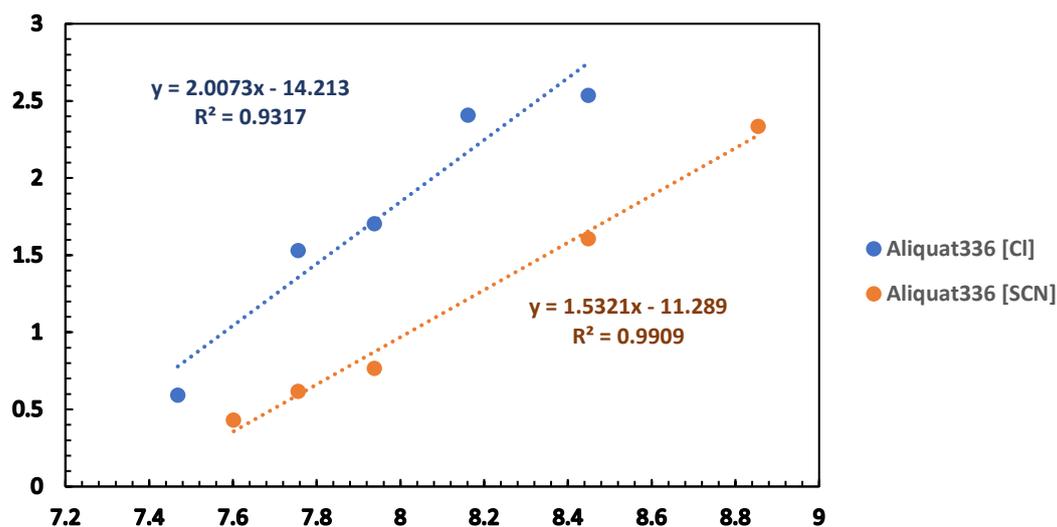


Figure III-6 : Variation du  $\ln(D)$  en fonction de  $-\ln([\text{colorant}]_{\text{initiale}})$ .

La figure III-6 montre que les deux droites ont la forme suivante :

I- *Aliquat336 [Cl]* :  $\ln(D) = 2.0073 \ln [\text{colorant}] - 14.213$

Le facteur de corrélation  $R^2 = 0.9317$

II- *Aliquat336 [SCN]* :  $\ln(D) = 1.5321 \ln [\text{colorant}] - 11.289$

Le facteur de corrélation  $R^2 = 0.9909$

Donc on peut dire que la stœchiométrie de la réaction par rapport à notre colorant étudié (Orange de Télon) est de 2 pour l'Aliquat336 [Cl] et de 1.5 pour l'Aliquat336 [SCN].

### II. 2. 3. Effet de la concentration initiale en liquide ionique :

Cette étude nous permet d'étudier l'effet de la concentration initiale en liquide ionique sur le rendement de l'extraction ; pour cela on a fait varier la concentration de la phase organique de  $10^{-5}$  à  $5 \cdot 10^{-3}$  M en gardant la concentration en colorant fixe (voit figure III-7).

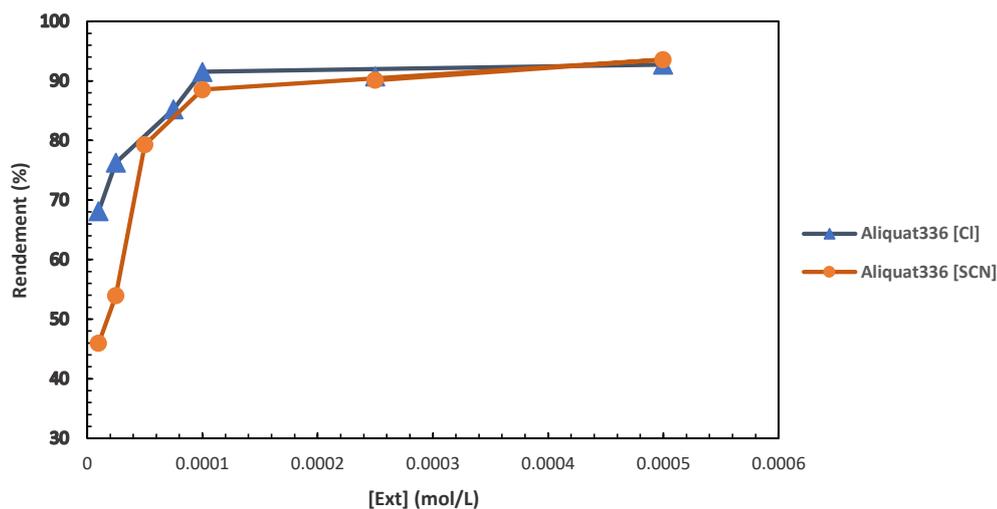


Figure III-7 : Effet de la concentration initiale en LI sur le rendement de l'extraction.

[Colorant] = 50 ppm ,  $V_{org} = 2.5$  mL ,  $V_{aq} = 2.5$  mL ,  $T = T_{amb}$  ,  $t = 15$  minutes

On remarque une augmentation progressive du rendement de l'extraction avec l'augmentation de la concentration en LI jusqu'à atteindre un rendement maximal de  $R = 91.54\%$  pour l'Aliquat336 [Cl] et de  $R = 88.52\%$  pour l'Aliquat336 [SCN] pour une concentration en LI égale à  $10^{-4}$  M.

Ensuite, le rendement d'extraction augmente légèrement puis se stabilise ; donc cette concentration en LI sera prise pour toutes les expériences qui vont suivre.

## II. 2. 4. Effet du rapport volumique :

L'un des paramètres les plus importants dans une extraction liquide-liquide est le rapport volumique ( $V_{aq}/V_{org}$ ). L'étude de ce paramètre nous permet d'optimiser les volumes des deux phases pour un meilleur rendement (figure III-8).

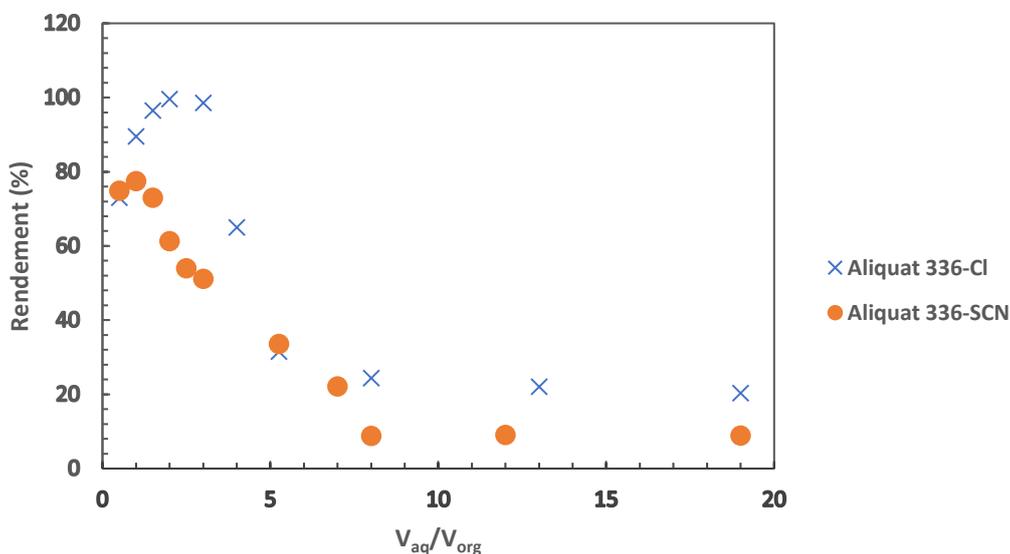


Figure III-8 : Influence du rapport volumique sur le rendement de l'extraction.

[Colorant] = 50 ppm, [Ext] =  $10^{-4}$  M,  $T = T_{amb}$ ,  $t = 15$  minutes

Les figure III-8 nous montre que pour :

- **L'Aliquat336 [Cl]** : le rendement maximal  $R = 99.60$  % correspond au rapport volumique  $V_{aq}/V_{org} = 2$ .
- **L'Aliquat336 [SCN]** : le rendement maximal  $R = 77.47$  % correspond au rapport volumique  $V_{aq}/V_{org} = 1$ .

On a aussi remarqué que pour l'**Aliquat 336 [Cl]**,  $R = 89.49\%$  à un rapport volumique ( $V_{aq}/V_{org}$ ) égale à 1, c'est un rendement plutôt élevé ; et pour des raisons économiques, on a opté pour un rapport volumique de 1 pour la suite des expériences.

## II. 2. 5. Effet du rapport molaire :

Cette expérience nous permet d'étudier l'influence du rapport du nombre de moles de l'extractant et du colorant sur le rendement de l'extraction ; ce qui rend cette étude importante c'est qu'elle nous permet aussi de limiter les quantités des réactifs à utiliser ; pour cela nous avons tracé le rendement en fonction du Q (figure III-9).

Avec : 
$$Q = \frac{\text{nombre de moles de l'extractant (mol)}}{\text{nombre de moles du colorant (mol)}} = \frac{[\text{Ext}] \cdot V_{\text{org}}}{[\text{Colorant}] \cdot V_{\text{aq}}}$$

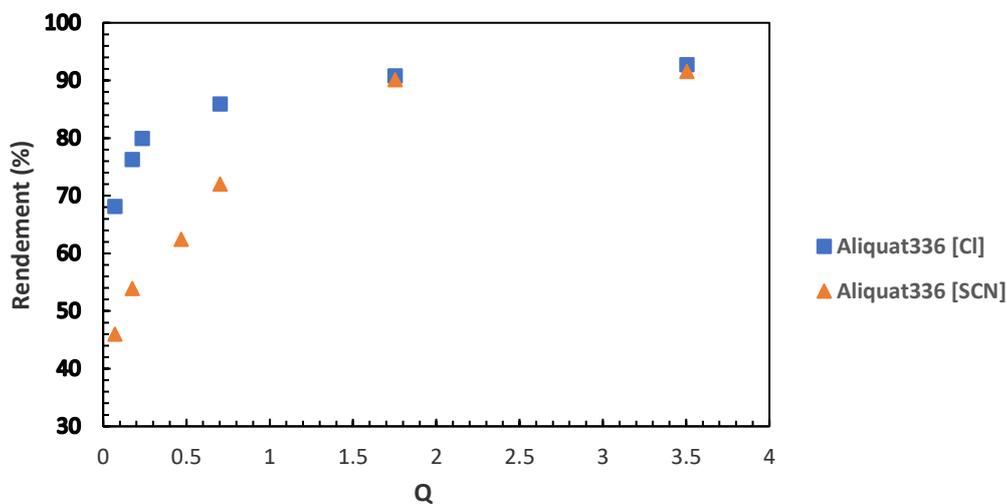


Figure III-9 : effet du rapport molaire sur le rendement de l'extraction.

$$V_{\text{aq}} = 2.5 \text{ mL} , V_{\text{org}} = 2.5 \text{ mL} , T = T_{\text{amb}} , t = 15 \text{ minutes}$$

Dans la Figure III-9, on remarque que le rendement augmente progressivement avec l'augmentation des valeurs du rapport molaire jusqu'à atteindre son maximum pour une valeur du rapport molaire égale à 1.75 pour les deux formes d'Aliquat puis se stabilise. Les rendements maximaux atteints pour l'*Aliquat336 [Cl]* et l'*Aliquat336 [SCN]* sont respectivement 90.77% et 90.12%.

## II. 2. 6. Effet du pH :

Pour l'étude de ce paramètre, on a fait varier le pH de 1 à 10 ; pour cela on a ajouté une solution d'acide chlorhydrique pour les pH acides et une solution de soude pour les pH basiques. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure ci-dessous.

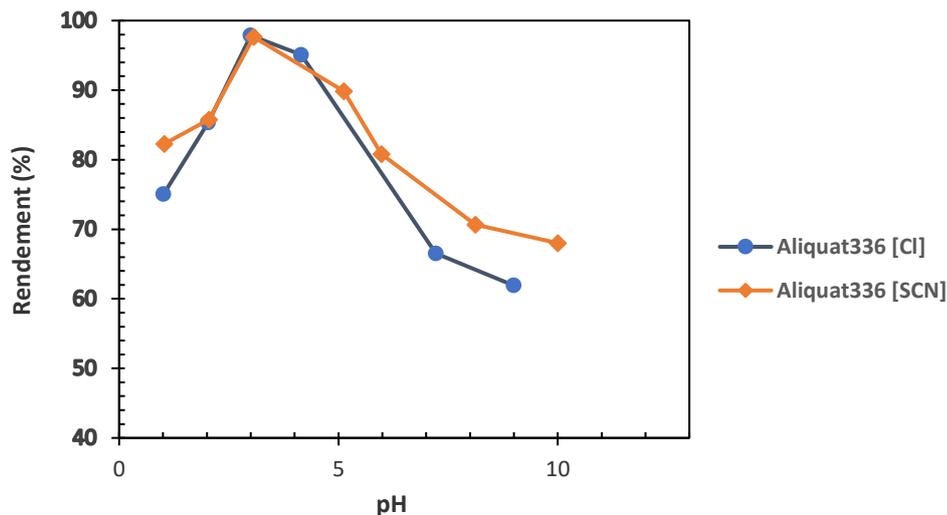


Figure III-10 : Effet du pH sur le rendement de l'extraction.

[Colorant] = 50 ppm , [Ext] =  $10^{-4}$  M ,  $V_{aq}$  = 2.5 mL ,  $V_{org}$  = 2.5 mL ,  $T = T_{amb}$  ,  $t$  = 15 minutes

La figure III-10 montre :

- ✓ Une nette augmentation du rendement d'extraction du colorant à partir d'un pH = 1 jusqu'à l'obtention d'un rendement d'extraction maximal supérieur à 97% (R = 97.85% pour l'Aliquat336 [Cl] et R = 97.64% pour l'Aliquat336 [SCN]) à pH = 3.
- ✓ Une forte augmentation du rendement d'extraction a été observée dans un intervalle de pH initial entre 3 à 4,5 pour les deux liquides ioniques étudiés.
- ✓ Une diminution progressive du rendement jusqu'à atteindre des rendements plus faibles pour les pH basiques. Cette diminution peut être expliquée par le fait que le complexe formé entre l'Aliquat et le colorant est thermodynamiquement moins stable.

### II. 2. 7. Effet de l'ajout de sel :

Ce paramètre joue un rôle très important dans l'extraction liquide-liquide ; afin d'étudier son influence sur le rendement, on a ajouté plusieurs sels (NaCl,  $Na_2SO_4$ , KCl, KI pour l'Aliquat336 [Cl] et  $Na_2SO_4$ , KSCN, KI pour l'Aliquat336 [SCN]) à différentes concentrations. Les figures qui suivent représentent les résultats obtenus :

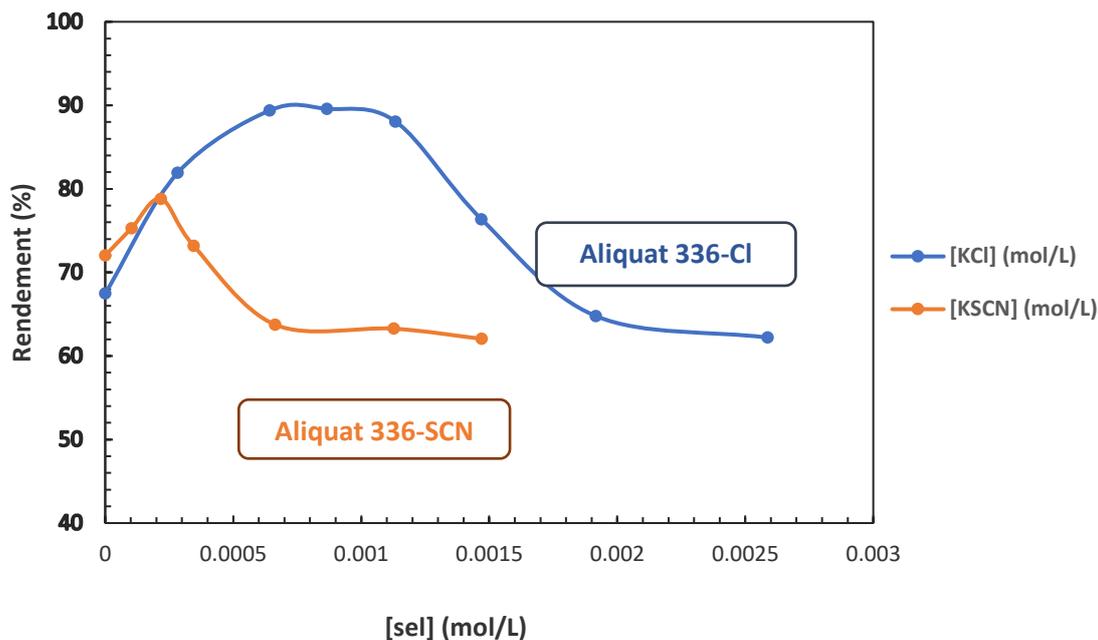


Figure III-11 : Effet de la concentration en KCl et KSCN sur l'extraction.

[Colorant] = 50 ppm , [Ext] =  $10^{-4}$  M ,  $V_{aq}$  = 2.5 mL ,  $V_{org}$  = 2.5 mL ,  $T = T_{amb}$  ,  $t$  = 15 minutes

On remarque que pour :

- *Aliquat336 [Cl]* : un rendement maximal de  $R = 89.38\%$  à  $[KCl] = 6.42 \cdot 10^{-4} M$ .
- *Aliquat336 [SCN]* : un rendement maximal de  $R = 78.79\%$  à  $[KSCN] = 2.17 \cdot 10^{-4} M$ .

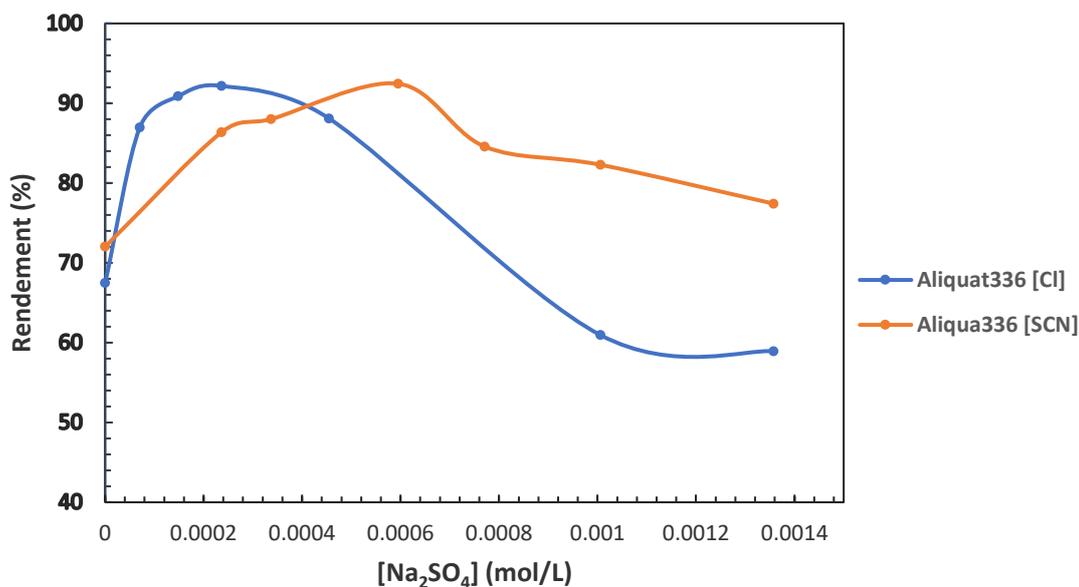


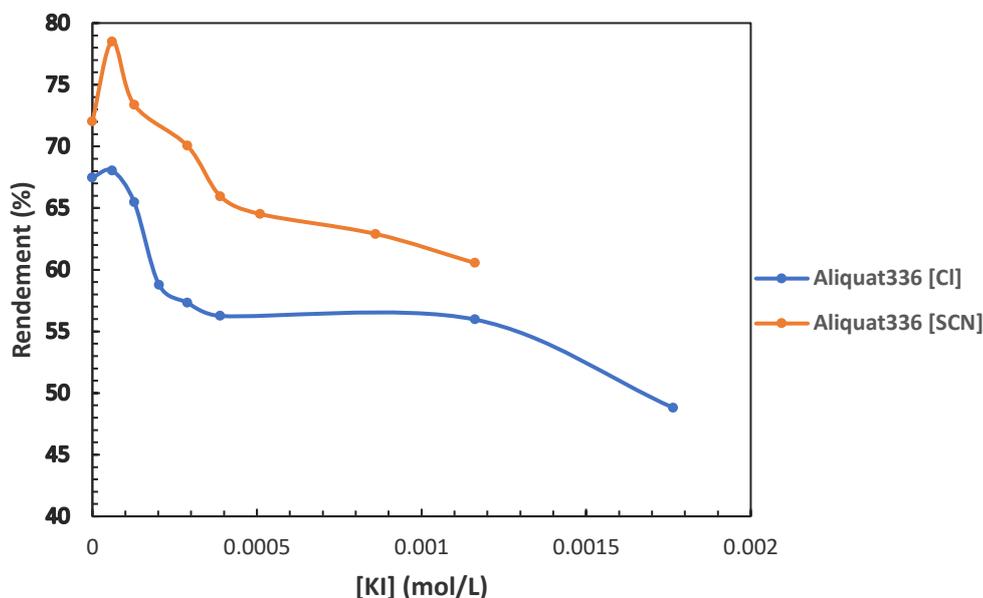
Figure III-12 : Effet de la concentration en  $Na_2SO_4$  sur le rendement de l'extraction.

[Colorant] = 50 ppm , [Ext] =  $10^{-4}$  M ,  $V_{aq}$  = 2.5 mL ,  $V_{org}$  = 2.5 mL ,  $T = T_{amb}$  ,  $t$  = 15 minutes

On remarque que pour :

- *Aliquat336 [Cl]* : un rendement maximal de  $R = 92.17\%$  à  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 3.37 \cdot 10^{-4} \text{M}$ .
- *Aliquat336 [SCN]* : un rendement maximal de  $R = 92.45\%$  à  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 5.95 \cdot 10^{-4} \text{M}$ .

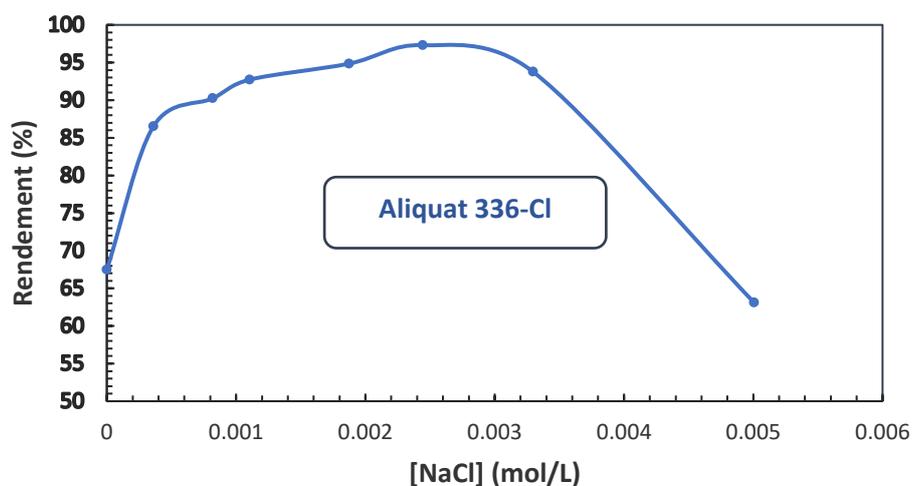
L'effet de l'ajout KI en phase aqueuse sur le rendement d'extraction est illustré dans la figure III-13 :



**Figure III-13 :** Effet de la concentration en KI sur le rendement de l'extraction.

[Colorant] = 50 ppm , [Ext] =  $10^{-4}$  M ,  $V_{\text{aq}} = 2.5$  mL ,  $V_{\text{org}} = 2.5$  mL ,  $T = T_{\text{amb}}$  ,  $t = 15$  minutes

- *Aliquat336 [Cl]* : un rendement maximal de  $R = 68.03\%$  à  $[\text{KI}] = 6.02 \cdot 10^{-5} \text{M}$ .
- *Aliquat336 [SCN]* : un rendement maximal de  $R = 78.50\%$  à  $[\text{KI}] = 6.02 \cdot 10^{-5} \text{M}$ .



**Figure III-14 :** Effet de la concentration en NaCl sur le rendement de l'extraction.

[Colorant] = 50 ppm , [Ext] =  $10^{-4}$  M ,  $V_{\text{aq}} = 2.5$  mL ,  $V_{\text{org}} = 2.5$  mL ,  $T = T_{\text{amb}}$  ,  $t = 15$  minutes

On remarque une augmentation progressive du rendement de l'extraction jusqu'à atteindre un rendement maximal de  $R = 97.30\%$  à  $[\text{NaCl}] = 2.44 \cdot 10^{-3} \text{M}$  ; au-delà de cette concentration, le sel commence à avoir une influence négative sur l'extraction.

### Remarques :

Les figures précédentes montrent que :

- ✓ Le rendement a tendance à augmenter jusqu'à atteindre son maximum puis diminue progressivement.
- ✓ Même à de faibles concentrations, le sel a un effet positif sur le rendement.
- ✓ On remarque aussi qu'une concentration **élevée** en sel peut avoir un effet **négatif** sur le rendement.

L'ajout de sel dans la phase aqueuse a pour effet la diminution de la solubilité d'un composé organique (le colorant dans notre cas) dans la phase aqueuse ce qui va favoriser son passage en phase organique.

### II. 2. 8. Effet de l'ion commun :

On parle de l'effet de l'ion commun si un composé ionique est solubilisé totalement ou partiellement dans une solution contenant un ou plusieurs ions le composant.

Dans ce paramètre nous allons étudier l'effet qu'a la présence d'un ou plusieurs ions communs ajoutés à notre solution aqueuse sur le rendement de l'extraction.

#### a) LIQUIDE IONIQUE : Aliquat336 [Cl]

Aliquat336 [Cl]				
	Ions communs			
	Na <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup>	2Na <sup>+</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	K <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup> /I <sup>-</sup>
Liquide ionique	+	/	+	/
Colorant	+	+	/	/

Tableau III-4 : Effet d'ions communs sels/colorant et sels/Aliquat336 [Cl].

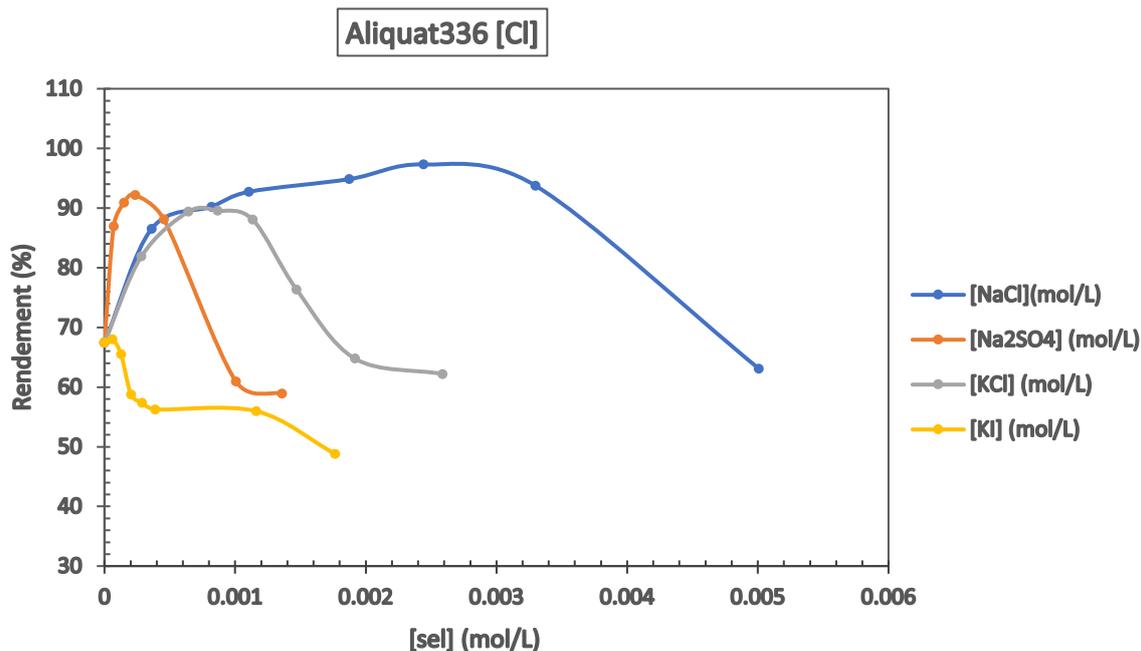


Figure III-15 : Effet de la concentration de différents sels sur le rendement de l'extraction.

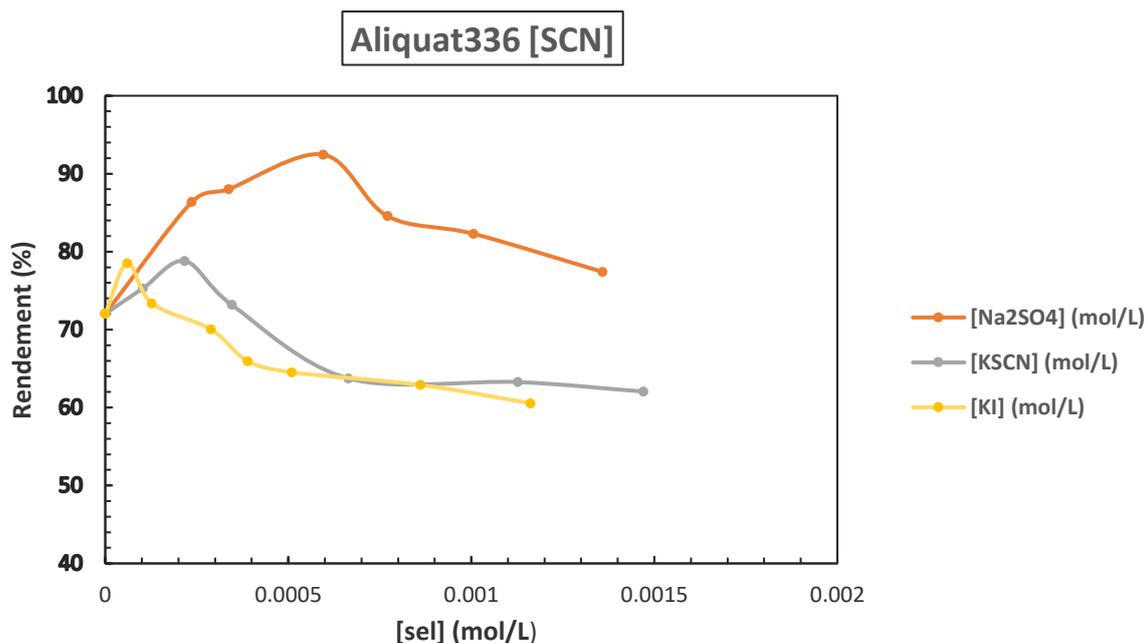
[Colorant] = 50 ppm , [Ext] =  $10^{-4}$  M ,  $V_{aq}$  = 2.5 mL ,  $V_{org}$  = 2.5 mL ,  $T = T_{amb}$  ,  $t$  = 15 minutes

- **NaCl** : un rendement maximal de 97.30% atteint à  $[NaCl] = 2.44 \cdot 10^{-3}$  M.
- **Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** : un rendement maximal de 92.16% à  $[Na_2SO_4] = 2.36 \cdot 10^{-4}$  M.
- **KCl** : un rendement maximal de 89,38% à  $[KCl] = 6.42 \cdot 10^{-4}$  M.
- **KI** : un rendement maximal de 65.47% atteint à  $[KI] = 1.27 \cdot 10^{-4}$  M

b) LIQUIDE IONIQUE : Aliquat336 [SCN]

Aliquat336 [SCN]			
	Ions communs		
	2Na <sup>+</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	K <sup>+</sup> /SCN <sup>-</sup>	K <sup>+</sup> /I <sup>-</sup>
<b>Liquide ionique</b>	/	+	/
<b>Colorant</b>	+	/	/

Tableau III-5 : Effet d'ions communs sels/colorant et sels/ Aliquat336 [SCN].



**Figure III-16 :** Effet de la concentration de différents sels sur le rendement de l'extraction.

[Colorant] = 50 ppm , [Ext] =  $10^{-4}$  M ,  $V_{aq}$  = 2.5 mL ,  $V_{org}$  = 2.5 mL ,  $T = T_{amb}$  ,  $t = 15$  minutes

- **Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** : un rendement maximal de 92.45% atteint à  $[Na_2SO_4] = 5.95 \cdot 10^{-4} M$ .
- **KSCN** : un rendement maximal de 78.79% à  $[KSCN] = 3.45 \cdot 10^{-4} M$ .
- **KI** : un rendement maximal de 78.49% à  $[KI] = 6.02 \cdot 10^{-5} M$ .

D'après ces résultats on remarque que :

- ✓ Le rendement augmente en fonction de l'augmentation de la concentration en sel jusqu'à atteindre son maximum puis diminue progressivement.
- ✓ Plus le sel possède des ions en commun avec le LI ou/et le colorant plus le rendement maximal est élevé.

L'effet de l'ion commun diminue la solubilité dans la solution aqueuse, d'où le passage de notre colorant dans la phase organique.

On est en présence du phénomène du *recul de solubilité* dans la phase aqueuse.

### II. 2. 9. Effet l'ajout d'alcool :

Afin d'étudier l'influence des alcools sur l'extraction, on a ajouté des pourcentages volumiques allant de 1 à 8 % de différents alcools à notre phase aqueuse. Les résultats obtenus sont représentés dans les figures suivantes :

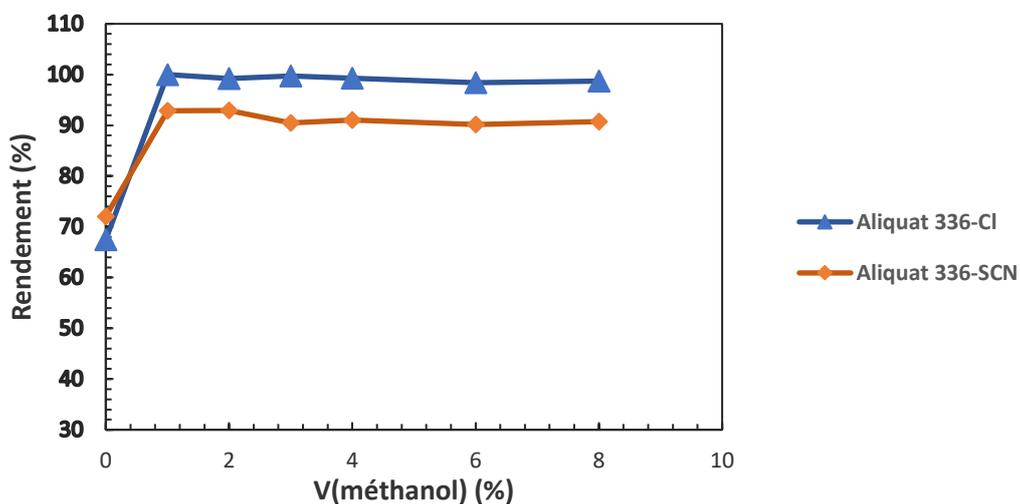


Figure III-17 : Effet de l'ajout du méthanol sur le rendement de l'extraction.

[Colorant] = 50 ppm , [Ext] =  $10^{-4}$  M ,  $V_{aq}$  = 2.5 mL ,  $V_{org}$  = 2.5 mL ,  $T = T_{amb}$  ,  $t = 15$  minutes

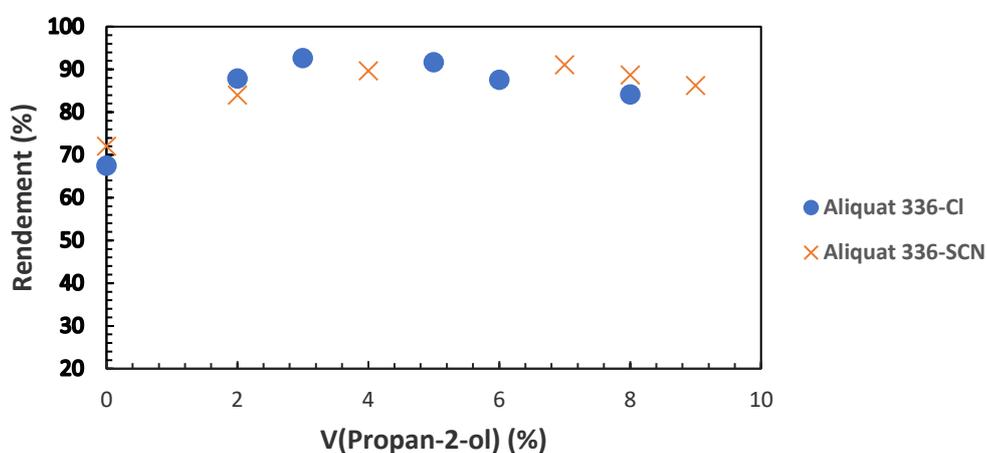


Figure III-18 : Effet de l'ajout du propan-2-ol sur le rendement de l'extraction.

[Colorant] = 50 ppm , [Ext] =  $10^{-4}$  M ,  $V_{aq}$  = 2.5 mL ,  $V_{org}$  = 2.5 mL ,  $T = T_{amb}$  ,  $t = 15$  minutes

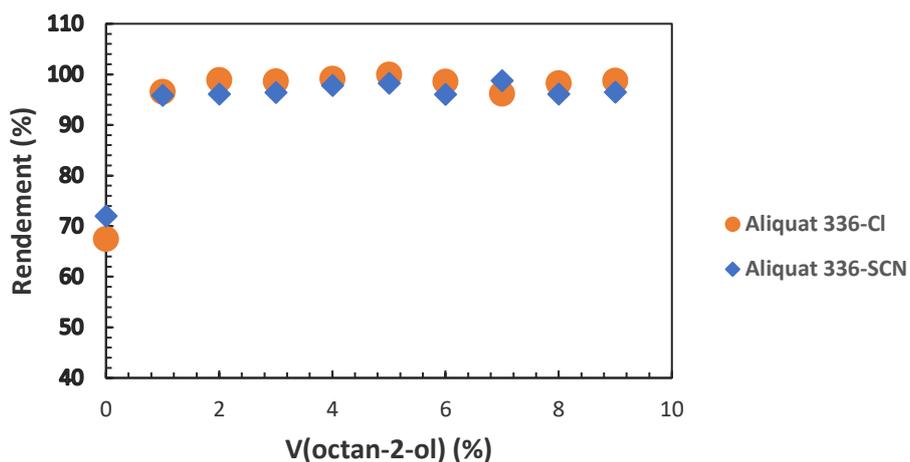


Figure III-19 : Effet de l'ajout de l'octan-2-ol sur le rendement de l'extraction.

[Colorant] = 50 ppm , [Ext] =  $10^{-4}$  M ,  $V_{aq}$  = 2.5 mL ,  $V_{org}$  = 2.5 mL ,  $T = T_{amb}$  ,  $t$  = 15 minutes

		Alcools		
		Méthanol	Propan-2-ol	Octan-2-ol
Aliquat 336-Cl	$R_{max}$	100%	92.62	96.12%
	$\%V_{max}$	1%	3%	2%
Aliquat 336-SCN	$R_{max}$	92.87	89.62%	98.92
	$\%V_{max}$	1%	4%	2%

Tableau III-6 : Effet d'alcools sur le rendement d'extraction.

Les figures précédentes montrent que l'alcool a un effet très positif sur l'extraction même à de faibles volumes.

## II. 2. 10. Effet de l'ajout d'alcane :

Dans le but d'étudier l'influence des alcanes sur le rendement de l'extraction liquide-liquide, nous avons ajouté l'Heptane et le Pentane à différents pourcentages volumiques, les résultats obtenus sont représentés dans les figures ci-dessous :

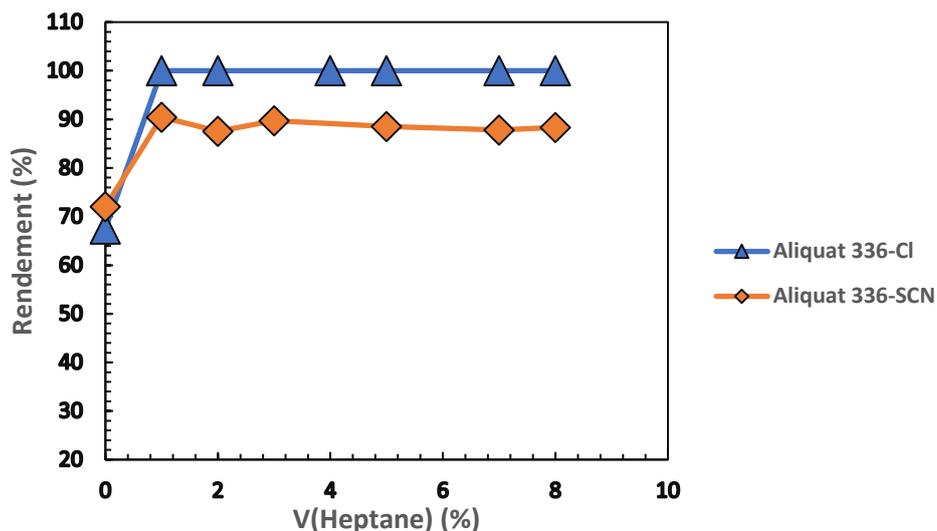


Figure III-20 : Effet de l'ajout de l'heptane sur le rendement de l'extraction.

[Colorant] = 50 ppm , [Ext] =  $10^{-4}$  M ,  $V_{aq}$  = 2.5 mL ,  $V_{org}$  = 2.5 mL ,  $T = T_{amb}$  , t = 15 minutes

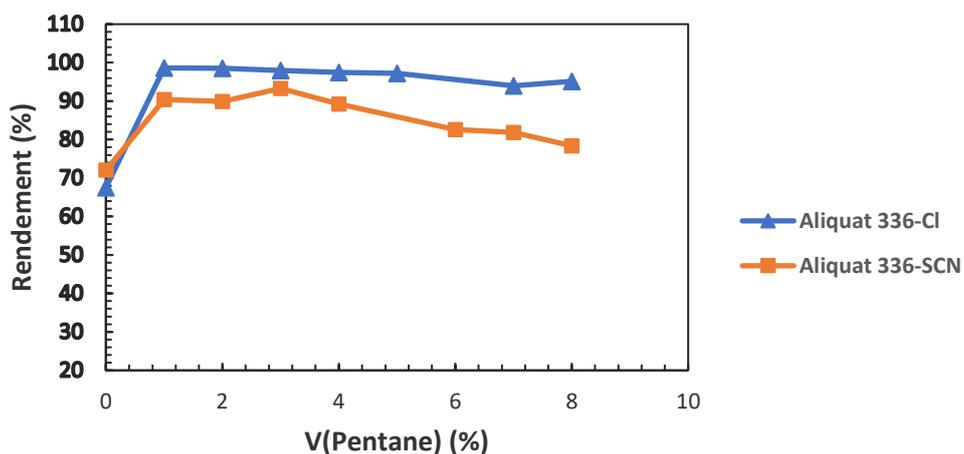


Figure III-21 : Effet de l'ajout du pentane sur le rendement de l'extraction.

[Colorant] = 50 ppm , [Ext] =  $10^{-4}$  M ,  $V_{aq}$  = 2.5 mL ,  $V_{org}$  = 2.5 mL ,  $T = T_{amb}$  , t = 15 minutes

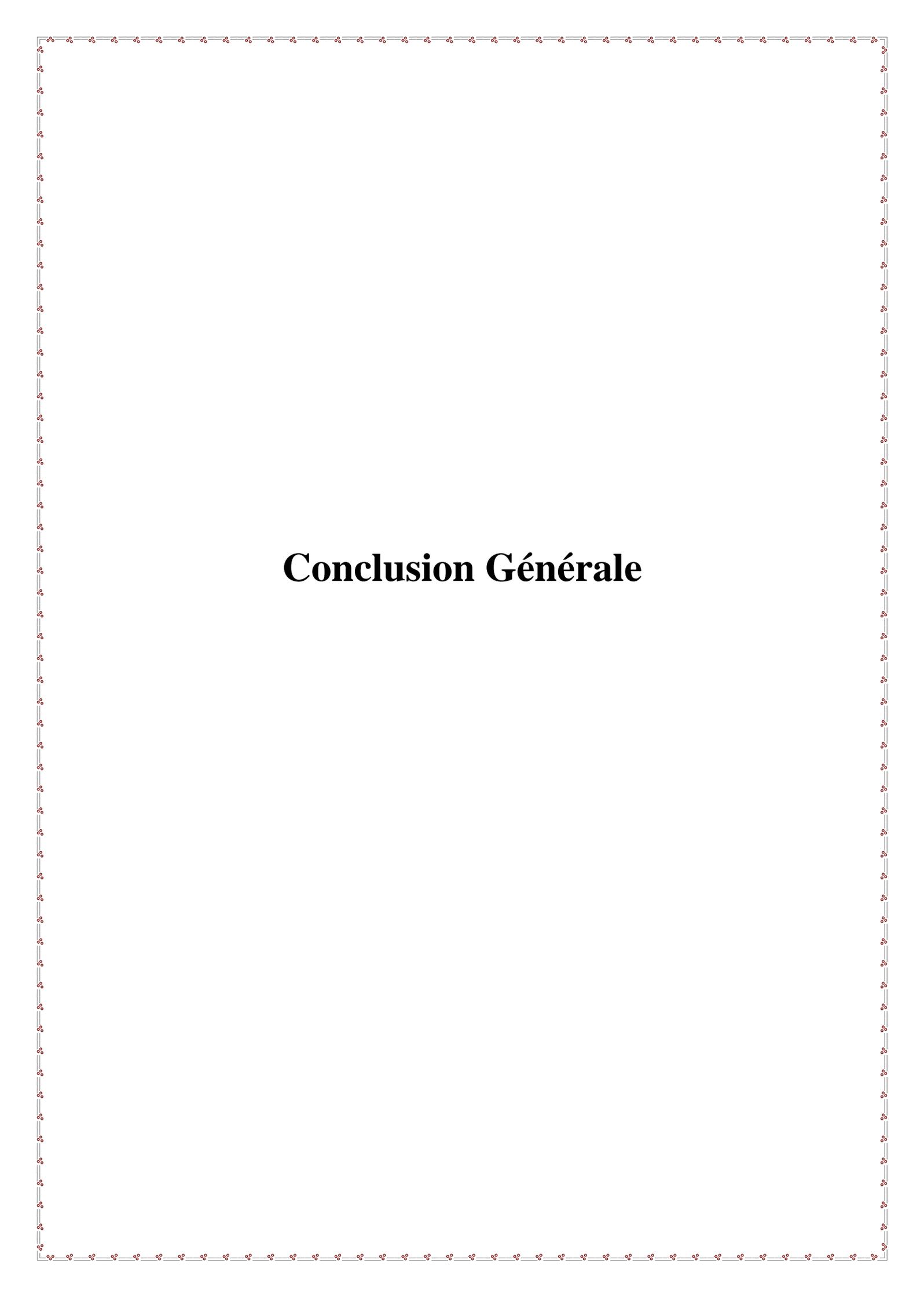
		Alcanes	
		Pentane	Heptane
Aliquat 336-Cl	$R_{max}$	98.61%	100%
	%V	1%	1%
Aliquat 336-SCN	$R_{max}$	93.27%	90.46%
	%V	3%	1%

Tableau III-7 : Effet d'alcane sur le rendement d'extraction.

## ***Résultats et Discussions***

---

On remarque que pour les deux figures, dès le premier ajout d'alcane, on est en présence d'une extraction quantitative.



# Conclusion Générale

# Conclusion Générale

Ce travail a porté sur l'extraction liquide-liquide d'un colorant azoïque « Orange de Téton » par deux liquides ioniques, l'un commercial (*Aliquat336 [Cl]*) et l'autre synthétisé au laboratoire (*Aliquat336 [SCN]*).

Cette étude expérimentale a comporté deux étapes :

1. La synthèse d'un nouveau liquide ionique : La réaction consiste à substituer l'ion chlorure (*Cl*) par le Thiocyanate (*SCN*), la caractérisation du produit de synthèse a été faite par spectroscopie IRTF et confirmée par différents tests physico-chimiques.
2. L'application des deux liquides ioniques dans l'extraction liquide-liquide du colorant.

L'objectif principal de ce travail est de comparer les performances des deux liquides ioniques vis-à-vis du colorant « Orange de Téton » en milieu aqueux et d'optimiser leurs conditions d'extraction.

Les résultats expérimentaux des deux liquides ioniques ont montré que :

- ✓ Un temps d'agitation égale à 15 minutes est suffisant pour atteindre l'équilibre cinétique.
- ✓ Une concentration élevée en colorant conduit à une diminution du rendement de l'extraction.
- ✓ La stœchiométrie de la réaction par rapport à notre colorant étudié (Orange de Téton) est de 2 pour l'*Aliquat336 [Cl]* et de 1.5 pour l'*Aliquat336 [SCN]*.
- ✓ L'efficacité de l'extraction augmente avec l'augmentation de la quantité d'extractant dans la phase organique.
- ✓ Pour une meilleure extraction, les valeurs de  $pH_{initial}$  de la phase aqueuse doivent être comprises entre 3 et 4.5.
- ✓ L'effet de la force ionique par l'ajout de différents sels ( $NaCl$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $KCl$ ,  $KI$  pour l'*Aliquat336 [Cl]* et  $Na_2SO_4$ ,  $KSCN$ ,  $KI$  pour l'*Aliquat336 [SCN]*) à de faibles quantités favorise l'extraction (pour des quantités de sels importantes, le rendement commence à chuter).
- ✓ Plus le sel mis en solution possède des ions en commun avec le LI ou/et le colorant plus le rendement maximal est élevé.

- ✓ Une extraction quantitative est atteinte dès l'ajout de faibles quantités d'alcool (Méthanol, Propan-2-ol et Octan-2-ol), le même résultat est observé pour les alcanes (Heptane et Pentane).

# Références Bibliographiques

1. Kacha, S., M. Ouali, and S. Elmaleh, *Élimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium*. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 1997. **10**(2): p. 233-248.
2. BENAÏSSA, A., *Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle*. 2012.
3. Mansour, H., et al., *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement*. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 2011. **24**(3): p. 209-238.
4. HABIRI, E. and S. Ahmed, *Extraction liquide Extraction liquide---liquide de Samarium liquide de Samarium liquide de Samarium (III)(III) par le D DD D2 22 2EHPA, TBP, TOP, D2 22 2EHPA/TBP & D2 22 2EHPA/TOP EHPA/TOP et et et et du Cuivre du Cuivre (II)(II)(II) par le D2EHPA par le D2EHPA*. 2014.
5. Gutel, T., *Les liquides ioniques, leur utilisation et leur rôle comme solvants de réaction catalytique*. 2007, Université Claude Bernard-Lyon I.
6. Francois, Y., *Utilisation de l'électrophorèse capillaire (EC) pour la caractérisation des liquides ioniques (LI) et intérêt des LI comme nouveaux milieux de séparation en EC*. 2006, Chimie ParisTech.
7. SAbba, N., O. ArouS, and D. Akretche, *Extraction du plomb (II) par des membranes polymères à inclusion en utilisant l'Aliquat 336 comme transporteur*. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 2013. **26**(2): p. 107-117.
8. MOUEDDEN, K., *Extraction liquide-solide de l'ion cadmium par la résine Lewatit TP 208*. 2014.
9. BOUHASSOUN, W., *Synthèse d'un liquide ionique sulfonate & Application dans l'extraction de La (III)*. 2016.
10. Abe, E., S.G. Delyle, and J.C. Alvarez. *Extraction liquide-liquide: théorie, applications, difficultés*. in *Annales de Toxicologie Analytique*. 2010. EDP Sciences.
11. J. Chakraborty, C.B., S. Datta, *IE(I)-Journal*, 2004: p. 85.
12. Haddaoui, J., *Propriétés complexantes, extractantes et de transport des calix [4] arènes couronnées diamides en conformation cône vis-à-vis des cations alcalins*. 2004, Strasbourg 1.
13. F. Helfferich, J.A.M., M(ed) Mareel Dekker, *.In: Ion Exchange*. 1966. **Vol 1**.
14. SEPEHRIAN, H., et al., *Adsorption Behavior of lanthanum on modified nanoporous aluminosilicates*. 2011.
15. GUEZZEN, B., *LES LIQUIDES IONIQUES & LE D2EHPA/TBP DANS L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DE Zn (II), Cd (II) & Hg (II)*. 2014.
16. Chowdhury, S., R.S. Mohan, and J.L. Scott, *Reactivity of ionic liquids*. Tetrahedron, 2007. **63**(11): p. 2363-2389.
17. Cravotto, G., et al., *Preparation of second generation ionic liquids by efficient solvent-free alkylation of N-heterocycles with chloroalkanes*. Molecules, 2008. **13**(1): p. 149-156.
18. Yassine, M.C., *Synthèse et caractérisation de nouveaux liquides ioniques et de poly(liquides ioniques) à base d'imidazolium*. 2017.
19. Zhang, S., et al., *Ionic liquids: physicochemical properties*. 2009: Elsevier.
20. Yasmine, M.B., *Synthèse d'un liquide ionique ascorbate & Application dans l'extraction de La(III)*. 2016.
21. Cammarata, L., et al., *Molecular states of water in room temperature ionic liquids*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2001. **3**(23): p. 5192-5200.
22. K. Mahdjoubi, M.B., *Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités*. 2010.

23. Moore, J.A., *Chimie organique moderne*. 1975.
24. M. Lemonnier, M.V., *Les textiles et leur entretien*. 2002: p. 104-105.
25. MAJALULT, J., *Textiles chimiques, fibres modernes*. p. 161.
26. Stolte, M. and M. Vieth, *Pathologic basis of mucosal changes in the esophagus. What the Endoscopist can (and must) see*. ACTA ENDOSCOPICA, 2001. **31**(2): p. 125-130.
27. Levisalles, J., et al., *Chimie organique: Composés organiques complexes*. 1974: Flammarion-sciences.
28. Bentahar, Y., *Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse*. 2016, Côte d'Azur.
29. Barthe, S.D.R.e.W., *Les colorants organiques utilisés en teinturerie : aspects physico-chimiques*. . La garance des teinturiers.
30. Noura, M.O., *DECONTAMINATION DES EAUX CONTENANT LES COLORANTS TEXTILES ET LES ADJUVANTS PAR DES MATERIAUX NATURELS ET SYNTHETIQUE*. 2011.
31. Pagga, U. and D. Brown, *The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests*. Chemosphere, 1986. **15**(4): p. 479-491.
32. Rouessac, F. and A. Rouessac, *Analyse Chimique: Méthodes et techniques instrumentales modernes*. 2000: Dunod.
33. Say-Liang-Fat, S., *Etude par spectroscopie électronique de la complexation de Al (III), Pb (II) et Cu (II) par des molécules modèles des substances humiques*. 2012, Université Lille1-Sciences et Technologies.
34. Eugen, C.A. *Spectrophotometry: principle and applications*. in *Workshop. Environment*. 2013.
35. DJAB, M., *Modification de la bentonite par des sels de Bis imidazolium–Applications à l'adsorption d'un colorant textile (Orange Télon)*. 2012.

### **Résumé :**

Ce travail présente une méthode d'élimination du colorant azoïque « Orange de Téton » par la technique d'extraction liquide-liquide en utilisant deux formes de liquides ioniques l'un commercial (Aliquat336 [Cl]) et l'autre synthétisé au laboratoire (Aliquat336 [SCN]), la synthèse consiste en la substitution de l'ion chlorure (Cl) par le thiocyanate (SCN). La caractérisation de ce nouveau liquide ionique est faite par spectroscopie IR et confirmée par plusieurs tests physico-chimiques.

L'étude de l'influence des différents paramètres physico-chimiques sur le rendement de l'extraction a permis de comparer les performances de ces deux liquides ioniques vis-à-vis du colorant en milieu aqueux et de déterminer les conditions optimales de cette technique d'extraction.

**Mots clés :** Extraction liquide-liquide, liquide ionique, Aliquat336, Orange de Téton.

### **Abstract:**

This work presents a method of elimination of the azo dye "Orange of Teton" by the liquid-liquid extraction technique using two forms of ionic liquids, one commercial (Aliquat336 [Cl]) and the other synthesized in the laboratory (Aliquat336 [SCN]). The synthesis consists in the substitution of the chloride ion (Cl) by the thiocyanate (SCN). The characterization of this new ionic liquid is done by IR spectroscopy and confirmed by several physicochemical tests.

The study of the influence of different physico-chemical parameters on the extraction efficiency had allowed to compare the performance of these two ionic liquids against the dye in an aqueous medium and to determine the optimum conditions of this extraction technique.

**Key words:** Liquid-liquid extraction, ionic liquid, Aliquat336, Orange of Teton.

### **ملخص :**

يقدم هذا العمل طريقة للقضاء على صبغة «Orange Téton» باستخدام تقنية الاستخلاص السائل-السائل باستعمال شكلين من السوائل الأيونية الأولى تجاري (Aliquat336 [Cl]) والآخر مركب في المختبر (Aliquat336 [SCN]) تتمثل عملية التركيب في استبدال أيون الكلوريد (Cl) بايون الثيوسيانيت (SCN) تم توصيف هذا السائل الأيوني الجديد بواسطة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء وتأكيده من خلال العديد من الاختبارات الفيزيوكيميائية.

سمحت دراسة تأثير مختلف العوامل الفيزيوكيميائية على مردود الاستخلاص بمقارنة أداء هذين السائلين الأيونيين ضد الصبغة في وسط مائي وبتحديد الظروف المثلى لهذه التقنية.

**الكلمات المفتاحية :** استخلاص السائل-السائل ، السائل الأيوني ، Aliquat336 ، Orange Téton.