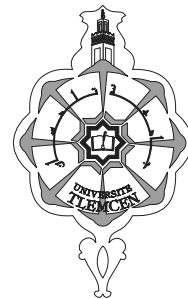


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



L' UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMEN

FACULTE DES SCIENCES

-Département de Chimie-

Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification

THESE

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN CHIMIE

Option : Chimie et Environnement

Par

M^r MEDJAHED Baghdad

Etude expérimentale et théorique du procédé d'extraction et du transport de cations métalliques à travers une membrane liquide supportée, liquide-liquide et liquide-solide

Soutenu le 29 / 09 / 2013

Devant le jury composé de :

Présidente	M ^{me} CHERIF Leila	Professeur	Université ABB –Tlemcen
Examineur	M ^r MOUFFOK Benali	Professeur	Université DL-Sidi Bel Abbes
Examinatrice	M ^{me} BOUKHOBZA-MEDDOUR Laâldja	M.C.A.	Université USTHB-Alger
Examineur	M ^r BAHMANI Abdellah	M.C.A.	Université USTO - Oran
Examineur	M ^r ABDERRAHIM Omar	M.C.A.	Université ABB –Tlemcen
Examineur	M ^r BELKHOUCHE Nasr-Eddine	M.C.A.	Université ABB –Tlemcen
Rapporteur	M ^r DIDI Mohamed Amine	Professeur	Université ABB –Tlemcen

A mes chers parents qui ont toujours veillé sur moi.

A ma chère femme

A mes enfants.

A tous ceux qui me sont chers.

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification « L.T.S.P » de l'Université Abou Bekr BELKAID. Il a été dirigé par Monsieur **Mohamed Amine DIDI**, Professeur à l'université de Tlemcen auquel j'adresse ma profonde reconnaissance pour l'aide et le soutien qu'il m'a apporté en vue de concrétiser ce travail.*

*Mes vifs remerciements s'adressent à Madame **Leila CHERIF**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour nous avoir honoré de présider le jury de cette thèse.*

*Ma gratitude et profonde considération s'adresse à Monsieur **Benali MOUFFOK**, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes, pour l'honneur qu'il nous fait d'examiner ce travail.*

*Que Madame **Laaldja BOUKHOBZA-MEDDOUR**, Maître de conférences A à l'Université de USTHB-Alger, trouve mes vifs remerciements pour l'honneur qu'elle nous fait d'examiner cette thèse.*

*Que Monsieur **Abdellah BAHMANI**, Maître de conférences A à l'Université de l'USTO-Oran, trouve mes vifs remerciements pour l'honneur qu'il nous fait d'examiner cette thèse.*

*J'adresse ma profonde gratitude à Monsieur **Omar ABDERRAHIM**, Maître de conférences A à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, qui nous a honoré d'examiner à cette thèse.*

*Je remercie Monsieur **Nasre-Eddine BELKOUCHE**, Maître de conférences A à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, pour avoir accepté de juger cette thèse.*

Que mes remerciements s'adressent aussi à ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Partie I : Eude bibliographique	
Chapitre I : Aperçu sur l'extraction liquide-liquide	
I.1. Introduction	4
I.2. Propriétés des composants de la phase organique	4
I.3. Principe de l'extraction liquide-liquide	6
I.4. Paramètres d'extraction	8
I.4.1. Constante de partition	8
I.4.2. Coefficient de distribution	9
I.4.3. Efficacité de l'extraction	9
I.4.4. Facteur de séparation	9
I.5. Classification des systèmes d'extraction	9
I.5.1. Introduction	9
I.5.2. Extraction par solvation	10
I.5.3. Extraction par échange de cations	10
I.5.4. Extraction par échange d'anions	10
I.5.5. Extraction par chélation	11
I.6. Domaines d'application	11
I.7. Conclusion	12
I.8. Références	13
Chapitre II : Aperçu sur l'extraction membranaire	
II.1. Introduction	15
II.2. Matériaux de fabrication des membranes	15
II.3. Types de membranes	15
II.3.1. Membranes poreuses	15
II.3.2. Membranes non poreuses et techniques d'extraction	16
II.4. Modules supportant les membranes	19
II.5. Forces motrices du transport membranaire	20
II.6. Principes et mécanismes de l'extraction par membrane liquide supportée « MLS »	21
II.6.1. Transport simple	21
II.6.2. Transport facilité simple	21
II.6.3. Transport facilité couplé	22
II.6.4. Types de mécanismes de transport	24
II.7. Domaines d'applications	25
II.8. Conclusion	25
II.9. Références	26
Chapitre III : Aspects théoriques sur l'extraction liquide-solide	
III.1. Introduction	28
III.2. Techniques d'extraction liquide-solide	28
III.2.1. Séparation par adsorption	28
III.2.2. Séparation par chromatographie	29
III.2.3. Séparation par échange ionique	29
III.2.4. Séparation par résine échangeuse d'ions	30
III.2.5. Séparation par résine imprégnée	30

III.3. Cinétique de sorption	31
III.4. Facteurs favorisant une extraction par résines imprégnées	32
III.5. Références	33
Chapitre IV : Chimie des extractants	
IV.1. Introduction.....	35
IV.2. Les composés organophosphorés.....	35
IV.2.1. Généralités.....	35
IV.2.2. Synthèse des composés organophosphorés - Réaction de type Mannich	37
IV.2.3. Les acides aminophosphoniques	37
IV.2.3.1. Préparation des acides aminophosphoniques	37
IV.2.3.2. Applications.....	38
IV.2.4. Extractants organophosphorés	39
IV.2.5. Revue sur l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique	40
IV.2.5.1. Introduction	40
IV.2.5.2. Propriétés physico-chimiques	40
IV.2.5.3. Comportement du D2EHPA dans les solvants	41
IV.3. Aperçu sur les sels d'ammonium quaternaires	42
IV.3.1. Introduction	42
IV.3.2. Ions ammonium quaternaires dans les réactions par transfert de phase	42
IV.3.3. Aliquat336	42
IV.4. Références	44
Chapitre V : Aperçu sur les liquides ioniques	
V.1. Définition	47
V.2. Historique	47
V.3. Structure des liquides ioniques	48
V.4. Nomenclature des liquides ioniques.....	49
V.5. Synthèse des liquides ioniques	49
V.5.1. Réaction de quaternisation du noyau imidazole	50
V.5.1. Réaction d'échange de l'anion	51
V.6. Pureté des liquides ioniques	52
V.7. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques	52
V.8. Applications dans le domaine d'extraction liquide-liquide	56
V.9. Conclusion	56
V.10. Références	57
Chapitre VI : Aspects théoriques sur les métaux étudiés	
VI.1. Généralités sur les métaux lourds	61
VI.2. Aspects théoriques sur le Bismuth	61
VI.2.1. Généralités	61
VI.2.2. Propriétés physico-chimiques	62
VI.2.3. Champs d'application	63
VI.2.4. Impact sur la santé et sur l'environnement	64

VI.3. Aspects théoriques sur le Nickel	
VI.3.1. Généralités	64
VI.3.2. Propriétés	64
VI.3.3. Utilisations	66
VI.3.4. Toxicité	66
VI.4. Aspects théoriques sur le Mercure	
VI.4.1. Généralités	66
VI.4.2. les différentes formes de mercure	67
VI.4.3. Sources de mercure.....	68
VI.4.4. Utilisations	69
VI.4.5. Toxicité du mercure	70
VI.5. Aspects théoriques sur le Cuivre	
VI.5.1. Généralités	70
VI.5.2. Propriétés physico-chimiques	71
VI.5.3. Sources d'exposition	72
VI.5.4. Utilisations	72
VI.5.5. toxicité	73
VI.6. Références	74

Partie II : Partie Expérimentale

Introduction	77
I. Réactifs et appareils utilisés	77
I.1. Réactifs utilisés	77
I.2. Appareils et instruments utilisés	77
II. Synthèse et caractérisation des acides aminoalkyldiphosphoniques	79
II.1. Synthèse et caractérisation de l'AADDMDP	79
II.2. Synthèse et caractérisation de l'AAODMDP	80
II.3. Synthèse et caractérisation de l'AAHMDP	80
III. Synthèse et caractérisation du liquide ionique	81
IV. Méthodes d'analyse quantitative.....	82
V. Technique d'extraction liquide-liquide	83
V.1. Introduction	83
V.2. Procédure d'extraction liquide-liquide.....	84
V.3. Extraction liquide-liquide du Bi (III) par l'AADDMDP	84
V.4. Extraction liquide-liquide du Ni (II) par l'AAODMDP et l'AAHMDP	85
V.4.1 Extraction liquide-liquide du Ni (II) par l'AAODMDP	85
V.4.2 Extraction liquide-liquide du Ni (II) par l'AAHMDP	87
V.5. Extraction liquide-liquide du Hg (II) par un liquide ionique synthétisé	88
VI. Extraction sur membrane liquide supportée	90
VI.1 Propriétés de la membrane utilisée	90
VI.2. Montage de la membrane	91
VI.3. Régénération de la membrane	92
VI.4. Extraction du Cu(II) sur MLS par L'Aliquat 336/TBP	92
VI.5. Réalisation des extractions correspondantes au plan factoriel	93
VII. Extraction du Bi(III) par les deux techniques de séparation liquide-liquide et membranaire	93
VII.1. Etude cinétique de l'extraction par solvant du Bi(III)	93
VII.2. Etude cinétique de l'extraction par MLS du Bi(III)	94
VII.2.1. Propriétés des membranes utilisées	94
VII.2.2. Effet de la nature de la membrane sur le rendement d'extraction.....	94

Partie III : Résultats & Discussion

I. Introduction.....	96
II. Technique d'extraction liquide-liquide	97
II.1. Extraction du Bismuth (III) par l'AADDMDP	97
II.1.1 Etude cinétique de l'extraction du Bi(III)	97
II.1.2. Effet du rapport molaire	97
II.1.3. Calcul des coefficients stoechiométriques	98
II.1.4. Effet de la force ionique sur l'extraction du Bi(III).....	100
II.1.5. Effet de l'ajout de l'acide nitrique	103
II.1.6. Calcul de la distribution initiale des espèces aqueuses de Bismuth(III)	104
II.1.7. Effet de la température	104
II.1.8. Conclusion	106
II.2. Extraction liquide-liquide du Nickel(II) par l'AAODMDP et l'AAHDMDP	107
II.2.1. Extraction du Nickel(II) par l'AAODMDP	107
II.2.1.1. Effet du rapport volumique	107
II.2.1.2. Cinétique d'extraction	107
II.2.1.3. Effet du rapport molaire	108
II.2.1.4. Effet de la force ionique	108
II.2.1.5. Influence de l'ajout en acide nitrique	110
II.2.1.6. Calcul de la distribution initiale des espèces aqueuses de Nickel(II)	111
II.2.1.7. Influence de la température	111
II.2.1.8. Effet du rapport molaire sur l'extraction de Ni(II) en second cycle	112
II.2.1.9. Conclusion	113
II.2.2. Extraction du Nickel(II) par l'AAHDMDP	113
II.2.2.1. Effet du rapport volumique	113
II.2.2.2. Cinétique d'extraction	114
II.2.2.3. Effet du rapport molaire	114
II.2.2.4. Effet de la force ionique	115
II.2.2.5. Influence de l'ajout en acide nitrique	116
II.2.2.6. Influence de la température	117
II.2.2.7. Conclusion	117
II.2.3. Récapitulatif des conditions optimales d'extraction du Ni(II) par les deux extractants.....	118
II.3. Extraction du Mercure par un liquide ionique	118
II.3.1. Effet du rapport volumique	119
II.3.2. Effet du temps d'agitation	119
II.3.3. Effet de la concentration initiale du Hg(II)	120
II.3.4. Effet de la concentration initiale du liquide ionique	121
II.3.5. Effet du pH initial de la phase aqueuse	121
II.3.6. Détermination de la nature des espèces [Metal-Organique] formées	123
II.3.7. Effet de la force ionique	124
II.3.8. Effet de la température	126
II.3.9. Conclusion	128
III. Extraction sur membrane liquide supportée du Cuivre (II)	128
III.1. Etude de l'extraction du Cu(II) sur MLS par un mélange équimolaire Aliquat/TBP	129
III.1.1. Etude cinétique d'extraction	129
III.1.2. Effet de la concentration du thiocyanate de potassium	130
III.1.3. Effet de la concentration d'acétate d'ammonium	130
III.1.4. Etude de l'effet du pH initial de la phase d'alimentation	132
III.1.5. Conclusion	133

III.2. Quantification des espèces chimiques par le programme CHEAQS	133
III.2.1. Etude simultanée de l'effet de [KSCN] et le taux des espèces présentes sur le rendement de l'extraction	133
III.2.2. Etude simultanée de l'effet de [CH ₃ COONH ₄] et le taux des espèces présentes sur le rendement d'extraction	135
III.2.3. Etude simultanée de l'effet du pH initial et le taux des espèces présentes sur le rendement d'extraction	137
III.3. Méthodologie des plans d'expériences	144
III.3.1. Introduction	144
III.3.2. Réalisation des extractions correspondantes au plan	145
III.3.3. Application du plan factoriel	150
III.3.4. Conclusion	158
IV. Etude cinétique comparative de la séparation du Bi(III) par extraction liquide-liquide et sur MLS	159
IV.1. Introduction	159
IV.2. Etude cinétique d'extraction liquide-liquide du Bi(III) par l'Aliquat 336	159
IV.2.1. Effet de la concentration initial du Bi(III)	159
IV.2.2. Etude diffusionnelle	160
IV.3. Etude cinétique d'extraction du Bi(III) sur MLS par l'Aliquat 336	161
IV.3.1. Effet de la nature de la membrane utilisée	161
IV.3.2. Etude diffusionnelle	162
IV.4. Conclusion	164
V. Références	165
Conclusion générale.....	166

ABREVIATIONS

AADDMDP	Acide aminododécyl-déméthylène diphosphonique
AAHDMDP	Acide aminohéxyl-déméthylène diphosphonique
AAODMDP	Acide aminooctyl-déméthylène diphosphonique
Aliquat336	Chlorure de méthyltrioctylammonium
CHEAQS	Equilibre chimique dans un système aqueux (Chemical Equilibrium in Aquatic System)
D	Coefficient de distribution
D2EHPA	Acide di-2-éthylhexyl phosphorique (Di-(2-ethylhexyl)phosphoric Acid)
EC	Electrophorèse capillaire
ELL	Extraction liquide-liquide
FIA	Analyse du débit injecté (Flow-Injection Analysis)
IDPH	Imino-bis(méthylphosphonic acid)
IL	Liquide ionique (Ionic liquid)
MLS	Membrane liquide supportée
MIDPH	<i>N</i> -méthyliminobis(méthylène phosphonic acid)
pH_i	pH initial de la phase aqueuse
pH_f	pH final de la phase aqueuse
pH_{eq}	pH à l'équilibre
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVDF	Polyfluorure de vinylidène (PolyVinylidene Fluoride)
R_A	Rendement d'extraction dans la phase d'alimentation
R_E	Rendement d'extraction dans la phase d'épuration
SAA	Spectrométrie d'absorption atomique
TBP	Tri- <i>n</i> -butylphosphate
tpm	tours par minute
V_a	Vitesse d'agitation
μ	Force ionique
ε	Porosité
1-Bu-imid	1-Butylimidazole

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
1	Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide	7
2	Schéma des unités supportant les membranes	20
3	Schéma des modules fibres creuses	20
4	Schéma d'un transport ionique simple	21
5	Schéma d'un transport facilité simple	22
6	Schéma du co-transport	23
7	Schéma du contre-transport	23
8	Mécanismes d'extraction par MLS pour les ions métalliques (Me)	24
9	Groupements les plus utilisés pour la fonctionnalisation des résines	30
10	Composés organiques possédant des propriétés complexantes importantes	35
11	Réactions de Mannich	37
12	Formules des composés IDPH, MIDPH et NTPH	39
13	Structure dimère du D2EHPA	41
14	Structure de l'Aliquat 336	42
15	Exemples de classes de cations des liquides ioniques	48
16	Présentation de l'acide aminododécylidiphosphonique	79
17	Présentation de l'acide aminooctylidiphosphonique	80
18	Présentation de l'acide aminohexylidiphosphonique	81
19	Structure du phosphate de 2-butyl-imidazolium bis(2-ethylhexyl)	82
20	Vue microscopique d'un support vierge de la membrane type PTFE	90
21	Vue microscopique d'un support d'une membrane type PTFE après imprégnation	91
22	Montage de la membrane	91
23	Etude cinétique de l'extraction du Bismuth (III) par l'AADDMDP	97
24	Effet du rapport molaire sur le rendement de l'extraction du Bi(III)	98
25	Évolution du coefficient de distribution en fonction [AADDMDP]	99
26	Évolution du coefficient de distribution en fonction du $pH_{\text{éq}}$	99
27	Forme dimère de l'acide aminododécylidiméthylène diphosphonique	100
28	Effet de l'ajout d'un sel sur le rendement d'extraction du Bi(III)	101
29	Variation du rendement d'extraction du Bi(III) en fonction de l'ajout de KNO_3	102
30	Évolution du coefficient de distribution en fonction de [AADDMDP] -cas d'ajout de sel-	102
31	Variation du coefficient de distribution en fonction du $pH_{\text{éq}}$ -cas d'ajout de sel-	103
32	Variation du rendement d'extraction du Bi(III) en fonction du pH_i	103
33	Distribution des espèces aqueuses de Bi(III) (0.5 mmol L^{-1}) en milieu nitrate en fonction de pH_i	104
34	Variation du rendement d'extraction du Bi(III) avec la température	105
35	Variation de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$ (extraction du Bi(III))	105
36	Variation du rendement d'extraction du Ni(II) par l'AAODMDP en fonction de rapport volumique $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$	107
37	Cinétique d'extraction du Ni(II) par l'AAODMDP	108
38	Variation du rendement d'extraction du Ni(II) par l'AAODMDP en fonction du rapport molaire	107
39	Influence de l'ajout du sel KNO_3 sur l'extraction du Ni(II) par l'AAODMDP	109
40	Influence de l'ajout du sel CH_3COONa sur l'extraction du Ni(II) par l'AAODMDP	110
41	Influence de pH initial sur l'extraction du Ni(II) par l'AAODMDP	110
42	Distribution des espèces aqueuses de Ni(II) en fonction du pH en milieu nitrate	111
43	Influence de la température sur l'extraction du Ni(II) par l'AAODMDP	112
44	Effet du second cycle sur l'extraction du Ni(II)	112
45	Variation rendement d'extraction du Ni(II) par l'AAHDMDP en fonction $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$	113
46	Cinétique d'extraction du Ni(II) par l'AAHDMDP	114

47	Influence de l'effet du rapport molaire sur l'extraction du Ni(II) par l'AAHDMDP	115
48	Influence de la force ionique sur l'extraction du Ni(II) par l'AAHDMDP	115
49	Influence du pH initial sur l'extraction du Ni(II) par l'AAHDMDP	116
50	Influence de la température sur l'extraction du Ni(II) par l'AAHDMDP	117
51	Effet du rapport volumique sur l'extraction du Hg(II)	119
52	Spectres d'absorption UV-Vis du complexe PAN-Hg(II) dans la phase aqueuse à différents temps d'agitation	120
53	Cinétique d'extraction à différentes concentrations initiales du liquide ionique et du Hg(II)	120
54	Effet de la concentration initiale du Hg(II) sur le rendement d'extraction	121
55	Effet de la concentration initiale du liquide ionique sur le rendement d'extraction	121
56	Effet du pH initial de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction du Hg(II)	122
57	Distribution des espèces aqueuses de Hg(II) (1 mmol L^{-1}) en fonction du pH initial en milieu de chlorure	122
58	Evolution de $\ln D$ en fonction de $\ln [LI]_0$	123
59	Influence de l'ajout du sel NaCl sur le rendement d'extraction du Hg(II)	124
60	Comparaison des effets d'ajout des sels CH_3COONa et NaCl sur le rendement d'extraction du Hg(II)	125
61	Variation du rendement d'extraction en fonction du rapport des taux d'espèces extractées $\% \text{HgCl}_2 / \% \text{HgClOH}$	126
62	Effet de la température sur le rendement d'extraction du Hg(II)	126
63	Variation de $\ln Kc$ en fonction de $1/T$ (Extraction du Hg(II))	127
64	Cinétique d'extraction de Cu(II) par MLS	129
65	Cinétique d'extraction de Cu(II) par MLS à différentes concentrations de KSCN	130
66	Cinétique d'extraction de Cu(II) par MLS à différentes concentrations de CH_3COONa en absence de KSCN	131
67	Cinétique d'extraction de Cu(II) par MLS à différentes concentrations de CH_3COONa en présence de KSCN	132
68	Influence du pH initial de la phase d'alimentation sur l'extraction de Cu(II) par MLS	132
69	Variation du taux d'espèces chimiques présentes dans la phase d'alimentation et du rendement d'extraction à l'équilibre en fonction [KSCN]	134
70	Variation du taux d'espèces chimiques présentes dans la phase d'alimentation et du rendement d'extraction à l'équilibre en fonction de $[\text{CH}_3\text{COONH}_4]$	136
71	Variation du taux d'espèces chimiques présentes dans la phase d'alimentation et du rendement d'extraction à l'équilibre en fonction de $[\text{CH}_3\text{COONH}_4]$	137
72	Variation du taux d'espèces chimiques présentes dans la phase d'alimentation et du rendement d'extraction à l'équilibre en fonction du pH_i	138
73	Pourcentages des espèces présentes avant extraction – Expérience A-	139
74	Pourcentages des espèces après extraction – Expérience A-	140
75	Pourcentages des espèces extraites dans la membrane – Expérience A-	140
76	Pourcentages des espèces présentes avant extraction – Expérience B-	141
77	Pourcentages des espèces présentes après extraction – Expérience B-	142
78	Pourcentages des espèces extraites dans la membrane – Expérience B-	142
79	Pourcentages des espèces extraites avant extraction – Expérience C-	143
80	Pourcentages des espèces extraites après extraction – Expérience C-	143
81	Pourcentages des espèces extraites dans la membrane – Expérience C-	144
82	Cinétique d'extraction de Cu(II) par MLS – expérience 1 -	145
83	Cinétique d'extraction de Cu(II) par MLS – expérience 2 -	146
84	Cinétique d'extraction de Cu(II) par MLS – expérience 3 -	146
85	Cinétique d'extraction de Cu(II) par MLS – expérience 4 -	147
86	Cinétique d'extraction de Cu(II) par MLS – expérience 5 -	147
87	Cinétique d'extraction de Cu(II) par MLS – expérience 6 -	148

88	Cinétique d'extraction de Cu(II) par MLS – expérience 7-	148
89	Cinétique d'extraction de Cu(II) par MLS – expérience 8 -	149
90	Cinétique d'extraction de Cu(II) par MLS – expérience du milieu -	149
91	Variation du rendement en fonction du pH _i	154
92	Variation du rendement en fonction de la concentration du KSCN (C ₁)	154
93	Variation du rendement en fonction de la concentration du CH ₃ COONH ₄ (C ₂)	155
94	Evolution du rendement en fonction de (pH, C ₁) à C ₂ = 0,01M	156
95	Evolution du rendement en fonction de (pH, C ₁) à C ₂ = 0,01M -réponses surfaces-	156
96	Evolution du rendement en fonction de (pH, C ₁) à C ₂ = 0,1M	156
97	Evolution du rendement en fonction de (pH, C ₁) à C ₂ = 0,1M -réponses surfaces-	156
98	Evolution du rendement en fonction de (pH, C ₂) à C ₁ = 0,01M	157
99	Evolution du rendement en fonction de (pH, C ₂) à C ₁ = 0,01M -réponses surfaces-	157
100	Evolution du rendement en fonction de (pH, C ₂) à C ₁ = 0,1 M	157
101	Evolution du rendement en fonction de (pH, C ₂) à C ₁ = 0,1 M -réponses surfaces-	157
102	Evolution du rendement en fonction de C ₁ , C ₂) à pH= 2,0	158
103	Evolution du rendement en fonction de (C ₁ , C ₂) à pH= 2,0 -réponses surfaces-	158
104	Evolution du rendement en fonction de (C ₁ , C ₂) à pH= 5,0	158
105	Evolution du rendement en fonction de (C ₁ , C ₂) à pH= 5,0 -réponses surfaces-	158
106	Etude cinétique de l'extraction liquide-liquide du Bi(III) par l'Aliquat 336	159
107	-ln (1-F) en fonction du temps « extraction liquide-liquide du Bi(III) »	161
108	« 3-3(1-F) ^{2/3} -2F » en fonction du temps « extraction liquide-liquide du Bi(III) »	161
109	Cinétique d'extraction pour différents types de membranes liquides supportées	162
110	-ln (1-F) en fonction du temps « Extraction du Bi(III) par l'Aliquat 336 sur MLS »	163
111	-ln (1-F ²) en fonction du temps « Extraction du Bi(III) sur MLS »	163
112	« 3-3(1-F) ^{2/3} -2F » en fonction du temps « Extraction du Bi(III) sur MLS »	164

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
1	Domaines d'application de l'extraction Liquide-Liquide	11
2	Techniques d'extraction par membranes non poreuses	16
3	Principales familles de composés organophosphorés	36
4	Nomenclature des composés organophosphorés trivalents les plus répandus	36
5	Classification des extractants organophosphorés	40
6	Propriétés physiques du D2EHPA	41
7	Propriétés physico-chimiques de l'Aliquat 336	43
8	Quelques exemples d'anions des liquides ioniques	49
9	Nomenclature utilisée des cations imidazoliums	49
10	Propriétés physico-chimiques du Bismuth	62
11	Etats d'oxydation les plus courants du Nickel	65
12	Propriétés physico-chimiques générales de Mercure	67
13	Composition isotopique du mercure à l'état naturel	67
14	Principaux composés du mercure utilisés dans l'industrie et leurs applications	69
15	Propriétés physico-chimiques du Cuivre	71
16	Récapitulatif des réactifs utilisés	78
17	Récapitulatif des paramètres d'extractions réalisées correspondantes au plan factoriel	93
18	Caractéristiques des membranes utilisées	94
19	Constantes thermodynamiques de l'extraction du Bi(III) par l'AADDMDP	106
20	Récapitulatif des conditions optimales d'extraction liquide-liquide du Ni(II) par les deux extractants synthétisés AAODMDP et AAHDMDP	118
21	Nature et taux des espèces chimiques extraites à différentes concentrations du sel CH ₃ COONa	125
22	Constantes thermodynamiques de l'extraction du mercure (II) par IL	127
23	Valeurs des taux initiaux d'espèces présentes en fonction de [KSCN] et du rendement	134
24	Valeurs des taux initiaux d'espèces présentes dans la phase aqueuse en fonction de [CH ₃ COONH ₄] et du rendement	135
25	Valeurs des taux initiaux d'espèces présentes en fonction de [CH ₃ COONH ₄] et du rendement en présence de KSCN à C ₁ = 0,1M	136
26	Valeurs des taux initiaux d'espèces présentes en fonction du pH initial et du rendement en présence de KSCN à C ₁ = 0,1M et CH ₃ COONH ₄ à C ₂ = 1M	137
27	Rendements en fonction des variables X ₁ , X ₂ et X ₃ pour les 8 expériences	151
28	Conditions des expériences du milieu	152
29	Rendement en fonction du pH initial de la phase aqueuse	152
30	Rendement en fonction de [KSCN]	153
31	Rendement en fonction de [CH ₃ COONH ₄]	153
32	Rendement en fonction de (pH, C ₁)	155
33	Rendement en fonction de (pH, C ₂)	155
34	Rendement en fonction de (C ₁ , C ₂)	155
35	Equations diffusionnelle et de réaction chimique (ELL du Bi(III) par l'Aliquat 336)	160
36	Equations diffusionnelle et de réaction chimique (Extraction du Bi(III) par l'Aliquat 336 sur MLS)	163

Introduction générale

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité, c'est le résultat de l'urbanisation croissante, de l'explosion démographique et surtout du développement des nombreuses activités industrielles et agricoles qui se sont particulièrement accélérée au cours du XIX^e siècle. Parmi les différents types de pollution (organique, minérale, radioactive,), le problème posé par la pollution due aux métaux lourds est principal.

La pollution métallique pose de graves problèmes en raison d'une toxicité parfois élevée pour l'être humain et les animaux, ainsi des limites extrêmement strictes doivent être observées pour la concentration en métaux lourds dans les eaux industrielles. La toxicité résulte d'un ensemble de phénomènes complexes mettant en jeu des substances néfastes pour le développement normal des organismes vivants. La toxicité peut être générée par de nombreux métaux présents dans l'eau à très faibles concentrations (inférieure au mg/L). En effet, même à des doses très faibles, les métaux sont dangereux en raison de leur persistance, de leur toxicité et de leur bioaccumulation.

Face à des réglementations de plus en plus restrictives, les industries doivent obligatoirement traiter leurs effluents avant de les réintroduire dans le milieu naturel, pour cela diverses techniques classiques de purification sont utilisées.

Les techniques de séparation et de purification doivent être optimisées afin d'être les plus rentables possible. Une meilleure connaissance des phénomènes physico-chimiques est donc souhaitable, quelle que soit la technique utilisée.

Un compromis est donc nécessaire entre des considérations technico-économiques et les propriétés physico-chimiques.

L'objectif de notre travail est la contribution à l'étude de l'extraction des cations métalliques par différents types de techniques de séparation et de purification: extraction liquide-liquide, sur membrane liquide supportée et liquide-solide.

Dans la partie expérimentale, notre choix s'est porté sur l'étude de l'extraction des cations métalliques suivants : Bismuth(III), Nickel(II), Mercure(II) et Cuivre(II) à partir des solutions aqueuses en utilisant deux procédés de séparation:

- Extraction liquide-liquide (ELL) pour les cations métalliques: Bi(III), Ni(II) et Hg(II).

*L'extraction du Bi(III) a été suivie par l'acide aminododécyl-déméthylène diphosphonique « AADDMDP ».

*L'extraction du Ni(II) a été suivie par deux acides : acide aminooctyldéméthylène diphosphonique « AAODMDP » et acide aminohéxyldéméthylène diphosphonique « AAHDMDP ». Une étude comparative a été réalisée par la suite.

L'extraction du Hg(II) a été réalisée en utilisant un liquide ionique synthétisé à partir du Acide di-2-éthylhexyl phosphorique (D2EHPA) et 1-Butylimidazole (1-Bu-imid).

- Extraction sur membrane liquide supportée (MLS) pour les cations métalliques: Cu(II) et Bi(III).

L'extraction, des cations Bi(III) et Cu(II), a été suivie par le chlorure de méthyltrioctylammonium (Aliquat 336).

Dans chaque cas de technique d'extraction et pour chaque cation métallique, une étude paramétrique a été réalisée dans le but de déterminer les conditions optimales d'extraction.

Dans le cas de l'extraction liquide-liquide, nous avons testé des extractants synthétisés, il s'agit de :

- Acides aminoalkyldiphosphoniques pour les cations Bi(III) et Ni(II).
- Liquide ionique (IL) pour le cation Hg(II).

Dans le cas de l'extraction par membrane liquide supportée, notre travail porte sur l'optimisation de l'extraction du cuivre(II). L'étude expérimentale a été effectuée selon un modèle mathématique « plan factoriel » qui nous permettra de prédire les performances de l'extraction. L'extraction du Cu(II) a été réalisée en utilisant un mélange d'extractants Aliquat336/ Tri-n-butylphosphate (TBP).

Enfin, des études cinétiques et diffusionnelles comparatives de l'extraction du Bi(III) par les deux techniques de séparation (extraction par solvant et par membrane liquide supportée) ont été réalisées en utilisant un même extractant « Aliquat 336 ».

Chapitre I

Aperçu sur l'extraction liquide-liquide

I.1. Introduction

L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant a connu au cours de la seconde moitié du XX^e siècle un essor considérable notamment avec le développement de l'industrie et de l'énergie nucléaire. Elle constitue une opération fondamentale en génie chimique. C'est un procédé de transfert de matière qui permet la séparation d'un ou plusieurs constituants d'un mélange [1-3].

Les recherches bibliographiques récentes montrent que l'extraction liquide-liquide est de plus en plus employée dans le domaine industriel pour la récupération des métaux lourds et des produits organiques à partir d'effluents aqueux résiduels pour éviter la contamination des eaux et de l'environnement.

L'extraction liquide-liquide concurrence les autres procédés, tel que la distillation, la cristallisation, l'adsorption...etc. Dans certains cas elle s'impose comme procédé de séparation, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour [4,5]:

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

Ainsi, cette technique est considérée comme une opération importante du point de vue technologique et économique en raison de ses nombreuses applications dans divers secteurs.

I.2. Propriétés des composants de la phase organique

I.2.1. Extractant

L'agent extractant est une substance active et principale responsable du transfert d'un ou plusieurs solutés d'une phase à l'autre.

C'est en général un produit très visqueux ou même solide que l'on dissout alors dans un diluant pour assurer un bon contact entre les deux phases aqueuse et organique. Le choix de l'extractant dans un procédé d'extraction liquide-liquide constitue une étape très importante pour réaliser une séparation efficace.

Les principales caractéristiques de l'extractant sont [6-8]:

- Avoir un fort coefficient de distribution vis-à-vis du soluté à extraire,

- Une faible solubilité ou pratiquement une insolubilité avec l'eau (si celle-ci représente la solution d'alimentation), ceci dans le but de minimiser la perte en solvant dans la phase raffinat et éviter que l'opération se transforme en un simple transfert de pollution,
- Une différence de masses volumiques de l'ordre de 10% entre les phases en présence (organique et aqueuse) est requise. Ceci dans le but d'assurer une décantation aisée. Souvent, un 2^{ème} élément est introduit dans la phase organique (diluant) afin d'en modifier la masse volumique de l'extractant (en l'augmentant ou en l'abaissant suivant son rapport à la masse volumique de l'eau),
- Une viscosité faible (moins que 3 mPa.s), la valeur de cette dernière conditionne la quantité d'énergie qu'il faudra fournir au système (agitation, pompes...) pour assurer une dispersion des phases favorable au transfert de matière,
- La tension interfaciale joue un rôle important puisque elle aussi détermine l'efficacité de la dispersion, une tension interfaciale trop élevée est défavorable à la dispersion réciproque des phases et par conséquent à un contact efficace. Par contre une valeur trop basse de la tension interfaciale conduit à la formation d'émulsion stable : la décantation devient alors quasiment impossible,
- Une stabilité physico-chimique, l'extractant ne devra pas se dégrader sous l'effet d'une oxydation, d'une augmentation de la température ou du pH, il ne devra pas non plus participer à des réactions non réversibles avec les solutés,
- Pour la mise en œuvre du procédé, la toxicité, l'inflammabilité et la volatilité doivent être pris en considération. L'extractant utilisé doit être non toxique et non corrosif et pour éviter des pertes importantes, seules les extractants peu volatils peuvent intervenir dans un appareillage ouvert.

Un extractant de point de congélation assez bas, afin qu'il ne cristallise ni ne précipite au cours de l'extraction, est aussi préférable.

Théoriquement, un extractant efficace devrait posséder pratiquement toutes les propriétés énoncées ci-dessus. Cependant il est rare qu'un seul composé recouvre à la fois toutes ces propriétés, raison pour laquelle il est souvent préférable de cibler juste une ou deux propriétés les plus importantes au regard du rendement de l'extraction (extractant présentant de fort coefficient de distribution par rapport à un soluté donné par exemple). Il est alors possible de remédier à la déficience des autres paramètres par ajout dans le système d'un second extractant ou de diluant. Enfin un compromis entre ces différents facteurs permettra la conception d'un procédé d'extraction plus compétitif sur le plan économique [8-10].

I.2.2. Diluant

Souvent les extractants purs ne peuvent être utilisés seuls dans un procédé d'extraction liquide-liquide car leurs propriétés ne correspondent pas totalement ou en partie aux critères mentionnés précédemment. Dans ce cas l'ajout de diluant dans le système s'avère primordial. Le diluant est un liquide qui sert à délayer, étendre une substance souvent déjà plus ou moins liquide elle-même, il éloigne les molécules les unes des autres, Il a l'avantage de former une phase organique continue non miscible avec une solution aqueuse.

On l'emploie généralement pour solubiliser les extractants et diluer le solvant organique et surtout pour stabiliser les propriétés physico-chimiques de la phase organique.

Deux types de diluant peuvent être utilisés :

- Les diluants inertes qui sont utilisés essentiellement pour modifier les propriétés physiques de la phase organique. Ils n'interviennent pas au niveau chimique pour influencer l'équilibre liquide-liquide [6,7].
- Les diluants actifs qui jouent un rôle au niveau du transfert du soluté entre les phases en modifiant la capacité de l'extractant et en empêchant la formation d'une 2ème phase organique en solubilisant le produit de l'interaction extractant-soluté [10-12].

Les caractéristiques suivantes sont nécessaires pour le choix du diluant:

- Insolubilité avec l'eau,
- Faible viscosité,
- Une masse volumique différente de celle de la phase aqueuse d'au moins 120 Kg m^{-3} ,
- Une tension interfaciale avec l'eau inférieure à 10 N m^{-1} ,
- Une stabilité chimique et une absence de toxicité,
- Une température d'ébullition supérieure à 170°C dans le cas d'une élimination de l'eau par distillation.

Le mélange extractant et diluant constitue le solvant organique.

I.3. Principe

L'extraction liquide-liquide est une méthode physico-chimique permettant la séparation d'un ou plusieurs constituants dans un mélange. Elle est basée sur leur distribution inégale entre deux liquides peu miscibles. La phase aqueuse est plus dense et contient les composés polaires, alors que la phase organique renferme le solvant organique et les composés apolaires [13]. Bien que le principe de cette technique soit relativement simple, les

modalités de mise en œuvre sont choisies en fonction d'un grand nombre de paramètres : température, pH, utilisation de divers solvants, etc.

En pratique, une extraction par solvant nécessite deux opérations :

- ❖ La mise en contact intime d'une solution d'alimentation, contenant les solutés à séparer avec une seconde phase liquide appelée solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné sous le terme d'extrait, la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelée raffinat (Figure 1). Le passage du soluté dans le solvant aboutit théoriquement à l'équilibre thermodynamique et pratiquement à un état lié à sa vitesse de diffusion d'une phase dans l'autre ;
- ❖ La séparation des phases (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.

Extrait : Phase séparée (souvent organique) qui contient le ou les solutés extraits à partir de l'autre phase.

Raffinat : solution d'alimentation qui a perdu une partie ou la totalité de ses solutés par transfert dans l'autre phase.

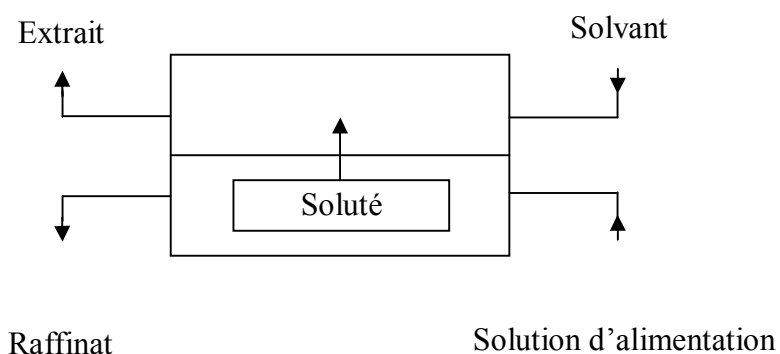


Figure 1 : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide

L'ensemble de ces opérations consiste en un étage d'extraction. Généralement, les opérations précédentes sont complétées par une troisième opération ("réextraction", ou mieux dés-extraction) qui consiste à effectuer une régénération du solvant afin de le recycler.

L'extraction liquide-liquide comporte toujours la même suite d'opérations physiques de mise en contact et de séparation de phases. Ainsi, on peut opérer de plusieurs manières :

Extraction par simple contact, à contacts multiples, à contre-courant simple, contre-courant avec reflux et par contact différentiel.

La mise en œuvre généralement la plus performante et économique à l'échelle industrielle consiste à réaliser une extraction à contre-courant.

I.4. Paramètres d'extraction

I.4.1 Constante de partition

Lors du partage d'une espèce chimique M entre deux phases liquides non miscibles, mises en contact par agitation, on observera un transfert de M d'une phase à l'autre jusqu'à égalité des potentiels chimiques μ de M dans les deux phases : $\mu_{M(aq)} = \mu_{M(org)}$ (1)

Les indices aq et org désignent respectivement les phases aqueuse et organique ;

Par définition :

$$\mu_{M(aq)} = \mu^{\circ}_{M(aq)} + RT \ln a_{M(aq)} \quad (2)$$

$$\mu_{M(org)} = \mu^{\circ}_{M(org)} + RT \ln a_{M(org)} \quad (3)$$

a et μ° sont respectivement l'activité et le potentiel chimique standard de M dans les phases aqueuse et organique.

A l'équilibre d'extraction on a :

$$\mu_{M(aq)} = \mu_{M(org)} \Leftrightarrow a_{M(org)} / a_{M(aq)} = e^{+\Delta\mu^{\circ}/RT} = P_M \quad (4)$$

avec: R : Constante des gaz parfaits $8.314 \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$

T : Température (Kelvin)

$\Delta\mu^{\circ}$: Différence de potentiel chimique standard de transfert d'une mole d'une phase à l'autre (J.mol^{-1})

P_M : Constante de partage ou de distribution.

L'équation (4) représente la loi de distribution, elle implique qu'à température et pression constantes, le rapport $a_{M(org)} / a_{M(aq)}$ soit constant à l'équilibre.

L'activité a_M dans chaque phase est liée à la concentration C_M par la loi de Bertholl et Nernst :

$$a_M = f_M \cdot C_M \quad f_M \text{ est le coefficient d'activité}$$

$$\text{On aura : } P_M = f_{M(org)} \cdot C_{M(org)} / f_{M(aq)} \cdot C_{M(aq)} = e^{+\Delta\mu^{\circ}/RT} \quad (5)$$

La détermination de la constante de partage P_M pourra être réalisée si l'on connaît les coefficients d'activité calculés par la loi de Dubay-Huckel, mais si on travaille avec des solutions très diluées alors le coefficient f_M tend vers l'unité et on aura alors :

$$P_M = C_{M(org)} / C_{M(aq)} \quad (6)$$

I.4.2. Coefficient de distribution

Les équations (5) et (6) ne sont valables que si le soluté se trouve sous la même forme chimique dans les deux phases. Comme cela est rarement le cas, un paramètre plus utile est alors utilisé c'est le coefficient de distribution noté D_M :

$$D_M = \sum C_{M(\text{org})} / \sum C_{M(\text{aq})} \quad (7)$$

Avec $\sum C_M$: Concentration totale du métal sous toutes ses formes dans la phase aqueuse ou organique.

Le coefficient de distribution mesure alors l'affinité du soluté pour les deux phases aqueuse et organique, il dépend généralement de nombreux facteurs : nature et concentration du soluté, température, pH et composition du solvant.

I.4.3. Efficacité de l'extraction ou rendement

L'extraction liquide-liquide d'une espèce chimique peut être exprimée par son efficacité ou taux de cette espèce extraite en phase organique et s'exprime en pourcentage (%).

$$E_M = 100 C_{M(\text{org})} V_{M(\text{org})} / [(C_{M(\text{org})} V_{M(\text{org})}) + (C_{M(\text{aq})} V_{M(\text{aq})})] \quad (8)$$

$$E_M = 100 D_M / [D_M + (V_{M(\text{aq})} / V_{M(\text{org})})] \quad (9)$$

Soit quand les volumes des deux phases sont égaux ($V_{M(\text{aq})} / V_{M(\text{org})} = 1$)

$$E_M = 100 D_M / (D_M + 1) \quad (10)$$

I.4.4. Facteur de séparation

Le facteur de séparation (α_{MN}) de deux éléments (M et N) est défini par le rapport des coefficients de distribution établis dans les mêmes conditions :

$$\alpha_{MN} = D_M / D_N \quad (11)$$

I.5. Classification des systèmes d'extraction

I.5.1. Introduction

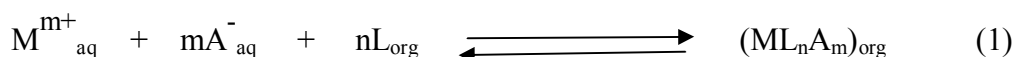
Le transfert d'un soluté d'une phase d'alimentation dans un solvant peut nécessiter ou non un transfert réciproque de matière (c'est-à-dire aussi du solvant vers la phase alimentation). Les interactions rencontrées lors de l'extraction liquide-liquide sont diverses. Cette diversité est le fruit de types de réactions gouvernant le transfert du soluté. Lo, Baird et Hanson classifient les phénomènes d'extraction en quatre catégories principales [14]:

1.5.2. Extraction par solvatation

Un solvant est un composé organique possédant un atome d'oxygène, d'azote, de phosphore, ou de soufre, susceptible d'engager un doublet électronique dans la liaison de coordination avec certains atomes métalliques [15].

Un tel composé possède en général des propriétés extractives vis à vis des sels métalliques neutres et est utilisé pur ou dilué dans un solvant organique inerte.

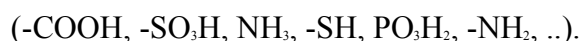
L'extraction par solvatation d'un cation métallique M_{m+} d'un milieu aqueux contenant l'anion minéral A^- par un extractant L , est décrite par l'équilibre suivant :



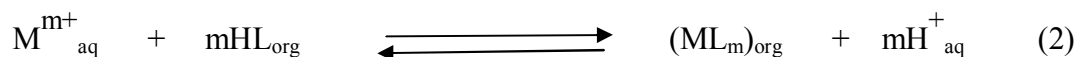
Cet équilibre montre que l'extraction est favorisée par une augmentation de la concentration de l'extractant L dans la phase organique ou de l'anion A^- dans la phase aqueuse.

1.5.3. Extraction par échange de cations

Cette extraction est réalisée au moyen d'extractants qui sont des acides organiques lipophiles caractérisés par un groupement échangeur de proton, exemples :

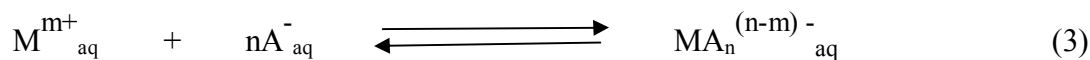


L'extraction d'un cation métallique M^{m+} par un extractant acide HL est décrite par l'équilibre suivant :



1.5.4. Extraction par échange d'anions

Dans certains milieux aqueux, les ions métalliques peuvent se présenter sous forme de complexes anioniques.



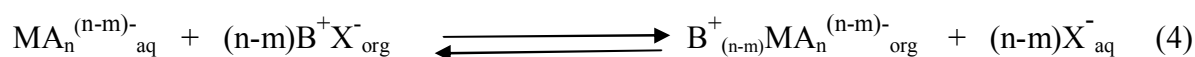
Les principaux extractants qui relèvent de ce mécanisme sont des cations ammoniums (R_4N^+), arsoniums (R_4As^+) et phosphoniums (R_4P^+) accompagnés par un anion halogéné X^- . Les plus utilisés sont les sels d'ammonium quaternaires (exemple Aliquat 336) et les amines tertiaires à longues chaînes carbonées [16].

L'équilibre d'extraction correspond à un échange d'anions qui doit satisfaire à l'électroneutralité des phases.

1.5.5. Extraction par chélation

Dans un système d'extraction par chélation, l'extractant agit souvent à la fois comme un solvant et comme un échangeur de cation.

Il possède un groupement fonctionnel acide faible (-OH ou .SH) et un groupement donneur (atomes d'oxygène ou d'azote) susceptible de se coordiner avec le métal. Celui-ci est alors extrait sous forme d'un chélate métallique.



L'extractant, dans ce cas, a l'avantage de pouvoir saturer à la fois les électrovalences et les sites de coordination du métal [17].

Les extractants chélatants sont des molécules organiques très peu solubles dans l'eau, possédant un groupement [OH] et un atome d'oxygène ou d'azote échangeur d'électron susceptible de se coordiner avec le métal. Celui-ci est alors extrait sous forme d'un chélate métallique. L'une des propriétés les plus remarquables de cette catégorie d'extractants est leur stabilité [18].

1.6. Domaines d'application du procédé d'extraction liquide-liquide

Le Tableau 1 donne une vue schématique des différentes applications dans les industries mentionnées ainsi que l'état d'avancement en matière d'incorporation de cette technique.

Tableau 1: Domaines d'application de l'extraction Liquide-Liquide [9]

Industrie	Applications
Pétrochimique	Production d'aromatiques Rectification du pétrole brut
Chimique	Synthèse de polymères, fibres, pesticides, herbicides...
Alimentaire et pharmaceutique	Récupération des antibiotiques et vitamines Purification des produits génétiques
hydrométallurgique	Récupération et purification des métaux
Nucléaire	Traitement des déchets
Environnementale	Traitement des eaux polluées Récupération et recyclage de sous produits

Les activités de chaque domaine concernent l'optimisation, développement du procédé et la recherche de solvants plus efficaces.

I.7. Conclusion

L'extraction liquide-liquide présente de nombreux avantages, c'est une méthode de mise en œuvre relativement facile et elle s'applique à de très nombreuses substances. En outre, ce procédé peut être utilisé, tant pour l'isolement de quantités importantes de substances que pour des traces infimes.

I.8 Références

- [1] Raynie De., Academic Press (a Hartcourt Science and Technology Company), 11, **2000**, 118-128.
- [2] Cote G. Extraction Liquide-Liquide, Techniques de l'Ingénieur, **1983**, fascicules J 2760.
- [3] Sohair A., Nasser S.A., Hisham F.A., J. Chem. Tech. & Biotech., 69(2), **1999**, 271 – 275.
- [4] Rydberg J., Cox M., Musikas C., Choppin G.R., Marcel Dekker pub, New York, **2004**, 457–462.
- [5] Blumberg R, Academic Press, Londres, 1, **1988**, 192.
- [6] Sabolova E., Schlosser S., Martak J., J. Chem. Eng. Data., 46, **2001**, 735-745.
- [7] Kirsch T., Maurer G., Fluid Phase Equilibria, 142, **1998**, 235-266.
- [8] Cusack RW., Chem. Eng. Prog., April **1996**, 56-63.
- [9] Cusack RW., Glatz DJ., Chem. Eng., July **1996**, 94-103.
- [10] Aires barros MR., Carbal JMS., Ed John Wiley & Sons, **1993**, 223-246.
- [11] Dong HH., Yeon KH., Won HH., Korean. J. Chem. Eng., 17(5), **1998**, 528-533.
- [12] Senol A., Chem. Eng. J., 83(3), **2001**, 155-163.
- [13] Marcus Y., SenGupta A.K., Marinsky J.A., Marcel Dekker pub, N. York,(17), **2004**, 1-5.
- [14] Lo T.C., Baird M.H., Hafez M., Hanson C., Handbook of Solvent Extraction. Wiley Interscience, NewYork, (eds) **1983**.
- [15] Marcus Y., Kertes A.S., Wiley-Interscience, New York, **1969**, 49–57.
- [16] Fleish H., in Handbook of experimental pharmacology, (Eds. Mundy G.R. & Martin J.), Springer, Berlin, 107, **1993**, 377-418.
- [17] Boonekamp, P. M. , Löwik C. W. G. M. Van der Wee-Pals , L. J. A. , Van Wijk-van Lennep M. M. L., Bijvoet O. L. M., J. Bone. Miner. Res., 2, **1987**, 29–42
- [18] Harold B., Arline B., A Consumer's Guide To Chelation Therapy and other Heart-Savers, New Leaf Distributing Co., **1992**, États-Unis.

Chapitre II

Aperçu sur l'extraction membranaire

II.1. Introduction

Durant cette dernière décennie, un certain nombre de techniques de séparation par membranes ont été suggérées comme alternatives aux techniques d'extraction liquide-liquide et extraction liquide-solide.

Les principaux avantages de cette technologie est le fait qu'elle nécessite peu de produits chimiques, consommation d'énergie relativement faible et une conduction du procédé facile et bien arrangée [1-3].

II.2. Matériaux de fabrication des membranes

Les matériaux doivent avoir une résistance chimique, thermique et mécanique en accord avec le procédé et le fluide utilisé. La résistance mécanique dépend du matériau mais aussi de la structure de la membrane et de sa géométrie.

Les matériaux utilisés sont de nature organique ou minérale

II.2.1. Matériaux organiques

Les membranes organiques sont peu chères mais faiblement résistantes (elles représentent aujourd'hui 90% des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration).

Ce sont des polymères d'origine naturelle, réticulés ou non (plus de 80% du marché).

Quelques exemples de matériaux organiques: Les matériaux cellulosiques, les matériaux sulfonés apparus vers 1970, les matériaux polyamides et polyimides, les matériaux acryliques employés seuls ou sous forme de copolymères ou d'alliages de polymères et les matériaux fluorés (plus résistants chimiquement).

II.2.2. Matériaux minéraux

Les membranes inorganiques ou minérales sont très résistantes mais chères. Le support macroporeux assurant la résistance mécanique est en général composé de carbone, alumine, métal, silicoaluminate ou carbure de silicium, la couche active est faite à partir d'oxydes métalliques, de verre ou de carbone (membranes composites). Les céramiques composent la majorité des membranes minérales.

II.3. Types de membranes

Il est nécessaire de distinguer entre les membranes poreuses et non poreuses à cause de leurs caractéristiques et de leurs domaines d'applications fortement différents.

II.3.1 Membranes poreuses

Dans les techniques de membranes poreuses, les liquides sur chaque côté de la membrane sont connectés physiquement à travers les pores. Ces membranes sont utilisées

dans la dialyse pour séparer les espèces de masse moléculaire faible à partir des composants de matrices de masse moléculaire grande, menant à un nettoyage efficace mais pas de discrimination entre les différentes petites molécules [4].

D'autres applications des techniques de membranes poreuses sont la micro dialyse [5], largement utilisée dans la recherche en matière de neurologie et l'électrodialyse [4], où un champ électrique sur une membrane de dialyse favorise le transport sélectif des espèces chargées.

II.3.2 Membranes non poreuses et techniques d'extraction

Les techniques de membranes non poreuses listées dans le tableau 2 ont été décrites pour l'extraction et la concentration de divers métaux.

Quand la membrane est constituée seulement de phase liquide elle est dite membrane liquide non supportée (MLNS), mais lorsqu'on additionne un support polymérique aux phases liquides on sera en présence de membrane liquide supportée (MLS). Cette dernière est constituée par des supports polymériques de nature variée, imprégnée ou mise en contact avec une phase organique contenant généralement un extractant dissout dans un diluant organique et de deux solutions aqueuses (alimentation et épuration) [6].

L'extraction par membrane peut également être mise sous la forme d'une membrane liquide émulsionnée (MLE) [7]. La MLE est utile pour l'enlèvement des composés à partir de la solution d'alimentation, mais la récupération quantitative de l'extrait est difficile.

Tableau 2: Techniques d'extraction par membranes non poreuses

Type de la technique	Abréviations	Phases			Réf
		Donneur	Membrane	accepteur	
Extraction par membrane liquide supportée	MLS	Aq	Org	Aq	[8,9]
Extraction liquide-liquide par membrane microporeuse	ELLMM	Aq /Org	Org	Org/Aq	[10]
	EMP	Aq/Org/Aq	Polymère	Aq/Aq/Org	[11]
Extraction par membrane polymérique					
Extraction par membrane avec une interface sorbante	EMIS	Gaz/Liq	Polymère	Gaz/Gaz	[12]

II.3.2.1. Technique d'extraction par membranes liquides supportées (MLS)

Dans le cas d'une membrane liquide supportée, les pores d'un polymère hydrophobe poreux " membrane " sont remplis de liquide organique, qui est retenu par les forces capillaires. Ce liquide, dans les pores, fournit alors une phase séparée (bien que dispersé) entre la phase d'alimentation et celle d'épuration.

Les solvants typiques dans ce contexte sont de longues chaînes hydrocarbonées comme le n-undecane, le kérosène, les composés plus polaires comme le di-hexyl éther, la trioctylphosphate et d'autres. Avec de tels liquides, une membrane liquide peut être stable de quelques jours à quelques mois.

En outre, une grande sélectivité peut être obtenue si l'extractant est spécifique ou très sélectif pour le corps dissous. En fait, chaque corps dissous nécessite son propre extractant. C'est un choix très important mais aussi très difficile [13].

Différents additifs à la phase organique peuvent être employés en vue d'augmenter considérablement l'efficacité et la sélectivité de l'extraction, probablement avec une certaine diminution de vie de la membrane.

L'extraction par MLS est chimiquement analogue à l'ELL, extraction à partir d'un échantillon aqueux vers un solvant organique, suivi d'une réextraction des analytes présents dans la phase organique vers une autre phase aqueuse plus acide.

Une version de MLS emploie le gaz (air) comme phase de membrane, c.-à-d. les pores dans le support hydrophobe ne sont remplis d'aucun liquide. Ceci peut être employé pour l'extraction des composés volatils comme les amines [14].

L'utilisation de la MLS dans la préparation d'échantillon en chimie analytique a été suggérée par Audunsson [15] et le domaine a été revu plusieurs fois [16-18]. Il y a plusieurs exemples où l'extraction par MLS a été employée pour des séparations industrielles comme l'extraction des ions métalliques et des acides organiques à partir de rejets liquides [17-19]. En outre, l'extraction de grands polyélectrolytes comme les oligosulfonates et les protéines a été décrite [19-21].

II.3.2.2. Techniques d'extraction liquide-liquide par membranes micro-poreuses (ELLMM)

Un système d'extraction par membrane biphasée avec une membrane poreuse (support) qui sépare une phase aqueuse et une phase organique s'appelle l'extraction liquide-liquide par membrane micro-poreuse (ELLMM) [22].

En principe il y a deux approches, avec une membrane poreuse hydrophobe ou hydrophile. En utilisant une membrane hydrophobe, le liquide organique remplit les pores et un contact direct entre les phases est obtenu près de la surface de la membrane, là où le transfert de masse interfacial a lieu.

La membrane pourrait être aussi hydrophile, qui conduirait à une phase aqueuse dans les pores de membrane, mais ceci ne semble pas encore avoir été étudié pour des buts analytiques. Dans l'ELLMM, pratiquement la même chimie extractive peut être obtenue avec l'ELL [23].

II.3.2.3. Techniques d'extraction par membranes polymères (EMP)

En utilisant une membrane polymère, telle qu'une membrane en caoutchouc de silicone, au lieu d'un liquide supporté, le temps de vie de la membrane peut être considérablement augmenté. Un des inconvénients potentiels de l'extraction par MLS, c'est l'instabilité relative de la membrane liquide qui est déviée. Pour éviter cela, une composition fixe de la membrane, ainsi que le choix du produit chimique accordant (par exemple l'application des agents) dans le processus d'extraction, sont nécessaires.

Ceci limite particulièrement les possibilités d'extraction des espèces relativement polaires, d'où l'addition de divers ions divalents ou des générateurs de complexes à la membrane est impérative.

En outre, les membranes polymères conduisent à des extractions plus lentes car les coefficients de diffusion sont plus grands dans les polymères que dans les liquides. D'autre part, la membrane est pratiquement insoluble dans la plupart des solvants, donc n'importe quelle combinaison de liquides aqueux et organiques peut être employée comme phases d'alimentation et d'épuration.

L'application des membranes polymères a été décrite avec un agent aqueux comme extractant et avec un solvant organique dans la phase d'épuration [24], cette dernière se nomme parfois ELL de membrane assistée [25], et peu semblable à ELLMM, avec le dispositif additionnel, la dissolution des espèces dans la membrane de polymère influencera le transfert de masse, menant à une extraction plus lente mais à un système plus stable.

II.3.2.4. Techniques d'extraction par membranes avec interfaces sorbantes (EMIS)

Afin de connecter l'extraction par membrane avec la chromatographie en phase gazeuse, une phase gazeuse d'épuration est commode. Ceci est réalisé par la technique de EMSI [26]. La membrane est une fibre creuse polymérique, et les espèces sont extraites à partir du liquide environnant ou de l'échantillon gazeux (alimentation).

La technique fonctionne mieux avec les composés volatiles et relativement non polaires. Un gaz à l'intérieur de la fibre creuse transporte les espèces dans un tube à sorbant froid où elles sont piégées. Les espèces sont thermiquement désorbées du sorbant et guidées au chromatographe en phase gazeuse. Il y a également la possibilité d'employer une réaction catalytique pour piéger l'espèce extraite directement dans la phase gazeuse [27].

Dans une installation d'instrument intégré typique, le gaz agent de chromatographie en phase gazeuse traverse la fibre de membrane et le piège de sorbant [26]. Il est également possible d'employer une technique semblable en différé avec le module d'extraction et le piège de sorbant, par exemple dans le domaine d'échantillonnage. Le piège de sorbant peut être plus tard relié à la chromatographie en phase gazeuse dont la désorption se fait dans une étape séparée. Des variantes différentes de ceci ont été récemment présentées et discutées [28].

II.4. Modules supportant les membranes

Quelques unités typiques d'extraction par membrane liquide supportée sont montrées dans les figures (2 & 3) [30,31]. Elles sont faites de deux blocs de matériel inerte avec une rainure creusée dans chacun de ces deux blocs. Après avoir maintenu les blocs ensemble avec une membrane entre eux, les chaînes d'écoulement (donneur et accepteur) sont formées de chaque côté de la membrane. Les volumes de la chaîne sont dans l'intervalle de 10–1000 μL . Un autre type d'unités de membranes est basé sur une membrane de fibre creuse. L'intérieur de la fibre est son accepteur et le volume annulaire entre l'extérieur de la fibre et l'intérieur d'un tube entourant ou d'un trou cylindrique forme le donneur. De telles unités peuvent être faites avec des volumes de chaîne aussi petits que 1 μL . Ces types d'unités de membrane sont en principe applicables à toutes les extractions par membrane pour la préparation d'échantillon analytique.

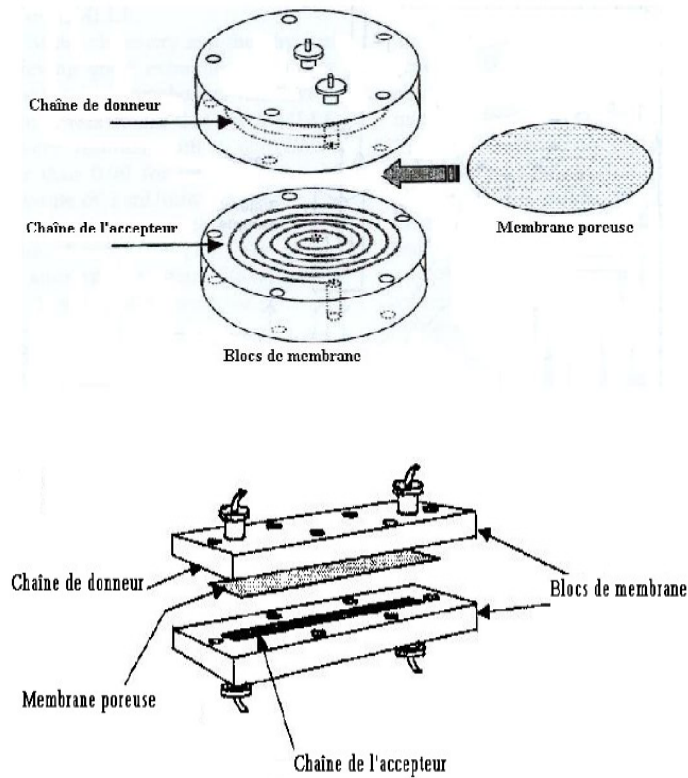


Figure 2 : Schéma des unités supportant les membranes

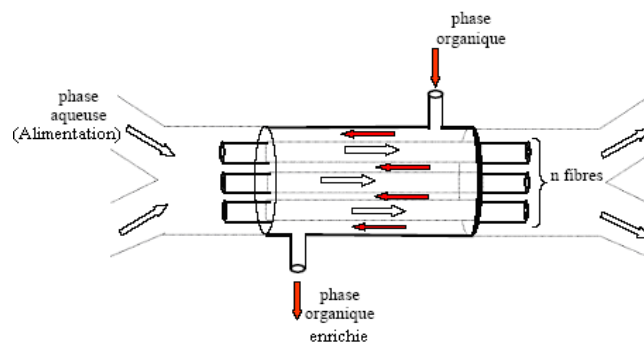


Figure 3: Schéma des modules fibres creuses

II.5. Forces motrices du transport membranaire

Le transport d'une espèce M d'une phase à une autre, à travers une membrane, se fait sous l'effet d'une force motrice dont le flux est engendré par :

- Un gradient de pression,
- Un gradient de potentiel électrique,
- Ou un gradient de concentration.

Dans notre cas, nous nous intéressons uniquement au flux engendré par le gradient de concentration.

Il engendre un flux de particules qui est défini par la première loi de Fick comme suit :

$$J = -k \frac{dC}{dx} \quad (12)$$

avec :

J : flux molaire ($\text{mol. m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

k : coefficient de diffusion de l'espèce à transporter à travers la membrane. ($\text{l. m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

C : concentration de l'espèce à transporter dans la phase source (mol. l^{-1}).

x : épaisseur de la membrane (m).

II.6. Principes et mécanismes de l'extraction par membrane liquide supportée (MLS)

Selon la composition de la membrane et des deux phases (source et réceptrice) on distingue différents types de transport:

II.6.1. Transport simple

L'espèce à transporter diffuse à travers la membrane qui contient uniquement le diluant sans complexant de la phase la plus concentrée vers la moins concentrée c.à.d. dans le sens du gradient de concentration jusqu'à atteindre un état d'équilibre qui est défini par l'égalité des potentiels chimiques de l'espèce à transporter dans les deux phases :

$$\mu_i(\text{I}) = \mu_i(\text{II}) \quad (13)$$

Avec : μ_i : potentiel chimique de l'espèce (i) et les symboles (I) et (II) indiquent la phase source et la phase réceptrice respectivement. Ce mécanisme de transport est illustré par la figure (4).

La diffusion est fonction des propriétés de la membrane (nature du support, charge et dimension des pores, la constante diélectrique du diluant et sa viscosité).

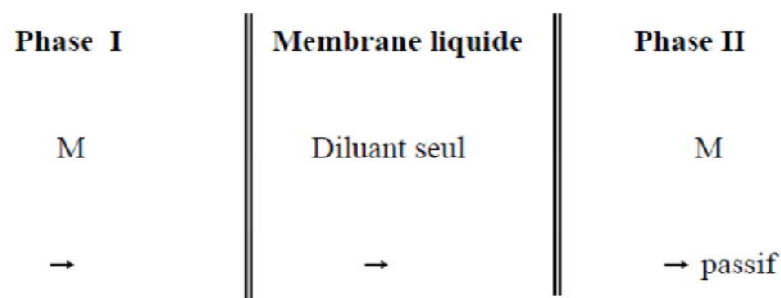


Figure 4: Schéma d'un transport ionique simple

II.6.2. Transport facilité simple

L'espèce à transporter ne traverse pas directement la membrane. Après sa complexation à la première interface par le transporteur contenu dans la membrane, le complexe formé diffuse toujours dans le sens du gradient de concentration jusqu'à la

deuxième interface ou l'espèce est libérée dans la phase réceptrice et le transporteur rétrodiffuse vers la première interface. Le transport s'arrête quand le potentiel chimique de l'espèce à transporter sera le même dans les deux phases $\mu_i(I) = \mu_i(II)$. Avec : μ_i : potentiel chimique de l'espèce (i) et les symboles (I) et (II) indiquent la phase source et la phase réceptrice respectivement. Ce mécanisme de transport est illustré sur la figure (5).

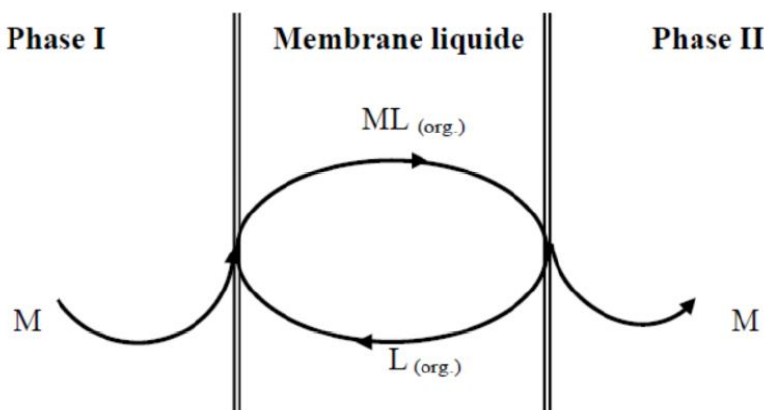


Figure 5: Schéma d'un transport facilité simple

II.6.3. Transport facilité couplé

Il met en jeu plusieurs espèces chimiques dans les deux phases aqueuses. Il peut s'agir soit du co-transport soit du contre-transport [31] pour assurer l'électroneutralité dans la membrane.

II.6.3.1. Cotransport

On observe ce type de transport avec des extractants neutres. Deux espèces chimiques M^{m+} et X^- sont présentes dans la phase d'alimentation et sont transportées sous forme d'une paire d'ions vers la phase réceptrice. Le transporteur (L) présent dans la membrane forme à la première interface avec les deux espèces le complexe $(M^{m+}X^-_mL)$ qui diffuse dans le sens du gradient de concentration vers la deuxième interface où les ions M^{m+} et X^- seront libérés dans la phase réceptrice et le transporteur rétrodiffuse vers la première interface. Le cation est accompagné par un anion X^- (contre ion) qui peut être fourni par un autre sel dont le cation n'est pas transporté, ce qui nous permet d'augmenter la concentration de ce contre ion dans la phase source et favoriser la formation du complexe $(M^{m+}X^-_mL)$, ce qui accélère le transport (effet d'un sel de fond).

Ce mécanisme de transport est schématisé sur la figure (6). A l'équilibre on aura l'égalité de la somme des potentiels chimiques des deux espèces dans les deux phases.

$$\sum \mu_i(I) = \sum \mu_i(II) \quad (14)$$

Avec : μ_i : potentiel chimique de l'espèce (i) et les symboles (I) et (II) indiquent, respectivement, la phase source et la phase réceptrice.

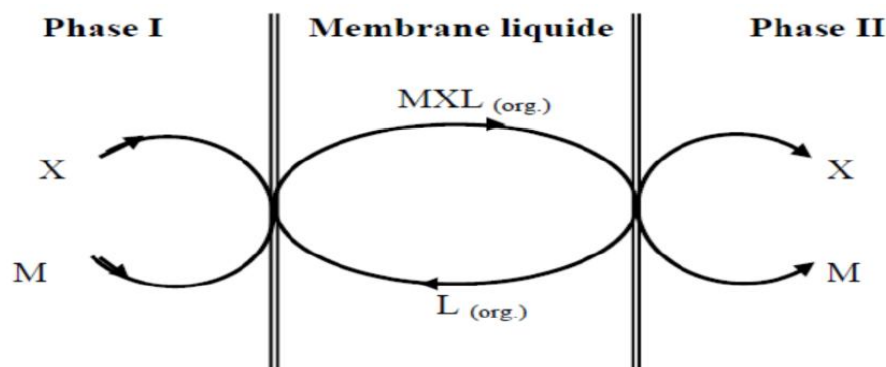


Figure 6: Schéma du co-transport

II.6.3.2. Contre-transport

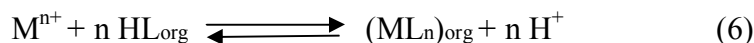
Le transporteur réagit avec deux ions de même signe qu'il transporte dans deux sens opposés selon l'équilibre suivant:



Avec : L : le ligand, M : l'ion transporté de la phase source vers la phase réceptrice.

N : l'ion transporté dans le sens inverse.

Ce type de transport peut être illustré par des transporteurs acides HL selon l'équilibre suivant:



A la première interface, HL échange son proton H^+ avec un cation M^{n+} de la phase d'alimentation pour former le complexe ML_n qui diffuse à travers la membrane jusqu'à la deuxième interface où l'extractant libère le cation M^{n+} dans la phase réceptrice, d'où il reprend un proton H^+ pour régénérer l'extractant HL qui rétrodiffuse vers la première interface. Le gradient de pH entre la phase source (pH élevé) et la phase réceptrice (pH faible) est appelé pompe à pH. Ce mécanisme de transport est illustré sur la figure (7).

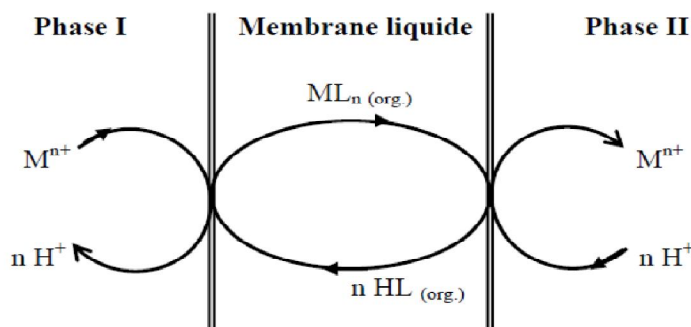


Figure 7: Schéma du contre-transport

Le contre transport peut aussi être illustré par un transporteur basique ou comportant une charge négative selon l'équilibre suivant :



Le complexant XL_{org} échange son anion X^- avec un autre anion A^- pour former le complexe $(A^-L^+)_{org}$ qui diffuse à travers la membrane jusqu'à la deuxième interface où l'anion A^- sera libéré dans la phase réceptrice et le ligand L^+ s'associe avec un autre anion Y^- présent dans la phase réceptrice pour former le complexe (L^+Y^-) qui rétrodiffuse à travers la membrane jusqu'à la première interface où l'ion Y^- sera libéré dans la phase source.

II.6.4. Types de mécanisme de transport

Il y a plusieurs exemples sur l'addition d'un agent à la phase de membrane. L'Aliquat-336 (chlorure de méthyltrioctylammonium) a été utilisé pour l'extraction des métaux et des acides organiques. Pour les métaux, il a été utilisé pour l'extraction du Cu, Cd, Co, Zn [32]. L'addition des ions thiocyanates à la phase d'alimentation permet au complexe thiocyanate - métal chargé négativement d'être formé dans la phase d'alimentation. Il est extrait comme paire d'ions avec le cation Aliquat-336 dans la membrane, et par la suite, piégé dans la phase d'épuration, en utilisant un autre ligand, exemple le DTPA, formant un complexe plus stable. La figure (8) illustre trois types de mécanisme pour trois exemples d'extractants:

a : cas d'un échange où l'espèce est neutre.

b : cas où l'espèce métallique est complexée.

c : cas où l'espèce métallique est libre.

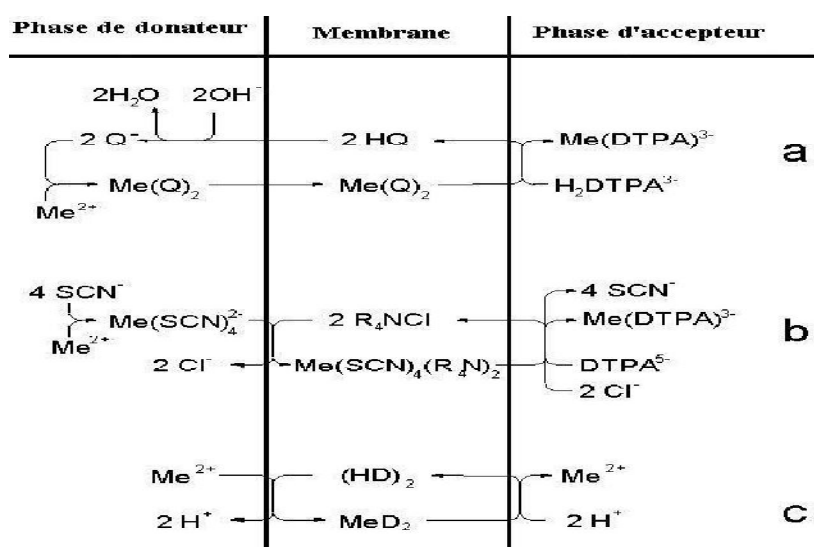


Figure 8: Mécanismes d'extraction par MLS pour les ions métalliques (Me)
 HQ = 8-Hydroxyquinoline, $DTPA^{5-}$ = anion d'acide diéthylentriaminepentaacétique,
 R_4N^+ = cation de méthyltrioctylammonium, HD = acide diéthylhexyl phosphorique.

II.7. Domaines d'applications

Les membranes sont utilisées en industrie alimentaire, chimique, pétrochimique, pharmaceutique, électronique, en biotechnologie et en environnement (traitements des eaux) [33-37].

Les procédés membranaires s'appliquent principalement à la séparation de substances chimiques dans les domaines suivants :

- Domaine de l'environnement, dépollution de l'air et de l'eau (osmose inverse, nanofiltration...)
- Chimie et pétrochimie, séparation des gaz et extraction de vapeurs nocives
- Métallurgie ou en biotechnologie, récupération de produits à haute valeur ajoutée
- Domaine du transport, membrane pour pile à combustible, matériaux composites.
- Domaine agroalimentaire, corps plastiques creux, emballages...
- Domaine bio-médical, dialyse...etc.

II.8. Conclusion

Cette étude a montré que pour améliorer le transport et la sélectivité membranaire, on peut jouer sur les caractéristiques physico-chimiques des constituants de la membrane et la composition des deux phases aqueuses.

Enfin, malgré que les membranes d'affinité à transport facilité présentent encore des inconvénients qui empêchent surtout leurs applications dans le domaine industriel, beaucoup de recherches sont en cours pour leurs améliorations car elles constituent une voie incontournable pour l'amélioration de la séparation et de la sélectivité membranaire.

II.9. Références

- [1] Urriaga A. M., Alonso A., Ortiz I., Daoud J. A., El-Reefy S. A., Pérez de Ortiz S., Gallego T., *J. Membr. Sci.*, 164(1-2), **2000**, 229-240.
- [2] Brun J. P., « Procédés de séparation par membranes », Ed. Masson, **1989**, Paris.
- [3] Yilmaz A., Kaya A., Alpoguz H. K., Ersoz M., Yilmaz M., *Sep. Purif. Technol.*, 59(1), **2008**, 1-8.
- [4] Jönsson J. Å., Mathiasson L., in Brown P., Grushka E., Editor, Marcel Dekker Inc., New York, 41, **2001**, 53-91.
- [5] Melcher R.G., Bouyoucos S.A., *Process Control and Quality*, 1, **1990**, 63.
- [6] Davies M.I., *Anal. Chim. Acta*, 379, **1999**, 227.
- [7] Ho S.V., *Environ. Progr.*, 18(4), **1999**, 273-279.
- [8] Muthuraman G., Palanivelu K. *Dyes and Pigments*, 70, **2006**, 99.
- [9] Lozano L. J., Godínez C., Alguacil F.J., *Hydrometallurgy*, 80, **2005**, 196.
- [10] Shen Y., Jönsson J. Å., Mathiasson L., *Anal. Chem.*, 70(5), **1998**, 946-953.
- [11] Pratt K. F., Pawliszyn J., *Anal. Chem.*, 64, **1992**, 2101-2106.
- [12] Alguacil F. J., Lopez-Delgado A., Alonso M., Sastre A. M., *Chemosphere*, 57, **2004**, 813-819
- [13] Voorde I. V. D., Pinoy L., Ketelaere R. F. D., *J. Membr. Sci.*, 11, **2004**, 234.
- [14] Laespada E. F., Seronero L. C., Pavón J. L. P., Pinto C. G. et Cordero B. M., *J. Sep. Sci.*, 24, **2001**, 526.
- [15] Audunsson G. A., *Anal. Chem.*, 58, **1986**, 2714-2723.
- [16] Jönsson J. Å., Mathiasson L., *Trends Anal. Chem.*, 18(5), **1999**, 318-325.
- [17] Jönsson J. Å., Mathiasson L., *J. Chromatogr. A.*, 902, **2000**, 205-225.
- [18] Jönsson J. Å., Mathiasson L., Brown P. et Grushka E., *Adv Chromatogr.*, 41, **2001**, 53.
- [19] Jönsson J. Å., Mathiasson L., *J. Separation Sci.*, 24, **2001**, 495-507.
- [20] Kozłowski C.A., Walkowiak W., *J. Membr. Sci.*, 266(1-2), **2005**, 143-150.
- [21] Venkateswaran P., Palanivelu K., *Hydrometallurgy*, 78, **2005**, 107-115.
- [22] Lozano L. J., Godínez C., Alguacil F.J., *Hydrometallurgy*, 80, **2005**, 196-202.
- [23] Valcárcel M., Castro M. D. L. D., *Royal Soc of Chem.*, **1991**.
- [24] Morabito P. L., Melcher R. G., *Process. Contr. Qual.*, 3, **1992**, 35-42.
- [25] Hauser B., Popp P., *J. Sep. Sci.*, 24(7), **2001**, 551-560.
- [26] Wieczorek P., Jönsson J. Å., Mathiasson L., *Anal. Chim. Acta.*, 337, **1997**, 183-189.
- [27] Megersa N., Solomon T., Jönsson J. Å., *J. Chromatogr. A.*, 830, **1999**, 203-210.
- [28] Hyötyläinen T., Andersson T., Jussila M., Wiedmer S. K., Rautiainen M., Riekkola M. L., *J. Sep. Sci.*, 24, **2001**, 544-550.
- [29] Jönsson J. Å., Mathiasson L., *Chromatographia Supplement*, 52, **2000**, S8-S11.
- [30] Kim J. K., Kim J. S., Shul Y. G., Lee K. W., Oh W. Z., *J. Mem. Sci.*, 187(1-2), **2001**, 3-11.
- [31] Kim J. S., Cho M. H., Lee J. H., Bartsch R. A., Lee Y. I., Kim I. H., *Talanta* 51, **2000**, 99-105.
- [32] Papantoni M., Djane N. K., Ndung'u K., Jönsson J. Å., Mathiasson L., *Analyst.*, 120, **1995**, 1471-1477.
- [33] Shen Y., Ström L., Jönsson J. Å., Tyler G., *Soil Biol. Biochem.*, 28, **1996**, 1163-1169.
- [34] Martínez R. C., Gonzalo E. R., Toribio M. P. S., Méndez J. H., *Anal. Chim. Acta.*, 321, **1996**, 147-155.
- [35] Luccio M. D., Smith B. D., Kida T., Borges C. P., Alves T. L. M., *J. Membr. Sci.*, 174, **2000**, 217-224.
- [36] Megersa N., Chimuka L., Solomon T., Jönsson J. Å., *J. Membr. Sci.*, 24, **2001**, 567.
- [37] Trocewicz J., *J. Sep. Sci.*, 24, **2001**, 587-592.

Chapitre III

Aperçu sur l'extraction Liquide-Solide

III.1. Introduction

L'extraction liquide - solide est un procédé de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces d'une phase liquide (en générale aqueuse) vers une phase solide. Elle a le même principe que celui de l'extraction liquide - liquide, sauf que les molécules qui retiennent les solutés sont greffées ou adsorbées sur une phase solide organique (résines) ou minérale (zéolithe). La technique d'extraction liquide - solide a été reconnue comme étant un moyen efficace pour la récupération et la séparation sélective d'ions métalliques des solutions aqueuses. Elle combine non seulement les avantages du procédé d'échange ionique mais aussi la meilleure distribution du métal, entre les phases liquide et solide.

Les principaux avantages de l'extraction liquide-solide sont [1,2]:

- Rapidité de l'opération d'extraction (pas de longue agitation et la séparation, des phases, s'effectue par simple filtration)
- Plus de sélectivité par le large choix des phases solides (résines), d'extractants et de solvant
- Plus économique (faible consommation de solvants),
- Régénération de la phase solide par un simple lavage adéquat.

Comme pour l'extraction liquide - liquide, le soluté (A) se partage entre deux phases liquide et solide, et l'équilibre suivant s'établit:



$[A]_l$ et $[A]_s$ représentent les concentrations du soluté A dans la phase liquide et solide respectivement.

Le coefficient de distribution (partage) D est défini par la relation [3]:

$$D = [A]_s / [A]_l \quad (15)$$

III.2. Techniques d'extraction liquide-solide

On distingue dans la méthode d'extraction liquide – solide plusieurs techniques suivant la nature des phases et des phénomènes mis en jeu.

III.2.1. Séparation par adsorption

Elle résulte de la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Il y a transfert de la matière de la phase liquide ou gazeuse vers la phase solide.

Les phases dites adsorbantes sont des supports dont la surface est active par nature (silice, alumine, charbon, polymères poreux) et les solutés y sont retenues essentiellement par adsorption. Actuellement, la silice est encore la phase (polaire) non greffée la plus utilisée. Elle était, avant 1960, la seule phase connue avec l'alumine pour l'extraction de composés polaires dissous dans des solvants peu polaires.

III.2.2. Séparation par chromatographie

Lorsque les substances dissoutes ont des propriétés très voisines, les différences de solubilité sont trop faibles, même en jouant sur l'action différentielle du pH ou des complexants, les séparations complètes sont difficiles. On doit alors opérer par extraction fractionnée, ou mieux encore par chromatographie.

La chromatographie est un procédé dynamique de séparation permettant des échanges continus par déplacement automatique d'une phase par rapport à une autre. On distingue, selon la nature des phases et des phénomènes mis en jeu, les techniques suivantes:

- Chromatographie de partage entre solvants,
- Chromatographie par échangeurs d'ions,
- Chromatographie en phase gazeuse de partage (liquide - gaz) ou d'adsorption (solide - gaz).

III.2.3. Séparation par échange ionique

Les échangeurs d'ions sont des substances insolubles ayant la propriété d'échanger leurs ions au contact des solutions d'électrolytes. On peut utiliser à cet effet des produits naturels, bois ou silico-aluminates comme les zéolithes, mais les plus courants sont des résines synthétiques.

L'échange ionique a un avantage dans le traitement des effluents du fait de la production d'un minimum de déchets contaminés. Cependant, bien qu'il soit intensivement employé dans l'adoucissement de l'eau, l'élimination du nitrate et le traitement des eaux de chaudière, les problèmes dus à la sélectivité d'échange de cation/anion ont limité son utilisation dans plusieurs autres domaines.

Les interactions ioniques ou électrostatiques ont lieu entre le soluté chargé de la phase aqueuse et la phase solide portant une charge opposée. Deux cas d'échanges peuvent se présenter, cationique (entre charges positives) et anionique (entre charges négatives). Ces

interactions sont fortement dépendantes du pH, et sont généralement sujettes à des cinétiques relativement longues.

III.2.4. Séparation par résine échangeuse d'ions

Les résines sont de hauts polymères organiques qui peuvent contenir un grand nombre de fonctions ionisables. Les résines les plus disponibles dans le commerce sont en grande partie fonctionnalisées par des groupes acides sulfoniques ou carboxyliques (résines cationiques) et par des cations d'alkyles d'ammonium (résines anioniques).

La possibilité d'augmenter la sélectivité vers un métal donné par la production de nouvelles résines de chélation était connue depuis 1957. Les groupements qui sont actuellement très utilisés pour fonctionnaliser les résines sont (Figure 9):

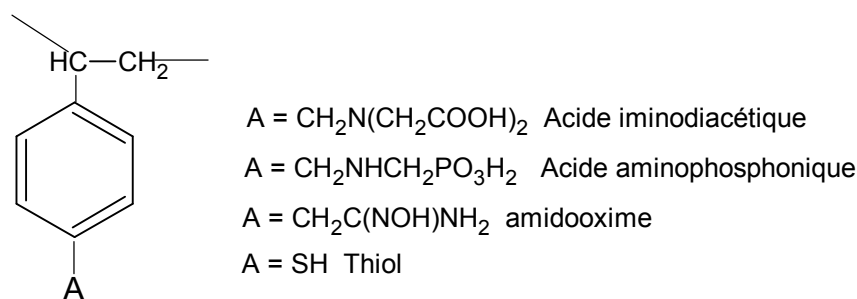


Figure 9: Les groupements les plus utilisés pour la fonctionnalisation des résines

Les résines échangeuses d'ions ont été employées depuis plusieurs années pour le traitement des effluents contenant des cations métalliques de manière similaire à l'extraction liquide - liquide [4,5].

III.2.5. Séparation par résine imprégnée

Une nouvelle approche pour incorporer une sélectivité dans une résine échangeuse d'ion consiste à faire adsorber un extractant liquide de grande sélectivité sur la matrice d'un polymère non fonctionnalisé. Les avantages d'un tel processus résident dans le fait que l'extractant maintient sa grande mobilité et sa capacité élevée de chélation car il n'y a pas de grandes contraintes imposées par son attachement au polymère. Bayer était la première compagnie à tirer des profits de cette technologie avec leurs résines Levestrel [6]. Pour minimiser la perte d'extractant par la lixiviation du polymère imprégnée, la compagnie a développé une méthode de copolymérisation du mélange de monomère et d'extractant. Ces résines sont encore actuellement disponibles et sont employées dans quelques applications industrielles. Récemment cette technique de résine imprégnée a suscité un nouvel intérêt et

plusieurs articles sont apparus [7]. Dans la plupart de ces articles des extractants commerciaux en solutions ont été imprégnés sur des polymères de type styrène/divinylbenzène. Le peu d'études fondamentales publiées laissent supposer que les interactions entre l'extractant et la matrice du polymère sont de type alkyl/alkyl [7]. Les mesures du coefficient de distribution de l'extractant entre la phase aqueuse et solide (polymère) indiquent que l'extractant est plus dans la phase solide, ce qui induit que les pertes d'extractants, dans les différentes étapes d'extraction, sont moins importantes que dans une extraction liquide - liquide, donc moins de problèmes environnementaux.

III.3. Cinétique de sorption

La cinétique de sorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact.

L'adsorption de molécules de soluté initialement présentes en solution sur des adsorbants solides poreux en fonction du temps comprend les quatre étapes suivantes :

1. le transport des solutés de la solution jusqu'à la couche limite ou film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant ;
2. le transport des solutés à travers la couche limite jusqu'à l'extérieur de la particule de l'adsorbant;
3. la diffusion des solutés à l'intérieur des pores ;
4. la réaction (physique ou chimique) des solutés à la surface interne de l'adsorbant.

Ces quatre étapes peuvent être comparées à un ensemble de phénomènes successifs limitant le transfert de masse de l'adsorbat du milieu de la solution jusqu'aux sites d'adsorption de l'adsorbant.

Le modèle mathématique de la cinétique de sorption est basé sur la représentation que l'on se fait du mécanisme de la sorption selon les trois situations suivantes:

- La vitesse de sorption est déterminée par les interactions entre les molécules de soluté et les surfaces. La diffusion moléculaire n'intervient pas ce qui correspond à des suspensions de particules adsorbantes non poreuses. Il s'agit des modèles basés sur l'énergie des liaisons.
- La vitesse de sorption à un instant donné est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant et son état à l'équilibre. Ces modèles sont désignés par la dénomination 'driving force models'; ce sont des modèles basés sur la composition des milieux.
- La vitesse de sorption est déterminée par la diffusion moléculaire, il s'agit des modèles de diffusion.

III.4. Facteurs favorisant une extraction par résines imprégnées

Pour réussir une extraction liquide-solide par une résine imprégnée, il faut que l'extractant, le support et la méthode d'imprégnation remplissent les conditions suivantes [1, 3]:

- L'extractant doit être un liquide ou être maintenu dans un état liquide par l'ajout d'un diluant,
- L'extractant et le diluant doivent avoir une faible solubilité dans la phase aqueuse utilisée,
- La résine doit avoir une grande surface spécifique,
- La méthode d'imprégnation ne doit pas détruire les propriétés des extractants ni celles du support (résine).

En d'autres termes, pour que la technique d'extraction liquide-solide soit idéale [3,8,9], il faut avoir:

- Une bonne mobilité de l'extractant dans la phase résine et une bonne mobilité du métal entre les deux phases (solide et aqueuse),
- Une haute capacité de fixation,
- Un facteur de sélectivité ionique important,
- Une bonne stabilité physico-chimique de l'extractant et une perte minimale de ce dernier dans la phase aqueuse.

III.5. Références

- [1] Cox M., 12th Romanian international conference on chemistry and chemical engineering, 13-15 September **2001**, Bucharest – Romania.
- [2] Gandhi M. N., Khopkar S. M., Solvent Extracriion in the Process Industries, Poc. ISEC 93 edited Logsdail D.H., Slater M. J., Elsevier Applied Science, 3, **1993**, 1671.
- [3] Juang R. S., Proc. Natl. Sci. Counc. Roc(A), 23(3), **1999** , 353-364..
- [4] Zhanga A., Weia Y., Kumagaia M., Komab Y., J. Alloy. Compd., 390, **2005**, 275.
- [5] Gonzales M. P., Saucedo I., Ind. Eng. Chem. Res., 40, **2001**, 6004-6013.
- [6] Strikovskiy A. G., Jerabek K. et col., React. Funct. Polym., 28, **1996**, 149-158.
- [7] Pritzker M., Adv. Environ. Res., 8, **2004**, 439.
- [8] Juang R. S., Su J. Y., Ind. Eng. Chem. Res., 31, **1992**, 2774.
- [9] Makhoukhi B., Didi M.A., Villemin D., Mater Lett, 62, **2008**, 2493-2496.

Chapitre IV

Chimie des extractants

IV.1. Introduction

Dans cette étude d'extraction par les deux techniques de séparation, notre choix s'est porté sur deux types d'agents extractants:

- Extractants synthétisés: afin de tester l'efficacité d'extraction de ces agents qui sont :
 - * Les acides aminoalkyldiphosphoniques (Dodécyl, Octyl et Hexyl) pour les cas des cations métalliques Bi(III) et Ni(II).
 - * Liquide ionique: synthétisé et testé comme agent d'extraction du Hg(II) à partir d'une solution aqueuse dans un milieu de chlorure.
- Extractants commercialisés: Aliquat 336 et TBP.

Ces extractants ont été utilisés dans le cas d'optimisation de l'extraction du Cu(II). L'Aliquat 336 a été utilisé dans l'étude comparative de la cinétique d'extraction du Bi(III) par les deux techniques de séparation à savoir l'extraction liquide-liquide et l'extraction par membrane liquide supportée.

IV.2. Les composés organophosphorés

IV.2.1. Généralités

Les composés organophosphorés sont utilisés dans de nombreux domaines (produits de départ à de nombreuses synthèses organiques (sels de phosphonium, réactifs de Wittig-Horner[1], insecticides [2], surfactants [3], antiviraux[4], additifs dans les carburants (essences), stabilisateurs, agents plastifiants,...). Ils sont tout particulièrement utilisés dans les domaines des complexants ou extractants d'ions métalliques [5]. Dans ce dernier domaine, les fonctions qui possèdent de bonnes propriétés complexantes sont les suivantes :

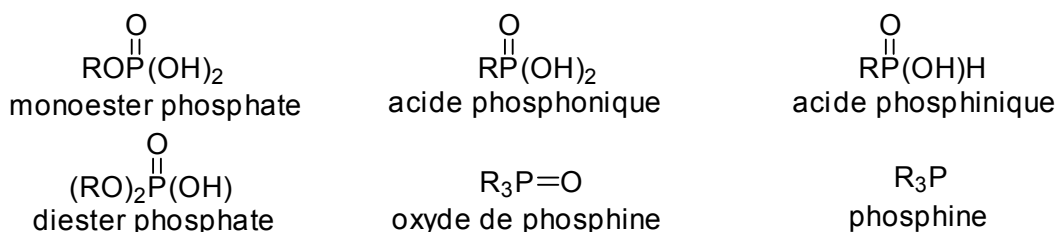


Figure 10 : Composés organiques possédant des propriétés complexantes importantes

Parmi ces dérivés, les trois premières fonctions sont hydrophiles. Celles-ci entraînent une solubilité importante en phase aqueuse, tandis que les fonctions phosphines, oxyde de phosphine et ester phosphoriques sont nettement moins hydrophiles.

Dans le but d'élaborer des molécules complexantes, il est important en plus des fonctions phosphorées d'introduire dans le ligand des hétéroatomes qui interviennent également au niveau de la complexation (N, O, S...) [6].

L'American Chemical Society et la Royal Chemical Society de Londres ont publié un système de nomenclature largement adopté où ils considèrent les composés organophosphorés comme des dérivés des hydrures des oxyacides et des oxydes du phosphore. Les composés servant à cette nomenclature sont les acides correspondants (Tableau 3). Tandis que les composés, ayant des liaisons carbone-phosphore, sont considérés comme des produits de substitution résultants du remplacement de l'atome d'hydrogène d'une liaison H-P par un groupement alkyle ou aryle (Tableau 3).

Tableau 3: Principales familles de composés organophosphorés

Nomenclature	Acides correspondants
Phosphines	H_3P
Oxydes de phosphines	H_3PO
Phosphoranes	H_5P
Acides phosphoreux	$P(OH)_3$
Acides phosphineux	$PH_2(OH)$
Acides phosphoniques	$H(OH)_2PO$
Acides phosphiniques	$H_2(OH)PO$
Esters phosphoriques	$(OH)_3PO$
Pyrophosphates et esters pyrophosphoniques	$(H_2PO)_2(O)$

Tableau 4 : Nomenclature des composés organophosphorés trivalents les plus répandus

Composés	Formule générale	Exemples
Phosphines	PR_3	Tributylphosphine
Phosphites	$P(RO)_3$	Triéthylphosphite
Phosphonites	$PR(OR)_2$	Ethyl-diméthyl-phosphonite

On désigne les esters des oxyacides par remplacement de l'hydrogène d'une liaison OH par un groupe alkyle ou aryle. Les composés à liaisons phosphore –azote sont considérés comme des amides, formés par le remplacement du groupe acide OH dans l'oxyacide de phosphore par un groupe NH₂, NHR ou NR₂. Ainsi le terme diamide de l'acide méthylphosphonique désigne la structure [4]: CH₃-P(O)-(NH₂)₂

IV.2.2. Synthèse des composés organophosphorés

Il existe de nombreuses méthodes pour introduire les fonctions énumérées précédemment dans des molécules organiques [7]. La réaction de type Mannich qui est présentée ci-dessous est une des meilleures méthodes et présente de nombreux avantages :

* Elle permet d'accéder à différents types de fonctions (acides phosphoniques, phosphiniques, phosphines) suivant le type de précurseurs utilisés.

* Cette réaction utilise comme substrat une amine primaire ou secondaire. La fonction azotée peut intervenir au niveau de la complexation [8].

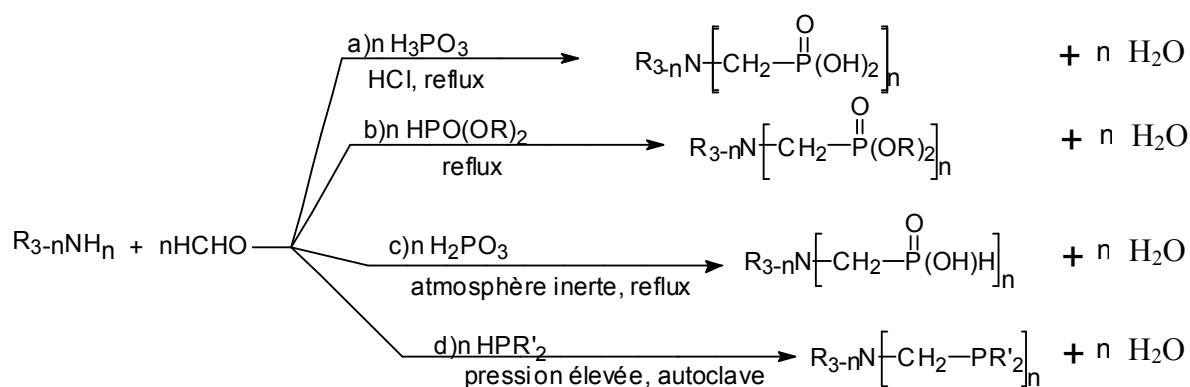


Figure 11: Réactions de Mannich

Si ces réactions se ressemblent beaucoup au niveau du mécanisme, elles portent chacune un nom :

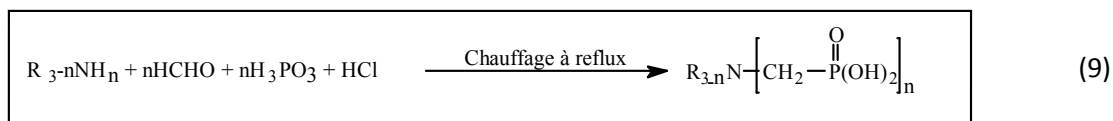
- La réaction de Moedritzer-Irani pour la synthèse des acides aminophosphoniques,
- La réaction de Kabachnick-Fields pour la synthèse d'esters aminophosphonates,
- La réaction de Ludwig-Maier pour la synthèse des acides phosphiniques.

IV.2.3. Les acides aminophosphoniques

IV.2.3.1. Préparation des acides aminophosphoniques

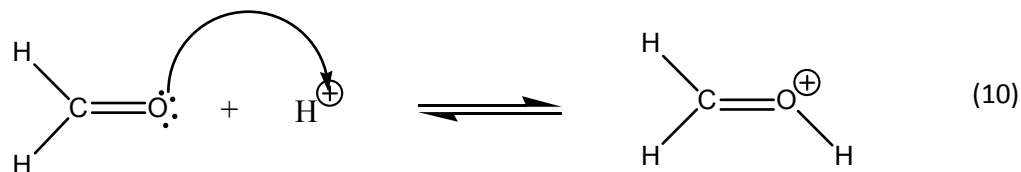
La synthèse des acides aminophosphoniques est une variation de la réaction de Mannich [9], développée par Moedritzer et Irani [10], dans laquelle une amine réagit en présence de formaldéhyde avec l'acide phosphoreux. La réaction nécessite un milieu fortement acide [11] et un chauffage à reflux.

Elle est schématisée selon la réaction globale:

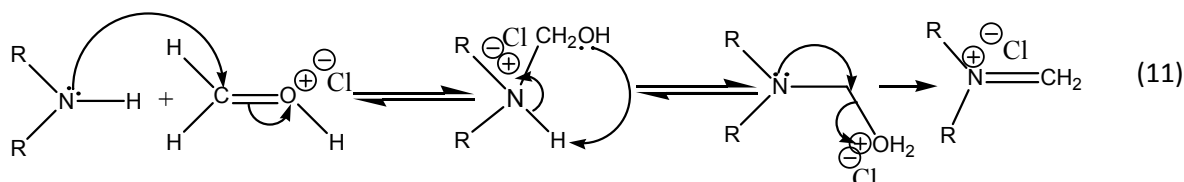


Elle suit le mécanisme suivant :

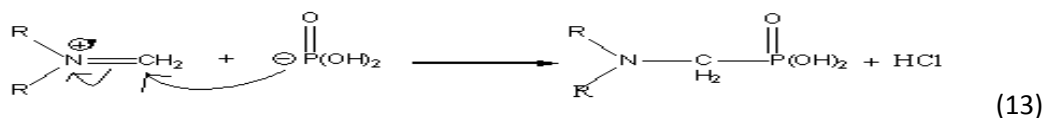
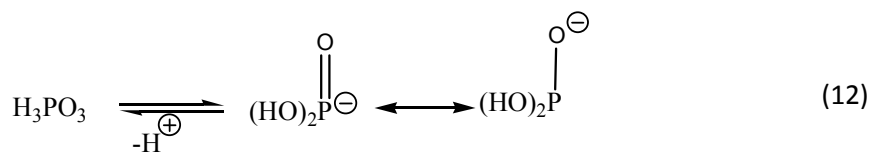
*Protonation du formaldéhyde :



*Attaque nucléophile de l'amine sur le carbocation formé :



*Attaque nucléophile de l'acide phosphoreux sur l'iminium :



IV.2.3.2. Applications

Les acides aminoalkylphosphoniques occupent une place de choix entre tous les acides fonctionnalisés. Le premier à être synthétisé est l'acide aminométhylphosphonique décrit en 1940 [12]. Ce n'est qu'au début des années 1970 que Kosolapoff et Maier ont synthétisés quelques composés de ce genre et que leurs importances biologiques ont été reconnues [13].

Le domaine médical est l'un des champs d'application de ces acides vu leurs propriétés particulières [14,15]. Les acides aminophosphoniques et leurs analogues peptidiques sont

bien connus comme forts inhibiteurs de métalloenzymes et donc c'est l'un des intérêts d'un point de vue thérapeutique [16].

Ils s'apparentent aux récepteurs de biomolécules, en particulier les acides aminés. Les acides diphosphoniques ont été investigués pour leurs activités d'inhibition pour une variété de rétrovirus [17] tel que VIH, MSV.

Leurs applications comme agents industriels utiles tels que les inhibiteurs de la corrosion, et ligands pour la construction des agents de contraste résultent de leurs propriétés chélatantes [18]. Par conséquent, beaucoup d'études sur la chélation des cations métalliques ont été menées pour déterminer des propriétés des acides aminophosphoniques et leurs dérivés [19,20].

Des composés incluant l'azote sont des agents antiparasites potentiels [21]. De plus des composés tels que: IDPH, MIDPH et NTPH (Figure 12) sont doués de propriétés complexantes des cations métalliques [22].

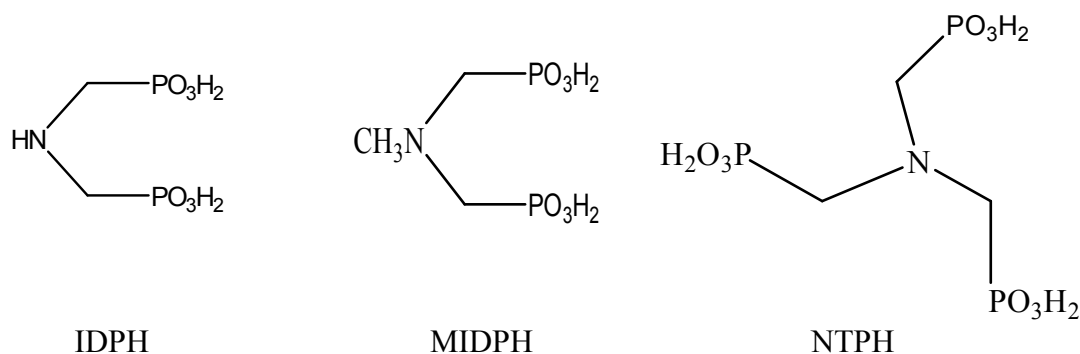


Figure 12: Formules des composés IDPH, MIDPH et NTPH

IV.2.4. Extractants organophosphorés

Les progrès énormes réalisés dans la synthèse des composés organophosphorés sont dus à l'importance de leurs applications à l'échelle industrielle, notamment dans les procédés d'extraction liquide-liquide.

Ces extractants sont caractérisés par leur centre actif, lequel est formé d'un atome de phosphore lié par une double liaison à un atome d'oxygène auquel est incorporée une partie organique ramifiée par des groupements alkyles [23].

Les extractants organophosphorés sont utilisés dans de multiples applications industrielles comme l'extraction des métaux lourds, l'enrichissement de l'uranium, etc.. Ils sont classés en famille, comme rapporté dans le tableau suivant [5].

Tableau 5: Classification des extractants organophosphorés [24]

Classe	Nom chimique	Abréviation	Utilisation
Extractants solvatants 1-Ester phosphorique 2-Ester phosphonique	Tributylphosphate Di-butyl butyl phosphonate	TBP DBBP	U, Zn/Hf, Fe, Terre rare Thallium
Extractants acides 1-Acides phosphoriques 2-Acides phosphoniques 3-Acides phosphiniques	-Acide di-(2-ethyl hexyl) phosphorique -Acide di-p-octyl phenyl phosphorique -Acide mono-2-ethyl hexyl phosphorique -Acide 2-ethyl hexyl phosphonique -mono-2-ethyl hexyl ester phosphonique -Acide dodécylhydroxydiphosphonique -Acide diaminododecyl-tetraméthyltétra phosphonique -Acide di-2,4 ,4-triméthyl penthyl phosphinique -Acide di-ethyl hexyl phosphinique	D2EHPA O.P.P.A M ₂ EHPA PC-88A SME418(RD577) DHDPA DADTMTPA Cyanex P-229	Uranium avec H ₃ PO ₄ Co/Ni,Zn,Be,Cu,In, GeTerre rare, V Co/Ni, Terre rare, Zn,Ag,Ge,Mo,Nb, Ti Mn, Cu, Zn Co/Ni, Terre rare

IV.2.5. Revue sur l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique

IV.2.5.1. Introduction

Les acides phosphoriques sont utilisés depuis l'année 1949 [25] pour la récupération et la séparation de plusieurs métaux tels que l'uranium, les terres rares ainsi que beaucoup d'autres métaux et substances chimiques [26].

IV.2.5.2. Propriétés physico-chimiques

L'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique est un liquide visqueux, transparent et incolore. Le tableau 6 résume quelques propriétés physiques de cet acide.

Le D2EHPA est connu comme produit dangereux car il provoque de graves brûlures de la peau et des muqueuses. C'est un agent très stable à des températures relativement basses (\leq

60°C). Il peut être utilisé ainsi pendant plusieurs mois dans les opérations d'extraction par solvant sans risque de décomposition [26].

Tableau 6: Propriétés physiques du D2EHPA [25,27]

Caractéristiques	Valeurs
Masse molaire (g/mole)	322,43
Masse volumique à 25°C (g/ml)	0,976-0,977
Indice de réfraction à 25°C	1,4418
pKa (Ka : constante d'acidité)	1.72
Constante de dimérisation (Kd)	5,01. 10 ⁴
Viscosité dynamique à 20°C (poise)	0,56
Température d'ébullition à 1 atm (°C)	155
Point flash (méthode à capsule ouverte) (°C)	171
Solubilité du D2EHPA dans l'eau à 20°C (% mas)	0,01
Solubilité de l'eau dans le D2EHPA à 20°C (% mas)	2,4

IV.2.5.3. Comportement du D2EHPA dans les solvants

Le D2EHPA est une substance très soluble dans les solvants organiques. Ses molécules se lient entre elles par des liaisons hydrogènes et forment des polymères dont le degré dépend de la polarité du liquide environnant. Dans les solvants non polaires, le D2EHPA est généralement présent sous forme d'un dimère selon la structure suivante (Figure 13) [28,29]:

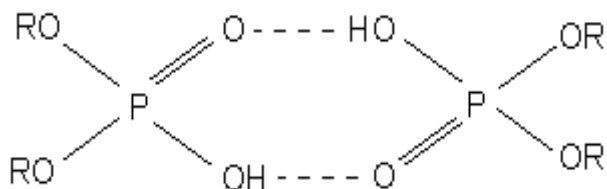


Figure 13: Structure dimère du D2EHPA

Dans les solvants polaires, tels les alcools ou les acides organiques, les interactions des molécules du solvant et celles du D2EHPA s'opposent à l'association des molécules de ce dernier, se trouvant alors sous forme de monomère.

Par ailleurs, le D2EHPA est insoluble dans les solutions aqueuses. Il se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire (OH), très hydrophile baigne dans les milieux aqueux ; quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe), elle se maintient à l'extérieur de cette phase aqueuse.

Dans les solutions aqueuses alcalines, la solubilité du D2EHPA varie largement avec la concentration et la nature des sels ou des ions contenus dans ces solutions [26].

IV.3. Aperçu sur les sels d'ammonium quaternaires

IV.3.1. Introduction

Les composés d'ammonium quaternaire sont des sels des cations d'ammonium quaternaire avec un anion. Les cations d'ammonium quaternaire, également connus sous le nom de quats, sont les ions polyatomiques franchement chargés de la structure NR_4^+ avec R étant les groupes alcoyles. A la différence de l'ion NH_4^+ lui-même d'ammonium et des cations primaires, secondaires, ou tertiaires d'ammonium, les cations d'ammonium quaternaire sont de manière permanente chargés, indépendamment du pH de leur solution. Des cations d'ammonium quaternaire sont synthétisés par alkylation complète de l'ammoniaque ou d'autres amines.

IV.3.2. Ions ammonium quaternaires dans les réactions par transfert de phase

Les ions ammonium quaternaires sont des amphiphiles. Ils comportent une partie apolaire et une partie ionique. Cette structure originale leur permet d'être solubles en milieu aqueux sous forme ionique (Q^+) et d'exister en milieu organique engagés dans des paires d'ions faiblement liés (Q^+, Y^-). Lorsqu'une réaction implique des espèces anioniques (X^-), l'une des difficultés est de disposer d'anions suffisamment réactifs dans la phase organique. Une solution à ce problème consiste à véhiculer les anions dans cette phase grâce à un contre-ion positif (M^+) qui partage son affinité entre la phase aqueuse et la phase organique. Ces ions transporteurs sont recyclés au fur et à mesure de la réaction, c'est pourquoi on parle de catalyse par transfert de phase.

Un catalyseur de transfert de phase est un type de composé chimique, souvent un sel d'ammonium quaternaire, qui facilite la migration d'un composant chimique particulier dans une phase vers une autre phase.

IV.3.3. Aliquat 336

IV.3.3.1. Structure et propriétés

Le chlorure de méthyltrioctylammonium (Aliquat 336) est composé d'un large cation organique associé à un ion chlorure.

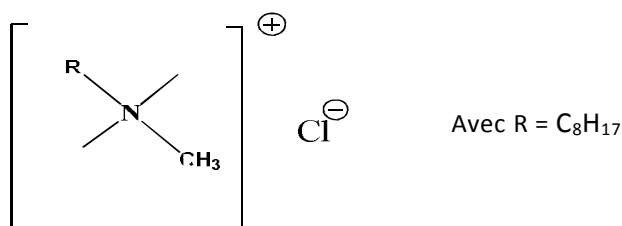


Figure 14: Structure de l'Aliquat 336

L'Aliquat 336 est un sel d'ammonium quaternaire, insoluble dans l'eau, formé par la méthylation du composé tri octyl/decyl amine. Il est utilisé comme un catalyseur de transfert de phase et de réactif d'extraction de métaux [30].

L'Aliquat est capable de former des sels d'espèces anioniques à pH neutre ou légèrement alcalins et qui ont la propriété d'être solubles dans certains solvants organiques. Pour cette raison cet extractant trouve des applications environnementales diverses.

Le tableau 7 résume quelques propriétés physico-chimiques de l'Aliquat336.

Tableau 7 : Propriétés physico-chimiques de l'Aliquat 336

Formule chimique	$C_{25}H_{54}NCl$
Masse moléculaire	$404.16 \text{ g.mol}^{-1}$
Température d'ébullition	225°C
Température de fusion	-20°C
Densité	0.884 g/cm^3
Viscosité	1500 mPa.s
Point d'éclair	132°C
Tension de surface	28

IV.3.3.2. Applications

a- Solvant d'extraction: L'Aliquat 336 a été utilisé dans la récupération et la purification des complexes ioniques suivants: Cadmium, Cobalt, Fer, Molybdène, les terres rares, le tungstène, l'uranium, le vanadium et le zinc. Il a été aussi utilisé dans la purification de divers acides. L'Aliquat 336 extrait en premier les espèces cibles des solutions aqueuses, et doit ensuite être régénéré pour sa réutilisation [31,32].

b- Traitement de déchets: Aliquat 336 fut utilisé avec succès dans la séparation et la récupération des acides ou leurs sels et dans la séparation de certains métaux lourds présents dans les eaux usées.

c-Activateur d'adhésion et assistant de la cuisson de surface.

d-Agent anti-statique: pour la fabrication des textiles et la menuiserie.

e-Décoloration et désodorisation : pour les bouillons de fermentation.

IV.4. Références

- [1] Wittig R., Acad. Press, March 3^{ème} édition **1979**, 845-854
- [2] Hurst P., Hay A., Dudley N., Pesticide Handbook. Ed. **1991**.
- [3] Engel R., CRC Press, Fla., **1987**.
- [4] Balzarini J., Hao Z., Herdewijin P., Johns D. G., De Clerq E., Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 88, **1991**, 1499.
- [5] Rodehuser L., Rubini P.R., Bokolo K., Laakel N., Delpuech J., Solvent Extr Ion Exc, 10 (4), **1992**, 559-577.
- [6] Lehn J.M., La chimie supramoléculaire, concepts et perspectives, DeBoeck Université, **1997**.
- [7] Claro I. Saint D., New J. Chem., 20, **1996**, 1195-1211.
- [8] Xuebing M., Xiangkai F., Longqin L., Jingrong C., Molecules, 6, **2001**, 390-395.
- [9] Mannich Reaction ; March 3^{ème} édition. ; 802.
- [10] Moedritzer K., Irani R., J. Org. Chem. 31, **1966**, 1603-1607.
- [11] Cummins T. F., Shelton J. R., J. Org. Chem. 25, **1960**, 419-423.
- [12] Rodehuser L., Rubini P.R., Bokolo K., Laakel N., Delpuech J., Solvent Extr Ion Exc, 10 (4), **1992**, 559-577.
- [13] Patrick J. Murphy., Organophosphorus Reagents: A Practical Approach In Chemistry., Oxford University Press. Wales, **2004**.
- [14] Kiss T., in: G. Berthon (Ed.), Handbook of Metal-Ligand Interactions in Biological Fluids, Marcel Dekker, New York, **1995**, 717.
- [15] Lisic E.C., Philips M., Eusor D., Nash K.L., Beets A., Knapp F.F., J. Nucl. Med. Biol., 28, **2001**, 419-424.
- [16] Gałewska J., Szyrwiel Ł., Mlynarz P., Sliwiska S., Kafarski P., Kozłowski H., Polyhedron., 26, **2007**, 4287-4293.
- [17] Dana H., Antonin H., Milena M., Graciela A., Robert S., Erik D., Jan B., Bioorgan. Med. Chem., 12, **2004**, 3197-3202.
- [18] Kolio D.T., Chemistry and Application of H-Phosphonates, 1st edition., Elsevier Science, Amsterdam, **2006**.
- [19] Barbara K., Anna K., Krzysztof K., Julia J., Paweł K., Polyhedron, 17, (25-26), **1998**, 4403-4413.
- [20] Azzouz A., Didi M.A., Editions Gamma (Iasy-Roumanie), **1998**, 973-979.
- [21] Martin M.B., Sanders J.M., Kendrick H., de Luca-Fradley K., Lewis J.C., Grimley J.S., Van Brussel E.M., Olsen J.R., Meints G.A., Burzynska A., Kafarski P., Croft S.L., Oldfield E., J. Med. Chem. (45), **2002**, 2904-2914.
- [22] Popov A., Inorganica. Chimica. Acta., 353, **2003**, 1-7.
- [23] Didi M.A., Kaid M., Villemin D., Solvent Extr Ion Exc, 26, **2008**, 113-127
- [24] Faure A., Thèse Doctorat es Sciences, Structure et Dynamique des Phases Organisées de di-(2-éthylhexyl)phosphate de Sodium, Université de Nancy I, France, **1987**.
- [25] Cheng K.L., Ueno K., Imamura T., "Handbook of Organic Analytical Reagents", Crc Press, Florida, U. S. A. 435, **1982**.
- [26] Ritcey G. M., A. shbrook W. A., "Solvent Extraction", Ed. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 1, **1984**, 92.
- [27] Kolarik, Z. Solvent Extr Ion Exc, 28, **2010**, 707 - 763.
- [28] Shaoping H., Keming W. U., Zhangji L., Huaxue He., Huaxue Yu. F., Hydrometallurgy, 10 (2), **1988**, 847.
- [29] Bahatta Charyya S. N., Ganguly B., J. Colloïde & Interface Science, (1), **1987**, 1519.
- [30] Rajasimman M., Sangeetha R., Karthik P., Chem. Eng. J., 150 (2-3), **2009**, 275-279.

- [31]** Buffle J., Parthasarathy N., Djane N.K., Mathiasson L., In Situ Monitoring of Aquatic Systems: Chemical Analysis and Speciation, Buffle J., Horvai G., Editors. John Wiley & Sons Ltd, Chichester., **2000**, 407-493.
- [32]** Djane N.K., Ndung'u K., Johnson C., Sartz H., Tornstrom T., Mathiasson L., Talanta , 48, **1999**, 1121-1132.

Chapitre V

Les liquides ioniques

V.1. Définition

Plusieurs nomenclatures ont été utilisées dans la littérature pour désigner les liquides ioniques (LI). Ainsi on peut trouver les appellations "sels fondus", "sels liquides organiques" ou liquides ioniques à température ambiante", entre autres. Ces différentes définitions font appel à des propriétés différentiant les liquides ioniques des sels fondus classiques comme le NaCl telles que leurs capacités à jouer un rôle de solvant à température ambiante, ou leurs fortes interactions intermoléculaires [ion-ion] inexistantes pour les autres sels fondus à hautes températures.

Les LI sont des sels liquides se différenciant 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. 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 ($>10^6$) et en constante évolution [1].

Les LI ont une stabilité thermique élevée et sont relativement peu coûteux et faciles à synthétiser. Ils offrent une forte solvation car c'est un milieu non coordinant dans lequel un certain nombre de solutés organiques et inorganiques peuvent être dissous. L'ensemble de ces propriétés en font des milieux de choix pour le développement de la chimie verte.

V.2. Historique

En 1951, Hurley et coll. ont mis au point la première synthèse des liquides ioniques à base d'anions chloroaluminate dans le développement d'électrodépôt de l'aluminium à basse température [2]. Durant les années 1970 et 1980, les liquides ioniques ont été utilisés principalement dans le domaine de l'électrochimie

Ce n'est qu'au début des années 1990 que les LI furent utilisés comme solvants [3,4]. Depuis ils sont utilisés dans de nombreux domaines tels que la synthèse organique, la catalyse, la spectroscopie, l'électrochimie et le domaine des sciences séparatives comme l'extraction liquide-liquide, la chromatographie en phase gazeuse et en phase liquide

Dans la dernière décennie, les nombreuses applications des LI ont été motivées par le besoin de solvants compatibles avec l'environnement.

Le nombre croissant d'études académiques s'accompagne d'une disponibilité commerciale (Solvionic, Acros, Aldrich, Merck, Cytec) [5] liée en partie à une maîtrise approfondie de leur synthèse [6].

V.3. Structure des liquides ioniques

La plus simple définition d'un liquide ionique est un liquide composé exclusivement d'ions contrôlés principalement par des forces coulombiennes.

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 (Figure 15).

De plus, toute une série de cations fonctionnalisés a été récemment développée notamment des cations portant des groupements amines [7], alcools ou éthers [8,9], acides carboxyliques ou esters [10], thiols [11], vinyl et allyl [12-15], alcynes [16,17] ou encore nitriles [18,19]. Des cations chiraux ont également été synthétisés [20-22].

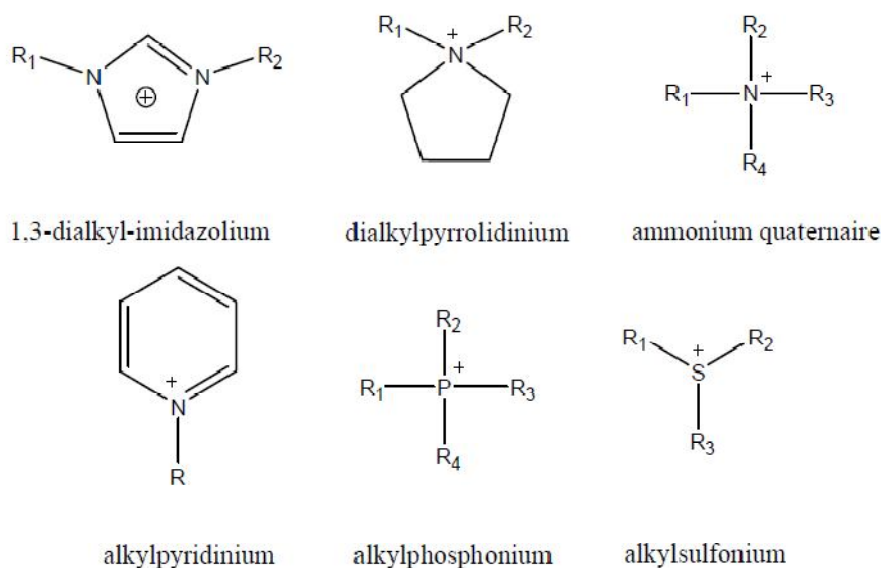


Figure 15: Exemples de classes de cations des liquides ioniques

Les anions mis en œuvre sont des anions inorganiques ou organiques (Tableau 8). Les anions tétrafluoroborate (BF_4^-) et hexafluorophosphate (PF_6^-) très utilisés en chimie organique ou organométallique pour conférer une solubilité recherchée aux espèces ioniques sont à la base de très nombreux sels liquides. Pour ce qui est des anions organiques, les anions fluorés (CF_3CO_2^-) sont très intéressants notamment en catalyse organométallique. Les dérivés sulfoniques : CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ et $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ sont également très étudiés

pour leur stabilité thermique et leur pouvoir faiblement coordonnant. Récemment d'autres anions à propriétés spécifiques ont été développés tels que des anions chiraux [23,24] ou des anions fonctionnalisés par des nitriles [25], des hydroxyborates [26] ou des bases de Lewis [27].

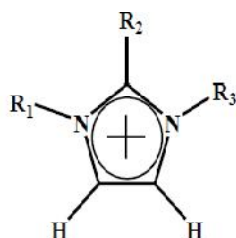
Tableau 8: Quelques exemples d'anions des liquides ioniques

Anions inorganiques	Anions organiques
F^- , Cl^- , Br^- , I^-	$CH_3CO_2^-$, $CH_3SO_4^-$, $C_6H_5SO_3^-$ (=OTs)
BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^-	$CF_3CO_2^-$, $C(CF_3SO_2)_3^-$
NO_3^- , ClO_4^-	$CF_3SO_3^-$ (=OTf)
$Al_xCl_{(3x+1)}^-$, $Al_xEt_xCl_{(2x+1)}^-$	$N(SO_2CF_3)_2^-$ (=NTf ₂)
$CuCl_2^-$, $AuCl_4^-$, $ZnCl_3^-$, $SnCl_3^-$	BR_4^- , R_3BOH^-

V.4. Nomenclature des LI

La dénomination des cations imidazolium ($R_1R_2R_3IM$) utilisés par la suite est présentée dans le tableau suivant:

Tableau 9: Nomenclature utilisée des cations imidazoliums



Nom du cation	acronyme	R ₁	R ₂	R ₃
1-éthyl-3-méthylimidazolium	EMIM	CH ₃	H	C ₂ H ₅
1-butyl-3-méthylimidazolium	BMIM	CH ₃	H	C ₄ H ₉
1-hexyl-3-méthylimidazolium	HMIM	CH ₃	H	C ₆ H ₁₃
1-octyl-3-méthylimidazolium	OMIM	CH ₃	H	C ₈ H ₁₇
1-décyl-3-méthylimidazolium	DMIM	CH ₃	H	C ₁₀ H ₂₁
1,3-dibutylimidazolium	BBIM	C ₄ H ₉	H	C ₄ H ₉
1-butyl-2,3-diméthylimidazolium	BMMIM	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉

Les anions (X) bis(trifluorométhanesulfonyl)imides et trifluorométhylsulfonate sont désignés par NTf₂ et OTf respectivement.

V.5. Synthèse des liquides ioniques

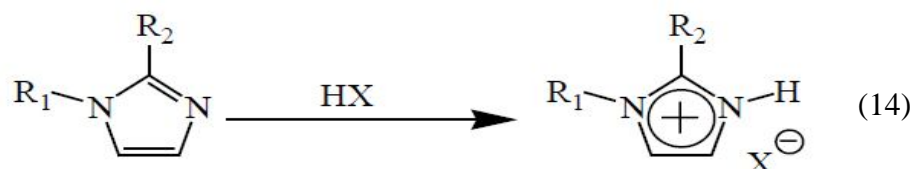
Comme de nombreuses associations de cations et d'anions sont possibles, nous avons restreint cette partie bibliographique à la préparation de LI à base de cation 1,3-dialkylimidazolium. La synthèse de ces LI s'effectue en deux étapes:

- La quaternisation du noyau imidazole
- L'échange d'anion

V.5.1. Réaction de quaternisation du noyau imidazole

La préparation du cation peut être effectuée soit par protonation en milieu acide soit par quaternisation d'une amine par un halogénure d'alcane.

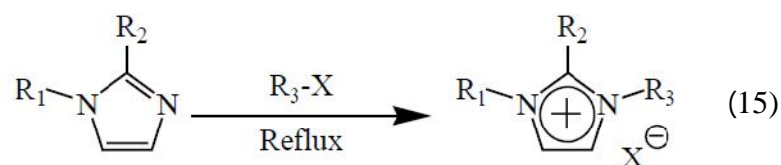
- ❖ La protonation des imidazoles par un acide conduit directement aux sels d'imidazoliums désirés. Cette technique ne permet pas la préparation de sels d'imidazoliums alkylés en position [1,28].



R_1 et R_2 = alkyl, H

X = Cl, NO_3 , BF_4 , PF_6

- ❖ La substitution nucléophile d'halogénures d'alcanes par les imidazoles conduit avec de bons rendements aux halogénures d'imidazoliums correspondants [1,28]. Cette méthode a l'avantage d'utiliser des réactifs commerciaux et bon marché mais nécessite souvent la distillation des réactifs et des temps de réaction importants (plusieurs jours avec les chloroalcanes) même s'ils peuvent être réduits par utilisation des micro-ondes [29,30], des ultrasons [31] ou en opérant sous pression.



R_1 , R_2 et R_3 = alkyl

X = Cl, Br, I, OTf ou OTs

La réaction de quaternisation d'amine par des triflates ou des tosylates est également possible du fait de la présence d'un très bon groupe partant et peut être réalisée à température ambiante.

Cette méthode présente l'avantage de réaliser une synthèse en une seule étape avec la possibilité de s'affranchir des impuretés d'ions halogénure. Le principal désavantage de cette méthode est le fait que les réactifs d'alkyltosylate ou triflate sont extrêmement sensibles à l'eau. Il faut donc travailler sous une atmosphère inerte.

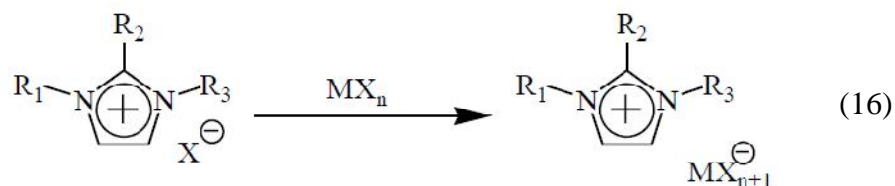
La décantation en fin de réaction permet d'éliminer l'excès de solvant et de réactifs, les sels d'imidazolium étant généralement plus denses que les solvants organiques mais par précaution, le produit est généralement traité sous vide avant usage pour éviter toutes traces

d'eau ou de produits volatils. Le cation, une fois préparé, peut être également purifié par recristallisation ou lavé avec un solvant non-miscible [1,28].

V.5.2. Réaction d'échange de l'anion

La réaction d'échange de l'anion peut se diviser en deux catégories : traitement direct du sel d'imidazolium par un acide de Lewis ou réaction d'échange par métathèse d'anions.

* Le traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis MX_n conduit à la formation d'un contre-ion métallique [1,28,32,33].

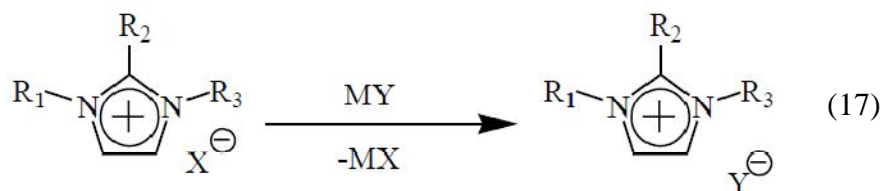


R_1, R_2 et R_3 = alkyl

X = Cl, Br, I

M = Al, Cu, Sn, Fe, Zn

* Il est possible de réaliser l'échange de l'anion des sels d'imidazoliums avec celui d'un autre sel inorganique [1,28]:



R_1, R_2 et R_3 = alkyl

X = Cl, Br, I

MY = $LiNTf_2$, $NaOTf$, $NaPF_6$, $NaBF_4$

Cette réaction conduit aux LI avec de hauts rendements et une très bonne pureté. L'inconvénient de cette technique est lié à l'échange incomplet des halogénures qui peut conduire à la contamination du LI. Par conséquent, un grand soin doit être apporté lors de la phase de lavage du LI.

Les LI obtenus par ces voies de synthèse sont généralement des liquides incolores bien que les sels d'imidazoliums à base de PF_6 ou BF_4 puissent présenter une légère coloration jaune. Il est indispensable de caractériser la pureté de ces composés et il est parfois nécessaire de les purifier avant usage.

V.6. Pureté des liquides ioniques

La pureté d'un liquide ionique est l'un des paramètres les plus importants qui conditionne son utilisation. Le schéma réactionnel général qui régit la synthèse des liquides ioniques indique la présence possible de plusieurs sortes d'impuretés: les sels organiques de départ, les composés volatils, l'eau, les cations alcalins et les ions halogénures.

La présence d'impuretés peut gravement affecter les propriétés physico-chimiques des LI [34,35] et la réactivité des systèmes catalytiques [36,37].

Comme les LI sont très peu volatils, la purification par distillation n'est pas envisageable excepté dans des conditions sévères [38]. La purification par chromatographie est également délicate dans la mesure où les LI ont tendance à s'absorber sur les phases stationnaires [39]. Par conséquent, un grand soin doit être apporté lors de la synthèse des LI afin de limiter tant que possible les impuretés présentes dans le produit final notamment les traces d'eau, d'halogénures et d'imidazole de départ [40].

Il est possible de mesurer la quantité d'eau présente dans les LI par dosage Karl-Fischer [35], par spectroscopie infra-rouge [41], par spectroscopie UV ou par spectrométrie de masse [42]. La détection de traces d'halogénures est généralement réalisée par un test au nitrate d'argent mais ces impuretés peuvent être quantifiées par analyse élémentaire, par chromatographie ionique [43], ou par électrophorèse capillaire [44].

V.7. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques

Les LI présentent des avantages évidents d'un point de vue d'ingénierie de procédés, en raison d'une grande plage de stabilité thermique et chimique, d'une conductivité élevée de la chaleur et d'une faible tension de vapeur. Certains LI sont complètement non-volatils jusqu'à leurs températures de décomposition (typiquement au-dessus de 300°C) [38]. Ils présentent ainsi un risque considérablement réduit de décharge accidentelle de vapeurs dans l'atmosphère. De plus, la possibilité d'ajuster leurs caractéristiques physico-chimiques par variation de la nature de l'anion ou du cation ou en modifiant les substituants portés par le cation du LI est un atout majeur. Il faut aussi mentionner que les LI sont capables de dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques.

V.7.1. Le point de fusion

Le critère clé pour l'évaluation d'un liquide ionique est, par définition, son point de fusion. Un sel fondu est défini liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100°C. Le point de fusion est difficile à corréler avec la composition chimique. Les principaux facteurs qui influencent le point de fusion des liquides ioniques sont : la

distribution de charge sur les ions, la possibilité de liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de Van der Waals. Un succès modeste a été obtenu en utilisant des descripteurs moléculaires modélisés par ordinateur pour prévoir le point de fusion des bromures d'imidazolium [45].

Il existe une grande incertitude sur la valeur de nombreux points de fusion de liquides ioniques tirés de la littérature, car certains liquides ioniques présentent la propriété d'être surfondus, c'est-à-dire, qu'ils possèdent une plage de température dans laquelle ils passent par une phase cristalline vitreuse. Ngo et coll. [46] ont montré que les points de fusion de certains liquides ioniques pouvaient être fortement variés selon qu'ils sont chauffés ou qu'ils sont refroidis. L'état surfondu est une caractéristique associée à de nombreux liquides ioniques à base de cations imidazolium [46-48].

La longueur de la chaîne alkyle substituée sur les cations des liquides ioniques a une grande influence sur leur point de fusion. Holbrey et coll. [49], Visser et coll. [50] et Chun et coll. [51] ont systématiquement étudié l'influence de ce paramètre. Il apparaît, en règle générale, une diminution de la valeur du point de fusion lorsque l'on augmente la chaîne alkyle du méthyl au butyl, puis un palier pour les chaînes butyl à hexyl, et enfin une augmentation pour les chaînes alkyles supérieures à l'hexyl.

V.7.2. Viscosité

Les LI présentent généralement des viscosités importantes, une à dix fois supérieures aux solvants organiques usuels, qui diminuent avec la température.

Les valeurs de viscosité des sels 1,3-dialkylimidazolium à température ambiante vont de 40 cP à 1000 cP. Par comparaison, les viscosités de l'eau, de l'éthylène glycol et du glycérol à 25°C sont respectivement : 0,89, 16,1 et 934 cP (1 cP = 1 mPa.s).

La viscosité des liquides ioniques est déterminée essentiellement par leur tendance à former des liaisons hydrogènes et par la force des interactions de Van der Waals [52]. La délocalisation de la charge sur l'anion semble favoriser une viscosité faible par l'affaiblissement de la liaison hydrogène avec le cation (exemple de l'anion NTf_2^-) [53,54]. La longueur de la chaîne alkyle portée par le cation est un paramètre qui influe sur la viscosité.

L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle a pour conséquence l'augmentation de la viscosité due à des interactions de Van der Waals plus fortes [55-57].

Pour le même cation, la viscosité diminue, selon l'anion, dans l'ordre:

$\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{NTf}_2^-$ [57].

L'importance de l'influence des impuretés sur la viscosité des liquides ioniques est prépondérante. Seddon et coll. ont étudié les effets de l'eau, des ions chlorure et des solvants organiques sur le liquide ionique [BMIM, BF₄] [35]. Pour l'exemple, le liquide ionique [BMIM, BF₄] a une viscosité de 154 mPa.s⁻¹ avec 0,01 mol.kg⁻¹ de Cl⁻ et augmente à 201 mPa.s⁻¹ avec 0,5 mol.kg⁻¹ de Cl⁻.

Le caractère hygroscopique des liquides ioniques fait qu'ils peuvent absorber facilement de l'eau à des quantités de 0,2 à 2 M en fonction du type du liquide ionique, l'humidité relative et la température [35]. L'augmentation de la teneur en eau a pour effet la diminution très importante de la viscosité.

V.7.3. Densité

A l'exception des tétraalkylborates, les LI sont généralement plus denses que l'eau avec des densités comprises entre 1 et 1.6 g.cm⁻³.

Aussi bien pour les liquides ioniques hydrophiles qu'hydrophobes, la densité des LI diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle du cation augmente [58]. En général, elle est contrôlée par la nature de l'anion et augmente linéairement lorsque la température diminue [59]. De plus, il est à noter que l'augmentation de la teneur en eau provoque une diminution de la densité [48].

V.7.4. Stabilité thermique

Un grand nombre de ces sels, ayant un anion faiblement nucléophile, montre une stabilité thermique exceptionnelle permettant leurs utilisations pour des applications à des températures supérieures à 250 °C et dans certains cas supérieures à 400 °C dans l'air ou dans une atmosphère inerte [60].

Pour des températures supérieures à 400 °C, par analyse calorimétrique différentielle, une tension de vapeur significative ou une décomposition thermique est observée. La nature des anions a une influence significative sur la stabilité thermique des liquides ioniques.

Il apparaît que la température de décomposition diminue selon cet ordre (PF₆⁻ > NTf₂⁻ ≈ BF₄⁻ > ions halogénure) [46] quand le caractère hygroscopique de l'anion augmente.

La présence des impuretés peut influencer considérablement la fidélité de ces mesures en agissant, par exemple, en tant que catalyseurs pour les réactions de décomposition.

V.7.5. Stabilité chimique et acidité

Les sels d'imidazoliums généralement inertes peuvent dans certaines conditions engendrer des réactions parasites. Par exemple, les anions AlCl₄ sensibles à l'hydrolyse, génèrent du

HCl. Dans le cas du PF₆, l'hydrolyse conduit à la formation de l'oxyde O₂PF₂⁻ et d'acide fluorhydrique dans le milieu [61,62].

La réactivité du cation imidazolium est surtout liée à la forte acidité du proton en position 2 (pKa=21-24) [63,64] qui est connu pour se déprotoner en conditions basiques ou en présence de métaux de transition riches en électrons et générer des carbènes [65]. Certains LI peuvent même se comporter comme des superacides [66,67]. Mais la déalkylation du cation par élimination d'Hoffman est également envisageable en présence d'eau et de palladium [68], en sonochimie [69] ou à hautes températures [70]. Le cation imidazolium est chimiquement plus stable lorsqu'il est substitué en position 2 [71].

V.7.6. Propriétés électrochimiques

Les LI, composés uniquement d'ions, présentent des conductivités fortes (~10 mS/cm) et possèdent un domaine de stabilité électrochimique important avec des fenêtres électrochimiques pouvant aller jusqu'à 5-6 V [72].

Ces propriétés ont été exploitées dans le domaine des piles à combustibles [73,74] mais aussi en tant que milieux pour le dépôt électrolytique de métaux. Par exemple, le dépôt électrolytique de l'aluminium est réalisable dans les LI [75].

V.7.7. Solubilité dans les autres solvants

V.7.7.1. Solubilité dans l'eau

Le caractère hydrophile ou hydrophobe des liquides ioniques est un paramètre important dans l'étude de leurs propriétés de solvation. La majorité des résultats relatifs à la miscibilité des liquides ioniques dans l'eau concerne les sels à base de N,N'-dialkylimidazolium.

La solubilité de ces liquides ioniques dans l'eau dépend de la nature de l'anion et de la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation imidazolium.

Les liquides ioniques ont la propriété d'être hygroscopiques, c'est-à-dire qu'ils peuvent absorber de l'eau contenue dans l'atmosphère [35]. Cammarata et coll. ont établi que les molécules d'eau absorbées dans les liquides ioniques sont à l'état libre en interaction par des liaisons hydrogènes avec PF₆⁻, BF₄⁻, SbF₆⁻, ClO₄⁻, Tf⁻ et NTf₂⁻ à des concentrations allant de 0,2 à 1.10⁻³ mol.L⁻¹. La force des interactions hydrogène entre l'anion du liquide ionique et l'eau augmente suivant l'ordre PF₆⁻ < SbF₆⁻ < BF₄⁻ < NTf₂⁻ < ClO₄⁻ < Tf⁻ < NO₃⁻ [41].

V.7.7.2. Solubilité dans les solvants organiques

Les liquides ioniques sont miscibles avec tous les solvants dont la constante diélectrique est supérieure à 7 [60] (les alcools, les cétones, le THF, le dichlorométhane...). Ils sont non-miscibles avec les alcanes, le dioxane, le toluène. L'acétate d'éthyle ($\epsilon_r = 6,0$) apparaît comme le solvant limite (frontière).

V.8. Applications dans le domaine de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide – liquide est certainement le domaine dans lequel l'évaluation des liquides ioniques est la plus avancée. Les propriétés physico – chimiques des liquides ioniques telles que la pression de vapeur négligeable, la non-miscibilité avec d'autres solvants, et la bonne solubilité des composés organiques et inorganiques, en font un milieu de choix pour les techniques d'extraction liquide – liquide et de microextraction en phase liquide (LPME).

La substitution des solvants organiques classiques par les liquides ioniques, a porté dans un premier temps sur l'étude de l'extraction de composés inorganiques ioniques. Dai et coll. ont été les premiers à rapporter la très grande efficacité de l'utilisation du [BMIM,PF₆] et [BMIM,NTf₂] dans l'extraction du Sr²⁺ avec l'utilisation de l'éther-couronne dicyclohexano-18-6 comme agent extractant [76]. De nombreuses études similaires ont ensuite été réalisées selon la nature du liquide ionique (longueur de la chaîne alkyle, nature de l'anion...) [50,51]. Wei et coll. ont réalisé l'extraction des composés Ag⁺, Hg²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ et Zn²⁺ dans du [BMIM,PF₆] avec de la dithizone comme agent chélatant [77]. Ils ont montré que l'extraction était plus efficace dans le liquide ionique que dans le chloroforme. De plus, il est possible de recycler facilement le liquide ionique par des extraction des ions métalliques en faisant varier le pH.

Les liquides ioniques ont aussi été appliqués à de nombreuses extractions de composés organiques comme les dérivés de benzène substitués [55] ou les hydrocarbures polyaromatiques (HAP) [78].

V.9. Conclusion

Les propriétés remarquables des liquides ioniques ont éveillé un grand intérêt dû à leurs applications potentielles dans des nombreux domaines industriels. En particulier, il est envisageable de créer des LI sur mesure pour des applications particulières en combinant des cations et anion spécifiques. Néanmoins, cet objectif requiert une connaissance approfondie de l'origine au niveau moléculaire de leurs propriétés macroscopiques et en particulier de leurs structures et dynamiques moléculaires.

V.10. Références

- [1] Wasserscheid P., Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, **2003**.
- [2] Hurley F.H., Wier T.P., *J. Electrochem. Soc.*, **48**, **1951**, 203.
- [3] Chauvin Y., Gilbert B., Guibard I., *Chem. Comm*, **1990**, 1715-1716.
- [4] Jaeger D. A., Tucker C. E., *Tetrahedron Lett*, **30**, **1989**, 1785-1788.
- [5] Davis J. H., Fox P. A., *Chemical Communications*, **2003**, 1209-1212.
- [6] Stark A., Behrend P., Braun O., Muller A., Ranke J. Ondruschka B., Jastorff B., *Green Chemistry*, **10**, **2008**, 1152-1161.
- [7] Herrmann W. A., Koecher C., Goossen L. J., Artus G. R. J., *Chem Eur J*, **2**, **1996**, 1627-1636.
- [8] Branco L. C., Rosa J. N., Ramos J. J. M., Afonso C. A. M., *Chem Eur J*, **8**, **2002**, 3671-3677.
- [9] Abbott A. P., Capper G., Davies D. L., Rasheed R., *Inorg Chem*, **43**, **2004**, 3447-3452.
- [10] Fei Z., Ang W. H., Geldbach T. J., Scopelliti R., Dyson P. J., *Chem Eur J*, **12**, **2006**, 4014-4020.
- [11] Itoh H. Naka K., Chujo Y. J., *Am Chem Soc*, **126**, **2004**, 3026-3027.
- [12] Fei Z., Kuang D., Zhao D., Klein C., Ang W. H., Zakeeruddin S. M., Graetzel M., Dyson P. J., *Inorg Chem*, **45**, **2006**, 10407-10409.
- [13] Chen W., Liu F. J., *Organomet Chem*, **673**, **2003**, 5-12.
- [14] Zhao D., Fei Z., Geldbach T. J., Scopelliti R., Laurenczy G., Dyson P. J., *Helv Chim Acta*, **88**, **2005**, 665-675.
- [15] Mazille F., Fei Z., Kuang D., Zhao D., Zakeeruddin S. M., Graetzel M., Dyson P., *J Inorg Chem*, **45**, **2006**, 1585-1590.
- [16] Schottenberger H., Wurst K., Horvath U. E. I., Cronje S., Lukasser J., Polin, J., McKenzie J. M., Raubenheimer H. G., *Dalton Trans.* **2003**, 4275-4281.
- [17] Fei Z., Zhao D., Scopelliti R., Dyson P. J., *Organometallics*, **23**, **2004**, 1622-1628.
- [18] Zhao D., Fei Z., Scopelliti R., Dyson P. J., *Inorg Chem*, **43**, **2004**, 2197-2205.
- [19] Zhao D., Fei Z., Geldbach T. J., Scopelliti R., Dyson P. J. J., *Am Chem Soc*, **126**, **2004**, 15876-15882.
- [20] Bao W., Wang Z., Li Y. J., *Org Chem*, **68**, **2003**, 591-593.
- [21] Baudequin C., Baudoux J., Levillain J., Cahard D., Gaumont A.C., Plaquevent J.C., *Tetrahedron Asym*, **14**, **2003**, 3081-3093.
- [22] Baudequin C., Bregeon D., Levillain J., Guillen F., Plaquevent J.C., Gaumont A.C., *Tetrahedron Asym*, **16**, **2005**, 3921-3945.
- [23] Fukumoto K., Ohno H., *Chem Comm*, **2006**, 3081-3083.
- [24] Fukumoto K., Yoshizawa M., Ohno H., *J Am Chem Soc*, **127**, **2005**, 2398-2399.
- [25] Yoshida Y., Baba O., Saito G., *J Phys Chem, B* **111**, **2007**, 4742-4749.
- [26] Bibal C., Santini C. C., Chauvin Y., Olivier-Bourbigou H., Vallée C., *In PCT Int. Appl.; IFP: France*, **04 935**, **2007**, 20.
- [27] MacFarlane D. R., Pringle J. M., Johansson K. M., Forsyth S. A., Forsyth M., *Chem Comm*, **2006**, 1905-1917.
- [28] Welton T., *Chem Rev*, **99**, **1999**, 2071-2083.
- [29] Deetlefs M., Seddon K. R., *Green Chem*, **5**, **2003**, 181-186.
- [30] Namboodiri V. V., Varma R. S., *Tetrahedron Lett*, **43**, **2002**, 5381-5383.
- [31] Leveque J.M., Luche, J.L., Petrier C., Roux R., Bonrath W., *Green Chem*, **4**, **2002**, 357-360.
- [32] Lecocq V., Graille A., Santini C. C., Baudouin A., Chauvin Y., Basset J.M., Bouchu D., Fenet B., *New J Chem*, **29**, **2005**, 700-706.
- [33] Abbott A., *Chem Soc Rev*, **22**, **1993**, 435-440.
- [34] Noda A., Hayamizu K., Watanabe M., *J. Phys. Chem. B.*, **105**, **2001**, 4603-4610.

- [35] Seddon K. R., Stark A., Torres M.J., *Pure Appl Chem*, 72, **2000**, 2275-2287.
- [36] Dagueneat C., Dyson P., *Organometallics*, 23, **2004**, 6080-6083.
- [37] Magna L., Chauvin Y., Niccolai G. P., Basset J.M., *Organometallics*, 22, **2003**, 4418-4425.
- [38] Earle M. J., Esperanca J. M. S., Gilea M. A., Canongia Lopes J. N., Rebelo L. P.N., Magee J. W., Seddon K. R., Widegren J. A., *Nature*, 439, **2006**, 831-834.
- [39] Stepnowski P., Nichthauser J., Mrozik W., Buszewski B., *Anal. Bioanal. Chem.*, 385, **2006**, 1483-1491.
- [40] Olivier-Bourbigou H., Vallee C., In *Multiphase Homogeneous Catalysis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2, **2005**, 413-431.
- [41] Cammarata L., Kazarian S. G., Salter P. A., Welton T., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, **2001**, 5192-5200.
- [42] Alfassi Z. B., Huie R. E., Milman B. L., Neta P., *Anal. Bioanal. Chem.*, 377, **2003**, 159-164.
- [43] Billard I., Moutiers G., Labet A., El Azzi A., Gaillard C., Mariet C., Luetzenkirchen K., *Inorg Chem*, 42, **2003**, 1726-1733.
- [44] Berthier D., Varenne A., Gareil P., Digne M., Lienemann C.P., Magna L., Olivier-Bourbigou H., *Analyst*, 129, **2004**, 1257-1261.
- [45] Katritzky A.R., Jain R., Lomaka J.R., Petrukhin R., Karelson M., Visser A.E., Rogers R.D., *J Chem Inf Comput Sci*, 42, **2002**, 225.
- [46] Ngo H.L., LeCompte K., Hargens L., McEwen A.B., *Thermochim Acta*, 97, **2000**, 357-358.
- [47] Gordon C.M., Holbrey J.D., Kennedy A.R., Seddon K.R., *J Mater Chem*, 8, **1998**, 2627
- [48] Huddleston J.G., Visser A.E., Reichert W.M., Willauer H.D., Broker G.A., Rogers R.D., *Green Chem*, 3, **2001**, 156.
- [49] Holbrey J. D., Seddon K. R., Wareing R., *Green. Chem.*, 3, **2001**, 33.
- [50] Visser A.E., Swatloski R.P., Reichert W.M., Griffin S.T., Rogers R.D., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, **2001**, 4596.
- [51] Chun S., Dzyuba S.V., Bartsch R.A., *Anal Chem*, 73, **2001**, 3737.
- [52] Xu W., Wang L.M., Nieman R.A., Angell C.A., *J. Phys. Chem. B.*, 107, **2003**, 11749.
- [53] Chiappe C., Pieraccini D., *J. Phys. Org. Chem.*, 18, **2005**, 275.
- [54] Francois Y., Zhang K., Varenne A., Gareil P., *Anal Chim Acta*, 562, **2006**, 164.
- [55] Huddleston J.G., Willauer H.D., Swatowski R.P., Visser A.E., Rogers R.D., *Chem Commun*, **1998**, 1765.
- [56] Marsh K.N., Boxall J.A., Lichtenhaler R., *Fluid Phase Equilibria*, 219, **2004**, 93.
- [57] Olivier-Bourbigou H., Magna L., *J. Mol. Catal A-Chem.*, 419, **2002**, 182-183.
- [58] Endres F., Zein El Abedin S., *Phys Chem Chem Phys*, 8, **2006**, 2101-2116.
- [59] Dzyuba S. V., Bartsch R. A., *Chem. Phys. Phys. Chem.*, 3, **2002**, 161-166.
- [60] Bonhote P., Dias A-P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Gratzel M., *Inorg. Chem.*, 35, **1996**, 1168
- [61] Smith G., Cole-Hamilton D. J., Gregory A. C., Gooden N. G., *Polyhedron*, 1, **1982**, 97-103.
- [62] Webb P. B., Sellin M. F., Kunene T. E., Williamson S., Slawin A. M. Z., Cole-Hamilton D. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 125, **2003**, 15577-15588.
- [63] Thomazeau C., Olivier-Bourbigou H., Magna L., Luts S., Gilbert B., *J. Am. Chem. Soc.*, 125, **2003**, 5264-5265.
- [64] Amyes T. L., Diver S. T., Richard J. P., Rivas F. M., Toth K., *J. Am. Chem. Soc.*, 126, **2004**, 4366-4374.
- [65] Arduengo A. J., *Acc Chem Res*, 32, **1999**, 913-921.

- [66] Smith G. P., Dworkin A. S., Pagni R. M., Zingg S. P., *J Am Chem Soc*, 111, **1989**, 5075-5077.
- [67] Smith G. P., Dworkin A. S., Pagni R. M., Zingg S. P., *J. Am. Chem. Soc.* 111, **1989**, 525-530.
- [68] Dullius J. E. L., Suarez P. A. Z., Einloft S., de Souza R. F., Dupont J., Fischer J., De Cian A., *Organometallics*. 17, **1998**, 815-819.
- [69] Oxley J. D., Prozorov T., Suslick K. S., *J Am Chem Soc*, 125, **2003**, 11138-11139.
- [70] Campbell P., Santini C. C., In; CNRS-CPE Lyon: Lyon, **2007**, 60.
- [71] Hunt P. A., *J Phys Chem B*, 111, **2007**, 4844-4853.
- [72] Endres F., Bukowski M., Hempelmann R., Natter H., *Angew Chem Int Ed*, 42, **2003**, 3428-3430.
- [73] Ohno K., *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*; John Wiley & Sons: Chichester, **2004**.
- [74] Ohno H., Yoshizawa M., *Electrochemistry*, 70, **2002**, 136-140.
- [75] Moustafa E. M., Zein El Abedin S., Shkurankov A., Zschippang E., Saad A.Y., Bund A., Endres F., *J Phys Chem B*, 111, **2007**, 4693-4704.
- [76] Dai S., Ju Y.H., Barnes C.E., *J Chem Soc , Dalton Trans.* **1999**, 1201.
- [77] Wei G-T., Yang Z., Chen C-J., *Anal Chim Acta*, 488, **2003**, 183
- [78] Liu J-F., Chi Y-G., Peng J-F., Jiang G-B., Jonsson J.A., *J Chem Eng Data*, 49, **2004**, 1422.

Chapitre VI

Aspects sur les métaux étudiés

VI.1. Généralités sur les métaux lourds

La pollution de l'environnement par les métaux est certainement l'un des problèmes majeurs de notre époque. Les métaux sont désormais présents dans tous les compartiments de l'environnement.

Les métaux lourds sont des polluants dangereux pour l'environnement car, non seulement ils ne sont pas dégradables mais de plus, par enrichissement au cours de processus minéraux et biologiques, ils finissent par s'accumuler dans la nature. Ils peuvent également être absorbés directement par le biais de la chaîne alimentaire entraînant alors des effets chroniques ou aigus [1].

La présence de métaux lourds dans les eaux est due en majeure partie aux rejets des industries situées à proximité des cours d'eau. A ce phénomène il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et les chaussées. L'eau transporte les métaux lourds et les insère dans les chaînes alimentaires.

Même si les métaux sont le plus souvent présents à l'état de traces ils sont dangereux puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans les organismes. Donc la nécessité d'éliminer ou de récupérer ces métaux lourds polluants pour l'environnement est primordiale [2].

Les métaux lourds ont des effets toxiques sur l'homme, ils sont à l'origine de troubles divers : neurologiques, rénaux, cardiovasculaires, gastro-intestinaux, circulatoires, altérations osseuses, anémies, cancers, etc., mais aussi des effets écologiques plus ou moins marqués sur les organismes aquatiques supérieures (poissons) et aussi sur les micro-organismes (protozoaires, bactéries) et sur le phytoplancton (algues microscopiques).

VI.2. Aspects théoriques sur le Bismuth

VI.2.1. Généralités

Le Bismuth est un élément métallique radioactif de symbole Bi et de couleur Argenté-irisé, son numéro atomique est $Z=83$, il appartient au groupe V_A du tableau périodique.

Le Bismuth fut distingué comme un métal particulier par Agricola en 1558 et appelé bismutum . En 1737, Hellot prépara, à partir d'un minerai de Bismuth et de cobalt, un bouton de « véritable bismuth ».

C'est le 73^e élément le plus abondant dans la croûte terrestre, il est presque aussi rare que l'argent. La majeure partie du Bismuth industriel est obtenue comme sous-produit [3].

Le bismuth est un mauvais conducteur de chaleur et d'électricité. Sa résistance électrique augmente dans un champ magnétique. C'est pourquoi le bismuth est utilisé dans les

instruments qui mesurent la force de ces champs. L'élément est opaque aux rayons X et peut être utilisé en fluoroscopie.

C'est un métal dont tous les sels et les vapeurs sont toxiques, peu présent dans l'environnement (moins de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans l'air rural, environ $1 \text{ mg}/\text{kg}$ dans les sols, l'eau de boisson en apportant 5 à $20 \mu\text{g}/\text{jour}$). Il est réputé présent en très faible proportion dans les organismes animaux, mais sa cinétique dans l'environnement et les organismes a été peu étudiée contrairement à celle d'autres métaux lourds. On ne lui connaît pas d'utilité en tant qu'oligoélément [4].

VI.2.2. Propriétés physico-chimiques

Le Bismuth a les caractéristiques chimiques d'un métal. Dans ses composés, il a une valence de $+3$ ou de $+5$, le premier étant le plus stable. Il peut former plusieurs composés nitrates, notamment le nitrate de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ et le nitrate de bismuth pentahydraté $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, qui se décompose en nitrate de bismuth.

D'autres propriétés physico-chimiques sont données par dans le tableau suivant (10) :

Tableau 10 : Propriétés physico-chimiques du Bismuth [4,5]

Numéro atomique	83
Masse atomique	$208,98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Electronégativité de Pauling	1,9
Masse volumique	$9,80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à 20°C
Température de Fusion	271°C
Température d'ébullition	1420°C
Rayon atomique	$0,152 \text{ nm}$
Rayon ionique	$0,074 \text{ nm (+5)} ; 0,120 \text{ nm (+3)}$
Isotopes	1
Configuration électronique	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
Energie de première ionisation	$703 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Energie de deuxième ionisation	$1610 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Energie de troisième ionisation	$2466 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Energie de quatrième ionisation	$4362,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Energie de cinquième ionisation	$5394 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Potentiel standard	$0,32 \text{ V (Bi}^{3+} / \text{Bi)}$
Volume molaire	$21,31 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
Pression de la vapeur	$0,627 \text{ mPa}$ à 544 K
Volume molaire	$21,31 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$

VI.2.3. Champs d'application

Les principales applications du Bismuth, dans l'industrie et la vie quotidienne, sont les suivantes [4]:

- Fusible (électricité) : On utilise fréquemment comme fil fusible, un alliage de bismuth et d'étain (40% / 60%), qui possède un point de fusion très bas.
- Protection contre l'incendie : Dans les installations d'extinction par pulvérisation d'eau (souvent appelé « sprinkler ») on utilise comme obturateur un mélange eutectique, de : bismuth (50%), cadmium (12,5%), plomb (25%), étain (12,5%), fondant à 47°C.
- Chasse : Les « plombs » (ou plus précisément les grenailles) des cartouches "sans plomb", dont chevrotines, sont un alliage de plomb, d'antimoine et d'arsenic parfois remplacé par du bismuth. Pour mettre fin à la pollution par le plomb et aux nombreuses intoxications d'oiseaux, le bismuth (allié à 5% d'étain) remplace parfois les « plombs » classiques. Ces derniers sont le plus souvent remplacés par de l'acier doux qui peut être "bismuthé" (contre l'oxydation), d'autant que les ressources connues de Bismuth sont limitées.
- Verre, céramique : L'oxynitrate de bismuth, BiONO_3 , est utilisé comme pigment blanc dans le verre et dans la céramique. L'orthovanadate de bismuth BiVO_4 est utilisé comme pigment vert-jaune pour le verre et la céramique. Pour l'émaillage, on utilise du borosilicate de bismuth.
- Pharmacie : Le bismuth a autrefois été utilisé dans la pharmacopée sous des formes variées contre l'ulcère gastro-duodéal et dans diverses indications digestives : diarrhée, constipation, colites. Le nitrate de bismuth basique, $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ était utilisé pour enduire les pansements pour brûlure. De nombreuses autres utilisations anciennes étaient les pansements gastriques, des remèdes contre la diarrhée et en dermatologie. Il a été interdit en France après de nombreux problèmes d'intoxication graves lors de traitement médicaux.
- Biocides : il a été utilisé dans certains désinfectants, mais comme le mercure, il a été remplacé par des produits moins toxiques et/ou dégradables.
- Cosmétique : dans les rouges à lèvres, on utilise de l'oxychlorure de bismuth (BiOCl) ou de l'oxynitrate de bismuth (BiONO_3) pour sa brillance nacrée.

- Plomberie : l'utilisation du bismuth, en substitution au plomb pour les assemblages, est à l'étude.
- Colorant : En peinture, l'oxyde Bi_2O_3 a été ou est utilisé pour obtenir du jaune. L'oxychlorure BiOCl donne un pigment blanc.
- Semi-conducteur à propriétés thermoélectriques : Bi_2Te_3 .
- Il a aussi été utilisé pour ignifuger des papiers ou polymères, et comme catalyseur, par exemple pour la vulcanisation du caoutchouc.

VI.2.4. Impact sur la santé et sur l'environnement

Dans le domaine industriel, le Bismuth est considéré comme le métal lourd le moins toxique cependant, pour la santé humaine et pour des doses supérieures à $1\mu\text{g}/\text{l}$, les sels du Bismuth peuvent endommager les reins, ses vapeurs sont aussi toxiques [6].

D'autres résultats toxiques peuvent se développer, comme le sentiment vague du malaise corporel, de la présence de l'albumine ou de toute autre substance de protéine dans l'urine, la diarrhée, les réactions de peau et la dermatite parfois sérieux.

VI.3. Aspects théoriques sur le Nickel

VI.3.1. Généralités

C'est en 1751 que le chimiste Axel Frederick Cronstedt, élève de G. Brandt (découvreur du cobalt) isole et décrit le premier échantillon d'un nouveau métal auquel il attribue le nom de nickel. Dans les mines suédoises et allemandes, "nickel" désignait dans le jargon des mineurs des esprits malins sensés corrompre les minerais en leur donnant une couleur verte et l'apparence de dérivé du cuivre.

Les débuts de la métallurgie moderne du nickel remontent en 1865, date où les français Garnier et Heurtaux découvrirent les ressources minières de la nouvelle Calédonie.

Les premiers procédés thermiques de raffinage du nickel ont été mis au point dans les années 1900, notamment le procédé Mond et le procédé INCO. Vers 1950, de nouveaux procédés furent utilisés : les procédés hydrométallurgiques (lixiviations acides ou basiques) [7].

VI.3.2. Propriétés

Le nickel, de symbole Ni, est un élément métallique de numéro atomique 28. Associé au fer, il constitue le noyau de la terre. On le trouve dans un certain nombre de minéraux arséniés et sulfures.

Le nickel occupe le huitième groupe de transition avec le fer et le cobalt. Sa masse atomique est de 58,71. Il est représenté sur notre planète par 5 isotopes stables : ^{58}Ni (68,25 % des

atomes), ^{60}Ni (26,10 %), ^{61}Ni (1,15 %), ^{62}Ni (3,60 %), ^{64}Ni (0,90 %) et 7 isotopes radioactifs identifiés [8]. Le nickel est le 22^e élément le plus courant dans la croûte terrestre.

C'est un métal de couleur blanc argente, très brillant par polissage, dur, malléable et ductile. Il a des propriétés mécaniques voisines de celles du fer et sert à la préparation de nombreux alliages, en particulier des aciers au nickel et au chrome.

La chimie de coordination du nickel regroupe une grande variété de ligands mono et polydentate, susceptibles de former des complexes avec le métal oxyde.

Les états d'oxydation du nickel sont multiples et peuvent aller du degré 0 au degré IV. Il faut toutefois noter que les états d'oxydation I et II ont été cités dans la littérature. Cependant l'état d'oxydation le plus courant est le degré II. C'est ce composé que nous étudierons par la suite.

Le tableau 11, ci-dessous, résume les données concernant les états d'oxydation du nickel et présente quelques exemples de complexes.

Tableau 11 : Etats d'oxydation les plus courants du Nickel [9]. R est un groupement alkyl.

Degré d'oxydation du nickel	Exemple de complexes
0	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
+ 1	$[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]^{4-}$
+ 2	$[\text{Ni}(\text{Cl}_4)]^{2-}$
+ 3	$[\text{NiS}_3(\text{PR}_3)_2]$
+ 4	$[\text{NiF}_6]^{2-}$

L'état d'oxydation II correspond au degré pour lequel la couche d comporte 8 électrons (d^8). Pour cet état, les coordinences 4, 5 et plus particulièrement 6 sont fréquemment rencontrées.

La coordinence 4 est relativement courante avec une géométrie tétraédrique ou plan carré. Les complexes tétraédriques sont le plus souvent, fortement colorés, bleu ou vert. Pour des ligands halogènes tels que Cl^- , Br^- et I^- , les bandes d'absorption sont respectivement situées à 4090, 3790 et 3820 cm^{-1} .

Les complexes de géométrie plan carré sont, quant à eux, généralement de couleur jaune, rouge ou marron.

La coordinence 5 se rencontre souvent avec des ligands de type donneur tel que N^- ou P^- , formant ainsi des polychélates.

La coordinence 6 est la plus commune des géométries pour le nickel à l'état d'oxydation II. La valeur de l'énergie, entre les orbitales t_{2g} et e_g , due à la dégénérescence des orbitales d varie en fonction du type de ligand associé. Pour $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ la fréquence correspondant à la transition d-d qui est de 8500 cm^{-1} et passe à 10750 cm^{-1} pour $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$.

VI.3.3. Utilisations

Comme de nombreux autres métaux, les applications du nickel à l'état pur sont beaucoup moins importantes que celles sous forme d'alliage avec d'autres composants [10].

Le nickel est utilisé pour la fabrication de plus de 300 000 produits répartis entre les secteurs industriels, militaires, des transports, de la marine, de l'architecture et des produits destinés au public.

Le principal secteur d'utilisation du nickel correspond aux aciers inoxydables (62%). Il entre également dans la composition de nombreux alliages en raison de ses caractéristiques de dureté et de résistance à la corrosion (12%). Les autres formes d'utilisation sont les traitements de surfaces (10%).

De plus, cet élément est utilisé dans la fabrication de pigments minéraux pour métaux et céramiques ainsi que pour réaliser des revêtements électrolytiques des métaux (nickelage).

VI.3.4. Toxicité

Le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer) classe le Nickel dans les substances possiblement cancérigènes pour l'homme. L'exposition chronique au nickel est un facteur de risque du cancer du poumon, inscrit à ce titre dans les tableaux de maladies professionnelles [11,12].

Le nickel est le plus allergisant de tous les métaux. Plus de 12 % de la population y est allergique, dont une majorité de femmes. La réaction la plus fréquente est une dermatite de contact provoquée par un bracelet de montre, des bijoux fantaisie, des accessoires vestimentaires (boucles, boutons, fermetures éclair, etc.). Pour cette raison, le nickel a été exclu de l'alliage utilisé pour les nouvelles pièces de monnaie européennes. Il y a des polémiques sur l'utilisation du nickel dans les amalgames dentaires.

VI.4. Aspects théoriques sur le mercure

VI.4.1 Généralités

Le mercure est un métal qui présente l'unique particularité d'être liquide à température ambiante avec un point de fusion de -38.8°C . Cette propriété justifie son nom latin : Hydrargyrum signifiant « argent liquide » et son symbole Hg. Cette faculté unique dans le monde des métaux engendre des propriétés physiques comme une faible viscosité, une haute densité ou une forte conductivité qui expliquent en partie ses nombreuses utilisations.

Les principales propriétés du mercure sont regroupées dans le tableau 12.

Tableau 12 : Propriétés physico-chimiques générales de Hg [13]

Numéro atomique	80		
Période / Groupe	6 / 12 (IIb)		
Structure électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²		
Degré d'oxydation à l'état naturel	0	+1	+2
	mercure	mercureux	mercurique
Masse molaire	200.59 ± 0.02 g.mol ⁻¹		

Le mercure possède à l'état naturel sept isotopes stables (Tableau 13)

Tableau 13 : Composition isotopique du mercure à l'état naturel [13]

Isotope	196	198	199	200	201	202	204
Répartition (%)	0.15±0.01	9.97±0.20	16.87±0.22	23.10±0.18	13.18±0.09	29.86±0.26	6.87±0.15

VI.4.2 Les différentes formes de mercure

Les espèces mercurielles peuvent être regroupées en trois catégories [14,15]:

- a- Le mercure élémentaire ne regroupant qu'une seule espèce : Hg⁰.
- b- Le mercure inorganique réunissant le mercure monovalent (Hg⁺) et divalent (Hg²⁺) sous forme de sels ou pouvant former des complexes avec des ligands.

b.1- les composés mercureux ou sels monovalents (Hg⁺)

On retient le sulfate mercureux, l'oxyde mercureux, le chlorure mercureux ou calomel (minéral rare utilisé en électrochimie, mais aussi comme diurétique et purgatif) et le nitrate mercureux. Ils sont très volatils, comme le mercure métal, et très peu solubles.

b.2- les composés mercuriques ou sels divalents (Hg⁺⁺)

Ils sont représentés principalement par le chlorure mercurique HgCl₂ ou sublimé (utilisé comme antiseptique), le sulfure mercurique HgS ou Cinabre (minerai rouge, aussi employé comme pigment sous le nom de vermillon), l'oxyde mercurique, le sulfate mercurique HgSO₄ (poudre cristalline blanche noircissant à la lumière) et l'iodure mercurique. Ils sont à la fois solubles (sauf pour le cinabre) dans l'eau, et très volatils, donc encore plus toxiques que le mercure élémentaire ou les sels monovalents.

- c- Le mercure organique : C'est le mercure contenu dans des composés à base de chaînes de carbone, représenté sous la formule générale RHgX avec R un radical organique et X un anion dissociable. Les propriétés des composés organiques sont fonction du

radical organique R. Leur solubilité est très variable, sont relativement stables dans l'air de part leur liaison carbone mercure avec une volatilité notable, par contre leur liposolubilité est forte.

Dans l'environnement, Hg se retrouve naturellement sous la forme de mercure élémentaire (Hg^0), mercure inorganique divalent (Hg^{2+}), méthylmercure (MeHg^+) et diméthylmercure (Me_2Hg). La dénomination méthylmercure peut regrouper un ensemble de composés formés par l'association du cation MeHg^+ avec un simple anion (comme Cl^-) ou une molécule chargée plus importante (comme une protéine).

VI.4.3. Sources de mercure

VI.4.3.1 Sources naturelles

On retient essentiellement les gisements de cinabre (ou sulfure naturel de mercure, composé mercurique), minéral dont 50% des réserves mondiales sont situées en Espagne (le reste se trouvant en Italie, Pologne, ex-Yougoslavie, Russie, Japon et aux Etats-Unis).

D'autres sources concernent les activités tectoniques comme les éruptions volcaniques et les sources géothermales.

L'émission depuis les écosystèmes marins et terrestres constitue également une source importante pour la mobilisation naturelle du mercure. Cependant cette dernière voie n'est souvent que la conséquence de précédents dépôts atmosphériques sur ces environnements (dépôts provenant de sources naturelles ou anthropiques) [16].

L'estimation quantitative des sources naturelles est délicate vu la difficulté d'identification et de quantification des différentes sources à travers le globe terrestre en plus ces émissions ne sont pas constantes d'une année à une autre.

VI.4.3.2 Sources anthropiques

L'ensemble des émissions anthropiques dans l'environnement est estimé à 2100 tonnes en 2000 [16]. Les principaux secteurs responsables des émissions atmosphériques sont :

- Domaines d'utilisation du mercure dans des procédés industriels : 25%
- La combustion d'énergies fossiles : 65%
- La production du ciment : 6%
- L'incinération des déchets : 3%

D'autres émissions de mercure peuvent survenir dans les cours d'eau par l'évacuation des rejets industriels ou sur les sols suite à l'épandage de boues et l'utilisation des composés de mercure dans l'agriculture.

VI.4.4 Utilisations

La production du mercure provient essentiellement de son extraction minière : à partir de cinabre (environ 50%) ou comme sous produit de l'extraction de certains métaux (30%). Son recyclage permet également de répondre à environ 20% de la demande [17].

Les domaines d'utilisation dépendent de la forme du mercure.

VI.4.4.1 Mercure élémentaire

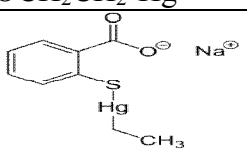
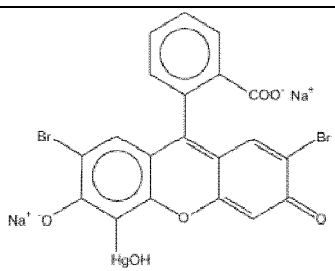
Il existe principalement dans trois grands domaines d'applications industrielles :

- L'industrie électrique (comme constituant de piles, de lampes, de tubes fluorescents, de contacteurs...).
- L'industrie chimique (comme cathode liquide dans les cellules d'électrolyse du chlorure de sodium pour la production de chlore et de soude).
- La fabrication d'instruments de mesure (thermomètres, baromètres...).

VI.4.4.2 Les dérivés mercuriels

Le tableau 14 regroupe les principaux dérivés mercuriels et domaines d'applications [18].

Tableau 14 : Principaux composés du mercure utilisés dans l'industrie et leurs applications

Composé	Espèce	Domaines d'utilisation
Mercure élémentaire	Hg^0	Appareils de mesure (thermomètres, baromètres.....)
Méthylmercure	$\text{CH}_3\text{-Hg}^+$	Applications agricoles (fongicide, pesticide, désinfectant)
Ethylmercure	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Hg}^+$	
Phénylmercure	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-Hg}^+$	
Métoxy-éthylmercure	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-Hg}^+$	
Mercurochrome		Antiseptique
Thimerosal		Conservateur pour l'industrie pharmaceutique

VI.4.5. Toxicité du mercure

Le mercure tient sa toxicité de son extrême volatilité et de sa capacité à se lier à d'autres molécules. En effet c'est le plus volatil des métaux, à 20°C, d'où le fort risque d'exposition par inhalation, sa vapeur étant inodore, incolore et plus lourde que l'air.

Il est insoluble dans l'eau et dans tous les solvants organiques usuels. La plupart des métaux (or, argent, étain...) se dissolvent dans le mercure pour donner des amalgames.

Du point de vue risques sur la santé humaine, les formes les plus préoccupantes sont la vapeur de mercure élémentaire et les composés organiques à courtes chaînes alkyles. En particulier le méthylmercure représente une véritable menace en tant qu'espèce majoritaire de l'exposition humaine [19].

Les principaux symptômes d'une exposition chronique à de faibles doses de mercure sont [20]

- Eréthisme (nervosité, irritabilité) - Trouble du système immunitaire - Pneumonie
- Dommages rénaux - Tremblement - Insomnie
- Troubles visuels - Dégradation des réflexes.

VI.5. Aspects théoriques sur le Cuivre

VI.5.1. Généralités

Le cuivre est principalement produit par broyage de minerais sulfurés (CuS et Cu_2S dans la tétrahédrite « $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ») et enrichissement par flottation ou par lessivage acide des minerais oxydés (Cu_2O « cuprite ») suivi d'une fusion et d'un raffinage électrolytique ou thermique.

Le minerai le plus important est la chalcopryrite ($\text{Cu}_2\text{S}, \text{Fe}_2\text{S}_3$). On le trouve également dans la malachite ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), l'azurite ($2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), la chalcocite (Cu_2S) et la bornite (Cu_3FeS_4) [21].

La teneur en cuivre dans les minerais varie de 0,5 % à 5 %. Elle est de 0,01 % dans les roches volcaniques et 0,0055 % dans les roches cristallines.

Le cuivre est le deuxième en importance parmi les métaux non ferreux à être consommé, c'est un métal noble, possédant l'éclat métallique, il est rouge par réflexion, vert par transparence.

Il est peu dur (3 dans l'échelle de Mohs), malléable, peu oxydable, susceptible d'un très beau poli, ductile, il peut être laminé en feuilles et étiré en fils très fins [22].

Il cristallise dans un système cubique à faces centrées (paramètres de maille 3.61 \AA).

C'est après l'argent, le meilleur conducteur de la chaleur et d'électricité car sa résistivité électrique est très faible [23,24]. Le cuivre est le 29ème élément de la classification périodique, il fait partie des éléments du bloc (d) appelés éléments de transition.

VI.5.2. Propriétés physico-chimiques

Le cuivre naturel possède 11 isotopes et est constitué de 31% de ^{63}Cu et de 69% de ^{65}Cu non radioactifs.

Il possède 4 états d'oxydations 0, +1, +2, +3 et la stabilité relative de chacun est très sensible à l'environnement [23].

Le cuivre peut donc donner les ions colorés paramagnétiques tels les complexes cuivriques (hydrates, amines) lorsque ces derniers ont un électron célibataire et ont une structure dsp^2 . Les électrons « d » créent des liaisons métalliques fortes de caractère covalent prononcé même avec des éléments très électronégatifs, c'est pourquoi le cuivre est bien un élément de transition [25].

Les principales propriétés physico-chimiques du cuivre sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 15: Propriétés physico-chimiques du Cuivre [23]

Nombre atomique	29		
Masse atomique (g/mole)	63.546		
Densité (g/cm^3) pour un cristal	8.96		
Isotopes stables	63 et 65		
Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	1083		
Point d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)	2595		
ΔH sublimation (cal/mole)	79.2		
ΔH vaporization (Kcal/g)	72.81		
Potentiel d'ionisation (ev) 1 ^{ème} 2 ^{ème} 3 ^{ème}	7.68	20.34	29.50
Electronégativité	1.9		
Potentiel électronique (ev) Cu/Cu^+ , Cu^+/Cu	0.522	0.345	
Rayon atomique (A°)	1.57		
Rayon ionique (A°) Cu^+ Cu^{+2}	0.96	0.72	
Conductivité thermique à 20°C ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	0.948		
Résistivité à 20°C (micro ohm.cm)	1.673		
Viscosité (CP) à 1100°C	4.5		
Tension de surface (dynes/cm)	1104		
Le potentiel d'ionisation (Kcal/mole)			
$\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^+ + \text{é}$	178		
$\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{é}$	646		

VI.5.3. Sources d'exposition

Le cuivre est présent dans l'environnement de manière ubiquitaire. Sa concentration dans l'écorce terrestre est estimée à environ 70 ppm (30 à 100 ppm).

Le transport par le vent des poussières de sol, les éruptions volcaniques, les décompositions végétales, les feux de forêts et les aérosols marins constituent les principales sources naturelles d'exposition.

Les principales sources anthropiques sont :

- L'industrie du cuivre et des métaux en général
- L'industrie du bois
- L'incinération des ordures ménagères
- La combustion de charbon, d'huile et d'essence
- La fabrication de fertilisants (phosphate).

Le milieu environnemental le plus exposé au cuivre est le sol : 97 % du cuivre libéré dans l'environnement s'y retrouve contre seulement environ 3 % dans les eaux et 0,04 % dans l'air [27].

La contamination des sols est due principalement aux scories d'extraction et de broyage des minerais de cuivre dans lesquelles le cuivre est présent sous forme de sulfures ou de silicates insolubles.

Les autres sources de contamination des sols sont les boues provenant des usines de traitement des eaux usées, les déchets de galvanoplastie, l'industrie du fer et de l'acier et les dépôts de cuivre non recyclés provenant de la plomberie et des installations électriques.

Dans les eaux, le cuivre provient pour la majeure partie de l'érosion des sols par les cours d'eau (68 %), de la contamination par le sulfate de cuivre, (13 %), et des rejets d'eaux usées qui contiennent encore du cuivre, même après traitement.

Dans l'air, la principale source de contamination est l'entraînement de poussières de sol par le vent. Par ordre d'importance, les autres sources d'exposition ubiquitaire sont : l'activité volcanique, la décomposition végétale, les feux de forêts et les aérosols marins.

VI.5.4. Utilisations

Le cuivre est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et particulièrement de sa conductibilité électrique et thermique.

Il est utilisé en métallurgie dans la fabrication des alliages suivants :

- bronze (avec l'étain) ;
- laiton (avec le zinc) ;
- constantan, monel (avec le nickel) ;
- maillechort (avec le nickel et le zinc) ;
- l'alliage "Dewarda" (avec l'aluminium et le zinc) ;
- alliages de joaillerie (avec l'or et l'argent).

Il est très largement employé dans la fabrication de matériels électriques (fils, enroulements de moteurs, dynamos, transformateurs), dans la plomberie, dans les équipements industriels, dans l'automobile et en chaudronnerie.

On l'utilise également dans les toitures, les canalisations d'eau et de gaz en raison de sa résistance à la corrosion. Il a aussi été employé pendant longtemps pour recouvrir le dessous des navires en bois afin d'éviter leur encrassement.

Les multiples applications du cuivre sous ses formes métalliques, cuivreux et cuivrique lui confèrent une place de choix dans différents domaines. Ainsi, de nombreux complexes de cuivre sont utilisés en catalyse hétérogène [24].

VI.5.5. Toxicité

Pour l'homme, le cuivre ingéré à très haute dose, en particulier sous ses formes oxydées peut se révéler nocif. Des cas d'exposition prolongée au cuivre ayant entraîné des désordres sur la santé ont été observés.

M.H. Depledge a montré que l'exposition durant 15 jours d'un sujet humain à une pollution de cuivre (10 mg/l de Cu^{2+}) et se trouvant dans un milieu marin (33 % de salinité), conduit à un taux de mortalité de 28% [26,27].

VI.6. Références

- [1] Keck G., Vernus E., Déchets et risques pour la santé. Techniques de l'Ingénieur, **2000** Paris, G2450.
- [2] Monnet-Tschudi F., Zurich M.G., Boschat C., Corbaz A., Honegger P., Rev Environ Health, 21(2), **2006**, 105-17.
- [3] Domange L., "Bismuth", in Pascal P. dir..Nouvea Traité de chimie minérale, tome XI, Masson, Paris, **1959**.
- [4] Marcillac P., Coron N., Dambier G., Leblanc J., Moalic J.P., Nature, 422, **2003**, 876-878.
- [5] Mellor J.W., comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical chemistry, Wiley, NewYork, **1963**.
- [6] Lauwerys R, Toxicologie Industrielle et Intoxications Professionnelles, Masson, **2003**, 4^{ème} édition.
- [7] Guillaume Berionni : Vincent Blairon : Guillaume Hainault : Sylvain Humbert Michel Moufarege le nickel Commanditaire : Dominique Bouy Debec **2005**,1.
- [8] Pascal P., Nouveau traité de chimie minérale, **1963**.
- [9] King Bruce R., John Wiley and Sons, **1998**, 5, 2392-2411.
- [10] Brignon J-M., Gouzy A., Soleille S., Nickel et principaux composés I N E R I S, 4, **2006**, 21-22.
- [11] Thyssen JP., Linneberg A., Menné T., Johansen J.D., Dermatite de contact, 57 (5), **2007**, 287-99.
- [12] Pichard A., (coord.), , Nickel et ses dérivés, INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, **2005**, 64.
- [13] IUPAC, Atomic Weights Of The Elements : review 2000 (IUPAC Technical report). Pure and Applied Chemistry, 75 (6), **2003**, 683-800.
- [14] Horvat M., Gibicar D., Speciation of Mercury: Environment, Food, Clinical and Occupational Health, Handbook of Elemental Speciation, ed John Wiley and Sons, LTD, **2005**.
- [15] Qvarnstrom J., Frech W., J Anal Atom Spectrom, **2002**, 17, 1486-1491.
- [16] Pacyna E. G., Pacyna J. M., Steenhuisen F., Wilson S., Atmos Environ, 40, **2006**, 4048-4063.
- [17] Maxson P. A., Global mercury production, use and trade in " Dynamics of Mercury Pollution on Regional and global Scales: Atmospheric Processes and Human Exposures Around the World" ed. Springer, Etats Unis, **2005**.
- [18] Clarkson T. W., Magos L., Crit Rev Toxicol, **2006**, 36, 609-662.
- [19] Mergler D., Anderson H. A., Hing Man Chan L., Mahaffey K. R., Murray M., Sakamoto M., Stern A. H., A Worldwide Concern, Ambio, **2007**, 36, 3-11.
- [20] INERIS « Institut National de l'environnement industriel et des Risques » Mercure et ses dérivés, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, **2006** ; Version N°3, 1.
- [21] Dommange L., Flahaud J.. Précis de chimie générale et minérale.Tome 2. Cu, **1984**, 471.
- [22] Vade-Mecum du technicien , Raymond Pannetier (cuivre), **1981**.
- [23] Prunet R., Bourdin D., PrévotEAU D., Structure de la matière (Chimie inorganique), Sciences et technologies de laboratoire, Edition **1996**.
- [24] Bernard K M., Chimie minérale ; Paris, **1991**.
- [25] Lee J.D., Précis de chimie minérale, Dunod Université Editions Bordas, 1979.
- [26] Depledge M. H., Comp. Biochim. Physiol, 87, (1), **1987**, 15-19.

- [27] ATSDR, Toxicological Profiles for copper. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S department of Health and Human Services, Public Health Services, **1990**.

Partie II

Etude Expérimentale

Introduction

Cette partie est consacrée à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que des méthodes d'analyses utilisées.

Deux techniques d'extraction d'ions métalliques, à partir des solutions aqueuses, ont été utilisées :

- Extraction liquide-liquide pour les cations métalliques: Bi(III), Ni(II) et Hg(II),
- Extraction sur membrane liquide supportée pour les cations: Bi(III) et Cu(II).

Concernant la première technique de séparation qui est l'extraction liquide-liquide, nous avons utilisé deux types d'extractants synthétisés :

- Les acides aminoalkyldiphosphoniques pour le Bismuth(III) et le Nickel(II)
Pour Bi(III), nous avons testé l'AADDMDP
Pour Ni(II), nous avons testé deux acides : AAODMDP et AAHDMDP
- Un liquide ionique « phosphate de 1-butyl-imidazolium bis(2-ethylhexyl) » synthétisé à partir du 1-Butylimidazole (1-Bu-imid) et D2EHPA, celui-ci a été testé pour l'extraction du mercure(II).

Comme seconde technique de séparation : extraction sur membrane liquide supportée, dans ce cas différents types de membranes ont été utilisés.

I Réactifs et appareils utilisés

I.1. Réactifs utilisés

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les réactifs dont les données sont récapitulées dans le tableau 16.

I.2. Appareils et instruments utilisés

Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique type KERN ABS. L'agitation a été assurée par un agitateur mécanique à plateforme agitatrice type HAIER. Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre utilisant une électrode combinée type Consort C831. Une plaque chauffante agitatrice équipée d'un thermocouple type KIKAWERKE TC-2 a été utilisée pour la réalisation des expériences nécessitant la variation de la température.

Un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible type « Analytik Jena SPECORD 210k » a été utilisé pour le dosage des cations métalliques Ni(II) et Hg(II).

Les cations de Bi(III) et Cu (II) ont été quantifiés par absorption atomique.

Les analyses de caractérisation spectrophotométriques ont été effectuées en utilisant des appareils de l'Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement et Groupe de laboratoires CNRS-CAEN (France):

Tableau 16 : Récapitulatif des réactifs utilisés

Réactif	Formule brute	Fournisseur
Nitrates de bismuth	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Merck
Nitrate de bismuth basique	BiONO_3	Merck
Nitrate de nickel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
Chlorure de mercure	$\text{Hg}(\text{Cl})_2$	Aldrich
Sulfate de cuivre	CuSO_4	Flucka
Acide nitrique	HNO_3	Aldrich
Acide acétique	CH_3COOH	Riedel De Haen
Acide chlorhydrique	HCl	Aldrich
Acide sulfurique	H_2SO_4	Merck
Chlorure de sodium	NaCl	Aldrich
Acétate de sodium	CH_3COONa	Reidel de Haen
Nitrate de potassium	KNO_3	Merck
Thiocyanate de potassium	KSCN	Flucka
Chloroforme	CHCl_3	Flucka
ArsenazoIII	$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{AS}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$	Aldrich
1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol(PAN)	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$	Aldrich
1-Butylimidazole	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2$	Aldrich
Di(2-ethylhexyl) phosphate	D2EHPA	Flucka
Chlorure de tricaprilméthylammonium	$\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$ (Aliquat 336)	Merck
Acide phosphoreux	H_3PO_3	Aldrich
Solution Tampon	pH = 3-13	Riedel-Dehaen

Les réactifs utilisés dans la synthèse des acides aminoalkyldiphosphoniques, fournis par Aldrich, sont : Formaldéhyde, éthanol, éther éthylique, hexylamine, octylamine, dodécylamine .

Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés à 250 MHz, à l'aide d'un appareil Bruker DPX 250 et à 400 MHz sur un appareil Bruker AC 400. Les produits ont été analysés dans le chloroforme deutéré (CDCl_3), de l'eau deutérée (D_2O) avec comme référence interne le tétraméthylsilane (TMS). Les déplacements chimiques sont donnés en ppm et les constantes

de couplage J en Hz. Les signaux sont désignés par les abréviations suivantes : s, singulet ; d, doublet ; t, triplet ; m, multiplet

Les spectres RMN ^{13}C ont été enregistrés à 62,9 MHz avec découplage ^1H en large bande , à l'aide d'un appareil Bruker DPX 250 et à 100,6 MHz avec découplage H en large bande sur un appareil Bruker AC 400. Les produits ont été analysés dans le chloroforme deutéré (CDCl_3), de l'eau deutérée (D_2O) avec comme référence interne le tetraméthylsilane (TMS). Les déplacements chimiques sont donnés en ppm et les constantes de couplage J en Hz.

Les spectres RMN ^{31}P ont été enregistrés à 32.4 MHz avec découplage H en large bande, à l'aide d'un appareil Bruker DPX 250 et à 51.8 MHz avec découplage H en large bande sur un appareil Bruker AC 400. Les produits ont été analysés dans le chloroforme deutéré (CDCl_3), de l'eau deutérée (D_2O) avec comme référence externe l'acide phosphorique. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm.

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Spectrum One équipé d'un accessoire ATR. Les bandes d'absorption sont exprimées en cm^{-1} . Seuls les pics significatifs sont listés.

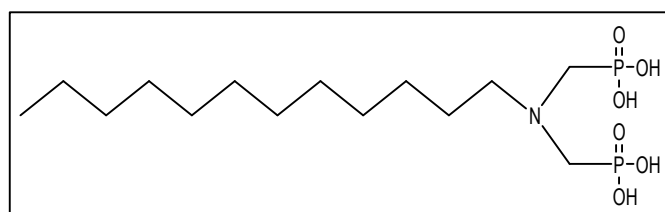
II. Synthèse et caractérisation des acides aminoalkyldiphosphoniques

II.1. Synthèse et caractérisation de l'acide AADDMDP

Dans un ballon mono col de 250ml et sous hotte, un mélange de 1,89 g du dodécylamine (10mmol), 3,24 g d'acide phosphoreux (20mmol), 3 mL d'eau et 3 mL d'acide chlorhydrique concentré, est chauffé à une température de 80 °C. 3ml de formaldéhyde est rapidement ajouté au mélange réactionnel. Le tout est chauffé pendant 6 heures et puis laissé se refroidir sous agitation durant 8 heures.

Un liquide visqueux est obtenu. Il est évaporé à sec, puis cristallise dans l'eau-acétonitrile (95/5). La poudre est alors filtrée, lavée à l'acétone et rincée à l'eau.

La formule développée de l'acide est présentée sur la figure suivante:



Aspect: poudre blanche
 Formule brute: $\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{O}_6\text{P}_2\text{N}$
 Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): 373
 Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$): > 240
 Rendement : 50,6 %

Figure 16: Présentation de l'acide aminododécyldiphosphonique

RMN ^1H (D_2O , Na_2CO_3): 1.35 (s, 4H, CH_2), 1.75 (m, 12H, CH_2), 3.125 (d, $^2J_{\text{HP}}=8.92$ N CH_2 -P), 3.35 (m, 2H, N- CH_2)

RMN ^{31}P (D_2O , Na_2CO_3): 8.78

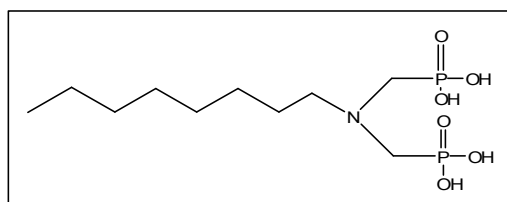
RMN ^{13}C (D_2O , Na_2CO_3): 13.5 (s, C_1), 17.14(s, C_2), 30 (s, C_3), 50 (d, $^2J_{\text{CP}}=138.7$, N CH_2 -P)

IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}): 2750 (f, L), 1324(f), 1120 (F), 1015 (F), 966(F)

II.2. Synthèse et caractérisation de l'acide AAODMDP

Dans un ballon mono col de 250ml et sous hotte, un mélange de 4,96 ml d'octylamine (30mmol), 5,02 g d'acide phosphoreux (60mmol), 3 mL d'eau et 3 mL d'acide chlorhydrique concentré, est chauffé à une température de 80 °C. 4.8ml de formaldéhyde est rapidement ajouté au mélange réactionnel. Le tout est chauffé pendant 6 heures et puis laissé se refroidir sous agitation durant 8 heures.

Un liquide visqueux est obtenu. Il est évaporé à sec, puis cristallise dans l'eau-acétonitrile (95/5). La poudre est alors filtrée, lavée à l'acétone et rincée à l'eau.



Aspect: poudre blanche
 Formule brute : $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{P}_2\text{N}$
 Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : 317
 Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$): 240
 Rendement : 65 %

Figure 17: Présentation de l'acide aminoocetyldiphosphonique

RMN ^1H (D_2O , Na_2CO_3): 1.07 (t, 3H, CH_3), 1.15 (m, 12H, CH_2), 3.2 (d, $^2J_{\text{HP}}=$ N CH_2 -P), 3.46 (m, 2H, N- CH_2)

RMN ^{31}P (D_2O , Na_2CO_3): s, 6.7

RMN ^{13}C (D_2O , Na_2CO_3): 19 (s, C_1), 25.4 (s, C_2), 27.3(s, C_3), 31.7 (s, C_3), 51 (d, $^2J_{\text{CP}}=137.7$, N CH_2 -P)

IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}): 2925 (f, L), 1333 (f), 1120 (F), 1044 (F), 938 (F)

II.3. Synthèse et caractérisation de l'acide AAHDMDP

Dans un ballon mono col de 250ml et sous hotte, un mélange de 2,6mL de l'hexylamine (20mmol), 3,34 g d'acide phosphoreux (40mmol), 3 mL d'eau et 3 mL d'acide chlorhydrique concentré, est chauffé à une température de 80 °C. 3ml de formaldéhyde est rapidement ajouté au mélange réactionnel. Le tout est chauffé pendant 6 heures et puis laissé se refroidir sous agitation durant 8 heures. Un liquide visqueux est obtenu. IL est évaporée à sec, puis cristallise dans l'eau-acétonitrile (95/5). La poudre est alors filtrée, lavée à l'acétone et rincée à l'eau.

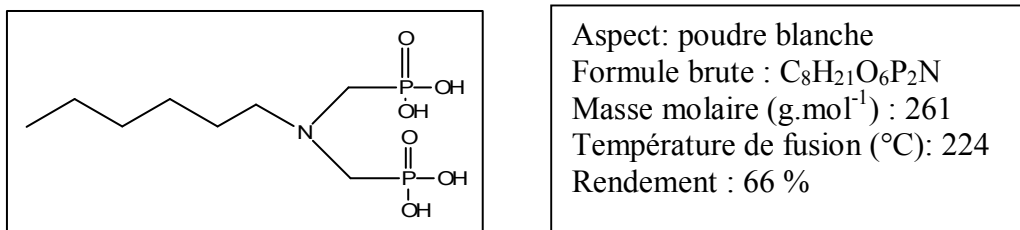


Figure 18: Présentation de l'acide aminohexyldiphosphonique

RMN ¹H (D₂O, Na₂CO₃): 0.6 (t, 3H, ³J=10.7, CH₃), 1 (m, 6H, CH₂), 2.05 (m, 4H, CH₂), 3 (d, ²J_{HP}=9.02, NCH₂-P).

RMN ³¹P (D₂O, Na₂CO₃): 8.98

RMN ¹³C (D₂O, Na₂CO₃): 17.5 (s, C1), 23.58 (s, C2), 25.2 (s, C3), 50.6 (d, 2JCP= 114, NCH₂-P)

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 2260 (f, L), 1509 (f), 1456 (m), 1126 (tF), 931 (tF).

III. Synthèse et caractérisation du liquide ionique

Un mélange de D2EHPA (6,448g, 20 mmol) et 1-butylimidazole (2,483g, 20 mmol) a été mis sous agitation dans un ballon de 250 mL pendant 24h à température ambiante, d'où formation d'un liquide jaune visqueux.

Celui-ci a été lavé trois fois avec un volume de 50 mL d'acétate d'éthyle dans une ampoule à décanter de séparation. Le liquide ionique lavé a été séché avec le sulfate de magnésium anhydre et chauffé sous le vide à 70° afin d'éliminer le solvant.

La pureté du produit final a été caractérisée avec ¹H RMN, ¹³C RMN, ³¹P RMN et FTIR, le rendement était environ 98 %.

¹H NMR: δ /TMS (ppm) = 0.96 (m, 15H, CH₃), 1.33 (m, 18H, CH₂), 1.56 (m, 4H, CH), 3.93 (m, 4H, CH₂O P), 5.0 (t, 1H, NH), 5.72 (q; ¹H, CHar), 5.89 (q; ¹H, CHar), 6.36 (q; 1H, CHar), 7.11 (s, ¹H, P(OH)).

¹³C NMR: δ /TMS (ppm) = 11.6; 14.1; 68.8; 117.8; 119.1; 142.5, 21.7; 23.0; 23.3; 29.3; 30.4; 30.6; 32.6; 34.2; 22.4; 40.3; 108.1; 108.5; 118.0; 141.5.

³¹P NMR: δ /H₃PO₄ (ppm) = 0.02.

IR: ν (cm⁻¹) = 895 (w), 1045 (P OC, vS, L), 1240 (P=O, S, L), 1380 (w), 1470 (m), 1685 (w, L), 2855 (S), 2955 (vS).

δ , chemical shift; ν , wave number; s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; quint, quintuplet; sext, sextuplet; m, multiplet; J, coupling constante; S, strong; L, large; w, weak

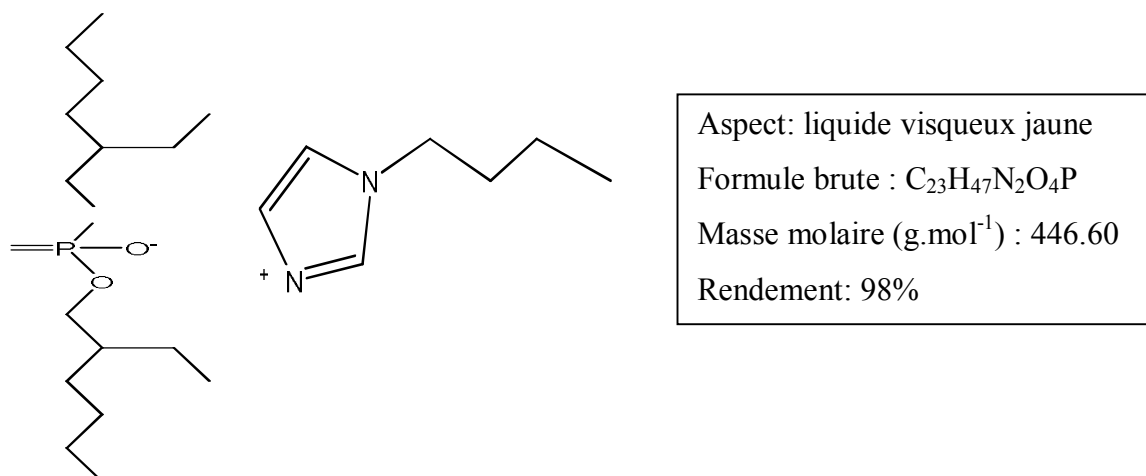


Figure 19: Structure du phosphate de 1-butyl-imidazolium bis(2-ethylhexyl)

IV. Méthodes d'analyse quantitative

IV.1. Méthode de dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique

Les analyses quantitatives des échantillons de Bi (III) et Cu (II) ont été effectuées avec un spectromètre d'absorption atomique à flamme.

Le dosage par absorption atomique à flamme (AAF) est une méthode spectroscopique qui permet de déterminer directement la quantité d'une espèce métallique seule ou mélangée avec d'autres espèces dans un solvant.

Elle est basée sur le fait qu'un atome libre gazeux dans son état fondamental (le plus stable) peut absorber de l'énergie sous forme de lumière de longueur d'onde spécifique pour se mettre dans un état excité. L'intensité lumineuse absorbée à cette longueur d'onde augmentera à mesure que le nombre d'atomes de l'élément choisi augmente dans la zone parcourue par le faisceau lumineux. (Loi de Beer-Lambert).

IV.2. Méthode de dosage par spectrophotométrie UV-Visible

IV.2.1. Quantification du Ni(II) en utilisant ArsenazoIII comme complexant

La quantification du Ni(II) présent dans les échantillons à analyser a été faite par spectrophotométrie UV-Visible en utilisant l'ArsenazoIII comme agent complexant.

Une solution de 50 mL d'ArsenazoIII à $10^{-3}M$ a été préalablement préparée, 0,5ml de cette solution a été ajoutée au 0,5mL de chaque prélèvement des solutions de nickel(II) à analyser suivie d'une dilution jusqu'à un volume total de 5 mL à pH = 7,2. Enfin les échantillons sont analysés par UV visible.

Les spectres UV- Visible ont été enregistrés, à température ambiante, à l'aide d'un spectrophotomètre Analytik Jena SPECORD 210 au sein du Laboratoire des technologies de séparation et de purification (Université Aboubakr Belkaid de Tlemcen).

Les absorbances du complexe ArsenazoIII-Ni(II) ont été mesurées à la longueur d'onde égale à 615 nm.

IV.2.2. Quantification du Hg(II) en utilisant le PAN comme complexant

La quantification du Hg(II) présent dans les échantillons à analyser a été faite aussi par spectrophotométrie UV- Visible, mais cette fois ci en utilisant le 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) comme agent complexant. Le protocole de dosage est le suivant:

- Prendre 0.2 mL d'une solution aqueuse contenant Hg (II) à une concentration donnée.
- Ajouter 0.5 mL du complexant PAN suivi de 3 mL d'une solution tampon (pH=13)
- Mettre le mélange dans une cuvette de 1 cm de largeur d'un spectrophotomètre UV/visible.
- Déterminer l'absorbance de chaque solution aqueuse.

Les absorbances du complexe PAN-Hg(II) ont été mesurées à la longueur d'onde égale à 580 nm.

V. Technique d'extraction liquide-liquide

V.1. Introduction

Les solutions d'ions métalliques de Bi(III), Ni(II) et Hg(II) sont préparées dans l'eau distillée.

Une étude paramétrique a été réalisée dans le but de déduire l'effet de la variation de chaque paramètre sur l'évolution du rendement de l'extraction.

L'extraction liquide-liquide d'ion métallique du Bismuth (III) a été effectuée à partir d'une phase aqueuse de Bi (NO₃).5H₂O en contact avec une phase organique contenant l'extractant « AADDMDP » dilué dans du chloroforme.

L'extraction par solvant du Nickel(II) a été effectuée à partir d'une phase aqueuse de Ni(NO₃)₂.6H₂O en contact avec une phase organique contenant les extractants AAHDMDP et AAODMDP, séparément, dilués dans le chloroforme.

L'extraction du Hg (II) a été réalisée dans un milieu de chlorure en utilisant un liquide ionique [1-Bu-imid][D2EHPA] synthétisé. Le procédé d'extraction a été optimisé par l'étude des effets de plusieurs paramètres.

V.2. Procédure d'extraction liquide-liquide

Après avoir préparé la phase organique en utilisant le chloroforme comme diluant, on lui ajoute un volume approprié (selon le rapport volumique désiré) de la phase aqueuse contenant l'ion métallique à une concentration donnée, la valeur du pH initial de la phase aqueuse est fixée.

Le tout est porté sous agitation magnétique durant le temps nécessaire. La vitesse d'agitation, des deux solutions aqueuse et organique, a été maintenue constante pour toutes les expériences.

Après la fin de la réaction d'extraction, la solution de cation métallique est séparée au moyen d'une ampoule à décompter. Un échantillon de la solution aqueuse contenant le cation métallique est acheminé à l'analyse afin de déterminer la concentration de l'ion métallique après extraction. La température a été aussi maintenue constante pour toutes les manipulations sauf dans le cas de l'étude de son influence sur le comportement de l'extraction des cations métalliques étudiés.

V.3. Extraction liquide-liquide du Bi (III) par l'AADDMDP

V.3.1. Cinétique d'extraction

Une cinétique d'extraction a été effectuée afin de déterminer le temps optimal d'extraction. Les concentrations initiales de Bi(III) et de l'AADDMDP sont respectivement prises égales à $5 \times 10^{-4} \text{M}$ et 10^{-3}M .

Des prélèvements de la solution de Bi (III) sont effectués à différents temps : 3, 6, 8, 10, 15, 20 et 30 mn; avec un rapport volumique $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$, $\text{pH}_i = 2,9$ et $T = 20^\circ\text{C}$.

V.3.2. Effet du rapport molaire

Pour plus commodité, nous avons travaillé avec le rapport molaire des concentrations initiales du métal et d'extractant défini par la relation :

$$Q = \frac{n_{\text{extrac}} \tan t}{n_{\text{métal}}} \quad (16)$$

La variation du rendement d'extraction du Bi(III) en fonction du rapport molaire a été étudiée dans le domaine de $Q = [1 - 5]$. Les valeurs des autres paramètres de cette étude sont :

$[\text{Bi(III)}] = 5.10^{-4} \text{M}$, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$ et $T = 20^0\text{C}$.

V.3.3. Effet de la force ionique

Pour étudier l'influence de la force ionique sur le rendement d'extraction, nous l'avons fait modifier dans la phase aqueuse par l'addition de deux sels l'acétate de sodium et le nitrate de potassium à la même concentration de 0,01M.

Une étude comparative a été réalisée en étudiant la variation du rendement d'extraction en fonction du rapport molaire Q dans trois cas :

- Sans ajout
- Ajout d'acétate de sodium à 0,01 M
- Ajout de nitrate de potassium à 0,01M

Ensuite, nous avons étudié l'effet de la concentration du nitrate de potassium [0,01M, 0,1M et 1M] sur la variation du rendement d'extraction avec le rapport molaire Q.

Les valeurs des autres paramètres sont les suivantes : $[\text{Bi(III)}] = 5.10^{-4} \text{ M}$, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$, t_{eq} (temps d'équilibre)=6mn, $T=20^{\circ}\text{C}$.

V.3.4. Effet de l'ajout de l'acide nitrique sur l'extraction of Bi (III)

L'effet de la variation du pH initial, de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction, a été étudié par l'ajout des quantités adéquates d'un acide fort ayant un ion commun avec la solution aqueuse : c'est l'acide nitrique.

L'étude de l'évolution du rendement d'extraction, avec la variation du rapport molaire Q, a été étudiée dans trois cas d'acidité : $\text{pH}_i = 2,9 ; 2 \text{ et } 1$.

Les valeurs des autres paramètres sont les suivantes : $[\text{Bi(III)}] = 5.10^{-4}\text{M}$, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}=1$, $t_{\text{eq}}=6\text{mn}$, $T=20^{\circ}\text{C}$

V.3.5. Effet de la température

L'effet de la température sur le rendement d'extraction a été étudié en suivant l'évolution du rendement avec le rapport molaire dans trois cas de température: $T= 20^{\circ}\text{C}$, 30°C et 40°C .

Les valeurs des autres paramètres sont les suivantes: $[\text{Bi(III)}] = 5.10^{-4}\text{M}$, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}=1$, $t_{\text{eq}} = 6\text{mn}$, $\text{pH}_i = 2,9$.

V.4. Extraction liquide-liquide du Ni (II) par l'AAODMDP et l'AAHDMDP

V.4.1. Extraction liquide-liquide du Ni (II) par l'AAODMDP

V.4.1.1. Effet du rapport volumique

L'effet de la variation du rapport volumique $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}}$ sur le rendement de l'extraction du Ni(II), à partir d'une solution aqueuse milieu nitrate, a été étudié pour des valeurs égales à :

$V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1, 2, 3, 4, 5 \text{ et } 6$.

Les valeurs des autres paramètres sont les suivantes :

$[\text{AAODMDP}] = 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Ni(II)}] = 5.10^{-4} \text{ M}$, $T = 20^{\circ}\text{C}$.

V.4.1.2. Cinétique d'extraction

L'étude de l'effet du temps d'agitation, du mélange des deux solutions aqueuse et organique, a été étudiée pour les valeurs suivantes :

Temps d'agitation du mélange = 3, 6, 10, 15, 20, 30 et 40 minutes.

Les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes à savoir :

$[AAODMDP] = 10^{-3}$ M, $[Ni(II)] = 5.10^{-4}$ M, $T = 20^{\circ}C$,

V.4.1.3. Effet du rapport molaire

L'influence de la variation du rapport molaire sur le rendement de l'extraction, du Ni(II) par AAODMDP, a été étudiée pour les valeurs suivantes: $Q = 1, 2, 3, 4$ et 5 .

Les autres paramètres sont les suivants : $[Ni(II)] = 5.10^{-4}$ M, $V_{aq} / V_{org} = 2$, $t_{eq} = 3$ mn, et $T = 20^{\circ}C$.

V.4.1.4. Influence de l'effet de la force ionique

L'effet de la force ionique a été examiné par l'ajout d'un sel à anion commun avec la solution aqueuse contenant le cation métallique Ni(II) c'est le nitrate de potassium KNO_3 .

Le suivi de l'évolution du rendement de l'extraction du Ni(II) avec le rapport molaire a été réalisé dans les cas suivants :

- Sans ajout
- Ajout de KNO_3 à une concentration égale à 0.01, 0.1 et 1M.

Les valeurs des autres paramètres sont:

$[Ni(II)] = 5.10^{-4}$ M, $V_{aq} / V_{org} = 2$, $t_{eq} = 3$ mn et $T = 20^{\circ}C$

Comme second sel et afin de comparer l'effet de deux sels différents, l'acétate de sodium a été utilisé comme ajout dans la solution aqueuse à différentes concentrations afin de déduire son effet sur le rendement d'extraction.

Les concentrations sont prises égales à 0,01 M, 0,1M et 1 M.

Les conditions opératoires sont fixées comme précédemment.

V.4.1.5. Influence de l'ajout en acide nitrique

L'étude de l'effet du pH initial sur le rendement d'extraction a été examinée par l'ajout de quantités adéquates d'acide nitrique.

La variation du rendement d'extraction en fonction du rapport molaire a été étudiée dans les cas suivants :

- Sans ajout d'acide nitrique: $pH_i = 6,6$
- Ajout d'acide nitrique tel que: $pH_i = 4, 3$ et 2 .

V.4.1.6. Influence de la température

L'étude de l'effet de la température a été examinée en suivant l'évolution du rendement d'extraction en fonction du rapport molaire pour trois températures : $T = 25, 35$ et 45°C .

Les valeurs des autres paramètres sont maintenues constantes :

$$[\text{Ni(II)}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}, V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 2, t_{\text{eq}} = 3 \text{ mn.}$$

V.4.2. Extraction liquide-liquide du Ni (II) par l'AAHDMDP

V.4.2.1. Effet du rapport volumique

L'étude de la variation du rapport volumique de 1 à 6, sur le rendement d'extraction, a été examinée afin de trouver la valeur optimale.

Les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes:

$$[\text{AAHDMDP}] = 10^{-3} \text{ M}, [\text{Ni(II)}] = 10^{-3} \text{ M et } T=20^{\circ}\text{C}$$

V.4.2.2. Cinétique d'extraction

L'effet de la variation du temps de contact, entre la phase aqueuse et la phase organique, sur l'efficacité de l'extraction, a été examiné.

Des prélèvements d'échantillons ont été faits pour analyse quantitative dans les temps de contact suivants: 3, 6, 10, 15, 20, 30, 35 et 40 mn.

Les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes :

$$V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 3, [\text{AAHDMDP}] = 10^{-3} \text{ M}, [\text{Ni(II)}] = 10^{-3} \text{ M}, T=20^{\circ}\text{C}$$

V.4.2.3. Influence de l'effet du rapport molaire

L'influence de la variation du rapport molaire sur le rendement de l'extraction, du Ni(II) par AAHDMDP, a été étudiée pour les valeurs suivantes:

$$Q = 1, 2, 3, 4 \text{ et } 5.$$

Les valeurs des autres paramètres sont les suivantes:

$$[\text{Ni(II)}] = 10^{-3} \text{ M}, V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 3, t_{\text{eq}}=6 \text{ mn et } T=20^{\circ}\text{C}.$$

V.4.2.4. Influence de l'effet de la force ionique

L'effet de l'ajout du sel nitrate de potassium à la solution aqueuse, à différentes concentrations, a été étudié.

Les concentrations en AgNO_3 sont prises égales à 0,01 M, 0,1M et 1 M.

Les autres conditions opératoires sont fixées comme précédemment.

V.4.2.5. Influence de l'ajout en acide nitrique

Pour vérifier l'influence de l'ajout d'un acide ayant un ion commun avec la phase aqueuse sur le rendement d'extraction, nous avons modifié l'acidité de la phase aqueuse par l'addition de l'acide nitrique.

Le suivi de l'évolution du rendement d'extraction du Ni(II) par AAHDMDP, a été examiné dans les cas suivants : $\text{pH}_i = 3,0 ; 4,5 \text{ et } 5,9$

Avec : $[\text{AAHDMDP}] = 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Ni(II)}] = 10^{-3} \text{ M}$, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 3$, $t_{\text{eq}} = 6 \text{ mn}$, $T = 20^\circ \text{C}$

V.4.2.6. Influence de la température

L'étude de l'effet de la température a été examinée en suivant l'évolution du rendement d'extraction en fonction du rapport molaire pour trois températures : $T = 25, 35 \text{ et } 45^\circ \text{C}$. Les valeurs des autres paramètres sont maintenues constantes :

$[\text{AAHDMDP}] = 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Ni(II)}] = 10^{-3} \text{ M}$, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 3$, $t_{\text{eq}} = 6 \text{ mn}$.

V.5. Extraction liquide-liquide du Hg (II) par un liquide ionique synthétisé

V.5.1. Effet du rapport volumique

L'effet de la variation du rapport volumique ($V_{\text{aq}} / V_{\text{org}}$) des deux phases sur le rendement d'extraction a été étudié dans le domaine allant de 1 à 6.

Les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes et sont les suivantes :

$[\text{Hg(II)}]_0 = 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{IL}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH}_i = 6,0$; $T = 20^\circ \text{C}$

V.5.2. Etude cinétique

L'évolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation a été étudiée à différentes concentrations initiales de Hg(II) et du liquide ionique [1-Bu-imid][D2EHPA].

L'étude cinétique a été réalisée dans les trois cas suivants :

$[\text{IL}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Hg(II)}] = 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH}_i = 5,4$

$[\text{IL}]_0 = 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Hg(II)}] = 10^{-2} \text{ M}$, $\text{pH}_i = 6,0$

$[\text{IL}]_0 = 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{Hg(II)}] = 10^{-2} \text{ M}$, $\text{pH}_i = 6,4$

Avec : $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$ et $T = 20^\circ \text{C}$.

V.5.3. Effet de la concentration initiale du Hg(II)

L'étude de l'influence de la variation de la concentration initiale de l'ion métallique Hg(II), sur le rendement de l'extraction, a été réalisée dans le domaine suivant :

$10^{-3} \text{ M} - 10^{-2} \text{ M}$.

Les valeurs des autres paramètres ont été maintenus constantes et sont les suivantes :

$V_{aq} / V_{org} = 1$, $[IL]_0 = 5.10^{-3}M$, $t_{eq} = 20$ mn, $T = 20^{\circ}C$, $pH_i = 6,0$.

V.5.4. Effet de la concentration initiale du liquide ionique

L'effet de la variation de la concentration initiale du liquide ionique, sur le processus de l'extraction de l'ion métallique Hg(II), a été examiné dans l'intervalle allant de $10^{-3}M$ à $7.10^{-3}M$. Les autres paramètres ont été maintenus constants :

$[Hg(II)]_0 = 10^{-3}M$, $pH_i = 6,0$, $t_{eq} = 20mn$, $V_{aq} / V_{org} = 1$, $T = 20^{\circ}C$

V.5.5. Effet du pH initial de la phase aqueuse

La variation du pH initial de la phase aqueuse a été réalisée en ajoutant des quantités adéquates d'acide chlorhydrique (pour abaisser le pH) ou d'hydroxyde de sodium (pour augmenter le pH) à la solution aqueuse de Hg(II).

L'influence du pH initiale de la solution aqueuse a été examinée dans le domaine suivant : 2,1 à 6,4.

Les valeurs des autres paramètres (maintenues constantes) sont les suivantes :

$[Hg(II)]_0 = 10^{-3}M$, $[IL]_0 = 5.10^{-3}M$, $t_{eq} = 20$ mn, $V_{aq} / V_{org} = 1$ et $T = 20^{\circ}C$.

V.5.6. Effet de la force ionique

L'effet de la force ionique, sur le processus d'extraction du Hg(II), a été examiné par l'ajout à la solution aqueuse de deux sels chlorure de sodium et acétate de sodium dans le même domaine de concentration : 0,0215 mmol – 0,2300 mmol.

Pour le premier sel « chlorure de sodium », l'étude de l'influence de la variation de la concentration de ce sel ajouté, sur le rendement d'extraction, a été réalisée à trois différentes valeurs de pH initial de la solution aqueuse contenant l'ion métallique Hg(II).

$pH_i = 6,4$; 5,4 et 3,5

Après avoir déduit la valeur optimale de pH_i qui est de 5,4; une étude comparative de l'effet de la force ionique, entre les deux sels NaCl et CH_3COONa , a été réalisée dans le même domaine de concentration et à la même valeur de pH_i .

Les valeurs des autres paramètres sont les suivantes : $[Hg(II)]_0 = 10^{-3}M$, $[IL]_0 = 5.10^{-3}M$, $t_{eq} = 20$ mn, $V_{aq} / V_{org} = 1$ et $T = 20^{\circ}C$.

V.5.7. Effet de la température

L'étude thermodynamique de l'extraction du mercure(II), à partir d'une solution aqueuse en milieu chlorure, par notre liquide ionique synthétisé [1-Bu-imid][D2EHPA] a été réalisée en exploitant les résultats de l'étude de l'effet de la variation de la température de la

solution aqueuse sur le rendement de l'extraction, pour cela trois valeurs de températures ont été choisies: $T = 20, 30$ et 45°C .

Les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes:

$[\text{Hg(II)}]_0 = 10^{-3}\text{M}$, $[\text{IL}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$, $t_{\text{eq}} = 20$ mn et $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$.

VI. Extraction sur membrane liquide supportée

VI.1. Propriétés de la membrane utilisée

La membrane utilisée est fournie par Millipore, elle est conçue d'un matériau polymérique de type polytétrafluoroéthylène (PTFE) dont le diamètre est de 47 mm, la taille des pores est $0.2 \mu\text{m}$, la porosité 75%, l'épaisseur est de $125 \mu\text{m}$, la température maximale de travail est de 85°C , la surface est plane et blanche.

Les qualités exceptionnelles de cette membrane en compatibilité chimique et en résistance thermique font qu'elle est particulièrement recommandée pour des substances chimiques agressives qui détruiraient d'autres matériaux filtrants. La photo de cette membrane a été agrandie par microscopie électronique sur un appareil de marque Hitachi FEG S4700 (Figure 20).

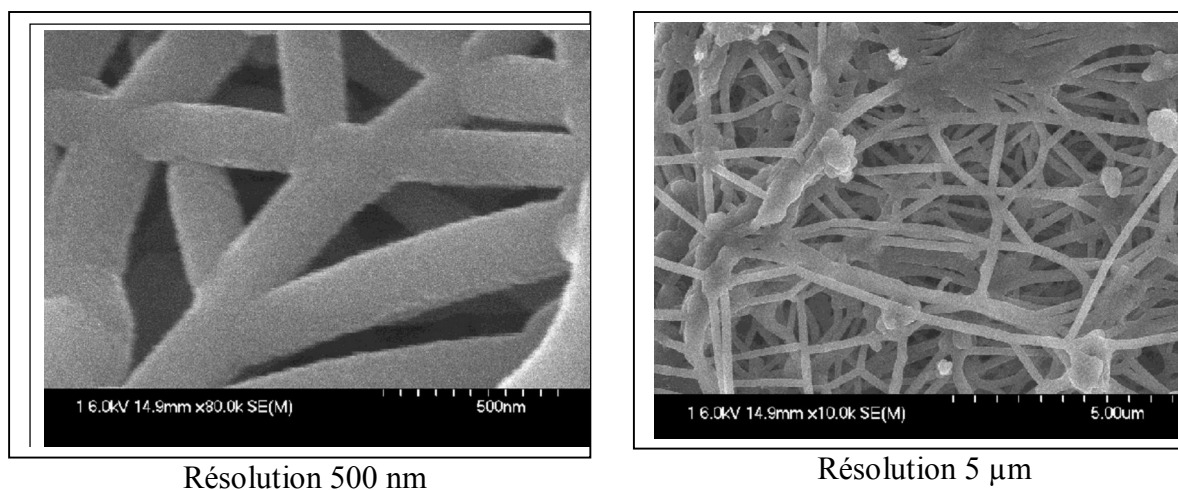


Figure 20: Vue microscopique d'un support vierge de la membrane type PTFE

Un mélange équimolaire Aliquat 336 –TBP est préparé en solubilisant 5 ml d'Aliquat 336 et 3 ml de TBP dans 30 ml de chloroforme. Dans chaque cas, le mélange organique ainsi obtenu est mis dans une boîte de pétri où la membrane est imprégnée pendant 12 heures. La membrane analysée après imprégnation montre une morphologie de la surface de la membrane (figure 21) différente de celle d'avant imprégnation (Figure 20).

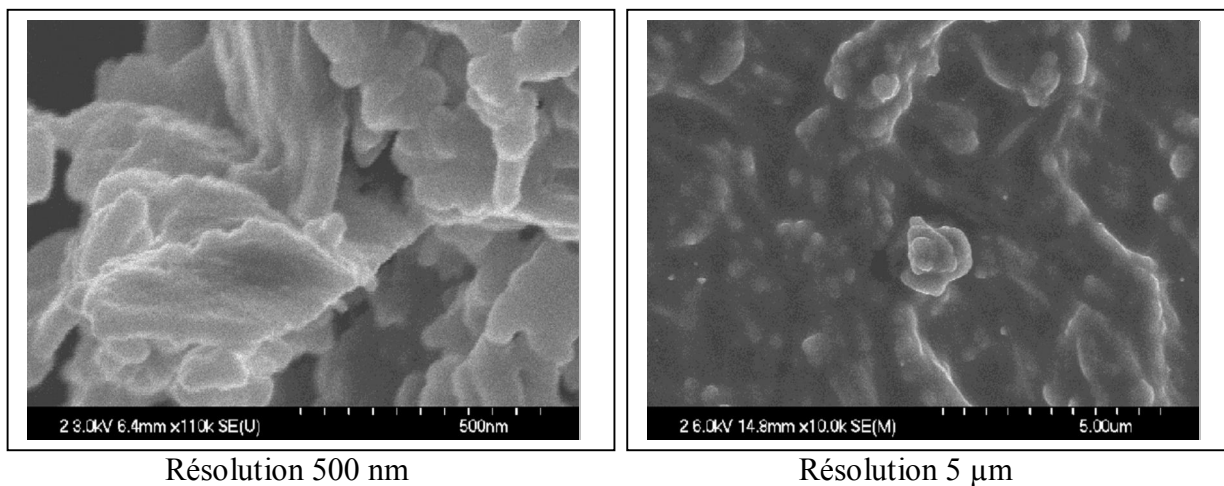


Figure 21: Vue microscopique d'un support d'une membrane type PTFE après imprégnation

VI.2. Montage de la membrane

Les extractions par la membrane liquide supportée sont effectuées à l'aide d'une cellule en téflon qui est constituée de deux blocs dits compartiments entre lesquels est placée une membrane liquide type PTFE, imprégnée auparavant dans un mélange d'extractants dilué dans du chloroforme. La solution du compartiment gauche, dite phase d'alimentation contient les espèces à extraire et celle de droite, dite phase réceptrice contient la solution d'épuration.

Toutes les expériences ont été réalisées en mode discontinu qui consiste à mettre la solution d'alimentation en agitation, le temps écoulé, on enlève cette solution et on injecte la solution d'acide sulfurique 2 M dans la phase d'épuration.

Les deux solutions sont agitées à la même vitesse à l'aide d'agitateurs mécaniques.

Le montage de la membrane est schématisé dans la figure (22).

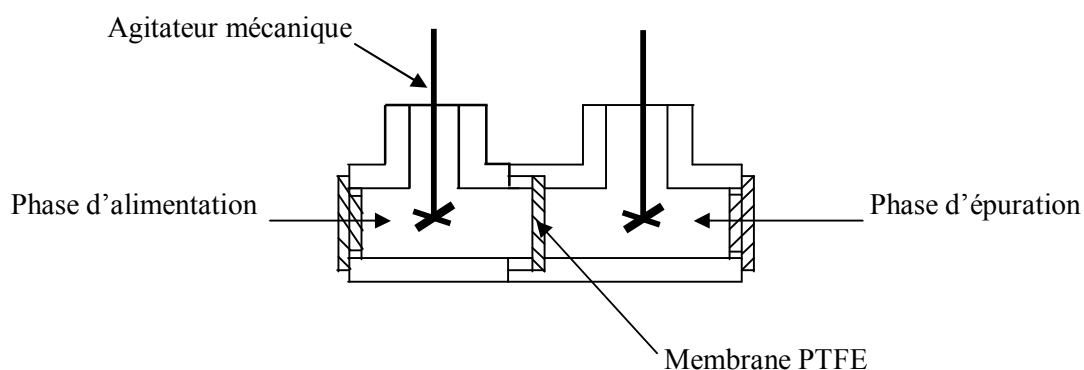


Figure 22: Montage de la membrane de Lewis

VI.3. Régénération de la membrane

Une membrane utilisée est régénérée de la manière suivante :

On prépare 50mL d'une solution d'acide chlorhydrique HCl 6 M à partir d'une solution HCl (36,5%), on introduit la membrane dans cette solution et on agite pendant 1 heure.

La membrane est rincée, par la suite, avec de l'acétone et puis avec de l'eau distillée et doucement époncée avec du papier Joseph.

VI.4. Extraction du Cu (II) sur MLS par l'Aliquat 336/TBP

Avant l'utilisation de la méthodologie des plans d'expériences, une étude expérimentale préliminaire justifiant cette méthodologie a été réalisée pour voir l'effet, sur le rendement de l'extraction, des paramètres suivants:

- Concentration du thiocyanate de potassium,
- Concentration d'acétate d'ammonium,
- pH initial de la phase d'alimentation.

VI.4.1. Extraction du cuivre (II) en présence de KSCN

L'extraction du cuivre (II) par l'Aliquat 336/TBP a lieu dans le domaine de concentration de KSCN variant de 0,01M à 0,1M, les autres paramètres expérimentaux ont été maintenus constants à savoir $pH_i = 2$, $[CH_3COONH_4] = 1M$, $[Cu(II)]_0 = 0,01M$, $V_a = 450\text{tpm}$, $T = 20^\circ C$.

L'évolution des rendements d'extraction du cuivre (II) en fonction du temps a été suivie pour chaque concentration de KSCN.

VI.4.2. Extraction du cuivre (II) en présence de CH_3COONH_4

A- En absence de KSCN

L'extraction du cuivre (II) par l'Aliquat 336/TBP a lieu dans le domaine de concentration de CH_3COONH_4 variant de 0,1M à 2M, les autres paramètres expérimentaux ont été maintenus constants à savoir $pH_i = 2,0$; $[Cu(II)]_0 = 0,01 M$, $V_a = 450 \text{ tpm}$, $T = 20^\circ C$.

L'évolution des rendements d'extraction du cuivre (II) en fonction du temps a été suivie pour chaque concentration de CH_3COONH_4 .

B - En présence de KSCN

L'extraction du cuivre (II) par l'Aliquat 336/TBP a lieu dans le même domaine de concentration de CH_3COONH_4 précédent c'est à dire de 0,1 M à 2 M mais cette fois ci en présence de KSCN avec une concentration de 0,1 M, les autres paramètres expérimentaux ont été maintenus constants : $pH_i = 2$, $[Cu(II)]_0 = 0,01 M$, $V_a = 450 \text{ tpm}$, $T = 20^\circ C$.

L'évolution des rendements d'extraction du cuivre (II) en fonction du temps a été suivie pour chaque concentration de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

VI.4.3 Extraction du cuivre (II) à différentes valeurs de pH_i

L'extraction du cuivre (II) par l'Aliquat 336/TBP a lieu dans le domaine de pH initial de la phase d'alimentation variant de 2,0 à 6,7. Les autres paramètres expérimentaux ont été maintenus constants à savoir $[\text{KSCN}] = 0,1 \text{ M}$, $[\text{CH}_3\text{COONH}_4] = 1 \text{ M}$, $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,01 \text{ M}$, $V_a = 450 \text{ tpm}$, $T = 20^\circ\text{C}$.

L'évolution des rendements d'extraction du cuivre (II) en fonction du temps a été suivie pour chaque valeur de pH_i.

VI.5. Réalisation des extractions du Cu(II) correspondantes au plan factoriel

Les valeurs regroupées dans le tableau (17) sont celles des conditions opératoires des huit expériences correspondantes au modèle mathématique.

Tableau 17 : Récapitulatif des paramètres d'extractions réalisées correspondantes au plan factoriel

N°	pH	[KSCN](M)	[CH ₃ COONH ₄](M)
1	2	0,01	0,01
2	2	0,01	0,1
3	2	0,1	0,01
4	2	0,1	0,1
5	5	0,01	0,01
6	5	0,01	0,1
7	5	0,1	0,01
8	5	0,1	0,1

VII. Extraction du Bi(III) par les deux techniques de séparation liquide-liquide et membranaire

VII.1. Etude cinétique de l'extraction liquide-liquide du Bi(III)

L'extractant par solvant du Bi(III) a été réalisée cette fois par un extractant commerciale c'est L'Aliquat 336 dilué dans le chloroforme.

Des échantillons de la solution aqueuse ont été prélevés aux temps de contact suivants : 5, 10, 15, 20, 30 et 40 minutes.

L'étude cinétique a été réalisée pour deux concentrations initiales, de la solution aqueuse en Bi(III), qui sont $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ et $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Une étude diffusionnelle a été menée par la suite dans le but de déterminer l'étape déterminante lors du transport du Bi(III).

VII.2. Etude cinétique de l'extraction du Bi(III) par membrane liquide supportée

VII.2.1. Propriétés des membranes utilisées

Le tableau (18) regroupe les principales caractéristiques des membranes utilisées.

Tableau 18 : Caractéristiques des membranes utilisées

	PVDF	PVDF 2	PTFE
Dimension des pores de la membrane, μm	0,22	0,10	0,22
Porosité, %	75	70	85
diamètre, mm	47	47	47

VII.2.2. Effet de la nature de la membrane sur le rendement d'extraction

Des extractions sur membranes liquides supportées ont été réalisées en utilisant trois types de support (Tableau 18).

L'effet du temps de contact sur le rendement d'extraction a été réalisé pour chaque type de membrane.

Une étude diffusionnelle a été réalisée par la suite afin de déterminer l'étape qui contrôle la vitesse d'extraction du cation métallique et qui est l'étape la plus lente.

Partie III

Résultats & discussion

I Introduction

Notre travail est subdivisé en trois sections:

- Réalisation des extractions liquide-liquide pour les cations métalliques suivants: Bi(III), Ni(II) et Hg(II).

L'extraction du Bi(III) a été menée par le composé « AADDMDP ».

L'extraction du Ni(II) a été menée par deux acides: « AAODMDP » et « AAHDMDP ».

Une étude comparative a été réalisée par la suite.

L'extraction de Hg(II) a été réalisée en utilisant un liquide ionique synthétisé à partir du D2EHPA et 1-Bu-imid.

- Extraction sur membrane liquide supportée pour les cations suivants: Cu(II) et Bi(III).
L'extraction des cations Bi(III) a été menée par l'Aliquat 336, celle des cations Cu(II) a été réalisée par un mélange synergique d'extractants Aliquat 336/TBP.
- Etudes cinétique et diffusionnelle comparatives de l'extraction du Bi(III) par les deux techniques de séparation (extraction par solvant et par membrane liquide supportée) en utilisant un même extractant «Aliquat 336».

Dans chaque cas de technique d'extraction et pour chaque cation une étude paramétrique a été réalisée dans le but de déterminer les conditions optimales d'extraction.

Dans le cas de l'extraction liquide-liquide, nous avons testé des extractants synthétisés, il s'agit de:

- Acides aminoalkyldiphosphoniques pour le Bi(III) et Ni(II).
 - l'AADDMDP pour Bi(III)
 - l'AAODMDP et l'AAHDMDP pour Ni(II)
- Liquide ionique pour le Hg(II).

Dans le cas de l'extraction par membrane liquide supportée, notre travail porte sur l'optimisation de l'extraction du cuivre(II) par un mélange équimolaire d'extractants Aliquat336/TBP.

L'étude expérimentale a été effectuée selon un modèle mathématique « plan factoriel » qui nous permettra de prédire les performances de l'extraction.

Enfin, une étude cinétique comparative de l'extraction du Bi(III) par les deux techniques de séparation (extraction par solvant et par membrane liquide supportée), a été menée en utilisant un même extractant «Aliquat 336». Différents types de membranes ont été utilisées afin de comparer leurs performances et de déduire celles qui correspondent le mieux aux conditions optimales.

II. Technique d'extraction liquide-liquide

II.1. Extraction du Bismuth (III) par l'AADDMDP

II.1.1 Etude cinétique de l'extraction du Bi(III)

Les concentrations initiales de Bi(III) et de l'AADDMDP sont respectivement prises égales à $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ et 10^{-3}M . Le temps d'agitation est fait varier de 0 à 40 minutes avec un rapport volumique égal à 1. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure (23).

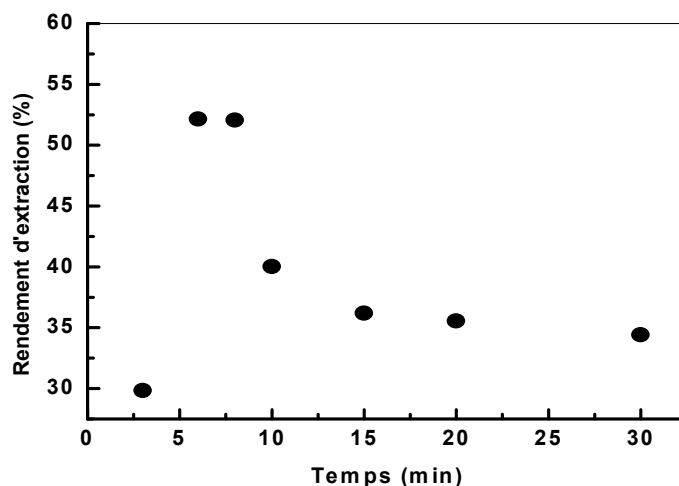


Figure 23: Etude cinétique de l'extraction du Bismuth (III)
 $[\text{Bi(III)}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{M}$, $[\text{AADDMDP}] = 10^{-3} \text{M}$, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$, $\text{pHi} = 2,9$, $T = 20^{\circ}\text{C}$.

Les résultats montrent qu'un rendement maximal d'extraction (52,13 %) est obtenu après 6 minutes d'agitation modérée.

II.1.2. Effet du rapport molaire

Pour plus commodité, nous avons travaillé avec le rapport molaire des concentrations initiales du métal et d'extractant défini par la relation:

$$Q = \frac{n_{\text{extractant}}}{n_{\text{métal}}} \quad (15)$$

L'effet du rapport molaire sur le rendement d'extraction a été étudié dans le domaine de $Q = 1$ à 5 ce qui correspond à des concentrations en extractant AADDMDP allant de $5 \cdot 10^{-4} \text{mol/l}$ à $2,5 \cdot 10^{-3} \text{mol/l}$.

Les résultats montrent qu'un rapport molaire égal à 2 permet d'obtenir un rendement maximal de 52,1 %, ce rapport correspond à une concentration en extractant égale à 1mmol.L^{-1} (Figure 24).

Les résultats montrent une augmentation du rendement d'extraction, jusqu'à la valeur du rapport molaire égale 2. Cependant, au-delà de cette valeur correspondant à la concentration en extractant égale à $2,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, le rendement d'extraction diminue. Ce comportement peut être dû à la présence d'un grand nombre de molécules d'acide dans la solution, qui par des liaisons hydrogène intermoléculaires, rendent difficile la libération des protons. Donc, une augmentation forte en extractant diminue le rendement d'extraction.

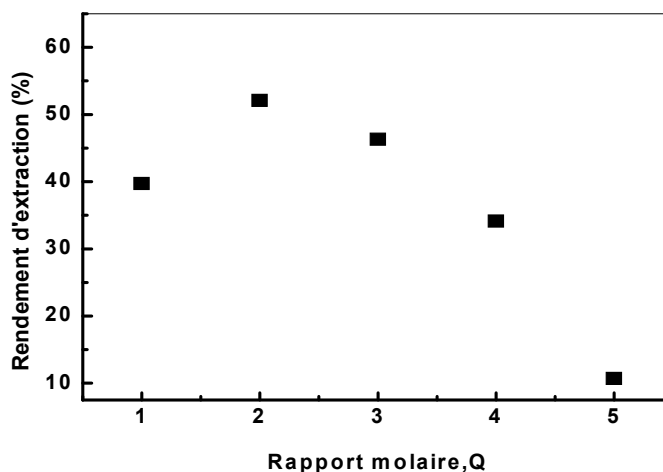


Figure 24: Effet du rapport molaire sur le rendement de l'extraction du Bi(III)
 $[\text{Bi(III)}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$, $t_{\text{eq}} = 6 \text{ mn}$, $T = 20^{\circ}\text{C}$.

II.1.3. Calcul des coefficients stœchiométriques

L'étude de la nature des espèces formées au cours de l'extraction liquide-liquide des cations métalliques et des coefficients stœchiométriques des équations d'équilibres mis en jeu est réalisée par la méthode dite "des pentes".

Cette méthode s'appuie sur la détermination des valeurs des coefficients de distribution des ions métalliques en faisant varier l'un des paramètres suivants: pH, concentration de l'extractant et en maintenant les autres paramètres constants, en solution diluée. La méthode repose sur les hypothèses suivantes:

- ✓ Une seule espèce métallique est prépondérante dans chaque phase,
- ✓ En phase aqueuse, seuls les cations Bi(III) sont présents,
- ✓ En phase organique, un seul complexe métallique est extrait.

Pour l'étude stœchiométrique de la réaction d'extraction du Bi(III), on trace la courbe qui donne le logarithme du coefficient de distribution (D) en fonction du logarithme de la concentration de l'extractant AADDMDP ainsi que $\text{Ln}D$ en fonction du pH à l'équilibre.

Les pentes des droites obtenues sont respectivement 1,4 et 0,5 (Figures 25 & 26).

Notre acide est présent sous sa forme dimère comme présenté sur la figure (27).

Il est symbolisé par: $(\text{AH}_4)_2$

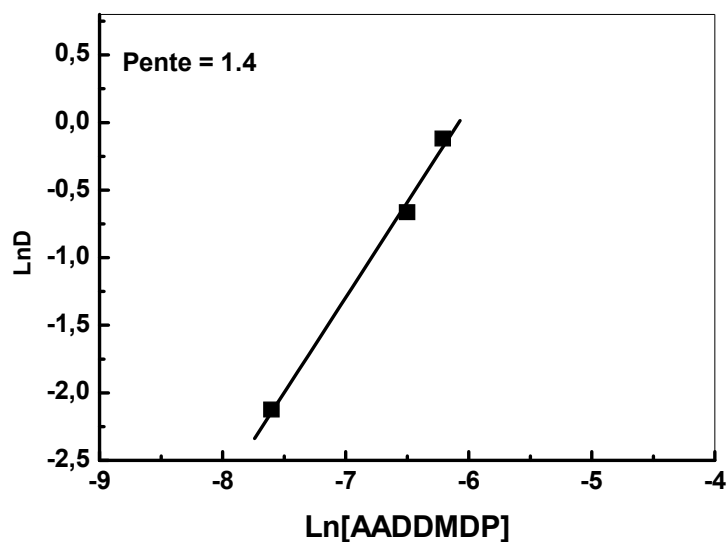


Figure 25: Évolution du coefficient de distribution en fonction de la concentration en AADDMDP, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$, $T = 20^\circ\text{C}$.

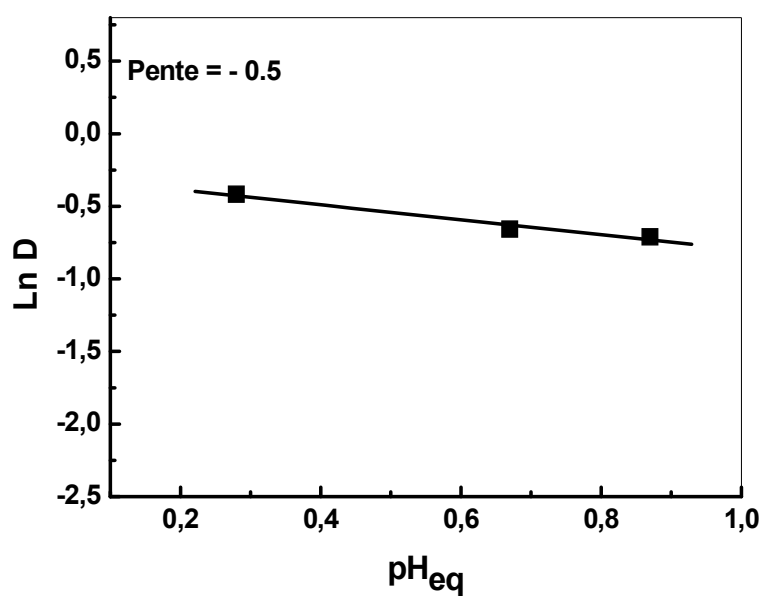


Figure 26: Évolution du coefficient de distribution en fonction du pH_{eq} .

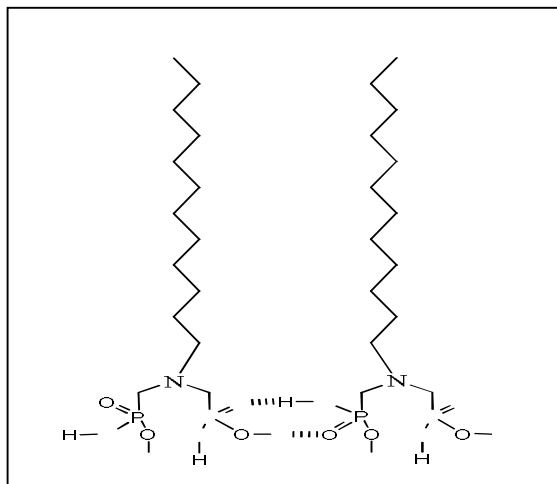


Figure 27: Forme dimère de l'acide aminododécyl diméthylène diphosphonique

D'après les résultats, on a libération d'un proton et trois molécules dimères sont engagées dans la complexation du cation Bi (III). La valeur expérimentale de 1,4 est proche de 3/2.

L'équation d'équilibre peut être écrite comme suit:



L'AADDMDP extrait le Bismuth(III) avec des rendements qui sont appréciables du fait que les extractions effectuées sont à un seul cycle.

II.1.4. Effet de la force ionique sur l'extraction du Bi(III)

La force ionique est une grandeur qui mesure la tension du champ électrique dans une solution. Pour vérifier l'influence de la force ionique sur le rendement d'extraction, nous l'avons fait modifier dans la phase aqueuse par l'addition de sel à différentes valeurs de concentration. La force ionique est déterminée suivant la formule de D. Huckel:

$$\mu = 1/2 \sum C_i Z_i^2 \quad (16)$$

Avec : μ : la force ionique de la phase aqueuse.

C_i : la concentration de l'ion "i".

Z_i : sa charge.

En premier lieu on a étudié l'effet de l'ajout de deux sels, l'acétate de sodium puis le nitrate de potassium à la même concentration de 0,01M; afin de prévoir le sel qui aura une amélioration prononcée sur le rendement d'extraction. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure ci-dessous (Figure 28).

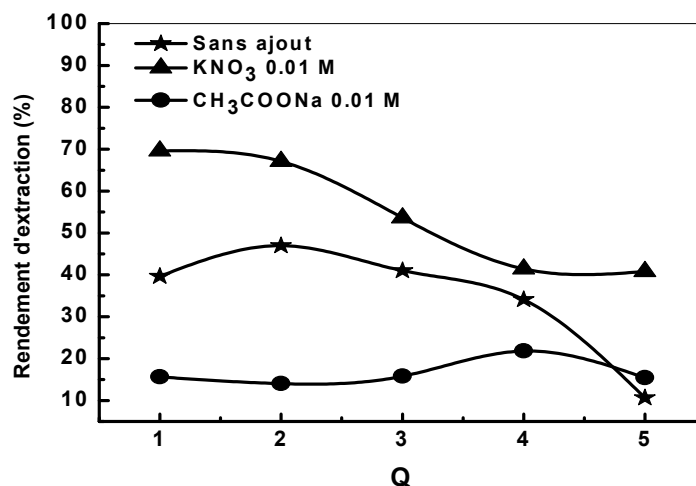


Figure 28: Effet de l'ajout d'un sel sur le rendement d'extraction du Bi(III)
 $[\text{CH}_3\text{COONa}] = [\text{KNO}_3] = 0,01\text{M}$, $[\text{Bi(III)}] = 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$, $t_{\text{eq}} = 6\text{mn}$.

D'après ces résultats, on remarque que l'ajout de CH_3COONa diminue le rendement d'extraction par contre l'ajout de KNO_3 a augmenté le rendement jusqu'à 70%, ceci est dû au milieu basique imposé par l'acétate de sodium qui entre en compétition dans l'extraction, c'est pourquoi on s'est intéressé à l'étude de l'évolution du rendement en fonction de la variation de la concentration de la phase aqueuse en KNO_3 .

Les concentrations en KNO_3 sont prises égales à 0,01 M (0,030g/l), 0,1 M (0,303g/l), et 1 M (3,033 g/l).

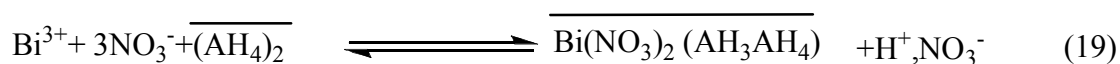
Les conditions opératoires sont fixées comme précédemment. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure (29).

D'après ces résultats, le rendement est de 70,0% à $Q=1$ après l'ajout de KNO_3 0,01M; l'augmentation de la concentration de KNO_3 dans l'intervalle de 0,1-1M produit un effet négatif sur le rendement d'extraction.

Les coefficients stœchiométriques de l'équation d'équilibre de l'extraction du Bi (III) par l'AADDMDP après ajout de KNO_3 sont déduits des pentes des droites représentant $\text{Ln}D$ vs. $\text{Ln}[\text{AADDMDP}]$ et $\text{Ln}D$ vs. pH_{eq} (Figures 30 & 31).

Les pentes sont respectivement égales à (0.75) pour l'extractant et 1 pour le pH.

L'équation d'équilibre s'écrit comme suit:



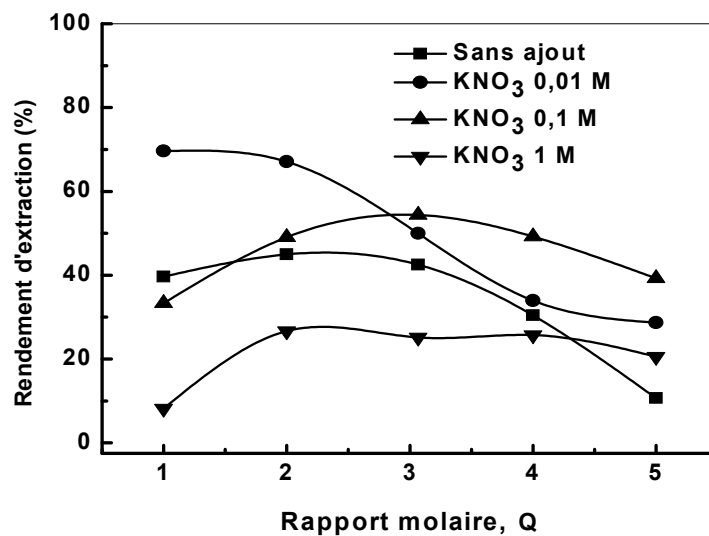


Figure 29: Variation du rendement d'extraction du Bi(III) en fonction de l'ajout de KNO₃, [Bi(III)] = 5.10⁻⁴ M, V_{aq} / V_{org} = 1, t_{eq}=6mn, T=20°C.

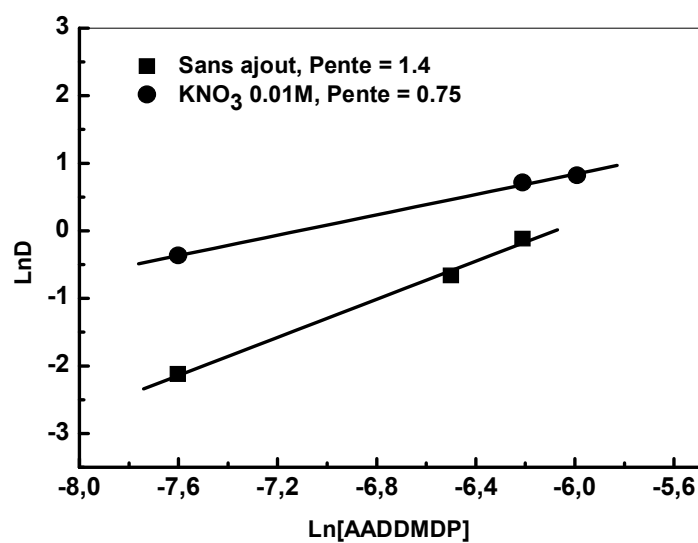


Figure 30: Évolution du coefficient de distribution en fonction de la concentration de l'AADDMDP, [Bi(III)] = 5.10⁻⁴M, V_{aq}/V_{org} = 1, t_{eq}= 6mn, T = 20⁰C

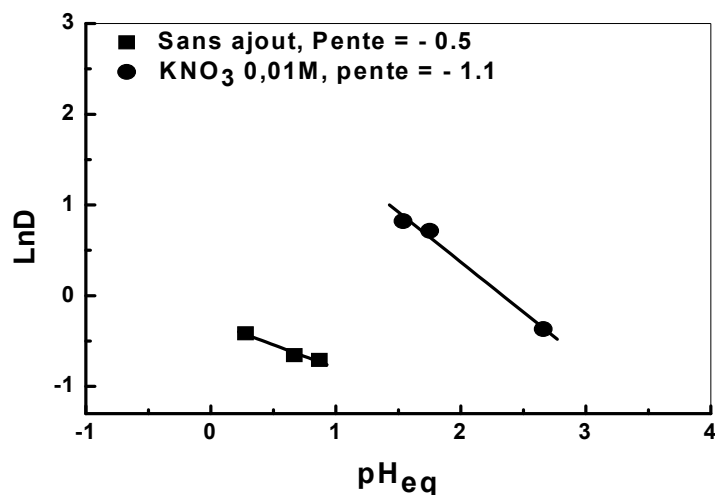


Figure 31: Variation du coefficient de distribution en fonction du pH_{eq}
 $[\text{Bi(III)}] = 5.10^{-4}\text{M}$, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$, $t_{\text{eq}} = 6\text{mn}$, $T = 20^{\circ}\text{C}$.

II.1.5. L'effet d'ajout de l'acide nitrique

Pour examiner l'influence de l'acidité de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction, le pH initial a été modifié par l'ajout, avant extraction, de quantités adéquates d'acide nitrique (acide à ion commun) à la phase aqueuse.

La figure (32) montre que l'acidité a un effet négatif sur le rendement d'extraction.

Les valeurs maximales obtenues sont 21,0 % à $\text{pH}_i = 1,0$ et 44,0 % à $\text{pH}_i = 2,0$, ceci est dû à la présence des espèces chimiques dont la nature sera déterminée dans la partie suivante.

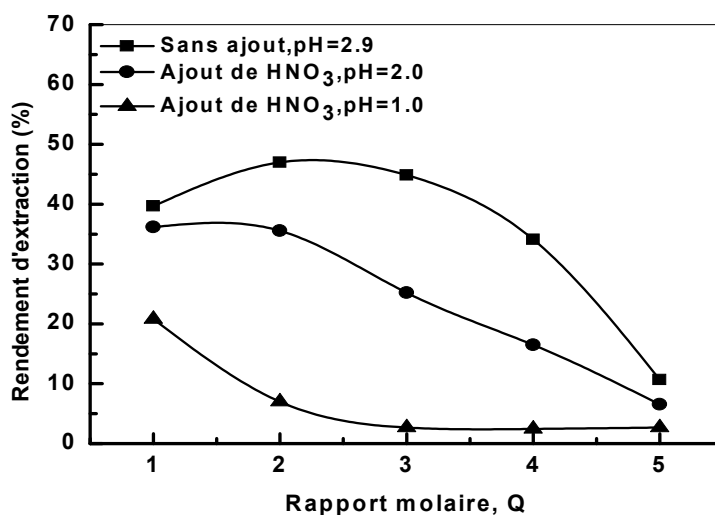


Figure 32: Variation du rendement d'extraction du Bi(III) en fonction de Q à différents pH_i
 $[\text{Bi(III)}] = 5.10^{-4}\text{M}$, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$, $t_{\text{eq}} = 6\text{mn}$, $T = 20^{\circ}\text{C}$.

II.1.6. Calcul de la distribution initiale des espèces aqueuses de Bismuth(III)

Dans le but de connaître sous quelle forme se trouve le Bismuth (III) en milieu aqueux aux différentes valeurs de pH, nous avons entrepris à l'aide du logiciel MEDUSA [1] (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) la détermination des pourcentages des espèces présentes dans nos solutions initiales utilisées dans l'extraction (Figure 33).

Cette figure reporte la distribution calculée des espèces aqueuses de Bismuth en fonction du pH. On remarque que dans le domaine de pH [1 - 2,9], deux espèces chimiques sont majoritaires Bi(III) et $(\text{BiOH})^{2+}$.

L'espèce chimique responsable de la diminution du rendement d'extraction, pour les faibles valeurs de pH de la phase aqueuse, ne peut être que $(\text{BiOH})^{2+}$.

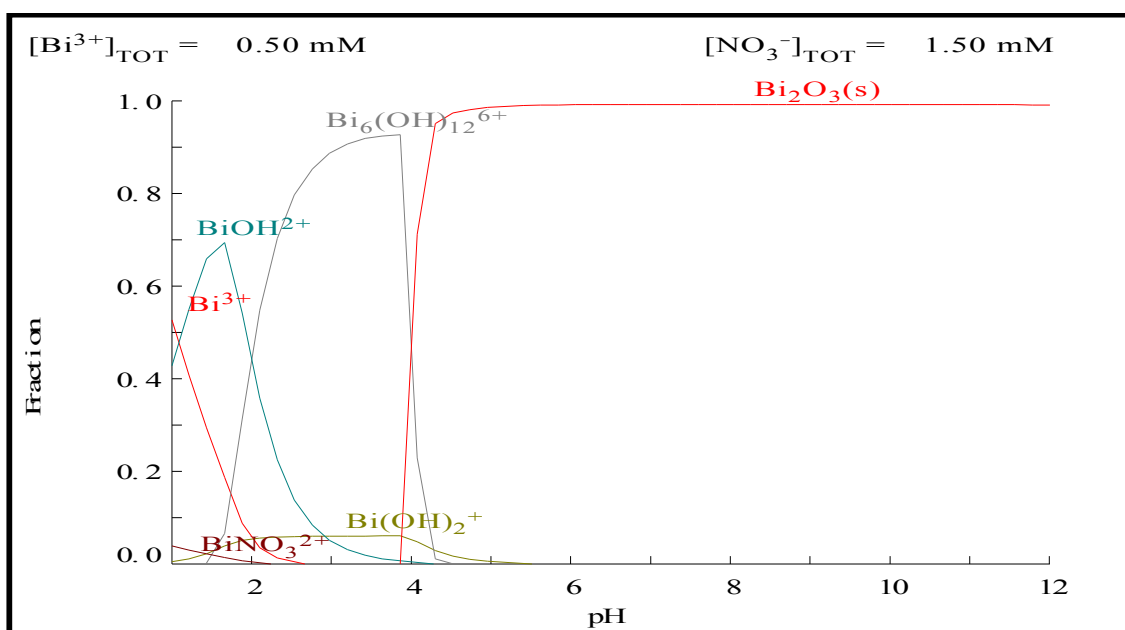


Figure 33: Distribution des espèces aqueuses de Bismuth (0,5 mmol L⁻¹) en milieu nitrate en fonction de pH

II.1.7. Effet de la température

Les extractions ont été réalisées à différentes températures afin d'étudier l'influence de cette dernière sur le pouvoir chélatant de l'AADDMDP. D'après la figure (34), plus la température augmente, moins l'extraction se fait.

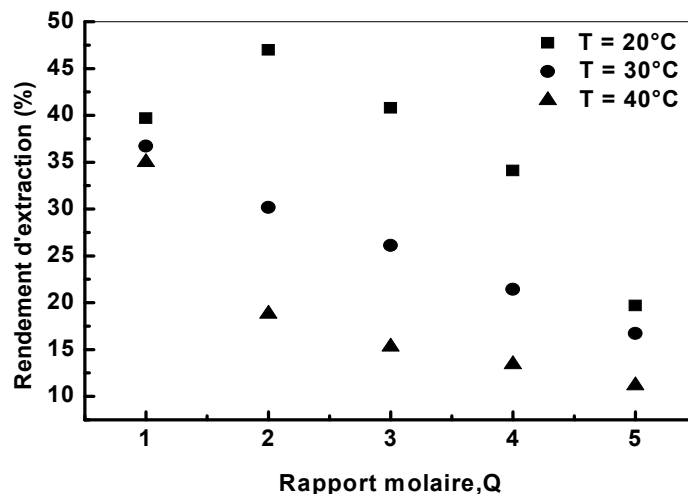


Figure 34: Variation du rendement d'extraction du Bi(III) fonction de Q à différentes températures
 $[\text{Bi(III)}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{M}$, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$, $t_{\text{eq}} = 6 \text{mn}$.

Cette constatation nous permet de prévoir l'étude de la désextraction du Bismuth (III) par un simple chauffage. Ceci est intéressant du point de vue économique pour récupérer l'acide et valoriser le métal.

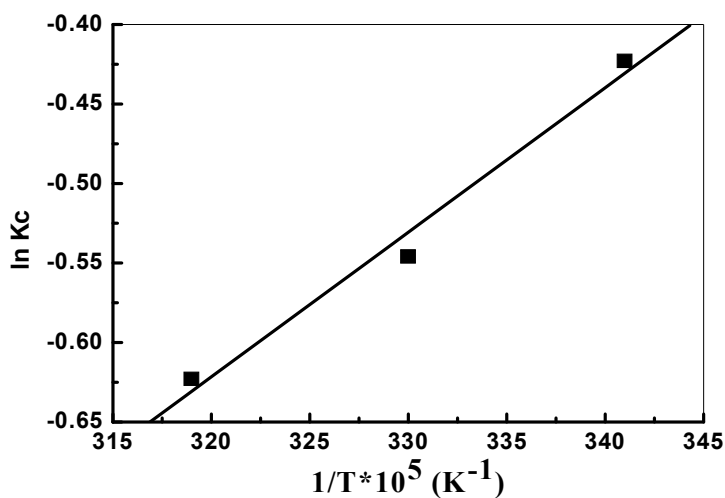


Figure 35: Variation de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$

Des paramètres thermodynamiques ont été calculés en utilisant l'équation de Van't Hoff.

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (17)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (18)$$

ΔH , ΔS , ΔG et T sont respectivement l'enthalpie, l'entropie, l'énergie de Gibbs et la température.

Les valeurs des constantes d'équilibre « K_c » ont été calculées, pour chaque température, en utilisant l'équation suivante:

$$K_c = F_e / (1 - F_e) \quad (19)$$

F_e représente la fraction de Bi (III) extraite à l'équilibre.

La représentation graphique de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$ est une droite (Figure 35) dont le facteur de corrélation est de 0,9947.

Les valeurs numériques de ΔH et ΔS ont été déduites de cette droite, les résultats sont groupés dans le tableau 19.

La valeur négative de l'enthalpie libre indique que le processus d'extraction est spontané, la valeur négative de l'enthalpie ΔH montre que le processus est exothermique.

Enfin, le signe et la valeur de la fonction entropie indiquent la stabilité du complexe formé.

Tableau 19: Constantes thermodynamiques (Extraction du Bi(III))

Paramètres Thermodynamiques	Valeurs
ΔH (KJ/mol)	- 7.47
ΔS (J/ K)	- 29.33
ΔG (KJ/mol)	- 1.029 (T=20°C)

II.1.8. Conclusion

L'étude de l'effet du temps de contact des deux phases aqueuse et organique, sur le rendement d'extraction du Bi(III) par l'AADDMDP, a montré que la cinétique est rapide.

Les valeurs optimales des paramètres d'extraction pour une concentration en Bi(III) de 0,5 mmol. L⁻¹ et une concentration initiale en extractant de 1 mmol.L⁻¹ sont:

Un rapport molaire $Q = 2$ et un rapport volumique $V_{aq}/V_{org} = 1$.

L'ajout du sel acétate de sodium diminue le rendement d'extraction par contre le sel nitrate de potassium à une concentration de 0,01M fait augmenter le rendement jusqu'à 70,0% pour un rapport molaire égal à 1.

L'augmentation de l'acidité de la phase aqueuse contenant le cation Bi(III), a un effet négatif sur le rendement d'extraction.

II.2 Extraction liquide-liquide du Nickel (II) par l'AAODMDP et l'AAHDMDP

II.2.1. Extraction du Ni(II) par l'AAODMDP

II.2.1.1. Effet du rapport volumique

Les résultats présentés dans la figure (36) montrent la variation du rendement d'extraction avec le rapport volumique des deux phases aqueuse et organique.

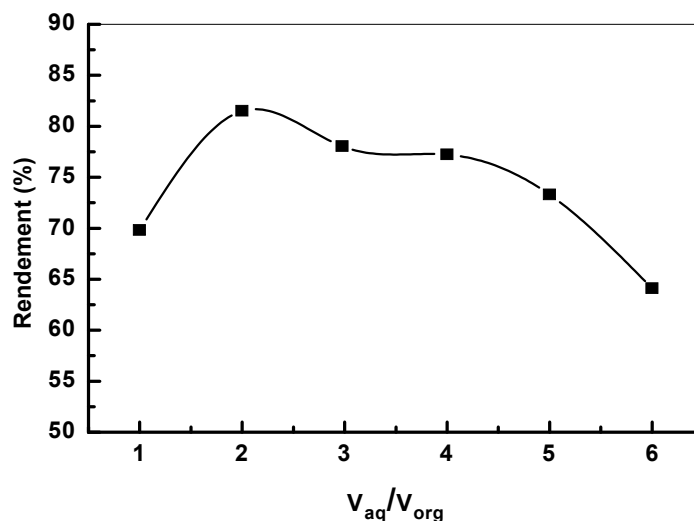


Figure 36: Variation du rendement d'extraction du Ni(II) par l'AAODMDP en fonction de V_{aq}/V_{org} [AAODMDP] = 10^{-3} M, [Ni(II)] = $5 \cdot 10^{-4}$ M, T = 20°C.

Les résultats montrent qu'un rapport volumique V_{aq}/V_{org} égal 2, correspond au meilleur rendement d'extraction (81,5%) ; ceci explique que le volume de la phase aqueuse doit être le double de celui de la phase organique pour que Ni(II) soit mieux extrait.

II.2.1.2 Cinétique d'extraction

Nous avons suivi l'évolution du rendement d'extraction du Ni(II), par notre extractant synthétisé, en fonction du temps (Figure 37).

Les résultats montrent que la cinétique d'extraction est rapide et que le meilleur rendement est obtenu après 3 minutes d'agitation.

C'est le temps optimal, correspondant à un rendement maximal, celui-ci a été utilisé comme temps d'agitation pour les différentes extractions qui suivront.

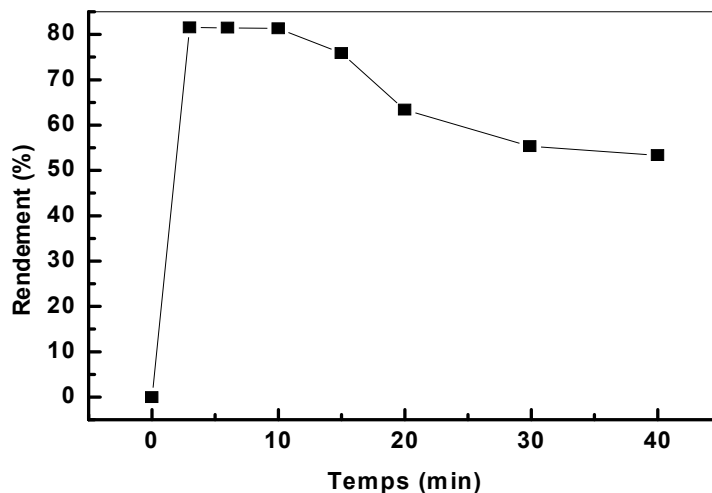


Figure 37: Cinétique d'extraction du Ni(II) par l'AAODMDP
 $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 2$, $T = 20^{\circ}\text{C}$, $[\text{AAODMDP}] = 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Ni(II)}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

II.2.1.3. Effet du rapport molaire

La figure (38) montre la variation du rendement de l'extraction en fonction du rapport molaire, ceci afin de déduire son effet.

Il s'avère que le rendement de l'extraction diminue avec l'augmentation du rapport molaire.

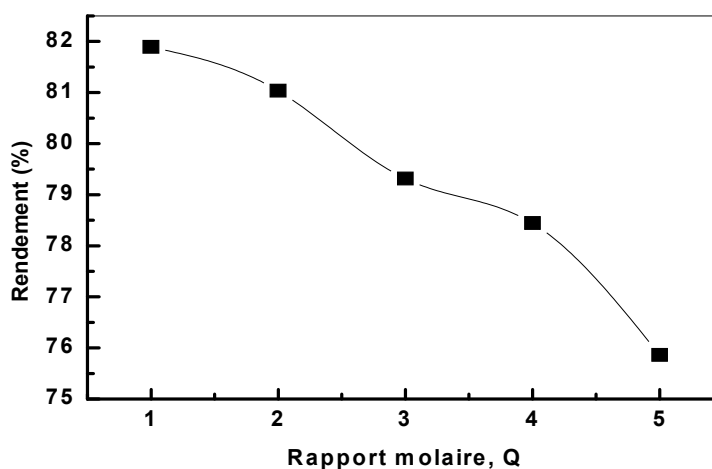


Figure 38: Variation du rendement d'extraction du Ni(II) par l'AAODMDP en fonction du rapport molaire
 $[\text{Ni(II)}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 2$, $t_{\text{eq}} = 3 \text{ mn}$, $T = 20^{\circ}\text{C}$.

II.2.1.4. Effet de la force ionique

L'étude de l'effet de la force ionique, sur le rendement d'extraction, a été examinée en la modifiant dans la phase aqueuse par addition, séparément, de deux sels: nitrate de potassium et acétate de sodium.

a/ Effet de l'ajout du nitrate de potassium

L'évolution du rendement d'extraction avec le rapport molaire a été suivie dans les trois cas d'addition, du sel nitrate de potassium, correspondantes aux concentrations 0,01 M, 0,1M et 1,0 M. Les autres conditions opératoires ont été fixées comme précédemment.

Les résultats présentés dans la figure (39) montrent l'effet de la concentration en KNO_3 sur l'évolution du rendement d'extraction avec le rapport molaire.

Au vu de ces résultats, nous constatons que l'ajout du sel KNO_3 aux concentrations 0,01M et 0,1M favorise l'extraction, néanmoins pour une concentration en KNO_3 égale à 1,0 M, la force ionique a un effet négatif sur le rendement d'extraction.

Le meilleur rendement d'extraction obtenu correspond à un ajout de KNO_3 égal à 0,1M avec un rapport molaire égal à 2 ($R= 88,1 \%$).

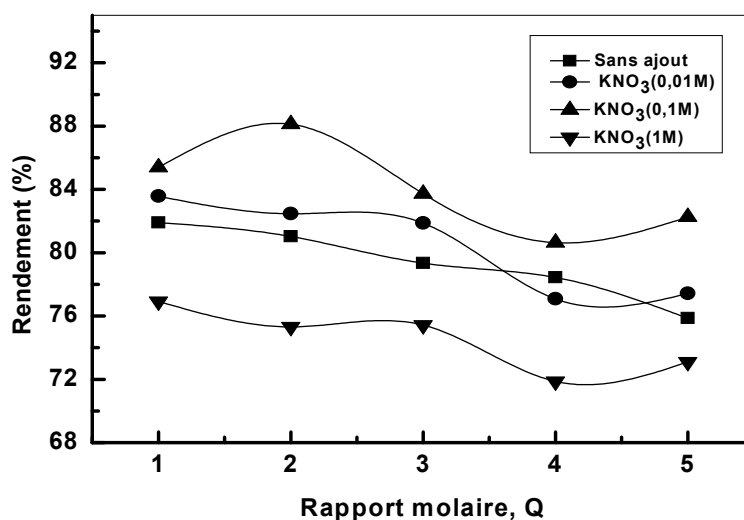


Figure 39: Influence de l'ajout du sel KNO_3 sur l'extraction du Ni(II) par l'AAODMDP
 $[\text{Ni(II)}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 2$, $t_{\text{eq}} = 3 \text{ mn}$, $T = 20^\circ\text{C}$.

b/ Effet de l'ajout du sel acétate de sodium

Les concentrations en acétate de sodium sont prises égales à 0,01 M, 0,1M et 1 M. Les autres conditions opératoires sont fixées comme précédemment.

Les résultats présentés dans la figure (40) montrent que l'ajout du sel CH_3COONa a un effet antagoniste sur le rendement d'extraction quelque soit le rapport molaire. Ceci peut être expliqué par les phénomènes de compétition entre les espèces formées lors de l'ajout du sel acétate de sodium dans la phase aqueuse.

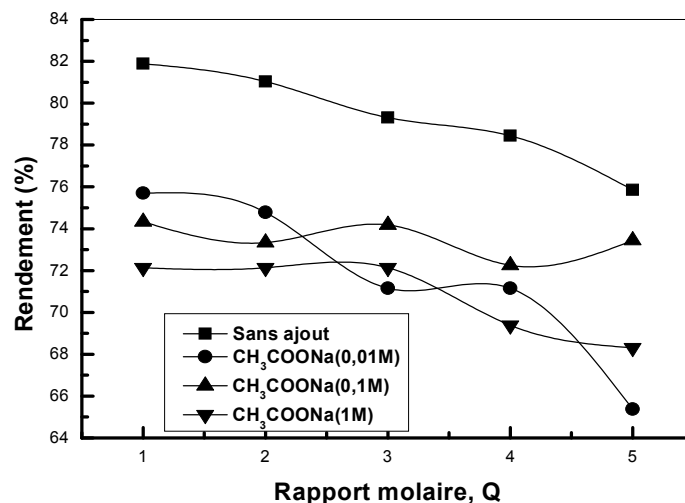


Figure 40: Influence de l'ajout du sel CH_3COONa sur l'extraction du Ni(II) par l'AAODMDP
 $[\text{Ni(II)}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 2$, $t_{\text{eq}} = 3 \text{ mn}$, $T = 20^\circ\text{C}$.

II.2.1.5. Influence de l'ajout en acide nitrique

L'étude de l'effet de l'acidité de la phase aqueuse, sur le rendement d'extraction du Ni(II) par l'extractant synthétisé AAODMDP, a été examinée par l'ajout d'un acide ayant un ion commun avec la phase aqueuse c'est l'acide nitrique.

Les résultats présentés dans la figure (41) montrent l'évolution du rendement d'extraction avec le rapport molaire à différentes valeurs de pH initial de la phase aqueuse.

Ces résultats nous permettent de déduire que l'augmentation de l'acidité de la phase aqueuse, a un effet négatif sur le rendement d'extraction pour les différentes concentrations en extractant. Ceci est en accord avec la règle de Lechatelier.

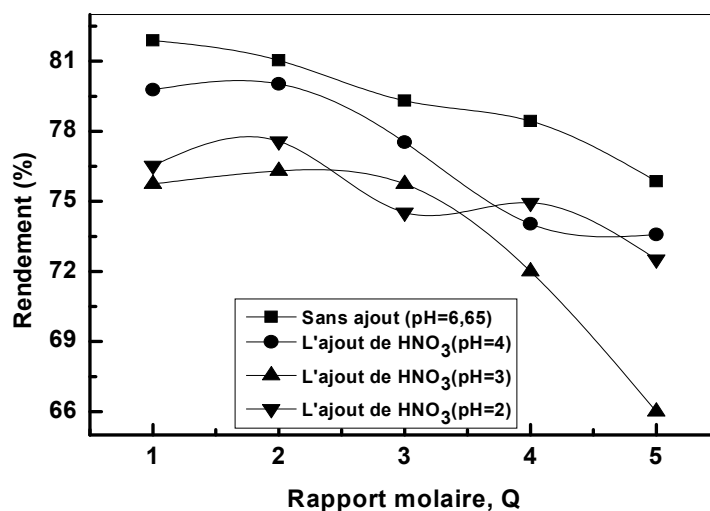


Figure 41: Influence de pH initial sur l'extraction du Ni(II) par l'AAODMDP
 $[\text{Ni(II)}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 2$, $t_{\text{eq}} = 3 \text{ mn}$, $T = 20^\circ\text{C}$.

II.2.1.6. Calcul de la distribution initiale des espèces aqueuses de Nickel(II)

Dans le but de connaître sous quelle forme se trouve le Nickel (II) en milieu aqueux aux différentes valeurs de pH, nous avons entrepris à l'aide du logiciel MEDUSA [1] la détermination des pourcentages des espèces présentes dans nos solutions initiales utilisées dans l'extraction (Figure 42).

Cette figure reporte la distribution calculée des espèces aqueuses du Nickel en fonction du pH dans le cas de l'ajout du sel nitrate de potassium à une concentration de 0,1M.

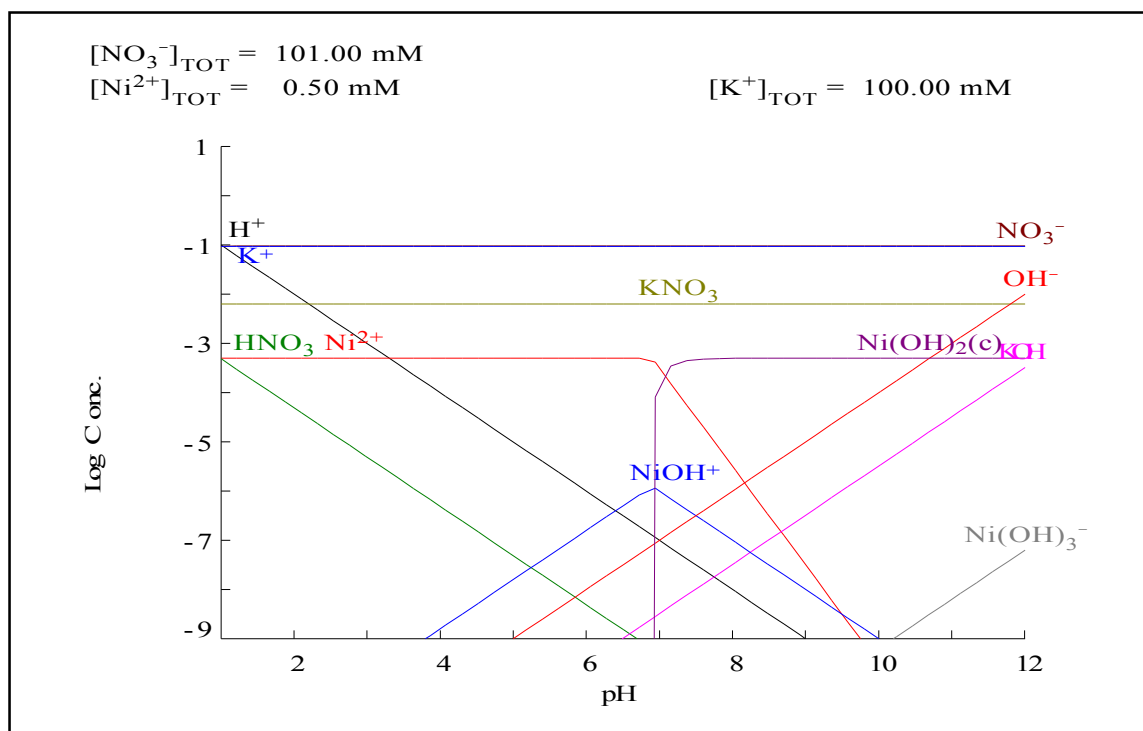


Figure 42: Distribution des espèces aqueuses de Nickel en fonction du pH en milieu nitrate

II.2.1.7. Influence de la température

L'effet de température a été étudié en suivant l'évolution du rendement d'extraction avec le rapport molaire pour trois valeurs: $T = 25, 35$ et 45°C .

Les résultats sont présentés dans la figure (43), Ils montrent que la température a un effet négatif sur l'extraction du Nickel (II), ce qui nous permettra de prévoir une étude approfondie de cet effet afin de récupérer notre acide (desextraction) pour la récupération de l'acide (extractant) et la valorisation du Nickel (II).

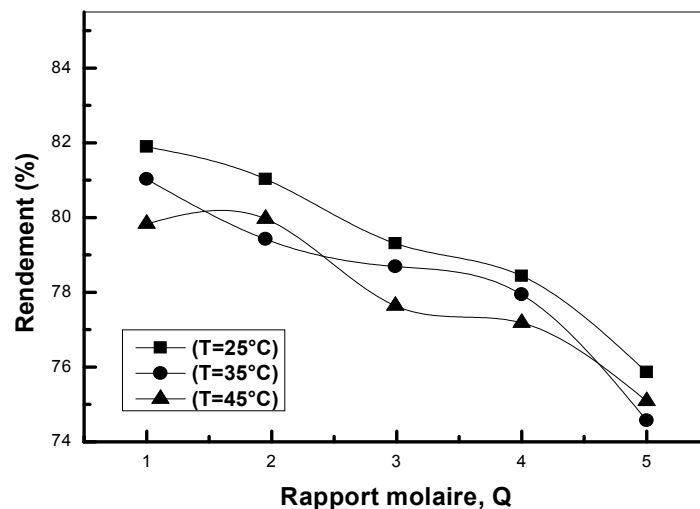


Figure 43: Influence de la température sur l'extraction du Ni(II) par l'AAODMDP
 $[\text{Ni(II)}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 2$, $t_{\text{eq}} = 3 \text{ mn}$.

II.2.1.8. Effet du rapport molaire sur l'extraction de Ni(II) en second cycle

Les résultats présentés dans la figure (44) montrent l'évolution du rendement d'extraction avec le rapport molaire pour deux cycles successifs.

Au vu de cette figure, nous constatons que dans un second cycle d'extraction le rapport molaire a un effet positif plus marquant dans le domaine [3 - 5].

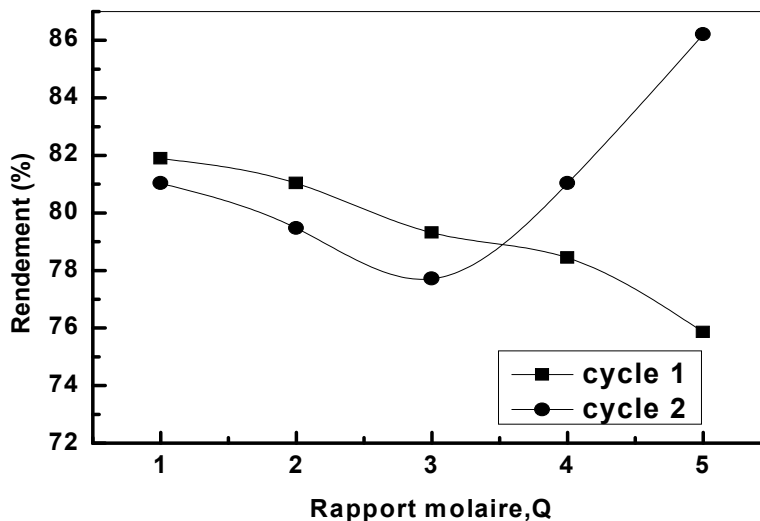


Figure 44: Effet du second cycle sur l'extraction du Ni(II)
 $[\text{Ni(II)}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 2$, $t_{\text{eq}} = 3 \text{ mn}$, $T = 20^\circ\text{C}$

II.2.1.9. Conclusion

L'étude de l'effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction du Ni(II) par l'AAODMDP a montré que la cinétique est rapide, un temps de 3 minutes suffit pour obtenir un rendement de 81,9%, dans les conditions suivantes: $[\text{Ni(II)}] = 5.10^{-4} \text{ M}$, $Q = 1$ et un rapport volumique $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}}$ égal à 2.

L'étude de l'effet de la force ionique sur le processus d'extraction nous a permis de déterminer les conditions optimales. Au fait, l'ajout du sel nitrate de potassium à une concentration de 0,1M, a augmenté le rendement d'extraction jusqu'à 88,1 % ceci avec un rapport molaire Q égal à 2.

II.2.2 Extraction du Nickel(II) par l'AAHDMDP

II.2.2.1. Effet du rapport volumique

Les résultats présentés dans la figure (45) montrent la variation du rendement d'extraction du Ni(II) par l'AAHDMDP.

Le domaine du rapport $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$ étudié est de 1 à 6.

Les résultats montrent qu'un rapport volumique, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}}$ égal 3, correspond au meilleur rendement d'extraction (62,4%).

Le transport des cations Ni(II) vers la phase organique, contenant l'extractant AAHDMDP, est donc plus facilitée lorsque $V_{\text{aq}} = 3 V_{\text{org}}$.

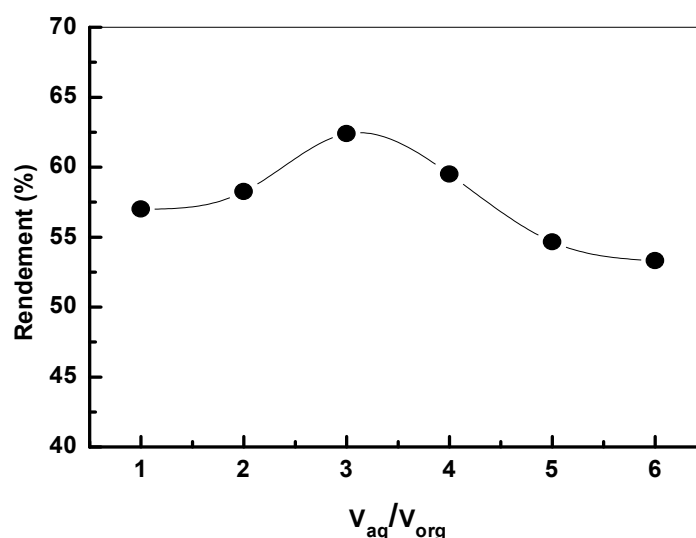


Figure 45: Variation rendement d'extraction du Ni(II) par l'AAHDMDP en fonction $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$
 $[\text{Ni(II)}]=10^{-3} \text{ M}$, $T=20^{\circ}\text{C}$.

II.2.2.2. Cinétique d'extraction

Les concentrations de Ni(II) et d'AAHDMDP sont prises égales à 10^{-3} M. Les solutions aqueuses de nitrate de nickel ont été préparées dans l'eau distillée. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure (46).

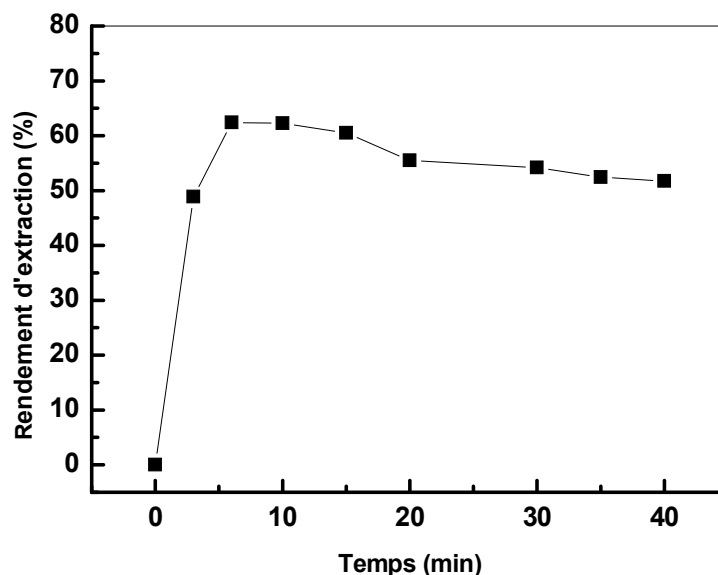


Figure 46 : Cinétique d'extraction du Ni(II) par l'AAHDMDP
 $V_{aq}/V_{org} = 3$, $[AAHDMDP] = 10^{-3}$ M, $[Ni(II)] = 10^{-3}$ M, $T = 20^{\circ}C$

Il en découle de la figure (46), que le meilleur rendement est obtenu après 6 minutes d'agitation. C'est ce temps d'équilibre qui va être utilisé, comme temps d'agitation, pour les différentes extractions qui suivront.

II.2.2.3. Effet du rapport molaire

L'influence de la variation du rapport molaire Q a été étudiée dans le domaine allant de 1 à 5. Les résultats, présentés dans la figure (47), nous a permis de déduire la valeur optimale du rapport molaire ($Q = 3$) correspondant à un rendement d'extraction maximal égal à 76,0 %.

L'AAHDMDP extrait en mode d'échange cationique avec des rendements qui sont très appréciables du fait que les extractions effectuées sont à un seul cycle.

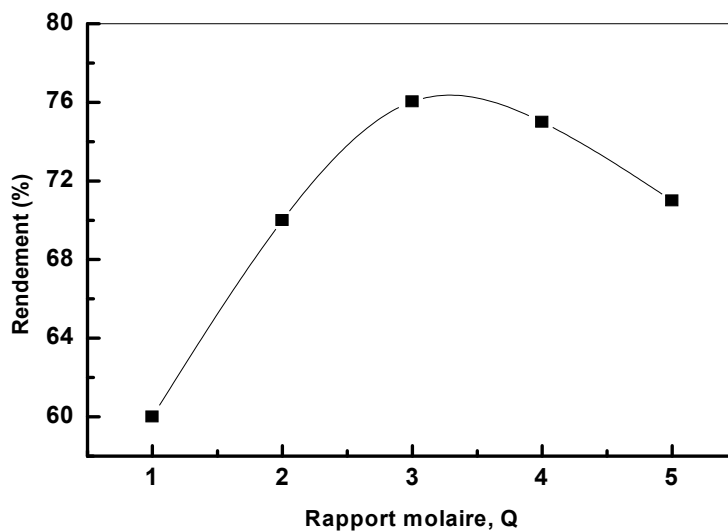


Figure 47: Influence de l'effet du rapport molaire sur l'extraction du Ni(II) par l'AAHDMDP
 $[\text{Ni(II)}] = 10^{-3} \text{ M}$, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 3$, $t_{\text{eq}} = 6 \text{ mn}$, $T = 20^\circ\text{C}$.

II.2.2.4. Effet de la force ionique

L'influence de la force ionique, sur le rendement d'extraction du Ni(II), a été examinée par l'addition du sel nitrate de potassium, à différentes concentrations, dans la phase aqueuse.

Les valeurs des concentrations étudiées sont égales à 0,01 M, 0,1M et 1,0 M. Les autres conditions opératoires ont été fixées comme précédemment.

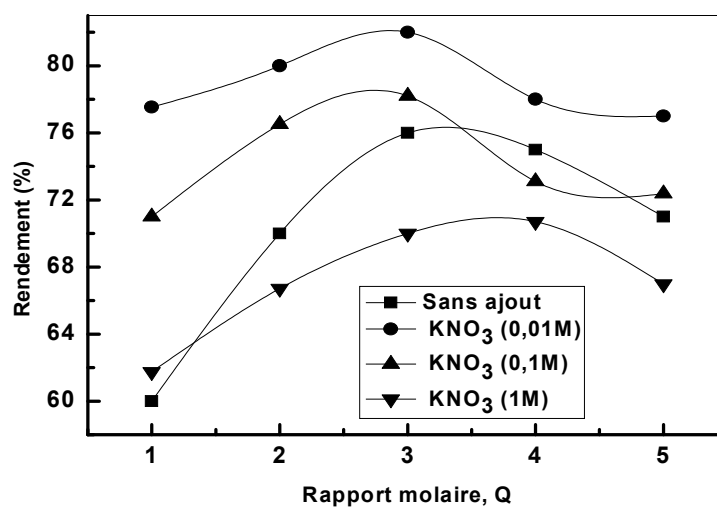


Figure 48: Influence de la force ionique sur l'extraction du Ni(II) par l'AAHDMDP
 $[\text{Ni(II)}] = 10^{-3} \text{ M}$, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 3$, $t_{\text{eq}} = 6 \text{ mn}$, $T = 20^\circ\text{C}$.

Les résultats présentés dans la figure (48) montrent la variation du rendement d'extraction en fonction du rapport molaire Q, pour différentes concentrations du sel de nitrate de potassium. Les résultats expérimentaux nous ont permis de déterminer les conditions optimales d'extraction. Au fait, l'ajout du sel nitrate de potassium à une concentration de 0,01M, fait augmenter le rendement d'extraction jusqu'à 82,0 % pour Q = 3.

II.2.2.5. Influence de l'ajout en acide nitrique

L'effet du pH initial de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction a été examiné par l'ajout de l'acide nitrique dans cette phase.

Le domaine de pH étudié est de 3,0 à 5,9. Les résultats présentés dans la figure (49) illustrent l'effet du pH initial sur la variation du rendement d'extraction avec le rapport molaire Q.

Au vu des résultats obtenus, nous remarquons que globalement, l'acidité de la phase aqueuse défavorise le processus de séparation du Ni(II) par l'extractant AAHDMDP. Ce qui est en accord avec le principe de Lechatelier.

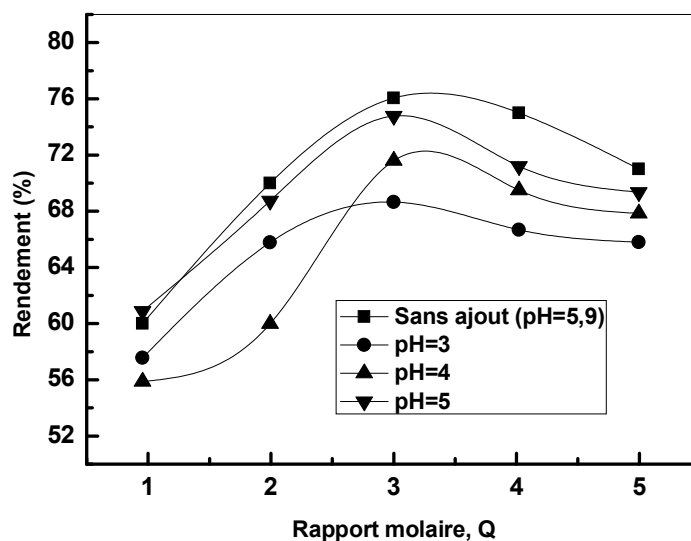


Figure 49: Influence du pH initial sur l'extraction du Ni(II) par l'AAHDMDP
 $[\text{Ni(II)}] = 10^{-3} \text{ M}$, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 3$, $t_{\text{eq}} = 6 \text{ mn}$, $T = 20^\circ\text{C}$.

II.2.2.6. Influence de la température

L'étude de l'effet de la température sur l'extraction du Ni(II) par l'AAHDMDP a été examinée pour les trois valeurs suivantes : 25, 35 et 45°C.

Les résultats présentés dans la figure (50) montrent l'effet de la température sur l'évolution du rendement d'extraction avec le rapport molaire Q.

Les résultats montrent que la température a un effet négatif sur l'extraction du nickel (II), ce qui nous permettra de prévoir une étude approfondie de cet effet afin de récupérer notre acide pour de plus ample utilisation ainsi que la valorisation du nickel.

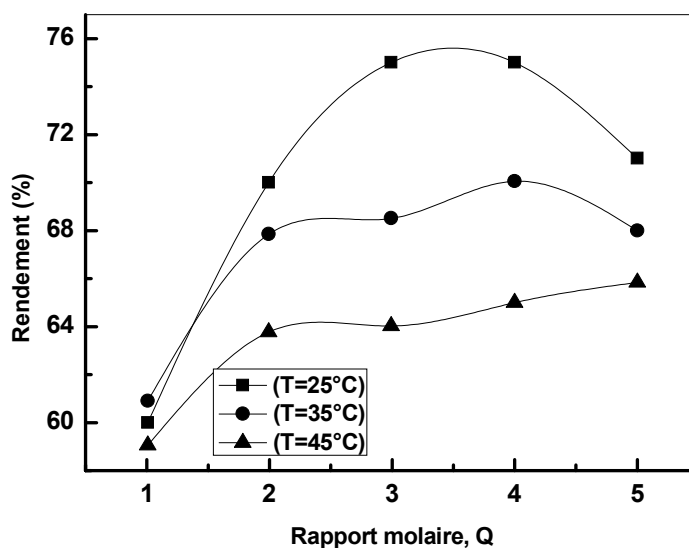


Figure 50: Influence de la température sur l'extraction du Ni(II) par l'AAHDMDP
 $[\text{Ni(II)}] = 10^{-3} \text{ M}$, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 3$, $t_{\text{eq}} = 6 \text{ mn}$.

II.2.2.7. Conclusion

L'étude nous a permis de fixer les conditions optimales d'extraction du Ni(II) par l'AAHDMDP.

Un rendement maximal de 76,0 % a été obtenu dans les conditions suivantes:

$[\text{Ni(II)}] = 10^{-3} \text{ M}$, un rapport molaire $Q = 3$, rapport volumique $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 3$, $t_{\text{eq}} = 6 \text{ mn}$ à $T = 20^\circ\text{C}$.

L'étude de l'effet de la force ionique sur le processus d'extraction nous a permis de déterminer les conditions optimales. L'ajout du sel nitrate de potassium à une concentration de 0,01M, fait augmenter le rendement d'extraction jusqu'à 82,0 % et ceci avec un rapport molaire Q égal à 3.

II.2.3. Récapitulatif des conditions optimales d'extraction du Ni(II) par les deux extractants

Les résultats représentés dans le tableau 20 récapitulent les conditions optimales d'extraction du Nickel (II) par les deux extractants synthétisés.

Tableau 20: Récapitulatif des conditions optimales d'extraction liquide-liquide du Ni(II) par les deux extractants synthétisés AAODMDP et AAHDMDP

		AAODMDP	AAHDMDP
V_{aq} / V_{org}		2	3
Temps d'équilibre (minutes)		3	6
Cas de non ajout de sel	Rapport molaire, Q	1	3
	$[Extractant]_0$ (g.mole ⁻¹)	10^{-3}	$9 \cdot 10^{-3}$
	R_{max} d'extraction (%)	81,9	76,0
Cas d'ajout de sel « nitrate de potassium »	$[KNO_3]$ (M)	0.1	0.01
	Rapport molaire	2	3
	$[Extractant]_0$ (M)	$2 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$
	R_{max} d'extraction (%)	88,1	82,0

II.3. Extraction liquide-liquide de Hg (II) par un liquide ionique synthétisé

Introduction

Une étude paramétrique a été réalisée dans le but de déduire les meilleures conditions correspondant à un rendement maximal d'extraction du Hg(II) par un liquide ionique synthétisé.

Les paramètres étudiés sont les suivants:

1. Rapport volumique des deux phases,
2. Concentration initiale du Hg (II),
3. Concentration initiale du liquide ionique synthétisé,
4. pH initial de la phase aqueuse,
5. Force ionique (effet du sel),
6. Temperature.

II.3.1. Effet du rapport volumique

L'influence de la variation rapport volumique des deux phases (V_{aq}/V_{org}) a été examinée dans le domaine [1 - 6] tout en gardant le volume total des deux phases constant, et ceci à un pH initial de la phase aqueuse égal à 6.

Les résultats sont présentés dans la figure (51).

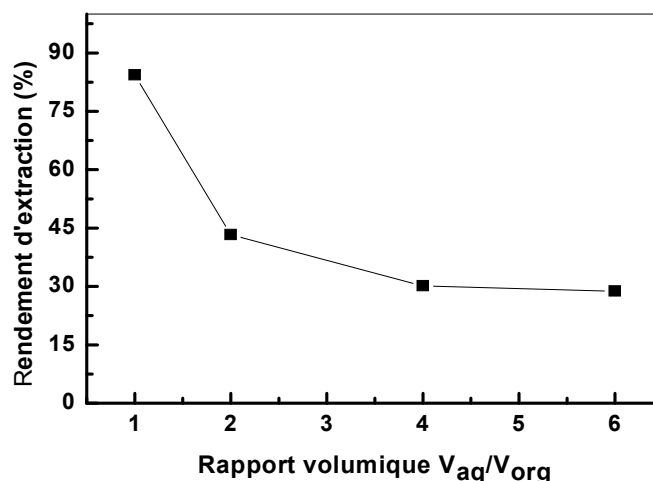


Figure 51: Effet du rapport volumique sur l'extraction du Hg(II)
 $[Hg(II)]_0 = 10^{-3}M$, $[IL]_0 = 5 \cdot 10^{-3}M$, $pH_i = 6,1$; $T = 20^\circ C$

Les résultats montrent que l'augmentation du rapport volumique des phases ne fait que diminuer le rendement de l'extraction principalement dans le domaine de 1 à 4.

Un rendement maximal d'extraction du mercure (84,3 %) correspond à un rapport volumique égal à l'unité, ce dernier a été choisi pour le reste des expériences.

II.3.2. Effet du temps d'agitation

La figure (52) montre les spectres d'absorption UV-Vis du complexe PAN-Hg dans la phase aqueuse à différents temps d'agitation.

Les résultats présentés dans la figure (53) montrent qu'un temps d'agitation minimal de 20 minutes est nécessaire pour atteindre un rendement maximal d'extraction du Hg(II).

L'extraction liquide-liquide du Hg(II) en utilisant le liquide ionique synthétisé [2-Bu-imid][D2EHPA] est rapide.

Le temps d'équilibre est de 20 mn pour différentes concentrations initiales du liquide ionique ainsi que celles du mercure(II) dans la phase aqueuse.

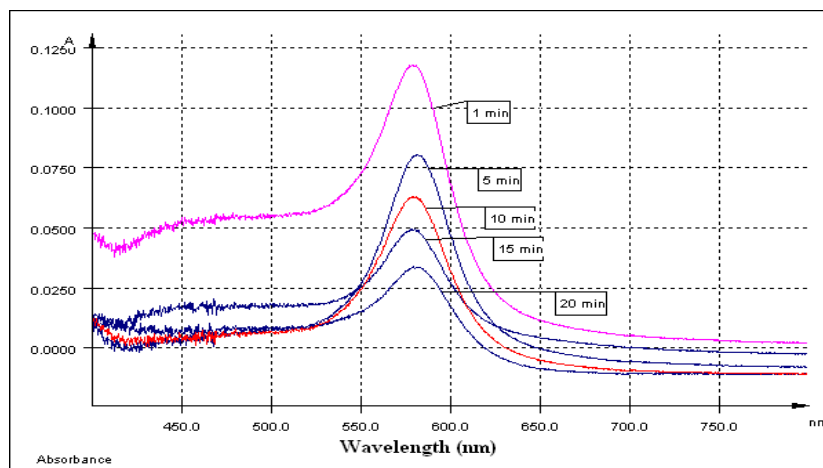


Figure 52: Spectres d'absorption UV-Vis du complexe PAN–Hg(II) dans la phase aqueuse à différents temps d'agitation

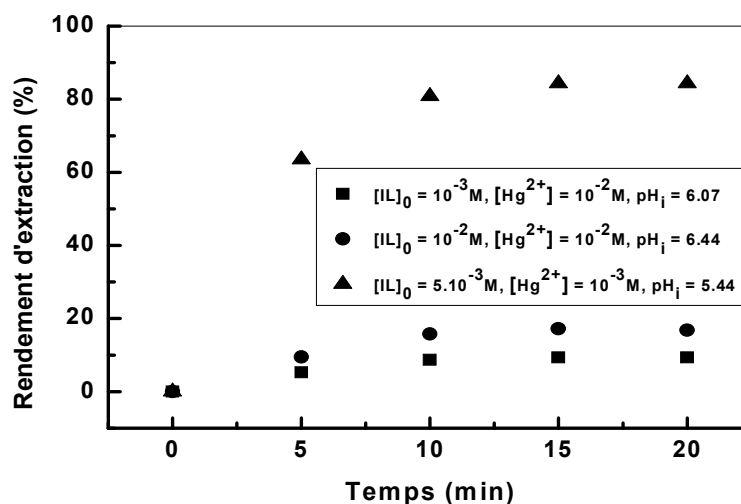


Figure 53: Cinétique d'extraction à différentes concentrations initiales de IL et du Hg(II)
 $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$, $T = 20^{\circ}\text{C}$.

II.3.3. Effet de la concentration initiale du Hg(II)

L'effet de la concentration initiale du mercure(II) sur le rendement d'extraction a été étudié dans le domaine $[10^{-3} \text{ M} - 10^{-2} \text{ M}]$.

Les résultats, présentés dans la figure (54), montrent que le rendement d'extraction diminue avec une augmentation de la concentration initiale du mercure(II) dans la phase aqueuse.

La valeur de la concentration initiale du Hg(II) égale à 10^{-3} M a été choisie pour le reste des expériences.

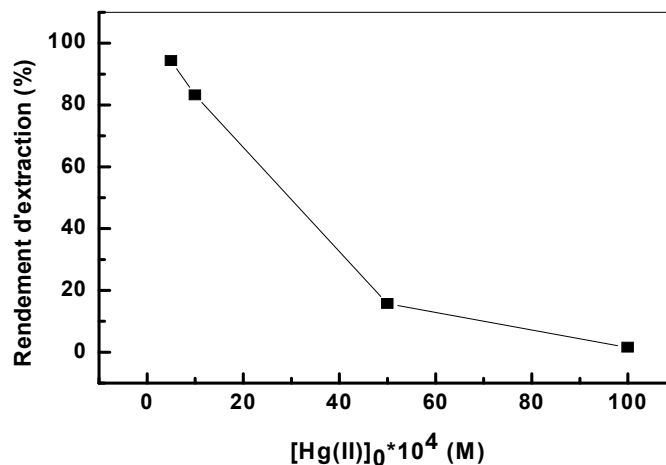


Figure 54: Effet de la concentration initiale du Hg(II) sur le rendement d'extraction
 $V_{aq} / V_{org} = 1$, $[IL]_0 = 5 \cdot 10^{-3} M$, $t_{eq} = 20$ mn, $T = 20^\circ C$, $pH_i = 6,1$.

II.3.4. Effet de la concentration initiale du liquide ionique

L'influence de la variation de la concentration du liquide ionique sur le rendement d'extraction du mercure(II) a été étudiée dans le domaine $[10^{-3} M - 7 \cdot 10^{-3} M]$ à $20^\circ C$. Les résultats présentés dans la figure (55) montrent que le rendement d'extraction augmente fortement avec l'augmentation de la concentration initiale du liquide ionique dans le domaine $[2 \cdot 10^{-3} M \text{ à } 7 \cdot 10^{-3} M]$.

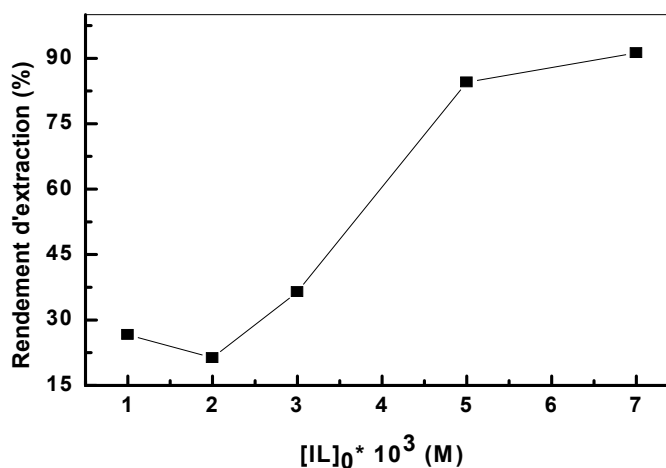


Figure 55: Effet de la concentration initiale du liquide ionique sur le rendement d'extraction
 $[Hg(II)]_0 = 10^{-3} M$, $t_{eq} = 20$ mn, $V_{aq} / V_{org} = 1$, $T = 20^\circ C$, $pH_i = 6,1$.

II.3.5. Effet du pH initial de la phase aqueuse

Le pH initial de la phase aqueuse est un paramètre important à étudier, le processus d'extraction dépend souvent du degré d'acidité de la phase aqueuse. Le domaine du pH initial

étudié est [2,1 à 6,4], les valeurs du pH_i ont été ajustées par l'addition des quantités adéquates d'HCl ou de NaOH (0,01M).

Les résultats obtenus ont montré que le rendement d'extraction s'améliore lorsque l'acidité diminue jusqu'à la valeur de pH_i égale à 4,1.

Dans le domaine de pH_i [4,1 à 6,4], le rendement d'extraction diminue légèrement (figure 56).

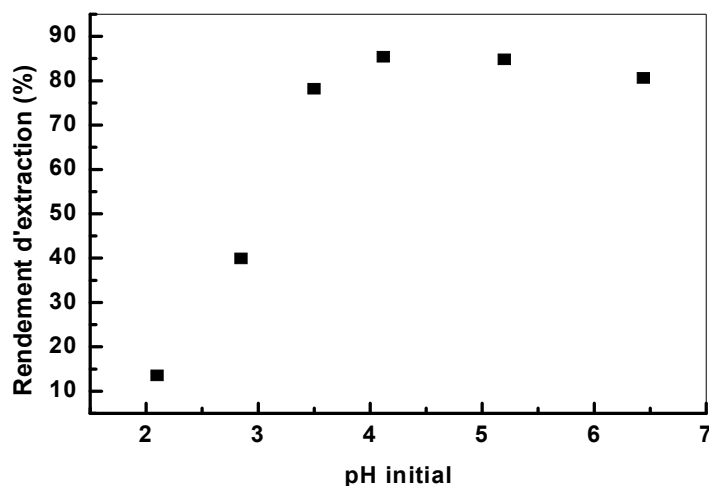


Figure 56: Effet du pH initial de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction du Hg(II)
 $[\text{Hg(II)}]_0 = 10^{-3}\text{M}$, $[\text{IL}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$, $t_{\text{eq}} = 20 \text{ mn}$, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$, $T = 20^\circ\text{C}$.

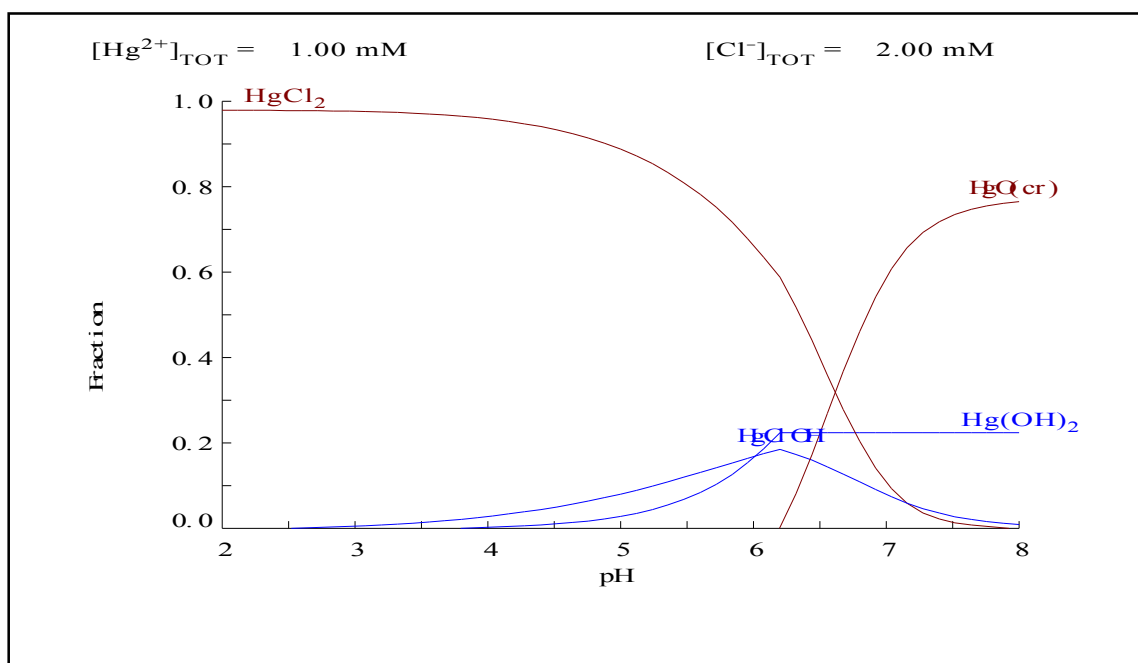


Figure 57: Distribution des espèces aqueuses de Hg (1 mmol L^{-1}) en fonction du pH initial en milieu de chlorure.

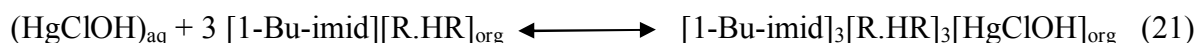
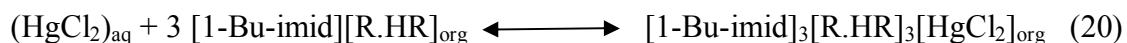
La figure (57) nous permet de constater que le rendement maximal d'extraction obtenu à $\text{pH}_i = 4,1$ est lié à un taux élevé d'espèces chimiques HgCl_2 .

On remarque aussi qu'à partir de $\text{pH}_i = 3$ il y a une augmentation relative du taux des espèces HgClOH .

II.3.6. Détermination de la nature des espèces [Metal-Organique] formées

La droite représentant la variation de $\log D$ en fonction de $\log [IL]_0$ a pour pente une valeur égale à environ 3 (figure 58).

La valeur de la pente ainsi que la nature des espèces chimiques les plus extraites nous amène à proposer le mécanisme d'extraction suivant :



(H_2R_2) symbolise le D2EHPA sous sa forme dimère.

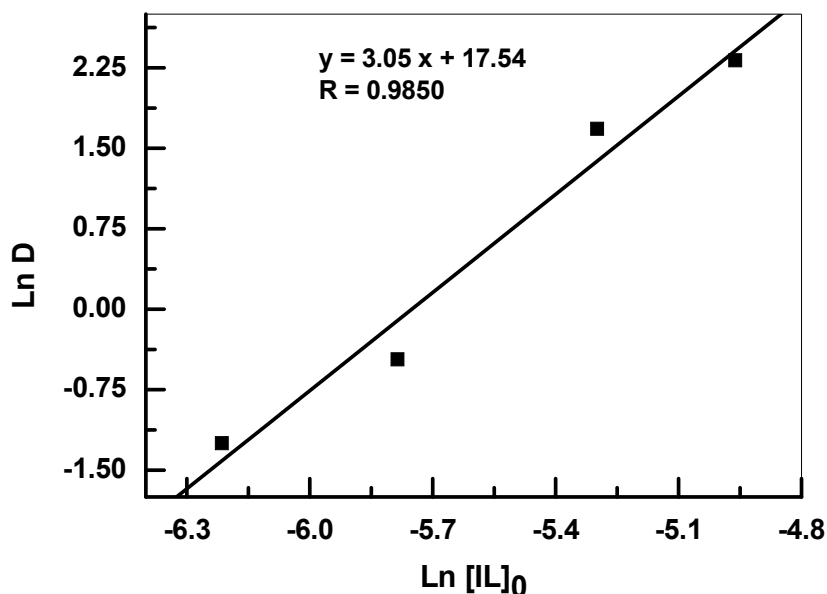


Figure 58: Evolution de $\text{Ln } D$ en fonction de $\text{Ln } [LI]_0$
 $[\text{Hg(II)}]_0 = 10^{-3}\text{M}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$, $\text{pH}_i = 6,1$.

II.3.7. Effet de la force ionique

L'influence de la force ionique sur les rendements d'extraction du Mercure (II) par un liquide ionique synthétisé, a été étudiée en ajoutant le chlorure de sodium puis l'acétate de sodium à la phase aqueuse. Premièrement, l'effet de NaCl sur l'extraction du mercure(II) a été étudié en variant la concentration de ce sel dans le domaine ($0,0215 \text{ mmol.L}^{-1} - 0,2300 \text{ mmol.L}^{-1}$). Les résultats ont montré que l'ajout de ce sel à la phase aqueuse a un effet négatif sur le rendement d'extraction aux différentes valeurs de pH initial de la phase aqueuse (Figure 59). Le dosage de Na^+ par le photomètre à flamme a montré que le sodium est aussi extrait par le liquide ionique, d'où l'existence d'une compétition d'extraction entre Na^+ et Hg(II) .

La figure (60) traduit l'étude comparative sur le comportement d'extraction de mercure (II) dans le cas d'ajout de deux sels différents chlorure de sodium puis l'acétate de sodium au même pH initial de la solution aqueuse.

D'après ces résultats, on constate que l'ajout d'acétate de sodium à une concentration de $0,03 \text{ mmol.L}^{-1}$, à la solution aqueuse de mercure, fait augmenter fortement le rendement d'extraction en atteignant les 100 % ; cependant l'augmentation de cette concentration ne fait que diminuer le rendement d'extraction.

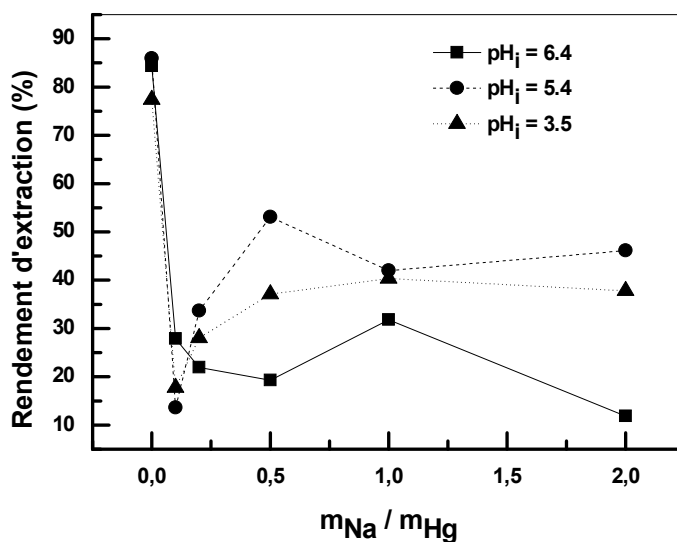


Figure 59: Influence de l'ajout de NaCl sur le rendement d'extraction du Hg(II)
 $[\text{Hg(II)}]_0 = 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{IL}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $t_{\text{eq}} = 20 \text{ mn}$, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$, $T = 20^\circ \text{C}$.

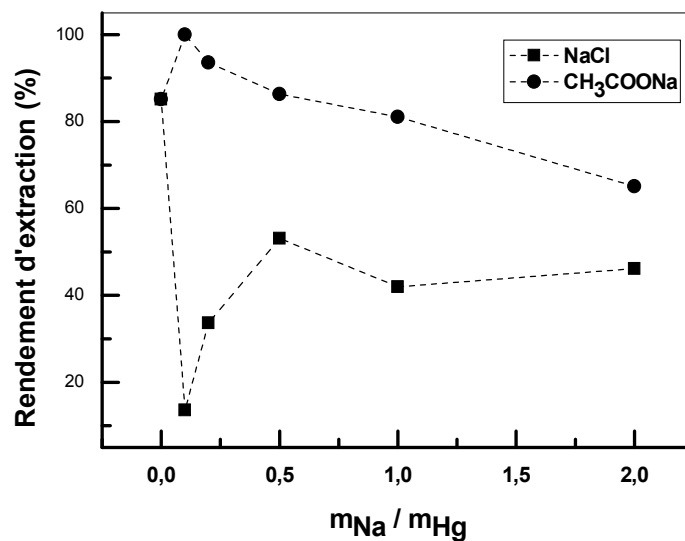


Figure 60: Comparaison des effets d'ajout des sels CH_3COONa et NaCl sur le rendement d'extraction du Hg(II) .

$[\text{Hg(II)}]_0 = 10^{-3}\text{M}$, $[\text{IL}]_0 = 5.10^{-3}\text{M}$, $\text{pH}_i = 5,4$, $t_{\text{eq}} = 20 \text{ mn}$, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$, $T = 20^\circ\text{C}$.

Les résultats trouvés, après avoir utilisé un logiciel d'identification et de quantification des espèces chimiques CHEAQS V. L20.1 [2], sont récapitulés dans le tableau 21. Ils ont montré que l'augmentation du rendement d'extraction est accompagnée avec une augmentation du pourcentage d'espèce de HgCl_2 et une diminution du taux d'espèce de HgClOH .

La figure (61) montre la variation de rendement d'extraction avec le rapport des pourcentages des espèces extraites HgCl_2 et HgClOH ($\%_{\text{HgCl}_2} / \%_{\text{HgClOH}}$).

Tableau 21: Nature et taux des espèces chimiques extraites pour différentes concentrations du sel CH_3COONa

Espèces (%) $m_{\text{Na}}/m_{\text{Hg}}$	Espèces (%)		
	Hg(OH)_2	HgClOH	HgCl_2
0,1 (R=100%)	0,89	18,29	80,66
0,2 (R = 93,6%)	1,01	19,17	79,82
0,5 (R= 60,6%)	1,46	26,79	71,62
1,0 (R=81,1%)	1,11	21,10	77,78
2,0 (R=65,1%)	1,30	24,33	73,38

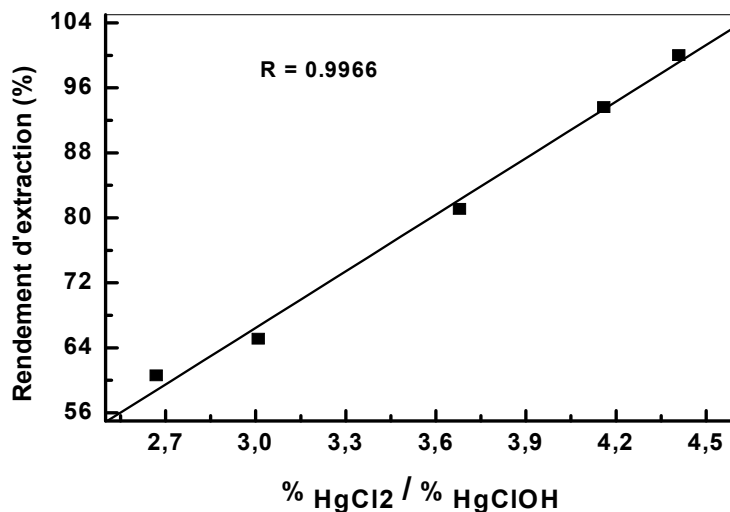


Figure 61: Variation du rendement d'extraction en fonction du rapport des taux d'espèces extraites % HgCl₂ / % HgClOH

II.3.8. Effet de la température

L'effet de la variation de la température sur le rendement d'extraction du mercure(II) a été examiné. Les résultats expérimentaux sont présentés dans la figure (62).

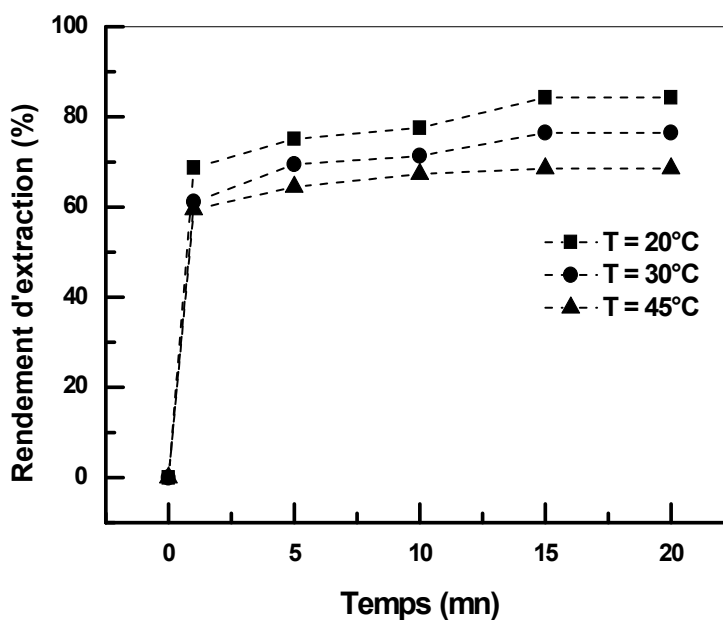


Figure 62 : Effet de la température sur le rendement d'extraction du Hg(II)
 $[\text{Hg(II)}]_0 = 10^{-3}\text{M}$, $[\text{IL}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$, $t_{\text{eq}} = 20 \text{ mn}$, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$.

L'effet de la température sur l'extraction du Mercure (II) a été étudié dans les conditions optimales précédemment trouvées.

Les paramètres thermodynamiques ont été calculés en utilisant les équations (17) et (18) indiquées précédemment.

Les valeurs des constantes d'équilibre ont été calculées, pour chaque température, en utilisant l'équation (19) décrite dans la partie II.1.7.

La représentation graphique de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$ est une droite (Figure 63) dont le facteur de corrélation est de 0,9870.

Les valeurs numériques de ΔH et ΔS ont été déduites de cette droite, les résultats sont regroupés au tableau 22.

La valeur négative de l'enthalpie libre indique que le processus d'extraction est spontané, la valeur négative de l'enthalpie ΔH montre que le processus est exothermique.

Enfin, le signe et la valeur de la fonction entropie indiquent la stabilité du complexe formé.

Tableau 22: Constantes thermodynamiques de l'extraction du Mercure (II)

Paramètres thermodynamiques	Valeurs
ΔH (KJ/mol)	- 27.61
ΔS (J/ K)	- 80.64
ΔG (KJ/mol)	- 3.98 (T=20°C)

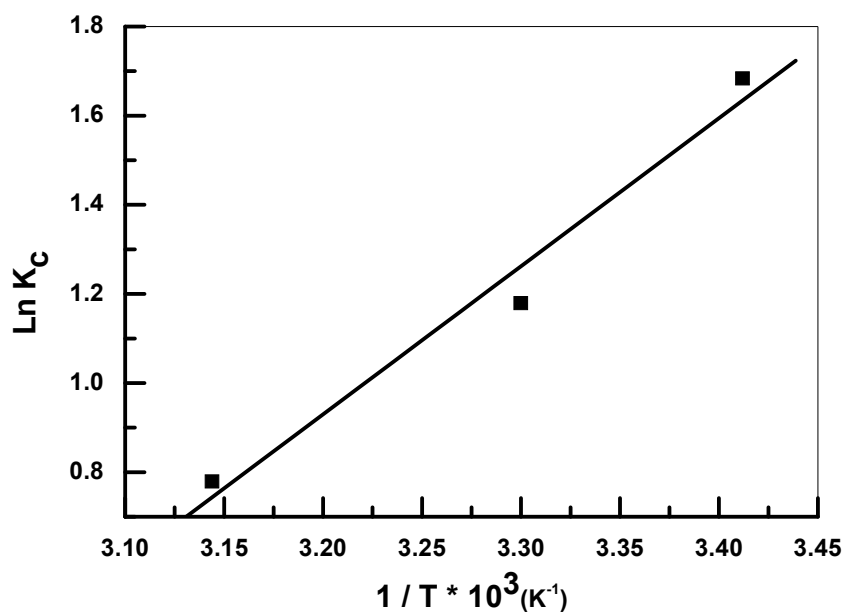


Figure 63: Variation de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$

II.3.9. Conclusion

L'extraction liquide-liquide du Mercure (II) en milieu chlorure, dans un système biphasique, constitué d'un liquide ionique et d'une phase aqueuse, a été étudiée. Ce nouveau système d'extraction peut être employé pour la séparation et la préconcentration d'ions métalliques.

Les résultats de suivi de l'évolution de rendement d'extraction, dans différentes conditions, ont montré que notre liquide ionique synthétisé peut être utilisé comme un bon extractant.

L'étude cinétique d'extraction de mercure (II) d'une solution aqueuse en utilisant notre nouveau liquide ionique synthétisé a montré que l'équilibre d'extraction a été atteint après 20 minutes aux différentes concentrations initiales du mercure (II) et du liquide ionique. Le meilleur rendement d'extraction de mercure (II) a été obtenu pour une concentration en IL de $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ et une concentration de mercure(II) de 10^{-3}M .

L'efficacité d'extraction augmente avec une augmentation de pH initial de la phase aqueuse et atteint le maximum dans le domaine $\text{pH}_i = 4,1$ à $5,2$.

L'étude de l'effet de la force ionique a montré que l'ajout d'acétate de sodium, à une concentration de $0,03 \text{ mmol.L}^{-1}$, a fortement augmenté le rendement d'extraction atteignant 100% dans les conditions suivantes: $[\text{Hg(II)}]_0 = 10^{-3} \text{M}$, $[\text{IL}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $\text{pH}_i = 5,4$. Les espèces chimiques majoritairement extraites sont HgCl_2 et HgClOH ; leurs pourcentages sont respectivement 80,66 % et 18,29 %.

III. Extraction sur membrane liquide supporté du Cuivre (II)

III.1. Etude de l'extraction du Cu(II) sur MLS par un mélange équimolaire Aliquat/TBP

III.1.1. Etude cinétique d'extraction

Les courbes qui représentent l'évolution du rendement d'extraction, dans la phase d'alimentation ainsi que dans la phase d'épuration, en fonction du temps sont représentées dans la figure (64).

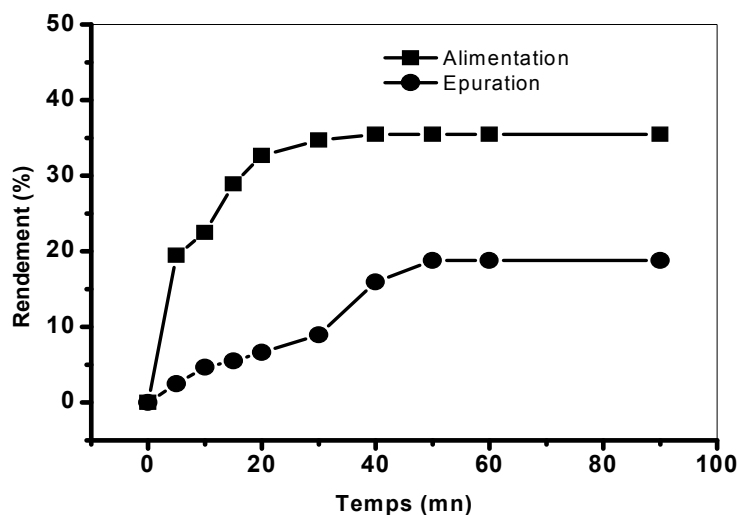


Figure 64 : Cinétique d'extraction de Cu(II) par MLS, $T = 20^{\circ}\text{C}$, $V_a = 450$ tpm
 Alimentation : $\text{pH}_i=2$, $[\text{KSCN}] = 0,01$ M, $[\text{CH}_3\text{COONH}_4] = 1$ M, $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,01$ M
 Epuration : H_2SO_4 2M
 Extractant: mélange équimolaire Aliquat 336 / TBP dans le chloroforme.

La figure (64) nous permet de remarquer que le maximum de rendement est obtenu après un temps égal à 40 minutes pour la phase d'alimentation et 50 minutes pour la phase d'épuration. Ce temps, nécessaire pour un rendement maximal d'extraction, est appelé temps d'équilibre. Il est utilisé dans la suite des expériences comme temps d'agitation minimale.

Pour la phase d'alimentation, le temps d'équilibre est de 40 minutes.

Pour la phase d'épuration, le temps d'équilibre est de 50 minutes.

Ces valeurs de temps d'équilibre d'extraction et d'épuration montrent que les cinétiques sont rapides. Toutefois le temps d'épuration est légèrement plus long que le temps d'extraction avec des rendements dans le rapport 1:2. Ceci nous conduit à conclure que le coefficient de diffusion lié à l'épuration est plus faible que celui lié à l'extraction.

III.1.2. Effet de la concentration du thiocyanate de potassium

Nous avons suivi l'évolution du rendement de l'extraction du Cu(II) sur membrane liquide supportée en fonction du temps dans des différentes concentrations de thiocyanate de potassium, ceci en maintenant les autres paramètres constants, à savoir le pH initial de la phase d'alimentation, la concentration de l'acétate d'ammonium, la vitesse d'agitation et la température. Les courbes comparatives sont représentées ci-dessous.

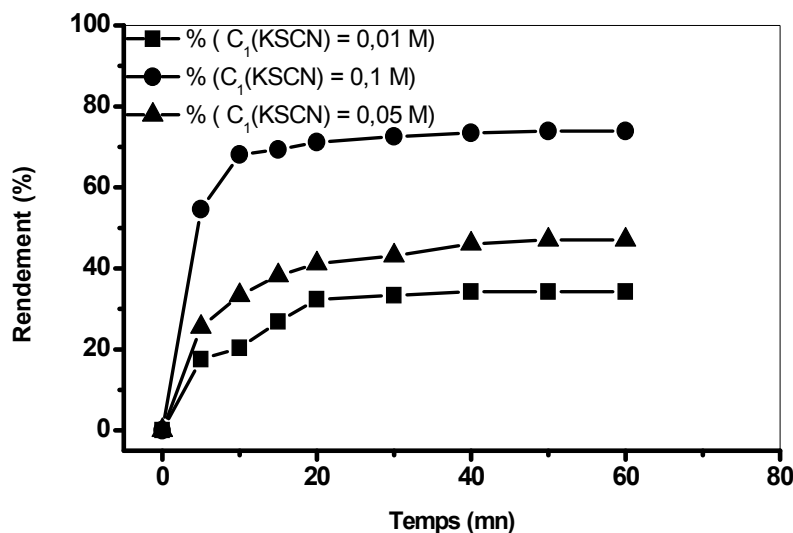


Figure 65: Cinétique d'extraction de Cu(II) par MLS à différentes concentrations de KSCN
 $T = 20^\circ\text{C}$, $V_a = 450 \text{ tpm}$
 Phase aqueuse : $\text{pH}_i = 2$, $[\text{KSCN}] = C_1$, $[\text{CH}_3\text{COONH}_4] = 2\text{M}$, $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,01\text{M}$
 Extractant : mélange équimolaire Aliquat 336 / TBP dans le CHCl_3

On observe, au vu de la figure (65), que le rendement d'extraction à l'équilibre augmente avec l'augmentation de la concentration du KSCN ; les autres paramètres ont été maintenus fixes. En effet, le thiocyanate de potassium joue le rôle d'agent de transport.

III.1.3. Effet de la concentration d'acétate d'ammonium

a/ En absence de KSCN

Les paramètres d'extraction sont: $\text{pH}_i = 2,0$, $T = 20^\circ\text{C}$, $V_a = 450 \text{ tpm}$, $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,01\text{M}$

Afin de comparer les rendements à l'équilibre de l'extraction de Cu(II) sur MLS à différentes concentrations du sel acétate d'ammonium, nous avons suivi les cinétiques d'extraction du Cu(II) en fonction du temps en faisant varier la concentration du sel et en maintenant constant les autres paramètres expérimentaux. Les courbes comparatives sont représentées ci dessous.

Les résultats nous montrent l'augmentation relative du rendement d'extraction à l'équilibre avec la concentration du $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, ceci en absence du thiocyanate de potassium.

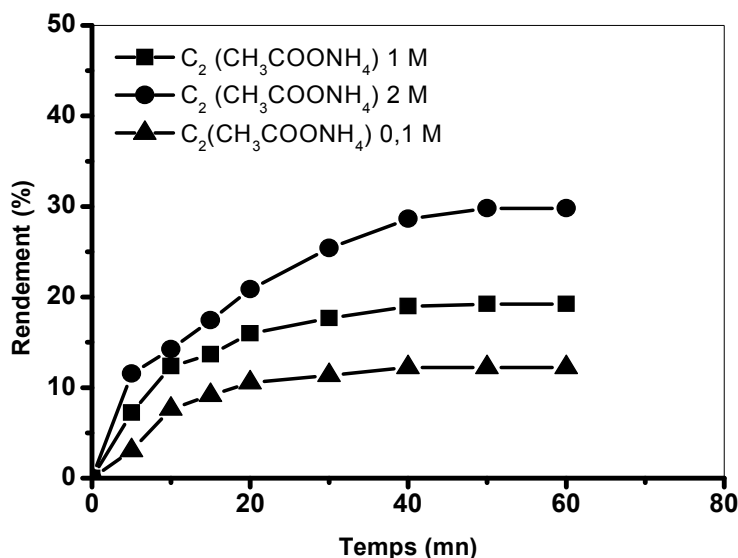


Figure 66: Cinétique d'extraction de Cu(II) par MLS à différentes concentrations de CH_3COONa
 Phase aqueuse : $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,01 \text{ M}$, $\text{pH}_i = 2$, $[\text{CH}_3\text{COONH}_4] = C_2$, $T = 20^\circ\text{C}$, $V_a = 450 \text{ } \mu\text{m}$
 Extractant : mélange équimolaire Aliquat 336 / TBP dans CHCl_3

b/ En présence de KSCN

Dans ce cas, nous avons suivi l'évolution des rendements de l'extraction du Cu^{+2} sur MLS en fonction du temps pour différentes concentrations d'acétate d'ammonium mais cette fois-ci en présence du thiocyanate de potassium avec une concentration égale à 0,1M ; les autres paramètres expérimentaux ont été maintenus constants.

On observe à partir de la figure (67) qu'en présence de KSCN ($C_1 = 0,1\text{M}$), contrairement au cas précédent, le rendement maximal de l'extraction diminue avec l'augmentation de la concentration du $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Dans ces domaines de concentrations en sel d'acétate d'ammonium (0,1M à 2M) et en présence KSCN (0,1M) un effet antagoniste est remarqué probablement dû à la formation de complexe de cuivre acétate.

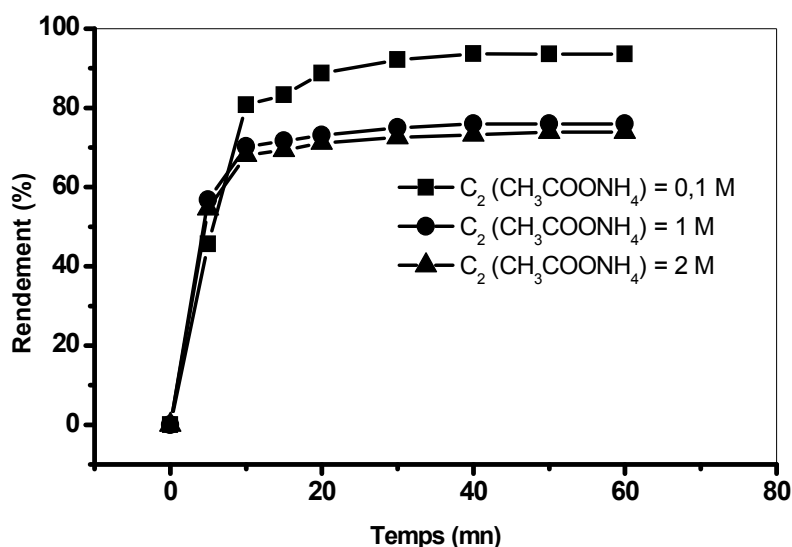


Figure 67: Cinétique d'extraction de Cu(II) par MLS, $T = 20^\circ\text{C}$, $V_a = 450$ tpm
Phase aqueuse: $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,01$ M, $\text{pH}=2$, $[\text{KSCN}] = C_1 = 0,1$ M, $[\text{CH}_3\text{COONH}_4] = C_2$
Extractant: mélange équimolaire Aliquat 336 / TBP dans le trichlorométhane

III.1.4. Etude de l'effet du pH initial de la phase d'alimentation

Nous avons suivi l'évolution des rendements de l'extraction du Cu(II) sur MLS en fonction du temps pour différentes valeurs de pH initial de la phase d'alimentation en maintenant les autres paramètres constants à savoir la concentration du thiocyanate de potassium, celle de l'acétate d'ammonium ainsi que de la vitesse d'agitation et la température. Les courbes comparatives sont représentées ci dessous.

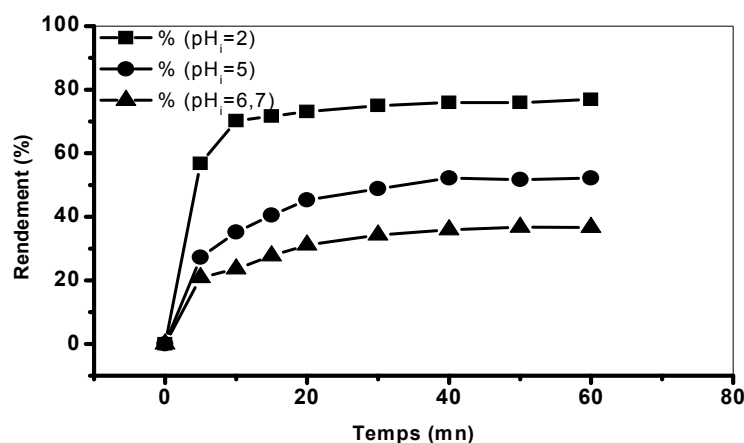


Figure 68: Influence du pH initial de la phase d'alimentation sur l'extraction de Cu(II) par MLS
 $T = 20^\circ\text{C}$, $V_a = 450$ tpm
Phase aqueuse: $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,01\text{M}$, $[\text{KSCN}] = C_1 = 0,1\text{M}$, $[\text{CH}_3\text{COONH}_4] = 1\text{M}$
Extractant : mélange équimolaire Aliquat 336 / TBP dans CHCl_3

La figure (68) nous permet d'observer la diminution du rendement maximal de l'extraction du Cu(II) avec l'augmentation du pH initial de la phase d'alimentation.

III.1.5. Conclusion

Les résultats ont montré que le rendement d'extraction du Cu (II) sur MLS par un mélange équimolaire d'Aliquat 336/TBP, augmente avec une augmentation de la concentration du KSCN et il diminue avec une augmentation du pH initial et aussi avec une augmentation de la concentration du $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (0,1M - 2M) lorsqu'il est en association avec le KSCN.

Suite à la variation des effets des paramètres étudiés sur le rendement de l'extraction, une étude par quantification des espèces chimiques présentes dans la phase d'alimentation, dans différentes conditions expérimentales, s'est avérée nécessaire dans le but de déterminer les espèces chimiques ayant une influence significative sur le processus de l'extraction.

III.2. Quantification des espèces chimiques dans la phase d'alimentation par le programme CHEAQS

Le but de cette partie est l'étude de la variation du rendement d'extraction du Cu (II) à l'équilibre en fonction des paramètres étudiés et du taux d'espèces présentes, pour chaque cas, dans la phase aqueuse.

Pour cela nous avons suivi, dans différentes conditions expérimentales, le rendement de l'extraction du Cu(II) par l'Aliquat 336/TBP en fonction des pourcentages des espèces présentes dans la phase d'alimentation, lesquelles ont été quantifiées par le logiciel Chemical Equilibrium in Aquatic System (CHEAQS) [2].

III.2.1. Etude simultanée de l'effet de la concentration du KSCN et le taux des espèces présentes sur le rendement de l'extraction

Les paramètres d'extraction sont: $\text{pH}_i=2$, $[\text{CH}_3\text{COONH}_4]=2\text{M}$, $V_a=450$ tpm, $T=20^\circ\text{C}$. Les valeurs des taux des espèces présentes dans la phase d'alimentation avant extraction ainsi que celles des rendements maximaux correspondants à différentes concentrations de KSCN sont représentées dans le tableau suivant:

Tableau 23: Valeurs des taux initiaux d'espèces présentes en fonction de [KSCN] et du rendement

[KSCN] _i (M)	0	0,01	0,05	0,1
Cu(II) (%)	77,03	76,80	72,62	62,46
(Cu(CH ₃ COO)) ⁺ (%)	21,94	21,94	21	18,33
Cu(SCN) ₂ (%)	0	0,23	5,39	18,32
R (%)	30,76	34,25	47,05	73,89

Les courbes mentionnées dans la figure (69) nous permettent de procéder pour chaque point expérimental à deux lectures en même temps, la variation du taux initial des espèces chimiques présentes dans la phase d'alimentation avec la concentration du KSCN ainsi que l'effet de cette dernière sur le rendement d'extraction du Cu(II).

Par conséquent nous pouvons observer la variation du taux d'espèces présentes avant extraction avec le rendement, autrement dit nous pouvons déduire la nature d'espèces chimiques existantes les mieux extraites.

La figure (69) nous permet d'observer que les espèces ayant une influence marquante sur le rendement de l'extraction, lors de la variation de la concentration du KSCN, sont les ions libres de Cu(II) et les molécules de Cu(SCN)₂.

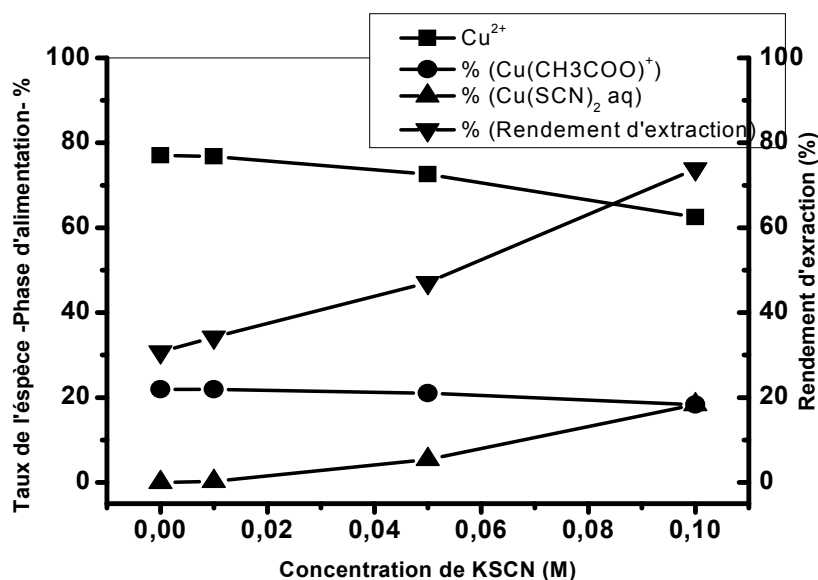


Figure 69: Variation du taux d'espèces chimiques présentes dans la phase d'alimentation et du rendement d'extraction à l'équilibre en fonction de la concentration du KSCN

Phase aqueuse : [Cu(II)]₀ = 0,01M, pH_i=2, [CH₃COONH₄] = 2M, T = 20°C, V_a = 450 tpm
 Extractant : mélange équimolaire Aliquat 336 / TBP dans CHCl₃

Au vu de ces résultats, le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration du KSCN, entraînant une augmentation du taux de molécules $\text{Cu}(\text{SCN})_2$.

Au fait, une augmentation de la concentration de KSCN de 0,01M à 0,1M, dans les mêmes conditions expérimentales, entraîne une augmentation du rendement d'extraction de 30,76 % à 73,89 % ; cette augmentation est accompagnée par une élévation remarquable du taux de $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ de 0,23 % à 18,32 % et une diminution relative du taux d'ions libres $\text{Cu}(\text{II})$ de 77,03 % à 62,46 %.

III.2.2. Etude simultanée de l'effet de la concentration de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ et le taux des espèces présentes sur le rendement d'extraction

a/ En absence de KSCN

Les paramètres d'extraction sont: $\text{pHi} = 2$, $T = 20^\circ\text{C}$, $V_a = 450$ tpm.

Les valeurs des taux des espèces présentes dans la phase d'alimentation avant extraction ainsi que celles des rendements maximaux correspondantes dans différentes concentrations de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ en absence de KSCN sont représentées dans le tableau (24). La variation des taux initiaux des espèces présentes dans la phase aqueuse et celle du rendement en fonction de la concentration du $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ en absence de KSCN sont représentées dans la figure (76).

Tableau 24 : Valeurs des taux initiaux d'espèces présentes dans la phase aqueuse en fonction de $[\text{CH}_3\text{COONH}_4]$ et du rendement

Concentration de $\text{CH}_3\text{COONH}_4(\text{M})$	0	0,1	1	2
R (%)	5,31	12,21	19,23	29,80
$\text{Cu}(\text{II})$ (%)	100	98,58	89,66	77,03
$(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO}))^+$ (%)	0	1,41	10,09	21,94

Au vu de la figure (70) on constate que l'espèce, dont le taux augmente avec la concentration de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ et avec le rendement, est $(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO}))^+$; cependant on remarque aussi que l'augmentation du rendement n'est que relative.

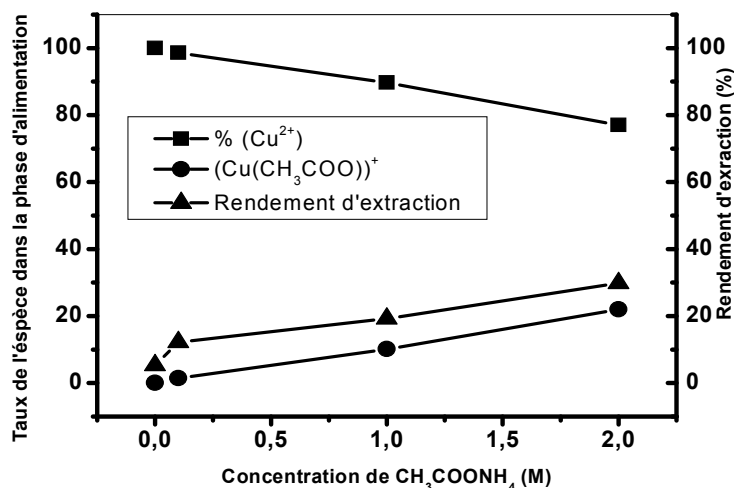


Figure 70 : Variation du taux d'espèces chimiques présentes dans la phase d'alimentation et du rendement d'extraction à l'équilibre en fonction de la concentration du CH₃COONH₄

Phase aqueuse: [Cu(II)]₀ = 0,01 M, pH_i = 2, [CH₃COONH₄] = C₂, T = 20°C, V_a = 450 tpm

Extractant: mélange équimolaire Aliquat 336 / TBP dans le trichlorométhane

b/ En présence de KSCN

Les paramètres d'extraction sont: pH_i = 2, T = 20°C, V_a = 450 tpm, [KSCN] = 0,1M.

Les valeurs des taux des espèces présentes dans la phase d'alimentation avant extraction ainsi que celles des rendements maximales correspondantes à différentes concentrations de CH₃COONH₄ en présence de KSCN sont représentées dans le tableau (25).

La variation des taux initiaux des espèces présentes dans la phase aqueuse et celle du rendement en fonction de la concentration du CH₃COONH₄ en présence de KSCN sont représentées dans la figure (71).

Tableau 25 : Valeurs des taux initiaux d'espèces présentes en fonction de [CH₃COONH₄] et du rendement en présence de KSCN à C₁ = 0,1M

Concentration de CH ₃ COONH ₄ (M)	0	0,1	1	2
R (%)	89,36	93,56	75,96	73,89
Cu(II) (%)	77,79	79,32	75,25	62,46
Cu(SCN) ₂ aq (%)	22,18	19,61	15,93	18,32
(Cu(CH ₃ COO)) ⁺ (%)	0	1,03	8,58	18,33

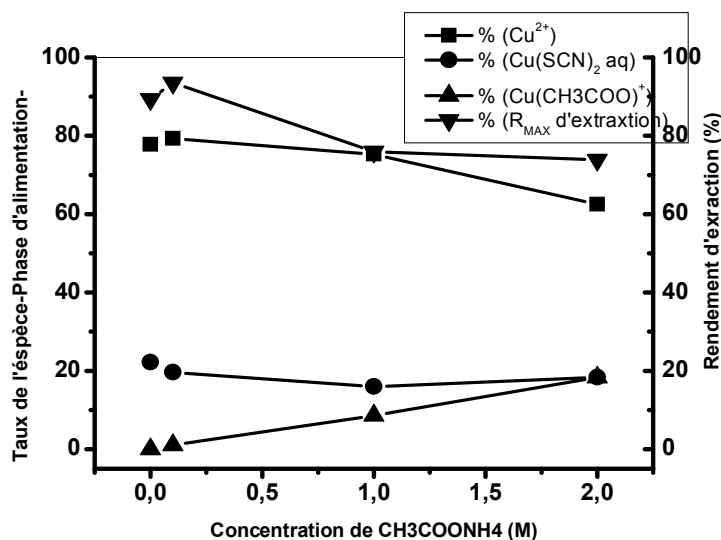


Figure 71: Variation du taux d'espèces chimiques présentes dans la phase d'alimentation et du rendement d'extraction à l'équilibre en fonction de la concentration du CH₃COONH₄
Phase aqueuse : [Cu(II)]₀ = 0,01M, pH_i=2, [KSCN] = 0,1M, T = 20°C, V_a = 450 tpm
Extractant : mélange équimolaire Aliquat 336 / TBP dans CHCl₃

On remarque au vu de la figure (71) un effet positif dans le domaine 0,01M à 0,1M en acétate d'ammonium. Les espèces contribuant à cet effet sont Cu(SCN)₂ et Cu(II).

On constate aussi que le taux de (Cu(CH₃COO))⁺ augmente avec la concentration du CH₃COONH₄, cette augmentation explique l'effet antagoniste du sel CH₃COONH₄ au-delà de 0,1M, car à une concentration inférieure à 0,1M le taux de (Cu(CH₃COO))⁺ est inférieur à 1,03 %.

III.2.3. Etude simultanée de l'effet du pH initial de la phase d'alimentation et le taux des espèces présentes sur le rendement d'extraction

Les valeurs des taux des espèces présentes dans la phase d'alimentation avant extraction ainsi que celles maximales correspondantes aux rendements à différentes valeurs de pH initial de la phase aqueuse sont représentées dans le tableau suivant:

Tableau 26: Valeurs des taux initiaux d'espèces présentes en fonction du pH initial et du rendement en présence de KSCN à C₁ = 0,1M et CH₃COONH₄ à C₂ = 1M

pH (phase d'alimentation)	2	5	6,7
R (%)	76,92	52,16	36,73
Cu(II) (%)	75,25	0	0
Cu(SCN) ₂ aq (%)	15,93	45,60	1,79
(Cu(SCN) ₃) ⁻ (%)	0	54,12	96,90
(Cu(CH ₃ COO)) ⁺ (%)	8,58	0	0
(Cu(SCN) ₄) ²⁻ (%)	0	0	1,32

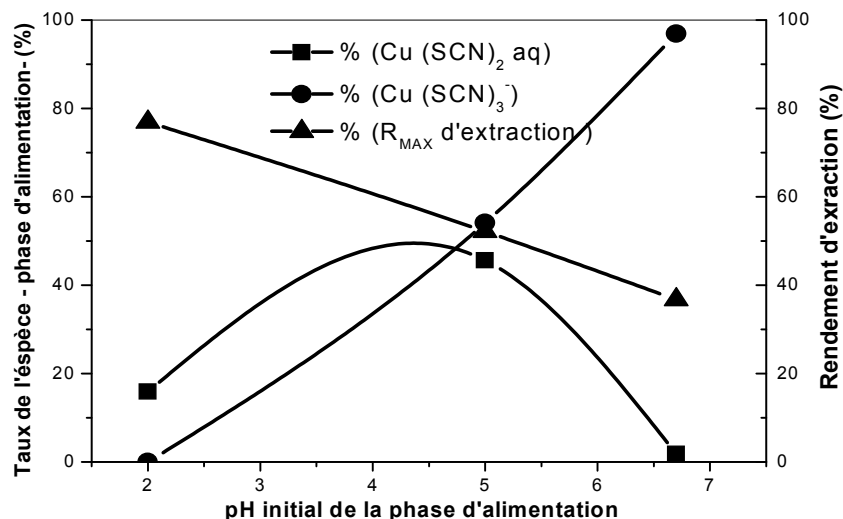


Figure 72: Variation du taux d'espèces chimiques présentes dans la phase d'alimentation et du rendement d'extraction à l'équilibre en fonction du pH_i de la phase d'alimentation

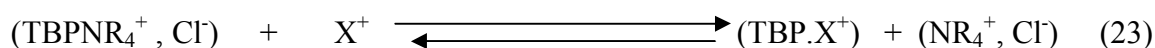
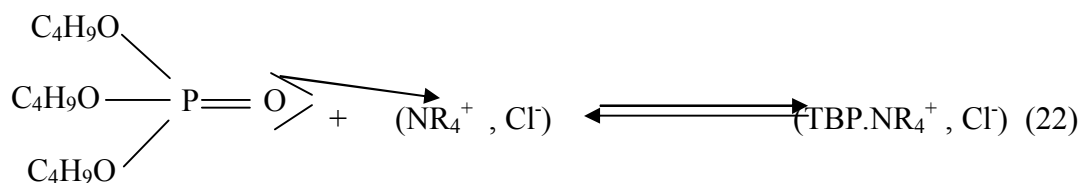
Phase aqueuse : $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,01\text{M}$, $\text{pH}_i=2$, $[\text{CH}_3\text{COONH}_4] = 1\text{M}$, $[\text{KSCN}] = 0,1\text{M}$, $T = 20^\circ\text{C}$

Extractant : mélange équimolaire Aliquat 336 / TBP dans CHCl_3

Le taux de l'espèce $(\text{Cu}(\text{SCN})_3)^-$ augmente avec l'augmentation du pH , ce qui conduit à une diminution du rendement d'extraction. Ceci est dû à la réactivité de cette espèce avec le mélange Aliquat-TBP.

Le radical NR_4^+ fixé sur le produit ainsi formé après mélange d'extractant, ne peut être substitué lors de l'extraction qu'avec des espèces chargées positivement. Vu la charge négative de l'espèce $(\text{Cu}(\text{SCN})_3)^-$ et de son taux initial lié à la valeur du pH , un effet antagoniste sur le rendement de l'extraction est observé.

En écrivant l'Aliquat 336 sous forme de $(\text{NR}_4^+, \text{Cl}^-)$, nous avons :



III.2.4. Etude de la nature et du taux des espèces chimiques présentes dans la phase d'alimentation avant et après extraction ainsi que dans la membrane

Cette étude a été réalisée en utilisant les paramètres et les résultats de trois précédentes manipulations d'extraction.

Nous avons entrepris à l'aide du logiciel Chemical Equilibrium in Aquatic System (CHEAQS) la quantification des espèces chimiques présentes avant et après l'extraction ainsi que dans la membrane pour chacune de ces trois manipulations.

Pour les trois opérations d'extraction, les concentrations de thiocyanate de potassium C_1 ainsi que celle d'acétate d'ammonium C_2 sont constantes, la valeur du pH initial de la phase d'alimentation est variable.

Les figures ci-dessous révèlent les taux et la nature des différentes espèces chimiques présentes dans différents cas et dans différentes étapes:

Expérience A: Les paramètres d'extraction sont: $[KSCN] = 0,1M$, $[CH_3COONH_4] = 1M$, $pH_i = 2$, $pH_f = 1,8$ avec $[Cu(II)]_0 = 0,01M$, $T = 20^\circ C$, $V_a = 450$ tpm.

Le rendement correspondant est : $R = 76,9 \%$

C_1 et C_2 étant respectivement les concentrations de KSCN et de CH_3COONH_4

A-1 Taux des espèces présentes dans la phase aqueuse avant extraction:

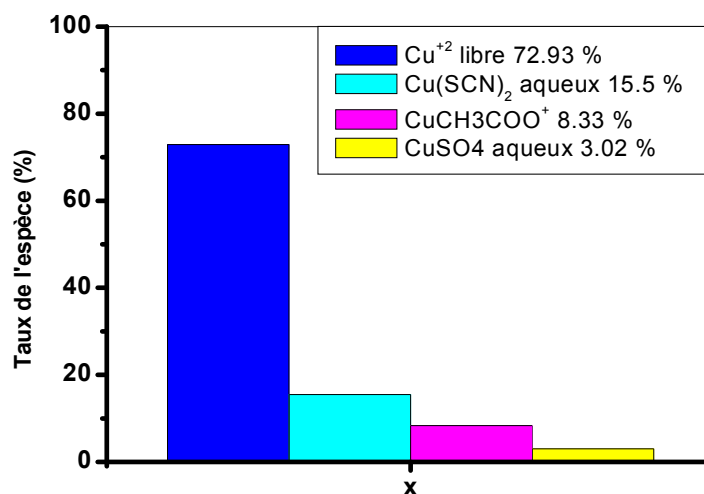


Figure 73: Pourcentages des espèces présentes dans la phase d'alimentation avant extraction $pH_i = 2$, $C_1 = 0,1 M$, $C_2 = 1 M$, $[Cu(II)]_0 = 0,01 M$, $T = 20^\circ C$.

A-2 Taux des espèces présentes dans la phase aqueuse après extraction :

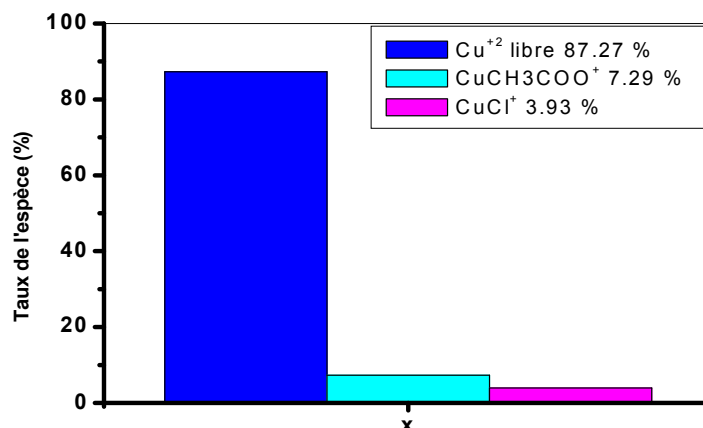


Figure 74: Pourcentages des espèces dans la phase d'alimentation après extraction

$\text{pH}_f = 1,8$, $C_1 = 0,1\text{M}$, $C_2 = 1\text{ M}$, $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,01\text{M}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $V_a = 450\text{ tpm}$.

La figure (73) nous montre la répartition des espèces chimiques dans la phase d'alimentation dans les conditions opérationnelles. Les espèces majoritaires sont les ions libres de Cu(II) avec un taux de 72,93%.

La figure (74) nous permet de remarquer l'absence des molécules de Cu(SCN)_2 qui ont existé avant extraction. Elles étaient alors totalement extraites par la membrane.

A-3 Taux des espèces présentes dans la membrane après extraction:

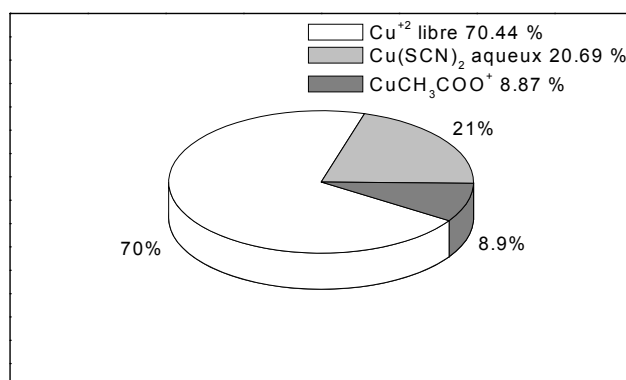


Figure 75: Pourcentages des espèces extraites dans la membrane

$\text{pH}_i = 2,0$; $\text{pH}_f = 1,8$; Aliquat 336 / TBP (1 : 1) dans CHCl_3

La figure (75) représente la répartition des espèces chimiques extraites sur membrane. Ce sont, en premier lieu, les ions libres de Cu(II) (70,44%), puis les molécules de $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ (20,69%) et enfin les ions de $(\text{CuCH}_3\text{COO})^+$ (8,87 %).

Expérience B:

Les paramètres d'extraction sont $[\text{Cu}(\text{II})]_0 = 0,01\text{M}$, $[\text{KSCN}] = 0,1\text{M}$, $[\text{CH}_3\text{COONH}_4] = 1\text{M}$, $\text{pH}_i = 5,0$; $\text{pH}_f = 4,9$ avec $[\text{Cu}^{+2}]_0 = 0,01\text{M}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $V_a = 450$ tpm.

Le rendement correspondant est : $R = 52,2 \%$

B-1 Taux des espèces présentes dans la phase aqueuse avant extraction

La figure (76) nous montre qu'à $\text{pH}_i = 5,0$; deux types d'espèces chimiques sont présents dans la phase d'alimentation. Ce sont les molécules de $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ avec un taux de 45,78 % et les ions de $(\text{Cu}(\text{SCN})_3)^-$ avec un taux de 53,93 %.

On remarque dans ce cas l'absence d'ions libres de Cu(II).

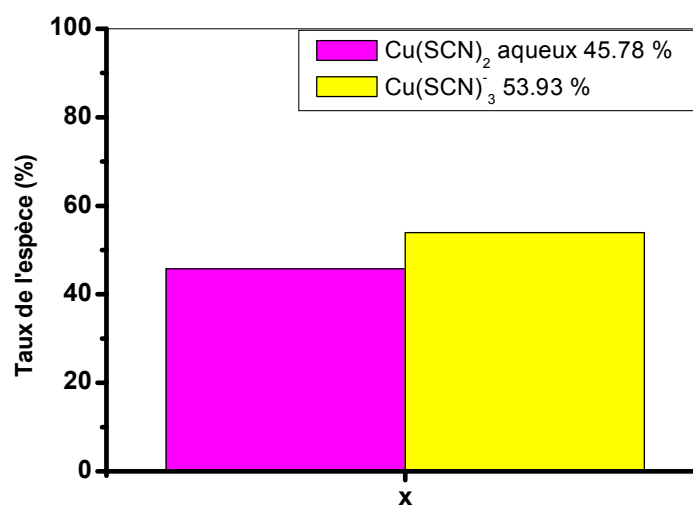


Figure 76: Pourcentages des espèces présentes avant extraction
 $\text{pH}_i = 5,0$; $C_1 = 0,1\text{M}$, $C_2 = 1\text{M}$, $[\text{Cu}(\text{II})]_0 = 0,01\text{M}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $V_a = 450$ tpm.

B-2 Taux des espèces présentes dans la phase aqueuse après extraction

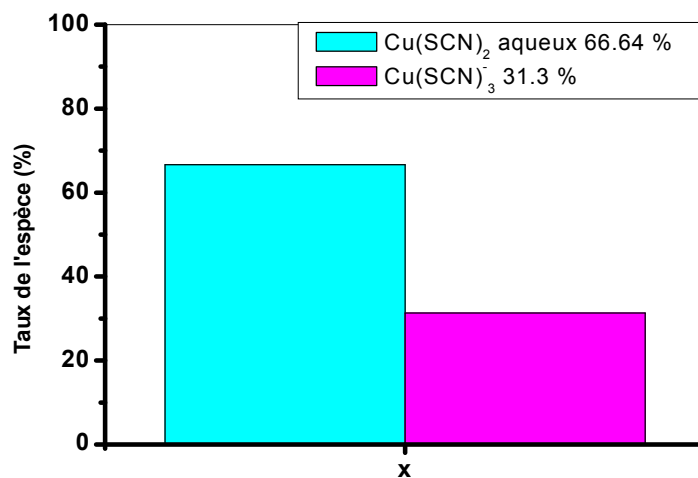


Figure 77: Pourcentages des espèces présentes après extraction
 $\text{pH}_i = 5,0$; $C_1 = 0,1 \text{ M}$, $C_2 = 1 \text{ M}$, $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,01 \text{ M}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $V_a = 450 \text{ tpm}$.

Au vu de la figure (77), on remarque que le taux d'ions $(\text{Cu(SCN)}_3)^-$ est inférieur à celui existant avant extraction, ce qui explique que dans ces conditions expérimentales, les ions $(\text{Cu(SCN)}_3)^-$ sont les plus favorables à l'extraction.

B-3 Taux des espèces présentes dans la membrane après extraction

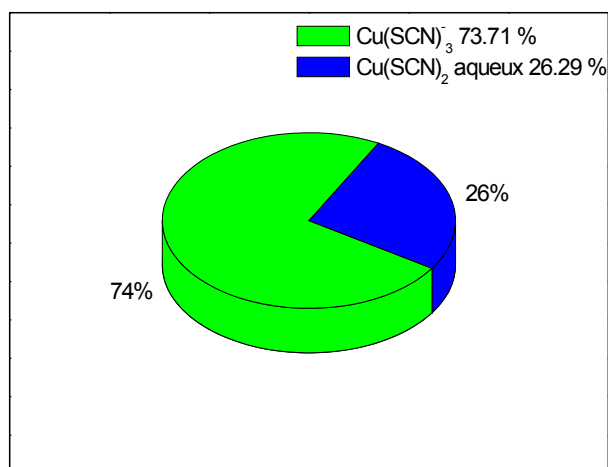


Figure 78: Pourcentages des espèces extraites dans la membrane
 $\text{pH}_i = 5,0$; $\text{pH}_f = 4,9$, Aliquat 336 / TBP (1 : 1) dans CHCl_3

La figure (78) nous montre que les espèces extraites dans la membrane sont les ions $(\text{Cu}(\text{SCN})_3)^-$ et les molécules $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ avec des taux, respectivement de 73,71 % et 26,29 %.

Expérience C

Les paramètres d'extraction sont: $[\text{Cu}(\text{II})]_0 = 0,01\text{M}$, $[\text{KSCN}] = 0,1\text{M}$, $[\text{CH}_3\text{COONH}_4] = 1\text{ M}$, $\text{pH}_i = 6,7$; $\text{pH}_f = 6,2$, donnant $R = 36,7\%$.

Taux et nature des espèces présentes dans la phase aqueuse:

C-1 : Avant extraction

La figure (79) nous montre qu'à $\text{pH}_i = 6,7$ et dans les mêmes conditions précédentes, l'espèce majoritaire présente dans la phase aqueuse (96,9 %) est $(\text{Cu}(\text{SCN})_3)^-$.

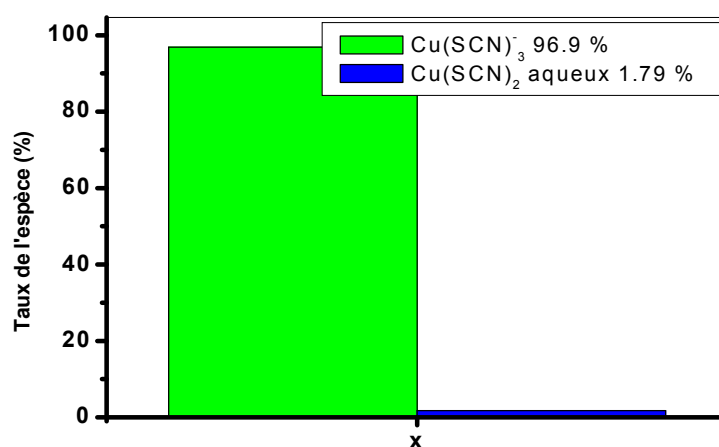


Figure 79: Pourcentages des espèces extraites avant extraction

C-2 : Après extraction

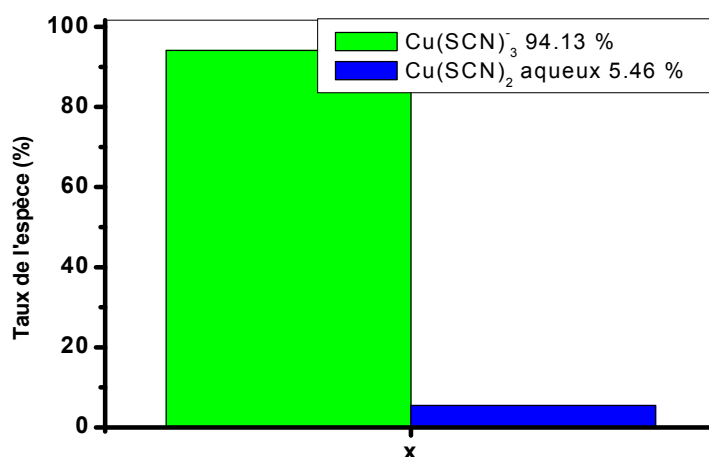


Figure 80: Pourcentages des espèces extraites après extraction

Au vu de la figure (80), on constate que l'espèce majoritaire est toujours $\text{Cu}(\text{SCN})_3^-$; le taux des molécules de $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ s'est légèrement élevé de 1,79 % à 5,46 % .

C-3 : Dans la membrane

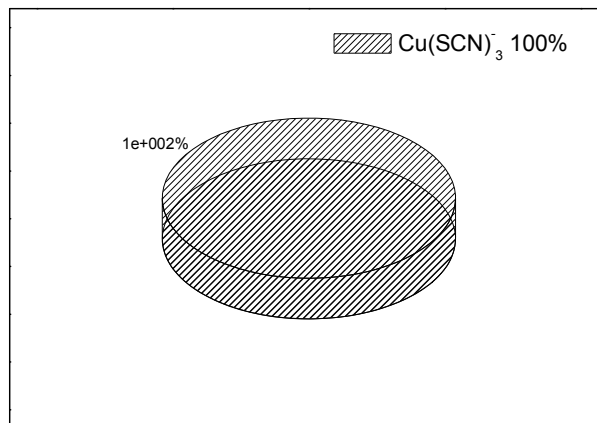


Figure 81: Pourcentages des espèces extraites dans la membrane
 $\text{pH}_i=6,7$; $\text{pH}_f=6,2$; Aliquat 336 / TBP (1 : 1) dans CHCl_3

La figure (81) nous montre qu'à $\text{pH}_i = 6,7$, l'espèce principalement extraite dans la membrane est $(\text{Cu}(\text{SCN})_3)^-$; cependant le rendement correspondant est relativement faible (36,7 %).

Suite à l'influence des effets combinés des paramètres étudiés, nous avons par la suite complété notre étude par l'application d'un modèle mathématique en utilisant nos résultats expérimentaux.

III.3. Méthodologie des plans d'expériences

III.3.1. Introduction

Les performances de l'extraction ont été déterminées en faisant appel à la méthodologie des plans d'expériences [3,4]. Pour ce faire, un plan factoriel 2^3 avec comme variables, la concentration du contre ion KSCN (C_1), la concentration du sel $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (C_2) et le pH initial de la phase d'alimentation, a été réalisé. Les modèles obtenus ont permis de prédire les performances de l'extraction.

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles [5]. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt y (le rendement dans notre cas) et des variables x_i (pH, C_1 , C_2).

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire toutes les expériences.

Avec les plans d'expériences on obtient donc, le maximum de renseignements sur le processus par une sélection judicieuse d'un nombre restreint d'expériences.

III.3.2. Réalisation des extractions correspondantes au plan

Extraction 01

Les paramètres de cette extraction sont : $\text{pH}_i=2,0$, $C_1 = 0,01\text{M}$, $C_2 = 0,01\text{M}$, $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,01\text{M}$, $T = 20^\circ\text{C}$; $V_a = 450$ tpm.

Les courbes qui représentent l'évolution du rendement d'extraction, dans la phase d'alimentation ainsi que dans la phase d'épuration, en fonction du temps sont les suivantes:

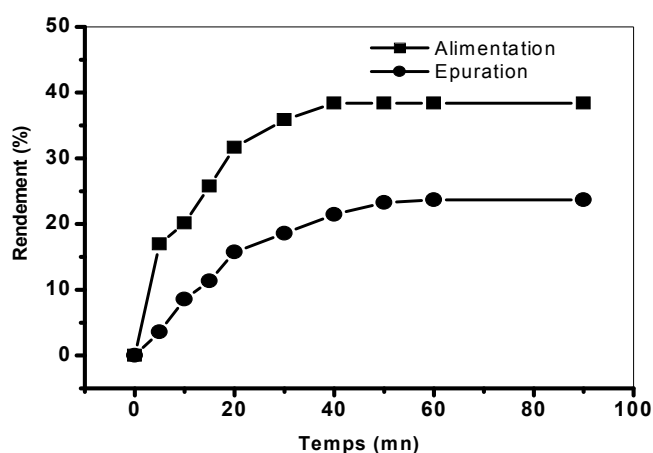


Figure 82: Cinétique d'extraction de Cu(II) par MLS, $T = 20^\circ\text{C}$, $V_a = 450$ tpm
Alimentation : $\text{pH}_i=2,0$, $[\text{KSCN}] = 0,01\text{M}$, $[\text{CH}_3\text{COONH}_4] = 0,01\text{M}$, $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,01\text{M}$
Extractant: mélange équimolaire Aliquat 336 / TBP dans CHCl_3

Extraction 02

Les paramètres de cette extraction sont : $\text{pH}_i=2$, $C_1 = 0,1\text{M}$, $C_2 = 0,01\text{M}$, $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,01\text{M}$, $T = 20^\circ\text{C}$; $V_a = 450$ tpm.

Les courbes qui représentent l'évolution du rendement d'extraction, dans la phase d'alimentation ainsi que dans la phase d'épuration, en fonction du temps sont les suivantes:

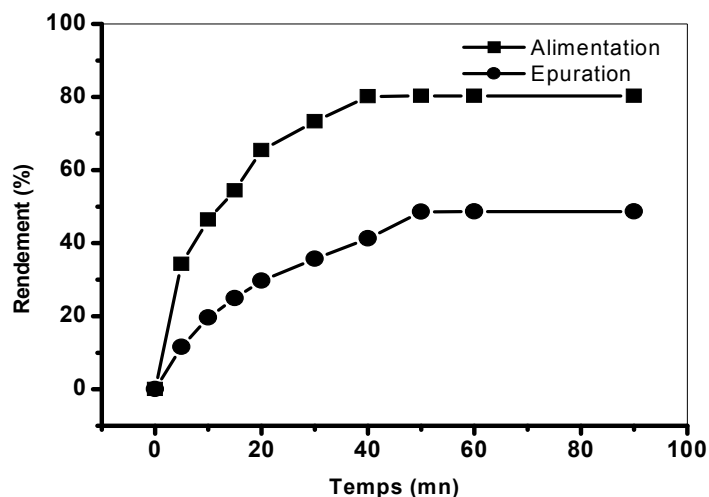


Figure 83: Cinétique d'extraction de Cu^{+2} par MLS, $T = 20^\circ\text{C}$, $V_a = 450$ tpm
 Alimentation : $\text{pH}_i=2$, $[\text{KSCN}] = 0,1\text{M}$, $[\text{CH}_3\text{COONH}_4] = 0,01\text{M}$, $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,01\text{M}$
 Extractant: mélange équimolaire Aliquat 336 / TBP dans CHCl_3

Extraction 03

Les paramètres de cette extraction sont : $\text{pH}_i=5,0$; $C_1 = 0,01\text{M}$, $C_2 = 0,01\text{M}$, $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,01\text{M}$, $T = 20^\circ\text{C}$; $V_a = 450$ tpm.

Les courbes qui représentent l'évolution du rendement d'extraction, dans la phase d'alimentation ainsi que dans la phase d'épuration, en fonction du temps sont les suivantes:

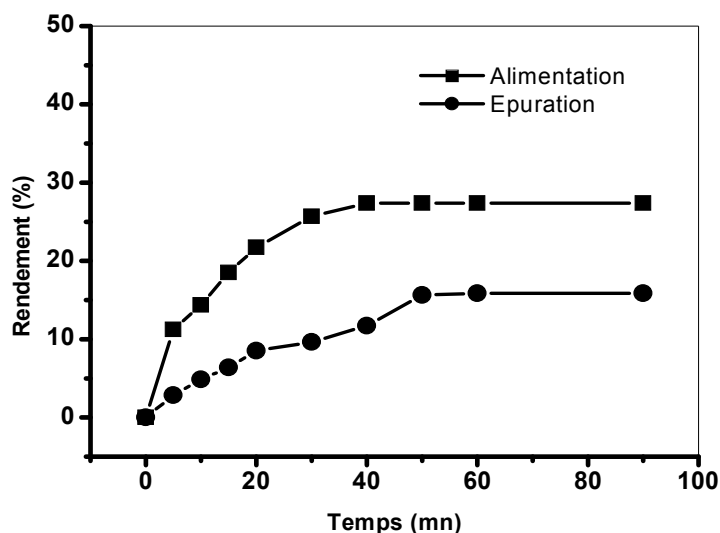


Figure 84: Cinétique d'extraction de Cu(II) par MLS, $T = 20^\circ\text{C}$, $V_a = 450$ tpm
 Alimentation : $\text{pH}_i=5,0$; $[\text{KSCN}] = 0,01\text{M}$, $[\text{CH}_3\text{COONH}_4] = 0,01\text{M}$, $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,01\text{M}$
 Extractant : mélange équimolaire Aliquat 336 / TBP dans CHCl_3

Extraction 04

Les paramètres de cette extraction sont : $\text{pH}_i = 5,0$, $C_1 = 0,1 \text{ M}$, $C_2 = 0,01\text{M}$, $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,01\text{M}$, $T = 20^\circ\text{C}$; $V_a = 450 \text{ tpm}$.

Les courbes qui représentent l'évolution du rendement d'extraction, dans la phase d'alimentation ainsi que dans la phase d'épuration, en fonction du temps sont les suivantes :

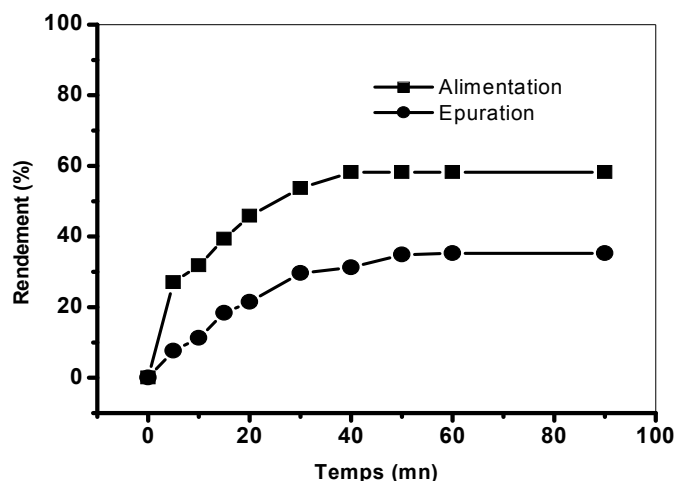


Figure 85: Cinétique d'extraction de Cu(II) par MLS, $T = 20^\circ\text{C}$, $V_a = 450 \text{ tpm}$
Alimentation : $\text{pH}_i=5,0$; $[\text{KSCN}] = 0,1\text{M}$, $[\text{CH}_3\text{COONH}_4] = 0,01\text{M}$, $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,01\text{M}$
Extractant: mélange équimolaire Aliquat 336 / TBP dans CHCl_3

Extraction 05

Les paramètres de cette extraction sont: $\text{pH}_i = 2,0$; $C_1 = 0,01\text{M}$, $C_2 = 0,1\text{M}$, $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,01\text{M}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $V_a = 450 \text{ tpm}$.

Les courbes qui représentent l'évolution du rendement d'extraction dans la phase d'alimentation ainsi que dans la phase d'épuration en fonction du temps sont les suivantes:

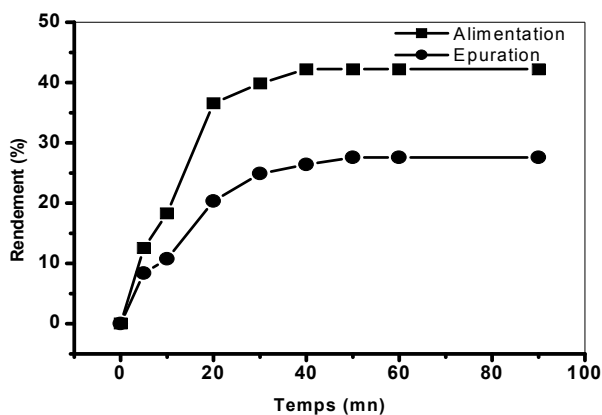


Figure 86: Cinétique d'extraction de Cu(II) par MLS, $T = 20^\circ\text{C}$, $V_a = 450 \text{ tpm}$
Alimentation : $\text{pH}_i=2,0$; $[\text{KSCN}] = 0,01 \text{ M}$, $[\text{CH}_3\text{COONH}_4] = 0.1 \text{ M}$, $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,01 \text{ M}$
Extractant : mélange équimolaire Aliquat 336 / TBP dans CHCl_3

Extraction 06

Les paramètres d'extraction sont: $\text{pH}_i=2,0$; $C_1=0,1\text{ M}$, $C_2=0,1\text{M}$, $[\text{Cu(II)}]_0=0,01\text{M}$,
 $T=20^\circ\text{C}$; $V_a=450\text{ tpm}$.

Les courbes qui représentent l'évolution du rendement d'extraction dans la phase d'alimentation ainsi que dans la phase d'épuration en fonction du temps sont les suivantes:

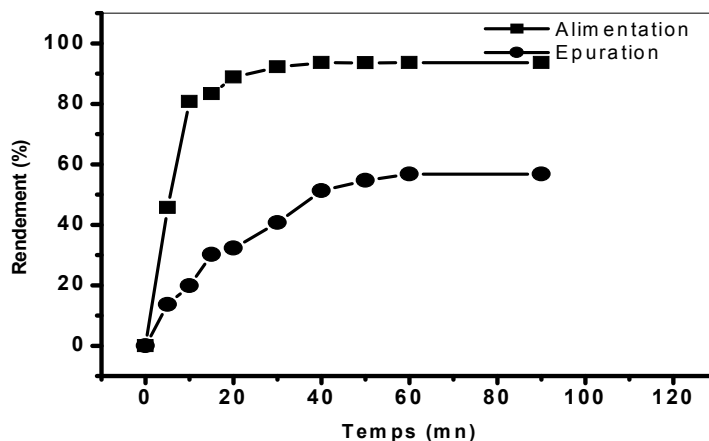


Figure 87: Cinétique d'extraction de Cu(II) par MLS, $T=20^\circ\text{C}$, $V_a=450\text{ tpm}$
 Alimentation : $\text{pH}_i=2,0$; $[\text{KSCN}] = 0,1\text{ M}$, $[\text{CH}_3\text{COONH}_4] = 0,1\text{M}$, $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,01\text{ M}$
 Extractant : mélange équimolaire Aliquat 336 / TBP dans CHCl_3

Extraction 07

Les paramètres de cette extraction sont: $\text{pH}_i=5,0$; $C_1=0,01\text{M}$, $C_2=0,1\text{M}$, $[\text{Cu(II)}]_0=0,01\text{M}$,
 $T=20^\circ\text{C}$; $V_a=450\text{ tpm}$.

Les courbes qui représentent l'évolution du rendement d'extraction dans la phase d'alimentation ainsi que dans la phase d'épuration en fonction du temps sont les suivantes:

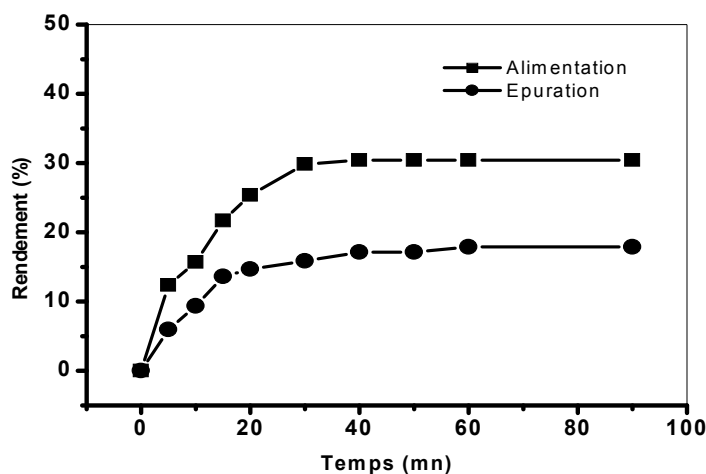


Figure 88: Cinétique d'extraction de Cu(II) par MLS, $T=20^\circ\text{C}$, $V_a=450\text{ tpm}$
 Alimentation : $\text{pH}_i=5,0$; $[\text{KSCN}] = 0,01\text{M}$, $[\text{CH}_3\text{COONH}_4] = 0,1\text{M}$, $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,01\text{M}$
 Extractant : mélange équimolaire Aliquat 336 / TBP dans CHCl_3

Extraction 8

Les paramètres de cette extraction sont: $pH_i=5,0$, $C_1 = 0,1M$, $C_2 = 0,1M$, $[Cu(II)]_0 = 0,01M$, $T = 20^\circ C$, $V_a = 450$ tpm.

Les courbes qui représentent l'évolution du rendement d'extraction dans la phase d'alimentation ainsi que dans la phase d'épuration en fonction du temps sont les suivantes:

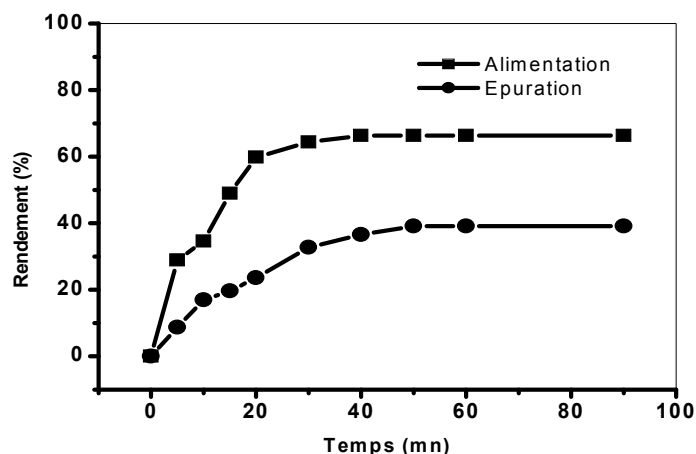


Figure 89: Cinétique d'extraction de Cu(II) par MLS, $T = 20^\circ C$, $V_a = 450$ tpm
Alimentation : $pH_i=5,0$; $[KSCN] = 0,1M$, $[CH_3COONH_4] = 0,1M$, $[Cu(II)]_0 = 0,01M$
Extractant : mélange équimolaire Aliquat 336 / TBP dans $CHCl_3$

Expérience du milieu

Les paramètres de cette extraction sont : $pH_i = 3,5$; $C_1 = 0,05M$, $C_2 = 0,05M$, $[Cu(II)]_0 = 0,01M$, $T = 20^\circ C$; $V_a = 450$ tpm.

Les courbes qui représentent l'évolution du rendement d'extraction, dans la phase d'alimentation ainsi que dans la phase d'épuration, en fonction du temps sont les suivantes:

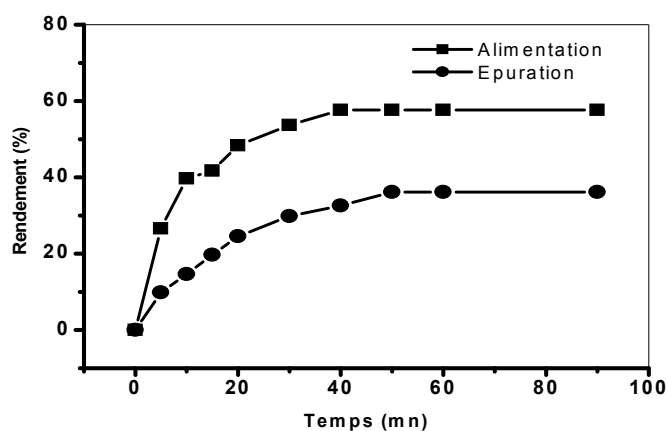


Figure 90: Cinétique d'extraction de Cu(II) par MLS, $T = 20^\circ C$, $V_a = 450$ tpm
Alimentation : $pH_i=3,5$; $[KSCN] = 0,05M$, $[CH_3COONH_4] = 0,05M$, $[Cu(II)]_0 = 0,01M$
Extractant: mélange équimolaire Aliquat 336 / TBP dans $CHCl_3$

III.3.3. Application du plan factoriel

Dans notre étude, nous avons utilisé un modèle de plan factoriel 2^n , où 2 représente le nombre de niveaux de variation de chaque paramètre et $n = 3$ le nombre de ces paramètres. Les paramètres étudiés, dont leurs variations influent sur l'efficacité de l'extraction, sont:

- * le pH initial de la phase d'alimentation,
- * la concentration du thiocyanate de potassium KSCN : C_1 (M),
- * la concentration d'acétate d'ammonium $\text{CH}_3\text{COONH}_4$: C_2 (M).

La relation qui lie ces trois paramètres ($x = f(\text{pH}, C_1, C_2)$), qui est dans notre cas le rendement d'extraction, constituera le modèle qui nous permettra de simuler le processus.

Pour plus de commodité, il est préférable que cette équation, dite de régression, soit adimensionnelle. Pour cela, il sera nécessaire de transformer chaque variable pH_i , C_1 et C_2 en variables réduites (X_1 , X_2 et X_3) en utilisant les relations de conversions suivantes:

$$X_1 = \frac{\text{pH} - (\text{pH}_{\max} + \text{pH}_{\min}) / 2}{(\text{pH}_{\max} - \text{pH}_{\min}) / 2}; \quad (20)$$

$$X_2 = \frac{C_1 - (C_{1\max} + C_{1\min}) / 2}{(C_{1\max} - C_{1\min}) / 2}; \quad (21)$$

$$X_3 = \frac{C_2 - (C_{2\max} + C_{2\min}) / 2}{(C_{2\max} - C_{2\min}) / 2} \quad (22)$$

Dans la présente étude, nous considérons:

$$\begin{array}{lll} \text{pH}_{\min} = 2,0 & C_{1\min} = 0,01 \text{ M} & C_{2\min} = 0.01 \text{ M} \\ \text{pH}_{\max} = 5,0 & C_{1\max} = 0,1 \text{ M} & C_{2\max} = 0.1 \text{ M} \end{array}$$

Les variables réduites deviennent:

$$X_1 = 0,666 \text{ pH} - 2,333 \quad (23)$$

$$X_2 = 22,222 C_1 - 1,222 \quad (24)$$

$$X_3 = 22,222 C_2 - 1,222 \quad (25)$$

Les valeurs des rendements des huit expériences correspondantes au plan sont représentées dans le tableau (27):

On écrit ce tableau sous la forme d'une matrice pour déterminer les coefficients de l'équation précédente.

Tableau 27: Rendements en fonction des variables X_1 , X_2 et X_3 pour les 8 expériences.

N°	pH	C_1 (M)	C_2 (M)	X_1	X_2	X_3	R (%)
1	2	0,01	0,01	-1	-1	-1	38,40
2	2	0,01	0,1	-1	-1	+1	42,25
3	2	0,1	0,01	-1	+1	-1	80,26
4	2	0,1	0,1	-1	+1	+1	93,59
5	5	0,01	0,01	+1	-1	-1	27,38
6	5	0,01	0,1	+1	-1	+1	30,42
7	5	0,1	0,01	+1	+1	-1	58,19
8	5	0,1	0,1	+1	+1	+1	66,34

Le traitement mathématique en utilisant le logiciel de calcul « Mathematica » conduit à:

$$\left\{ \begin{array}{l} -a_1 - a_2 - a_3 + a_{12} + a_{13} + a_{23} - a_{123} + a_0 - 38,40 = 0 \\ -a_1 - a_2 + a_3 + a_{12} - a_{13} - a_{23} + a_{123} + a_0 - 42,25 = 0 \\ -a_1 + a_2 - a_3 - a_{12} + a_{13} - a_{23} + a_{123} + a_0 - 80,26 = 0 \\ -a_1 + a_2 + a_3 - a_{12} - a_{13} + a_{23} - a_{123} + a_0 - 93,59 = 0 \\ a_1 - a_2 - a_3 - a_{12} - a_{13} + a_{23} + a_{123} + a_0 - 27,38 = 0 \\ a_1 - a_2 + a_3 - a_{12} + a_{13} - a_{23} - a_{123} + a_0 - 30,42 = 0 \\ a_1 + a_2 - a_3 + a_{12} - a_{13} - a_{23} - a_{123} + a_0 - 58,19 = 0 \\ a_1 + a_2 + a_3 + a_{12} + a_{13} + a_{23} + a_{123} + a_0 - 66,34 = 0 \end{array} \right.$$

Les valeurs des coefficients sont:

$$a_1 = -9,021, a_2 = +19,991, a_3 = +3,546, a_{12} = -3,308, a_{13} = -0,748, a_{23} = +1,823, \\ a_{123} = -0,546, a_0 = +54,603.$$

En remplaçant X_1 , X_2 et X_3 dans l'équation précédente on obtient:

$$R = (0.666a_1 - 0.813a_{12} - 0.813a_{13} + 0.994a_{123}) \text{ pH} + (22.222a_2 - 51.843a_{12} - 27.155a_{23} + 63.353a_{123}) \\ C_1 + (22.222a_3 - 51.843a_{13} - 27.155a_{23} + 63.352a_{123}) C_2 + (14.799a_{12} - 18.085a_{123}) \text{ pH} \cdot C_1 \\ + (14.799a_{13} - 18.085a_{123}) \text{ pH} \cdot C_2 + (493.817a_{23} - 1152.075a_{123}) C_1 \cdot C_2 + 328.882a_{123} \text{ pH} \cdot C_1 \cdot C_2 \\ + (a_0 - 2.333a_1 - 1.222a_2 - 1.222a_3 + 2.850a_{12} + 2.850a_{13} + 1.493a_{23} - 3.483a_{123}) \quad (26)$$

Nous avons effectué l'expérience du milieu du cube où les 8 expériences mentionnées dans le tableau (28) représentent les sommets, suivie du test de Student.

Tableau 28 : Conditions des expériences du milieu

pH	C ₁ (M)	C ₂ (M)	R (%)
3,5	0,055	0,055	58,16
3,5	0,055	0,055	57,68
3,5	0,055	0,055	56,47
3,5	0,055	0,055	56,39

Le calcul de la variance donne : $\sigma = 0,764$

$$D'où : \quad A = 3,18 \frac{0,764}{\sqrt{n-1}} = 3,18 \frac{0,764}{\sqrt{8-1}} = 0,918 \quad (27)$$

n: nombre de manipulations

Dans l'équation (26) on néglige tous les coefficients dont la valeur absolue est inférieure à 0,918.

On remarque que a_{13} et a_{123} sont à supprimer de l'équation qui devient sous la forme simplifiée:

$$R = -3,32 \text{ pH} + 566,23 C_1 + 29,29 C_2 - 48,95 \text{ pH} \cdot C_1 + 900,23 C_1 \cdot C_2 + 40,18 \quad (28)$$

III.3.3.1. Interaction du premier ordre

Pour voir l'influence des paramètres (pH, C₁, C₂) sur le rendement, on trace R = f(pH), R = f(C₁) et R = f(C₂) et pour cela on fixe deux valeurs max et min pour chaque facteur. Les équations et les graphes sont représentés ci-dessous.

On calcule le rendement en fonction de chaque facteur (pH, C₁ et C₂).

Résultats du rendement en fonction de (pH, C₁ et C₂).

Tableau 29: Rendement en fonction du pH initial de la phase aqueuse

C ₁ (M)	C ₂ (M)	R= f(pH)
0,01	0,01	R = -3,81pH + 46,22
0,01	0,1	R = -3,81pH + 49,67
0,1	0,01	R = -8,21pH + 97,99
0,1	0,1	R = -8,21pH + 108,73

Tableau 30: Rendement en fonction de [KSCN]

pH	C ₂ (M)	R = f(C ₁)
2	0,01	R = 477,32C ₁ +33,84
2	0,1	R = 558,34C ₁ +36,47
5	0,01	R = 330,46C ₁ +23,88
5	0,1	R = 411,47C ₁ +26,52

Tableau 31 : Rendement en fonction de [CH₃COONH₄]

C ₁ (M)	PH	R = f(C ₂)
0,01	2	R = 38,30C ₂ + 38,23
0,01	5	R = 38,30C ₂ + 26,81
0,1	2	R = 119,32C ₂ + 80,38
0,1	5	R = 119,32C ₂ + 55,74

De ces trois tableaux, nous avons tracé les courbes représentant la variation des rendements d'extraction en fonction des paramètres étudiés pH, C₁ et C₂.

Au vu de la figure (91) et pour les différentes valeurs fixées de [KSCN] et [CH₃COONH₄], on remarque que le rendement de l'extraction du cuivre démunie avec une augmentation du pH initial de la phase aqueuse.

La figure (92) nous montre le degré d'augmentation du rendement en fonction d'une augmentation de [KSCN] pour chaque binôme de paramètres (pH, [CH₃COONH₄]).

Au vu de la figure (93), on remarque cette fois-ci et contrairement aux cas précédents que le rendement augmente avec une augmentation du [CH₃COONH₄].

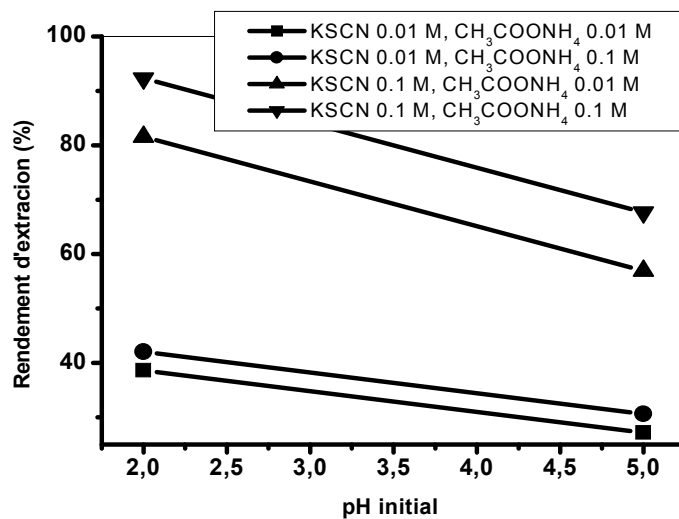


Figure 91: Variation du rendement en fonction du pH
Extractant : mélange équimolaire Aliquat 336 / TBP dans CHCl₃

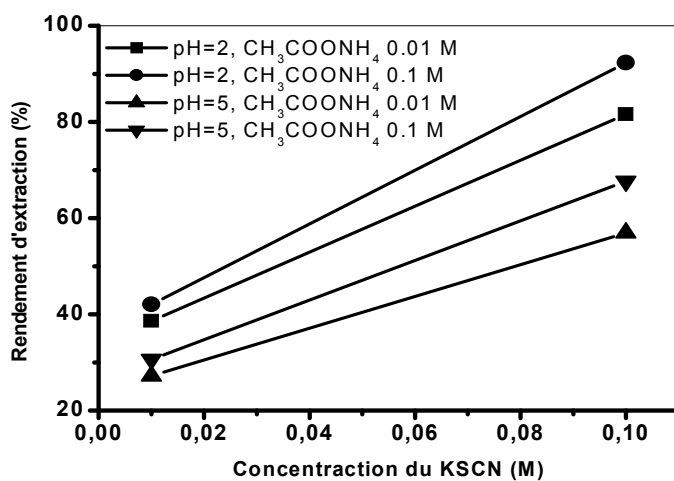


Figure 92: Variation du rendement en fonction de la concentration du KSCN
Extractant : mélange équimolaire Aliquat 336 / TBP dans CHCl₃

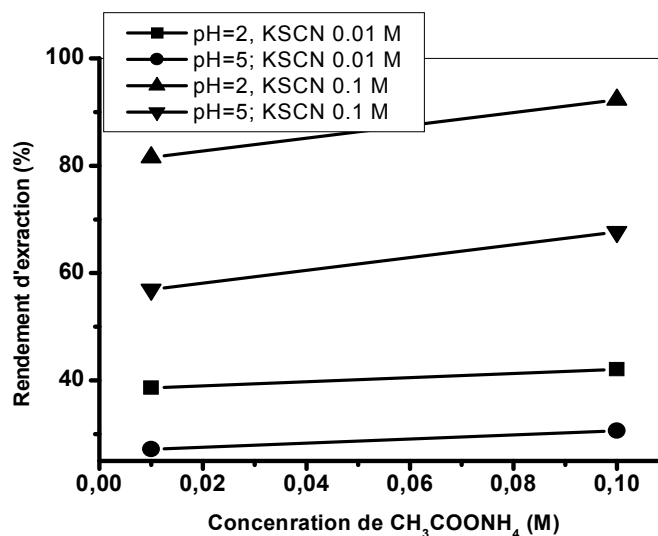


Figure 93: Variation du rendement en fonction de la concentration du $\text{CH}_3\text{COONH}_4$
Extractant : mélange équimolaire Aliquat 336 / TBP dans CHCl_3

III.3.3.2. Interaction du second ordre

Les équations correspondantes au rendement en fonction de (pH, C_1) , (pH, C_2) et (C_1, C_2) sont regroupées dans les tableaux suivants:

Tableau 32 : Rendement en fonction de (pH, C_1)

C_2 (M)	$R = f(\text{pH}, C_1)$
0,01	$R = -3,32\text{pH} + 575,23C_1 - 48,95\text{pH} \cdot C_1 + 40,47$
0,1	$R = -3,32\text{pH} + 656,25C_1 - 48,95\text{pH} \cdot C_1 + 43,11$

Tableau 33 : Rendement en fonction de (pH, C_2)

C_1 (M)	$R = f(\text{pH}, C_2)$
0,01	$R = -3,81\text{pH} + 38,30C_2 + 45,84$
0,1	$R = -8,21\text{pH} + 119,32C_2 + 96,80$

Tableau 34 : Rendement en fonction de (C_1, C_2)

pH	$R = f(C_1, C_2)$
2	$R = 468,32C_1 + 29,29C_2 + 900,23C_1 \cdot C_2 + 33,54$
5	$R = 321,46C_1 + 29,29C_2 + 900,23C_1 \cdot C_2 + 23,59$

Représentation à trois dimensions du rendement en fonction de (pH,C₁), (pH,C₂) et (C₁, C₂)

Figure 94: R=f (pH,C₁) à C₂= 0,01M

$$R(\%) = -3.318 \cdot \text{pH} + 575.235 \cdot C_1 - 48.95 \cdot \text{pH} \cdot C_1 + 40.47$$

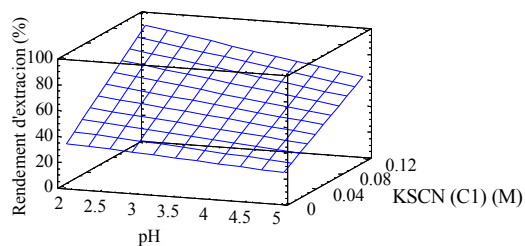


Figure 95: R=f (pH, C₁) à C₂= 0,01M

$$R(\%) = -3.318 \cdot \text{pH} + 575.235 \cdot C_1 - 48.95 \cdot \text{pH} \cdot C_1 + 40.47$$

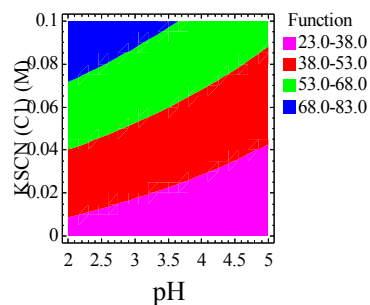


Figure 96: R=f (pH, C₁) à C₂= 0,1M

$$R(\%) = -3.318 \cdot \text{pH} + 656.255 \cdot C_1 - 48.95 \cdot \text{pH} \cdot C_1 + 43.11$$

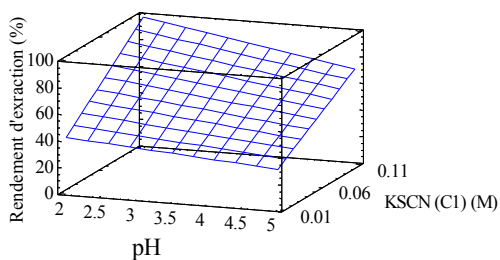


Figure 97: R=f (pH, C₁) à C₂= 0,1M

$$R(\%) = -3.318 \cdot \text{pH} + 656.255 \cdot C_1 - 48.95 \cdot \text{pH} \cdot C_1 + 43.11$$

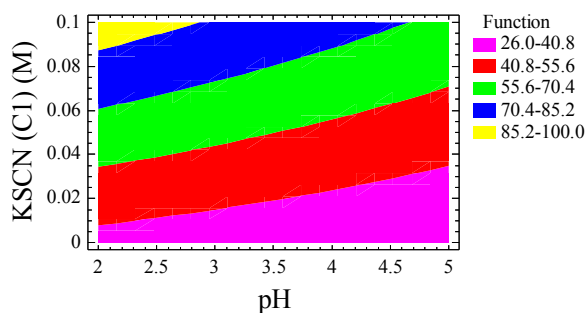


Figure 98: $R=f(\text{pH}, C_2)$ à $C_1=0,01\text{M}$

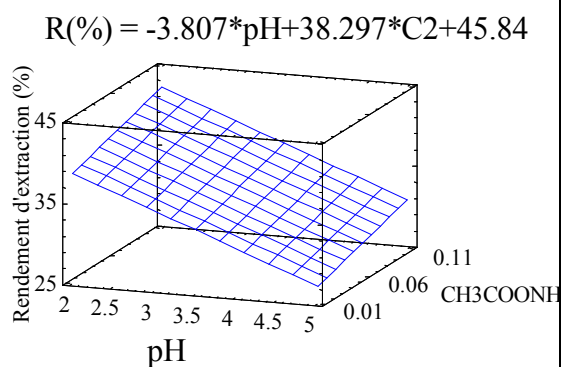


Figure 99: $R=f(\text{pH}, C_2)$ à $C_1=0,01\text{M}$

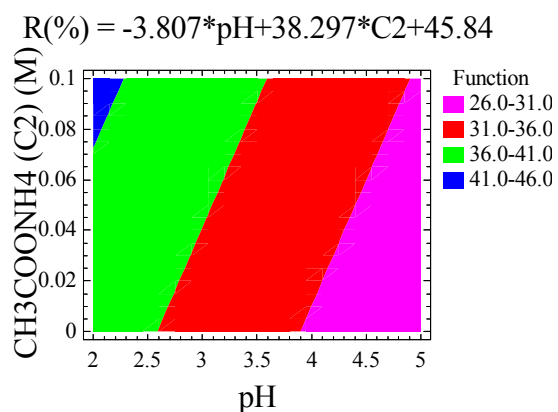


Figure 100: $R=f(\text{pH}, C_2)$ à $C_1=0,1\text{ M}$

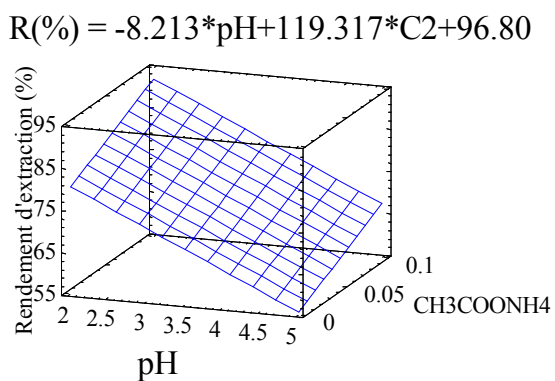


Figure 101: $R=f(\text{pH}, C_2)$ à $C_1=0,1\text{ M}$

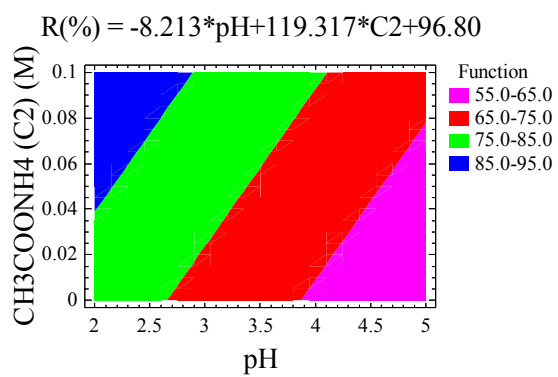
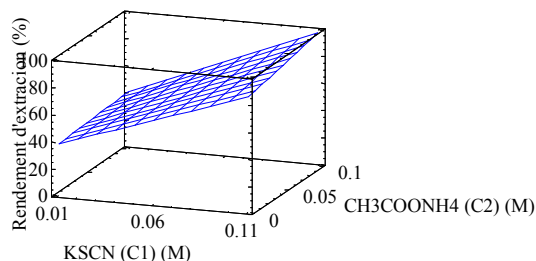
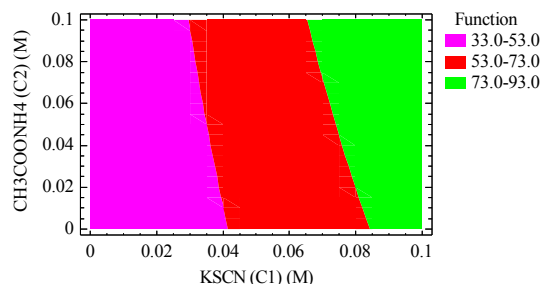


Figure 102: R=f C₁, C₂ à pH= 2

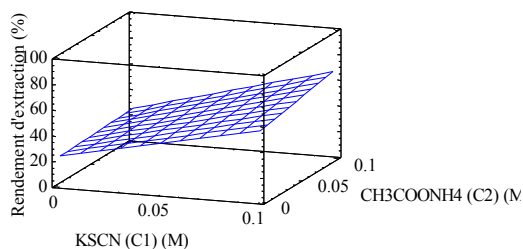
$$R(\%) = 468.323 \cdot C_1 + 29.295 \cdot C_2 + 900.228 \cdot C_1 \cdot C_2 + 33.54$$

**Figure 103: R=f (C₁, C₂) à pH= 2**

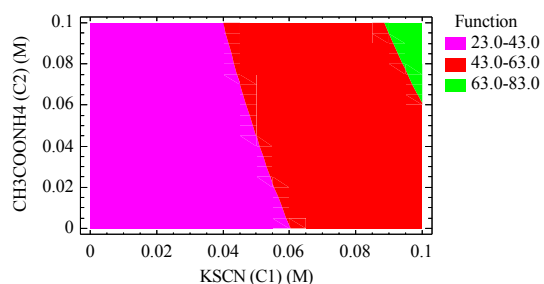
$$R(\%) = 468.323 \cdot C_1 + 29.295 \cdot C_2 + 900.228 \cdot C_1 \cdot C_2 + 33.54$$

**Figure 104: R=f (C₁, C₂) à pH= 5,0**

$$R(\%) = 321.458 \cdot C_1 + 29.295 \cdot C_2 + 900.228 \cdot C_1 \cdot C_2 + 23.59$$

**Figure 105: R=f (C₁, C₂) à pH= 5,0**

$$R(\%) = 321.458 \cdot C_1 + 29.295 \cdot C_2 + 900.228 \cdot C_1 \cdot C_2 + 23.59$$



III.3.4. Conclusion

Les résultats ont montré que le sel $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ a un effet synergique dans le domaine variant de 0,01M à 0,1M par contre il a un effet antagoniste au delà de la concentration 0,1M.

Les valeurs optimales des paramètres étudiés dans l'extraction du Cu (II) sur MLS par le mélange équimolaire Aliquat 336/TBP, dont le rendement à l'équilibre est de 93,6 %, sont:

$\text{pH}_i = 2,0$; $[\text{KSCN}] = 0,1\text{M}$, $[\text{CH}_3\text{COONH}_4] = 0,1\text{M}$ dans les conditions de $[\text{Cu(II)}] = 0,01\text{M}$,

$T = 20^\circ\text{C}$, $V_a = 450\text{tpm}$.

L'application du modèle mathématique, en exploitant les résultats expérimentaux correspondants au domaine d'étude, nous a permis de trouver l'équation du rendement d'extraction en fonction des paramètres suivants: pH, $[KSCN]=C_1$, et $[CH_3COONH_4]=C_2$

$$R = -3,32 \text{ pH} + 566,23 C_1 + 29,29 C_2 - 48,95 \text{ pH} \cdot C_1 + 900,23 C_1 \cdot C_2 + 40,18 \quad (29)$$

IV. Etude cinétique comparative de la séparation du Bi(III) par extraction liquide-liquide et par membrane liquide supportée

IV.1. Introduction

L'étude cinétique de l'extraction du Bi(III) dans un milieu de nitrate par l'Aliquat336 a été réalisée en utilisant les deux techniques de séparation: extraction liquide-liquide et par membrane liquide supportée, ceci dans le but de comparer les temps d'équilibre ainsi que valeurs maximales des rendements d'extraction. Une étude diffusionnelle complémentaire a été menée dans chaque cas dans le but de déduire l'étape la plus déterminante.

IV.2. Etude cinétique d'extraction liquide-liquide du Bi(III) par l'Aliquat 336

IV.2.1. Effet de la concentration initial du Bi(III)

L'étude cinétique dans ce cas a été réalisée pour deux concentrations initiales du Bi(III), les résultats obtenus sont présentés dans la figure (106).

Les résultats obtenus ont montré que la variation de la concentration initiale du Bi(III) n'a pas influé sur le temps d'équilibre qui est de 20 minutes, cependant la valeur du rendement d'extraction à l'équilibre a été influée.

Le meilleur rendement correspond à une concentration initiale en Bi(III) égale à $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

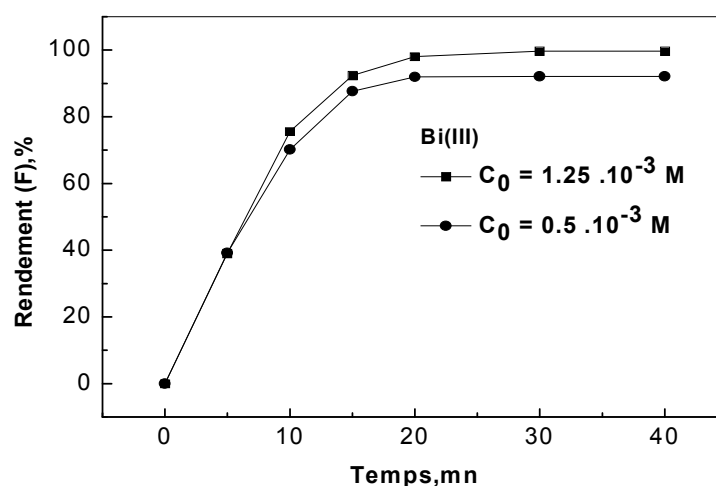


Figure 106: Etude cinétique de l'extraction liquide-liquide du Bi(III)
 $\text{pH}_i = 2,0$; $T = 20^\circ\text{C}$, $V_a = 450 \text{ tpm}$
 Phase organique : Aliquat 336 (10^{-3} M) dilué dans CHCl_3

IV.2.2. Etude diffusionnelle

Le transport du cation Bi(III) de la phase aqueuse vers la phase organique est une suite d'étapes diffusionnelle et de réaction chimique, l'extraction du cation est donnée par la plus lente de ces étapes.

En se basant sur les résultats de l'étude cinétique précédente (section IV.2.1.) et dans ce cas (extraction liquide-liquide) deux équations ont été utilisées (30) et (31) [6,7].

i) Dans le cas où le film diffusionnel dans la phase d'alimentation constitue l'étape déterminante de la vitesse de transport du cation métallique, la relation 30 est vérifiée :

$$-\ln(1-F) = k t \quad (30)$$

ii) Dans le cas où la réaction chimique constitue l'étape déterminante de la vitesse de transport du cation métallique, la relation 31 est utilisée :

$$3-3(1-F)^{2/3}-2F = k t \quad (31)$$

Avec : F : fraction extraite du cation Bi(III) ; k : constante de vitesse et t : temps

Les figures 107 et 108 nous permettent de déduire les résultats inscrits dans le tableau suivant :

Tableau 35: Equations diffusionnelle et de réaction chimique (ELL du Bi(III) par l'Aliquat 336)

[Bi(III)]	$-\ln(1-F)=Kt$	$3-3(1-F)^{2/3}-2F= Kt$
$0,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$K=0,128 \text{ mn}^{-1}$	$K=0,029 \text{ mn}^{-1}$
	$R=0,988$	$R=0,968$
$1,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$K=0,176 \text{ mn}^{-1}$	$K=0,038 \text{ mn}^{-1}$
	$R=0,970$	$R=0,960$

Du tableau (35), on constate que l'étape déterminante du processus d'extraction est celle de la diffusion des cations Bi(III).

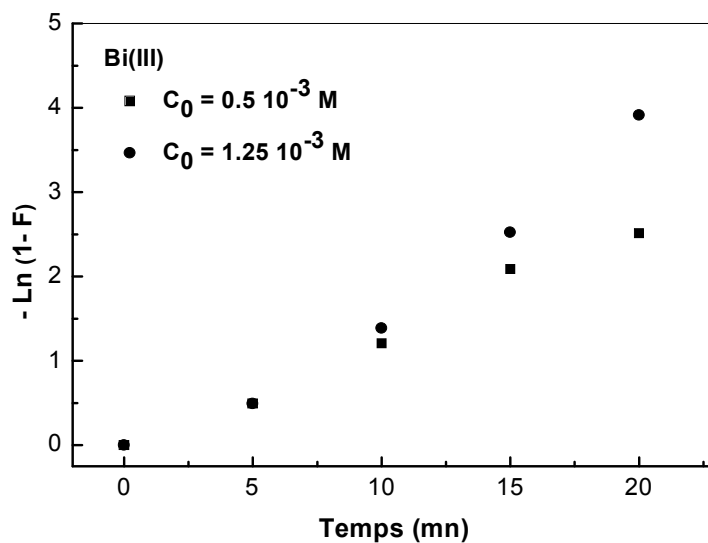


Figure 107 : $-\ln(1-F)$ en fonction du temps « Extraction liquide-liquide du Bi(III) »

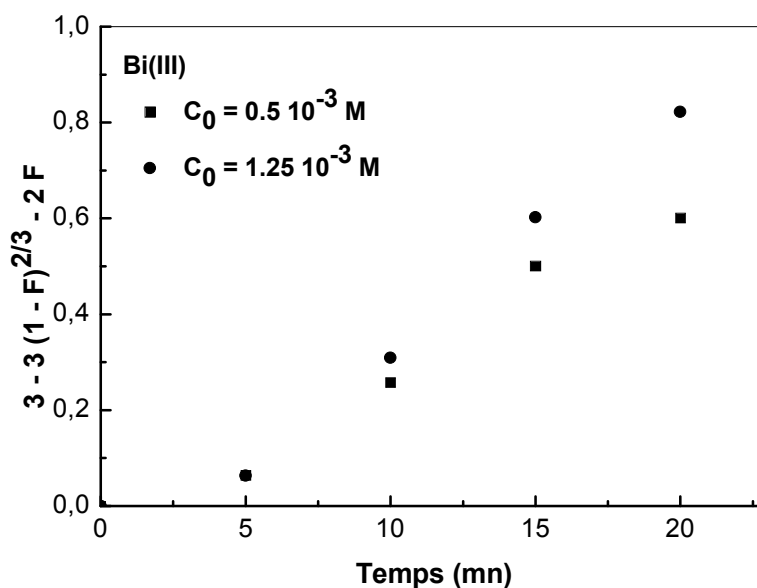


Figure 108: « $3 - 3(1-F)^{2/3} - 2F$ » en fonction du temps « extraction liquide-liquide du Bi(III) »

IV.3. Etude cinétique d'extraction du Bi(III) sur membrane liquide supportée

IV.3.1. Etude de l'effet de la nature de la membrane utilisée

Les résultats montrés dans la figure (109) représentent les cinétiques d'extraction du Bi(III) sur MLS pour les trois cas de support des membranes liquides PTFE, PVDF et PVDF2 dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau (18) (section **VII.2 partie expérimentale**).

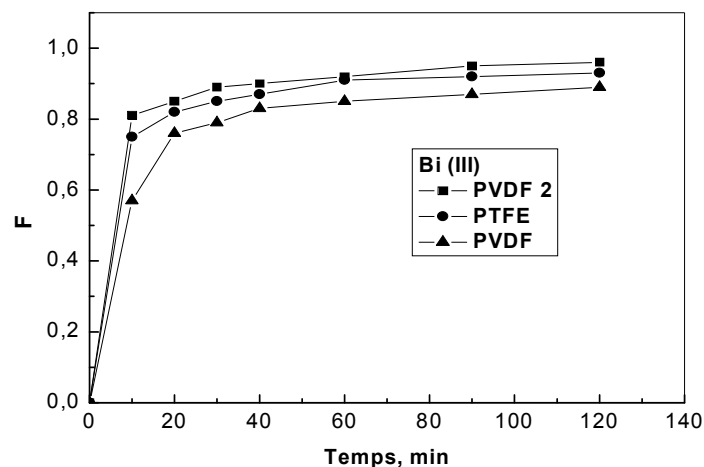


Figure 109: Cinétique d'extraction du Bi(III) pour différentes membranes liquides supportées

Les résultats expérimentaux ont montré que le temps d'équilibre, de l'extraction du Bi(III) sur MLS, est de 120 mn, le meilleur rendement a été obtenu dans le cas de la membrane PVDF2 c'est celle qui correspond à la plus petite valeur de la porosité par rapport aux autres supports de membranes.

IV.3.2. Etude diffusionnelle

En se basant sur les résultats obtenus dans la section précédente « Etude cinétique de l'extraction du Bi(III) sur MLS trois formules ont été utilisées (30), (31) et (32) [6,7].

Les équations (30) et (31) ont été mentionnées dans la section IV.2.2.

Si la diffusion des cations dans le support de la membrane contrôle le processus, la relation (32) est appliquée :

$$-\ln(1-F^2) = k t \quad (32)$$

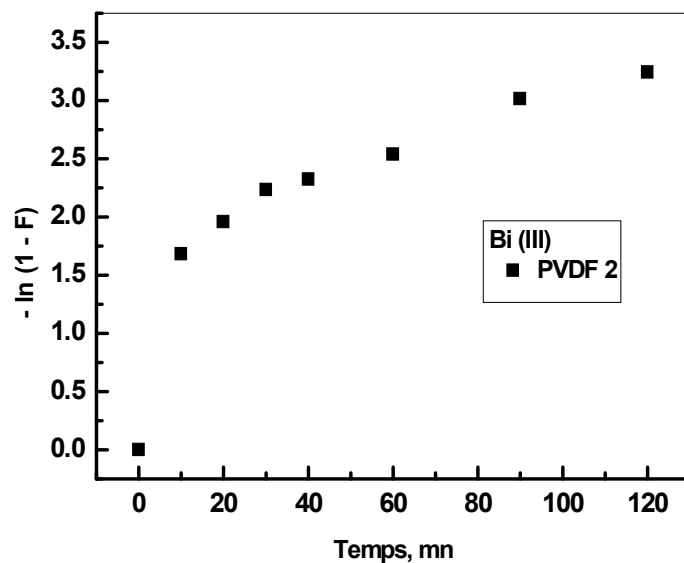
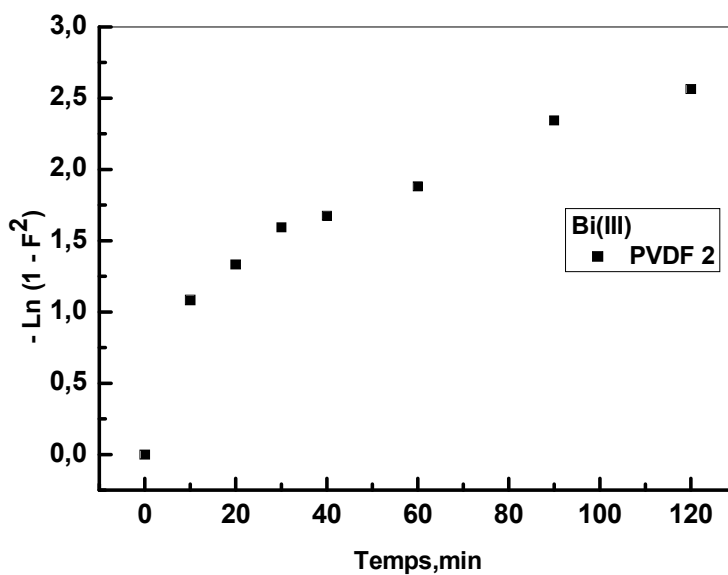
Les résultats présentés correspondent au support de la membrane (PVDF2) étant donné que c'est celui qui correspond au meilleur rendement.

Les figures (110), (111) et (112) nous permettent de déduire les résultats inscrits dans le tableau (36).

Du tableau (35), on constate que l'étape déterminante du processus d'extraction est celle de la diffusion des cations à travers les pores de la membrane.

Tableau 36: Equations diffusionnelle et de réaction chimique(Extraction du Bi(III) sur MLS)

[Bi(III)]	$-\ln(1-F)=Kt$	$-\ln(1-F^2) = K t$	$3-3(1-F)^{2/3}-2F= Kt$
$1,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$K=0,0353 \text{ mn}^{-1}$	$K=0.0269 \text{ mn}^{-1}$	$K=0.0082 \text{ mn}^{-1}$
	$R=0,8380$	$R=0,8952$	$R=0,8099$

**Figure 110:** $-\ln(1-F)$ en fonction du temps « Extraction du Bi(III) par l'Aliquat 336 sur MLS »**Figure 111:** $-\ln(1-F^2)$ en fonction du temps « Extraction du Bi(III) par l'Aliquat 336 sur MLS »

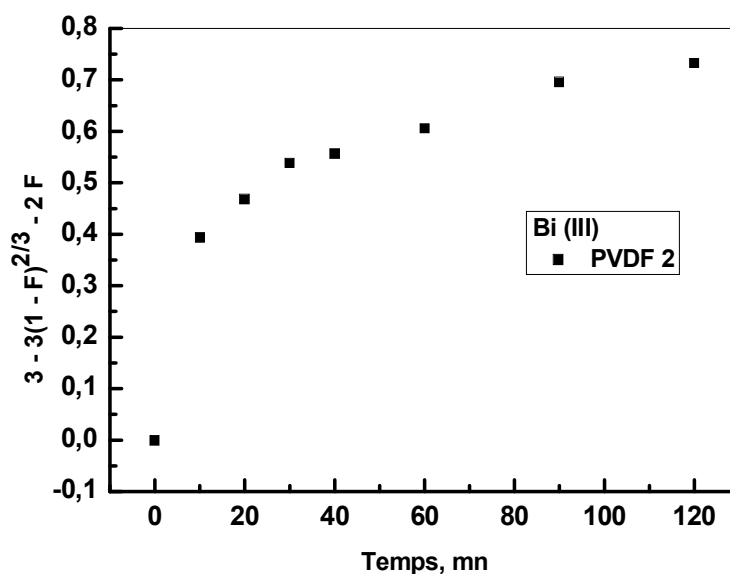


Figure 112: « $3 - 3(1-F)^{2/3} - 2F$ » en fonction du temps « Extraction du Bi(III) sur MLS »

IV.4. Conclusion

Les résultats expérimentaux de l'étude cinétique ont montré que le temps d'équilibre de l'extraction du Bi(III) par l'Aliquat 336 sur MLS est 6 fois plus élevé que celui par extraction liquide-liquide [t_{eq} (extraction liq-liq) = 20 mn; t_{eq} (extraction sur MLS) = 120 mn]. Pour l'extraction membranaire, l'étude de l'effet de la nature du support polymérique a montré que celui de type PVDF2 a permis d'obtenir le meilleur rendement.

($R_{PVDF} = 89,9\%$ $R_{PTFE} = 94,6\%$ $R_{PVDF2} = 96,2\%$).

Au vu des caractéristiques des membranes utilisées (tableau 18 **section VII.2.1** partie expérimentale), on remarque que la membrane de type PVDF2 correspond à la valeur la plus petite de la porosité.

L'étude diffusionnelle a montré que dans les deux cas d'extraction ELL et sur MLS, le transport des cations Bi(III) est contrôlé par un régime diffusionnel.

V. Références

- [1] Puigdomenech I., “HYDRA (Hydrochemical Equilibrium- Constant Database), MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) Programs,” Royal Institute of Technology, Sweden. <http://www.ke-mi.kth.se/medusa>.
- [2] CHEAQS Program for calculating chemical equilibria in aquatic systems, RIVM, Bilthoven, The Netherlands, **2004** (<http://home.tiscali.nl/cheaqs>).
- [3] Sado G., Christine M., Les plans d’expériences de l’expérimentation à l’assurance qualité, Nouvelle édition, AFNOR , **2000**.
- [4] Box G.E., Hunter W. G., Hunter J. S., “Statistics for experiments”, Deuxième édition John Wiley and Sons. New –York, **2005**, 633.
- [5] Goupy J., «Introduction aux Plans d'expériences». Dunod. Paris. , **2001**, 303.
- [6] Helfferich. F., In: Ion Exchange, J.A.Marnisky, M(ed) Mareel Dekker, 1, **1966**.
- [7] Chiarizia R., Horwitz E.P., Alexandratos S.D., Solvant extraction exchange, 12,**1994**, 211.

Conclusion générale

L'objectif de notre travail est de contribuer à l'étude théorique et expérimentale de la séparation des métaux lourds par les différents types de procédés : extraction liquide-liquide, sur membrane liquide supportée et liquide-solide.

Notre étude expérimentale, basée sur les deux premières techniques, a eu pour objectif de tester les performances des extractants synthétisés et d'en déduire leurs conditions optimales d'extraction, d'autres extractants commercialisés ont été utilisés afin d'optimiser le processus de séparation dans chaque cas.

La première partie a été consacrée à l'extraction liquide-liquide des cations suivants : Le Bismuth (III) par l'AADDMDP, le Nickel(II) par les deux composés « AAODMDP, AAHDMDP » et le Mercure(II) par un liquide ionique synthétisé.

Dans un premier temps, nous avons testé le composé AADDMDP, après l'avoir synthétisé et caractérisé, pour l'extraction par solvant du Bi(III) dans milieu de nitrate.

L'étude de l'effet de la force ionique sur l'extraction du Bi(III) nous a conduit à sélectionner le sel ayant un effet positif sur le rendement de séparation, il s'agit du nitrate de potassium dont l'ajout dans la phase aqueuse, à une concentration de 0,01M, a fait augmenter le rendement d'extraction jusqu'à 70,0% pour un rapport molaire égal à 1 au lieu de 2 dans le cas de non ajout d'où une utilisation de quantité moindre d'extractant AADDMDP.

Le second composé, synthétisé et caractérisé, était l'AAODMDP celui-ci a été testé pour l'extraction liquide-liquide du Ni(II) dans un milieu nitrate. Une étude paramétrique a été menée et nous a permis de déterminer les conditions optimales d'extraction.

Les résultats expérimentaux ont montré que l'ajout du sel nitrate de potassium, à une concentration de 0,1M, a augmenté le rendement d'extraction jusqu'à 88,1 % ceci avec un rapport molaire Q égal à 2 ce qui correspond à une concentration en extractant AAODMDP égale à $2 \cdot 10^{-3}$ M.

Afin de comparer les performances d'extraction de deux composés de même classe, une extraction par solvant du Ni(II) a été menée en utilisant un second composé qui est l'AAHDMDP.

Les résultats expérimentaux ont montré que les valeurs maximales des rendements obtenus sont : 76% (cas de non ajout) et 82% (cas d'ajout du sel nitrate de potassium à 0.01M) ceci dans les conditions opératoires suivantes: $[\text{Ni(II)}] = 10^{-3}$ M, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 3$, $t_{\text{eq}} = 6$ mn, $Q = 3$

Une étude de l'effet de l'acidité de la phase aqueuse sur l'évolution du rendement d'extraction a été menée pour les trois cas: AADDMDP, AAODMDP et AAHDMDP.

Les résultats ont montré que la diminution du pH initial de la phase aqueuse a un effet négatif sur l'extraction des cations métalliques étudiés.

De même, une étude de l'effet de la température a été menée dans les trois cas cités ci-dessus. Les résultats ont montré que l'augmentation de la température défavorise le processus d'extraction ceci nous permet de prévoir l'étude de la dés-extraction des cations métalliques étudiés par un simple chauffage ce qui est intéressant du point de vue économique pour récupérer l'acide (l'extractant) et valoriser le métal.

Dans le même contexte, c'est-à-dire l'extraction liquide-liquide, une étude expérimentale de la séparation du Mercure (II) en milieu chlorure, dans un système biphasé constitué d'un liquide ionique et d'une phase aqueuse, a été réalisée.

Les résultats expérimentaux ont montré que le liquide ionique synthétisé peut être utilisé comme un bon extractant.

L'étude de l'effet de la force ionique a montré que l'ajout d'acétate de sodium, à une concentration de $0,03 \text{ mmol.L}^{-1}$, a fortement augmenté le rendement d'extraction atteignant 100% dans les conditions suivantes : $[\text{Hg(II)}]_0 = 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{IL}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH}_i = 5,4$. Les espèces chimiques extraites majoritaires sont: HgCl_2 et HgClOH , leurs pourcentages sont respectivement 80,66 % et 18,29 %.

La seconde technique de séparation, étudié dans notre travail, concerne l'extraction sur membrane liquide supportée. En premier lieu une étude d'optimisation de l'extraction membranaire du cuivre (II), dans un milieu sulfate, a été menée en utilisant un mélange équimolaire d'extractants Aliquat 336/TBP. La membrane utilisée était de type PTFE.

Afin de mieux observer l'influence des facteurs étudiés sur le rendement de l'extraction ainsi que leurs effets combinés, nous avons procédé à l'application du plan factoriel 2^3 .

L'équation du rendement d'extraction en fonction des paramètres étudiés (pH , $[\text{KSCN}] = C_1$, $[\text{CH}_3\text{COONH}_4] = C_2$) est la suivante:

$$R = -3,32 \text{ pH} + 566,23 C_1 + 29,29 C_2 - 48,95 \text{ pH} \cdot C_1 + 900,23 C_1 \cdot C_2 + 40,18$$

Les résultats ont montré que le sel $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ a un effet synergique dans le domaine variant de 0,01M à 0,1M par contre il a un effet antagoniste au delà de la concentration 0,1M.

En dernier lieu, l'étude de l'extraction du Bi(III) par l'Aliquat 336 a montré que la cinétique d'ELL est plus rapide que celle sur MLS. L'étude diffusionnelle a montré que dans les deux cas d'extraction (ELL et sur MLS) c'est le régime diffusionnel qui contrôle le processus.

Aminododecyldiphosphonic Acid for Solvent Extraction of Bismuth Ions

Baghdad Medjahed¹, M'Hamed Kaid¹, Mohamed Amine Didi^{1*}, Didier Villemin²

¹Laboratory of Separation and Purification Technology, Department of Chemistry,
Faculty of Sciences, Tlemcen University, Tlemcen, Algeria

²Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thioorganique, UMR CNRS 6507,
INC3M, FR 3038, Labex EMC3, ENSICAEN, Caen, France
Email: *madidi13@yahoo.fr

Received July 29, 2012; revised September 8, 2012; accepted September 20, 2012

ABSTRACT

The extraction of Bi(III) in nitrate media has been investigated using aminododecyldimethylenediphosphonic acid, ADDMDPA, which was previously synthesized and characterized. The extraction of the cation was carried out in different media with the addition of CH₃COONa, KNO₃ and HNO₃. The maximum extraction yield for Bismuth is 70% after addition of 0.01 M of potassium nitrate at pH_i = 2.9, in one step.

Keywords: Bismuth(III); Aminododecyldimethylenediphosphonic Acid; Solvent Extraction

1. Introduction

Bismuth is used in the cosmetics industry for the preparation of creams and hair dyes, while some of its colloidal salts (subcitrate and subgallate), due to their antiseptic, astringent and diuretic properties, have important applications in pharmaceutical preparations and are employed as anti-ulcer, antibacterial, anti-HIV and radiotherapeutic agents [1].

World reserves of bismuth are usually obtained as a sub-product in lead, copper, tin and gold ores [2-4]. During the industrial metallurgical process of these ores, leaching stages with H₂SO₄, HCl and HNO₃ are involved, and highly acidic solutions with base metals and bismuth are obtained [5,6].

Bismuth is a curious metal and could be toxic in an unsuitable form [2,7]. Its metal extraction is a major challenge in the metal addressing the environmental pollution, its mode of physiopathological action was little studied and it is not yet understood [6,7].

The synthesis of new organophosphorus extractants which form stable complexes with metallic species is of great importance for improving existing hydrometallurgical processes for their recovery [8,9].

In fact, we have synthesized aminododecyldimethylenediphosphonic acid for such a purpose. The characterization of this product was achieved using various spectroscopic methods including (¹H NMR, ³¹P NMR, ¹³C NMR, FTIR and the like).

We have studied this acid in the recovery of metal species Bi³⁺ under the optimal conditions in different media, in one step.

2. Experimental

2.1. Reagents and Solutions

The reagents used in this work were dodecan, phosphorus acid (35%) from (Aldrich). HCHO and Bismuth nitrate was purchased from Merck. The aqueous solutions concentrations of Bi(III) in nitrate medium taken as 0.5 mmol·L⁻¹ and the organic (ADDMDPA) solution concentration was taken from 0.5 to 10 mmol·L⁻¹.

2.2. Instrumentation

¹³C {-¹H}, ³¹P {-¹H} and ¹H NMR spectra were measured on a Bruker AC 250 working at 250 MHz in a CDCl₃ solution. Infrared spectra were measured on a Perkin Elmer 16 PC-FTIR equipped with a thermostat to maintain the temperature of the sample at 25.0°C ± 0.1°C. A Phywe WTM 320 with combined glass electrode was used to measure the pH of the aqueous solution before and after extraction. In a water-acetone mixture (15:5), a known mass of the ADDMDPA was titrated with a solution of NaOH (5 mmol·L⁻¹). Metal ions were determined using the electrothermal atomic absorption GFAAS, system GBC 932, and system 3000 automated graphite furnace (GBC Scientific Equipment, Dandenong, Australia). Background correction was made with a deuterium lamp

*Corresponding author.

and pyrolytic graphite tubes were used. Settings such as lamp current, wavelength, temperature programs, and slit width were those recommended in the operating manual.

2.2.1. Synthesis of the Extractant and Characterization

ADDMDPA was synthesized following a method first described by Largman *et al.* [6] with an original modification developed in our laboratory [7]. The product presented the following properties, and its formula is shown in **Figure 1**. Formula: $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{ N(CH}_2\text{ P(O)(OH)}_2\text{)}_2$
 IR ν (cm^{-1}): 2750 (vas PO), 1120 (vs PO), 1015 (vas P-OH), 966 s P-OH); $^1\text{H NMR}$ (D_2O , Na_2CO_3) δ/TMS (ppm): 1.35 (s, 4H, CH_2), 1.75 (m, 12H, CH_2), 3.125 (d, $^2J_{\text{HP}} = 8.92$ N $\text{CH}_2\text{-P}$), 3.35 (m, 2H, N- CH_2); $^{31}\text{P NMR}$ (D_2O , Na_2CO_3): $\delta/\text{H}_3\text{PO}_4$ (ppm) 8.78; $^{13}\text{C NMR}$ (D_2O , Na_2CO_3) (ppm): 13.5 (s, C_1), 17.14 (s, C_2), 30 (s, C_3), 50 (d, $^2J_{\text{CP}} = 138.7$, N $\text{CH}_2\text{-P}$).

The obtained *pK_a*: 3.25, 8.4 and 9.3 indicated that in water-acetone medium, the fourth acidity is not attained corresponding to very weak acidity.

The presence of P = O wide band indicates hydrogen intermolecular bonds $\text{P} = \text{O} \cdot \text{H-OP}$ and $\text{N} | \cdot > \text{H-O-P}$.

The ADDMDPA is soluble in most organic solvents, and shows intermolecular hydrogen bonding, forming polymers depending on the solvent polarity [10].

Thus, in chloroform that we used in our study, the ADDMDPA is generally present in a dimeric form, as shown in **Figure 1** [11,12].

2.2.2. Extraction Experiments

The extraction experiments were carried out with ADDMDPA dissolved in chloroform. After various preliminary tests with different solvents, chloroform has been chosen since it dissolves the extractant without trouble or emulsion.

The appropriate volume of the aqueous solution (10 mL) containing the metal ion and the ADDMDPA (aqueous/organic volume ratio of 1:1) were mixed in glass flasks.

The mixtures were shaken in a moderate way, for at least 6 min for Bi(III). All the experiments were carried out at 20°C.

3. Results and Discussion

The results of the extraction experiments will be dis-

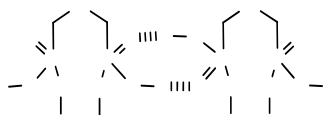


Figure 1. Dimeric form of ADDMDPA.

cussed in terms of the distribution coefficient, D, and the extraction yield, Y [13].

$$D = \left(\frac{m_i - m_f}{m_f} \right) \times \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}} \quad (1)$$

$$Y(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (2)$$

with the variables being as follows: m_i : initial mass of metal ion in the aqueous phase; m_f : mass of metal ion in the aqueous phase after extraction; V_{org} : volume of the organic phase; V_{aq} : volume of the aqueous phase.

The molar ratio Q is defined as the ratio of the number of moles of the ligand in the organic phase versus the number of moles of metal in the aqueous phase before extraction.

$$Q = \frac{n_{\text{extractant}}}{n_{\text{metal}}} \quad (3)$$

3.1. Extraction Kinetics

The equilibrium times were 6 min for Bi(III). The results are shown in **Figure 2**.

Figure 2 shows that the maximum extraction yield was obtained after 6 min of moderate shaking

3.2. Effect of the Molar Ratio

Figure 3 shows that the optimal extractant concentration that gives the maximum yield (52%) was 2 that correspond to extractant concentration equal to 1 mmol.

The stoichiometric coefficients obtained from the plots $\ln D$ vs $\ln [\text{AADDMDP}]$ and $\ln D$ vs pH_{eq} , shown in **Figures 4** and **5** respectively, may suggest the reaction mechanism in neutral media. This result led us to propose the following extraction equilibrium.

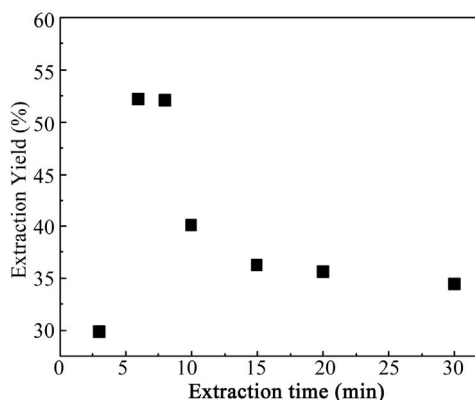
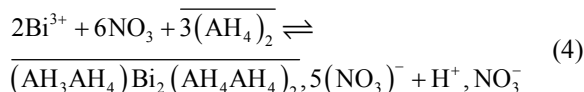


Figure 2. Extraction kinetics of Bi(III); $[\text{Bi}^{3+}]_0 = 5 \times 10^{-4}$ M, $[\text{ADDMDPA}]_0 = 10^{-3}$ M, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pHi} = 2.9$.

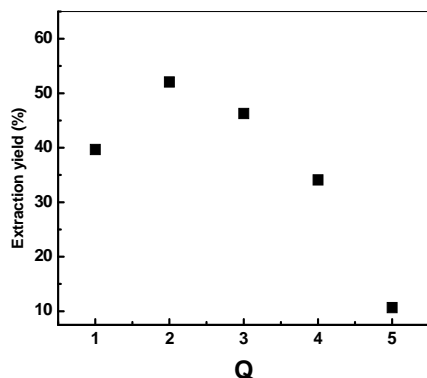


Figure 3. Effect of the molar ratio on the extraction yield of Bi(III) in nitrate medium; $[Bi^{3+}]_0 = 5 \times 10^{-4}$ M, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $t = 6$ min, $T = 20^\circ$ C.

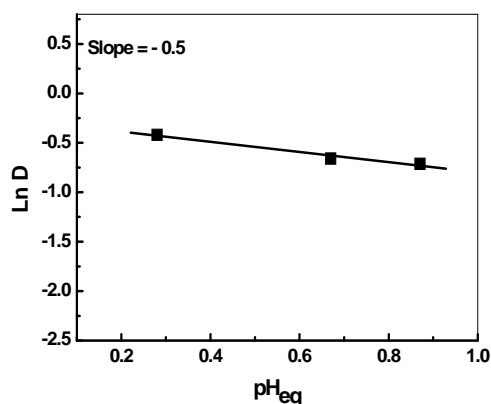


Figure 5. Effect of equilibrium pH on the distribution ratio of Bi(III).

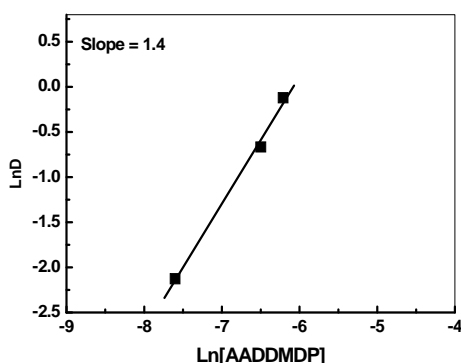


Figure 4. Effect of extractant concentration on the distribution ratio of Bi(III). $T = 20^\circ$ C, $V_{aq}/V_{org} = 1$.

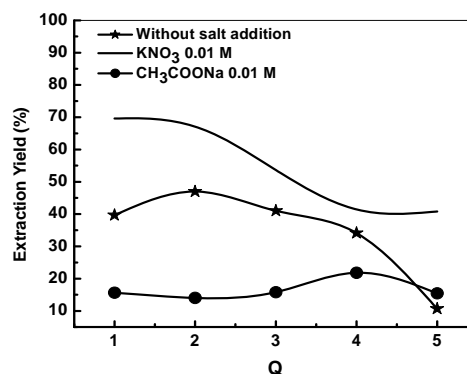


Figure 6. Effects of molar ratio on the extraction yield, with and without salt addition.

The AADDMDP extracts in cationic exchange mode with substantial yields because the extractions are done to only one cycle.

3.3. Influence of the Ionic Strength on the Extraction of Bi^{3+}

The influence of the ionic strength on the extraction yields of Bi(III) with AADDMDP diluted in chloroform, was studied by adding potassium nitrate and sodium acetate to the aqueous phase at the same concentration 0.01 M.

The yield of extraction of Bi(III) decreases with the increase of concentration of the sodium acetate in aqueous phase.

According to these results, it is noticed that the addition of CH_3COONa decreases the extraction yield, on the other hand the addition of KNO_3 increased it to 70%. This is due probably to the basic medium imposed by the sodium acetate; consequently we were interested to the study of the evolution of the yield according to the variation of the concentration of KNO_3 in the aqueous phase.

3.4. Effect of the Addition of KNO_3

In order to study the influence of the ionic force on the

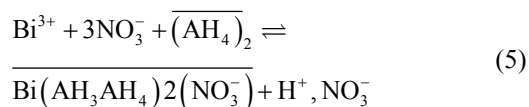
extraction of Bi^{3+} , three quantities of KNO_3 were added to the aqueous phase before extraction.

According to these results, after the addition of KNO_3 0.01 M, the yield is 70% with $Q = 1$. In the interval of 0.1 - 1 M, the increase of the concentration of KNO_3 will have a negative effect on the extraction yield, because of the competition between the two cations (K^+ , Bi^{3+}).

The stoichiometric coefficients obtained from the plots $\log E$ vs. $\log [AADDMDP]$ and $\log E$ vs. pH_{eq} , shown in **Figures 8** and **9** respectively may suggest the reaction mechanism of bismuth extraction.

The slopes are respectively equal to (0.75) near to 1 for extractant and 1 for the pH.

The equilibrium equation is written as follows:



3.5. Effect of Nitric Acid on the Extraction of Bi(III)

We note that in acidic media, the extraction yield decreases drastically reaching a minimum of 5%.

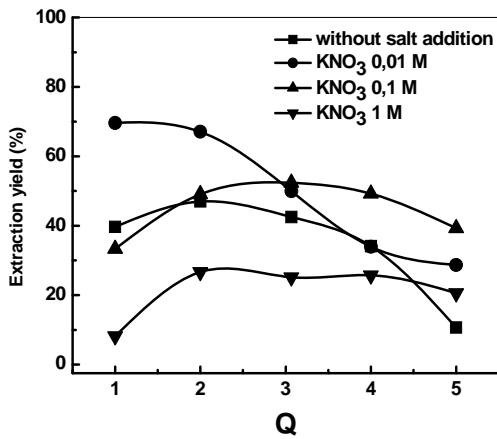


Figure 7. Effects of molar ratio on the extraction yield after the addition of potassium nitrate $[Bi^{3+}] = 5 \times 10^{-4} M$, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $t = 6 \text{ min}$, $T = 20^\circ C$.

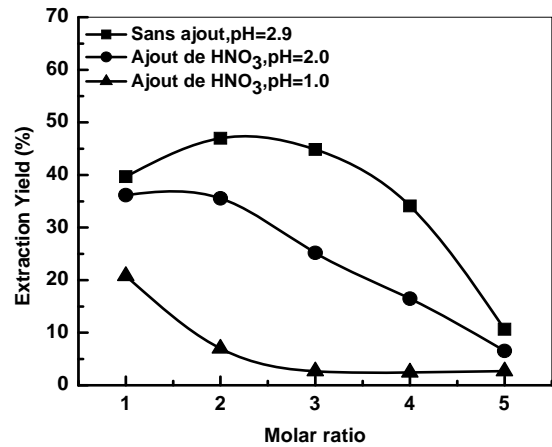


Figure 10. Effect of pH on the extraction yield $[Bi^{3+}] = 5 \times 10^{-4} M$, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $t = 6 \text{ min}$, $T = 25^\circ C$.

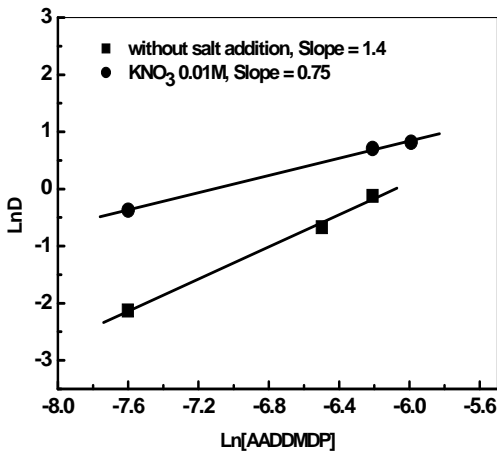


Figure 8. Effect of extractant concentration on the distribution ratio of Bi(III) before and after addition of potassium nitrate. $[Bi^{3+}] = 5.10^{-4} M$, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $t = 6 \text{ min}$, $T = 20^\circ C$.

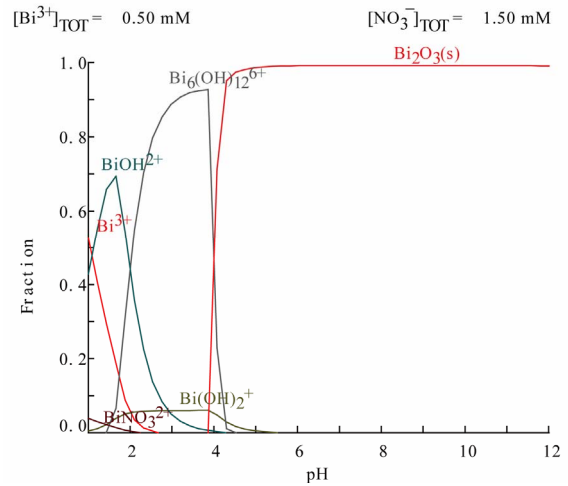


Figure 11. Distribution diagrams of bismuth ion ($0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) in nitrate media using Medusa and Hydra programs [14].

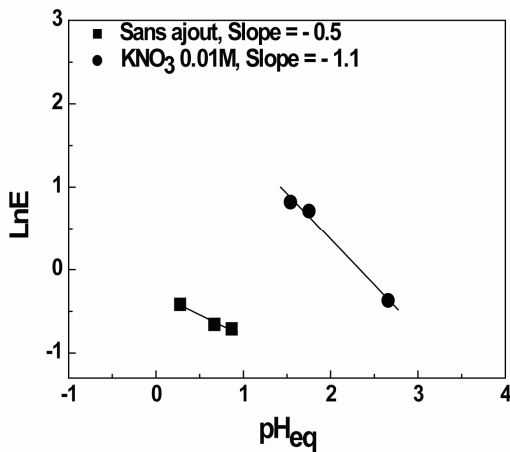


Figure 9. Effect of equilibrium pH on the distribution ratio of Bi(III) before and after addition of potassium nitrate. $[Bi^{3+}]_0 = 5 \times 10^{-4} M$, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $t = 6 \text{ min}$, $T = 20^\circ C$.

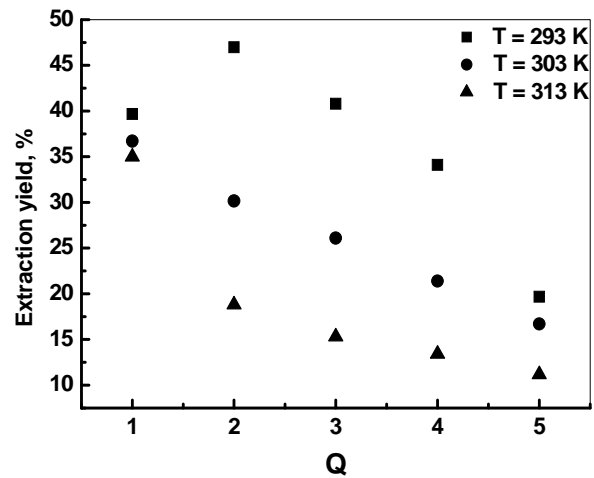


Figure 12. Effet of temperature on the extraction yield $[Bi^{3+}]_0 = 5 \times 10^{-4} M$, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $t = 6 \text{ min}$, $T = 20^\circ C$.

3.6. Effect of Temperature

The effect of temperature on the extraction of bismuth (III) ions was studied under optimum conditions.

Different thermodynamic parameters were computed using Van't Hoff equation in the form.

$$\ln Kc = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (6)$$

$$\Delta G = RT \ln Kc \quad (7)$$

Where ΔH , ΔS , ΔG , and T are the enthalpy, entropy, Gibbs free energy, and temperature in Kelvin, respectively. The values of equilibrium ratio (Kc), were calculated at each temperature using the relationship.

$$Kc = \frac{Fe}{(1 - Fe)} \quad (8)$$

Where F_e is the fraction of Bi(III) ions extracted at equilibrium.

$$\Delta H = -7.47 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = -29.33 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

The plot of $\log Kc$ vs $1/T$ is a straight line as shown in **Figure 13** with correlation coefficient $r = 0.9947$. The numerical values of ΔH , ΔS are computed from the slope. The negative value of Gibbs free energy as shown in **Table 1** indicates the spontaneous nature of extraction, while negative value of ΔH reflects the exothermic extraction behavior. The negative value of ΔS indicates the complex stability

4. Conclusions

The solvent extraction of the species Bi(III) with ADDMDPA dissolved in chloroform was explained taking into account the formation of different complexes.

In nitrate medium, the extraction kinetic is very fast. The optimal extraction parameters for metal ions concentration of $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ in the aqueous phase and 1

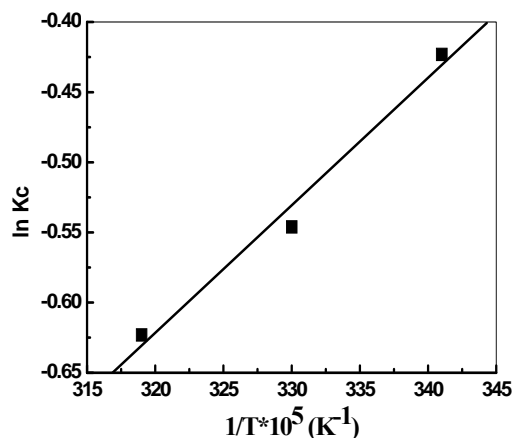


Figure 13. Variation of $\log Kc$ with $1/T$ for the extraction of bismuth(III).

Table 1. Thermodynamic constants of the extraction of bismuth (III) ions

Thermodynamic parameters	Values
ΔH (KJ/mol)	- 7.47
ΔS (J/mol K)	- 29.33
ΔG (KJ/mol)	- 1.029 (T = 293°C)

$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ in the organic phase, are $Q = 2$, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $T = 25^\circ\text{C}$.

The addition of CH_3COONa decreased the yield of extraction much while the addition of KNO_3 to the same concentration of 0.01M with increased the extractability of our cation up to 70% with $Q = 1$.

The increase in the concentration of H^+ of the aqueous phase had an antagonistic effect on the yield of extraction

5. Acknowledgements

We gratefully acknowledge the "Ministère de la Recherche et des Nouvelles Technologies", CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) and the Program TASSILI 10MDU799 for their financial support.

REFERENCES

- [1] M. Burguera, J. L. Burguera, C. Rondon and M. I. Garcia, "Determination of Bismuth in Biological Tissues by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using Platinum and Tartaric Acid as Chemical Modifier," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 16, No. 10, 2001, pp. 1190-1195.
- [2] F. Habashi, "Arsenic, Antimony, and Bismuth Production," *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2008, pp. 332-336.
- [3] J. D. Jorgenson, "US Geological Survey," Mineral Commodity Summaries, Eastern Region, Reston, 2003, p. 37.
- [4] J. A. Reyes-Aguilera, M. P. Gonzalez, R. Navarro, T. I. Saucedo and M. Avila-Rodriguez, "Supported Liquid Membranes (SLM) for Recovery of Bismuth from Aqueous Solutions," *Journal of Membrane Science*, Vol. 310, No. 1-2, 2008, pp. 13-19. [doi:10.1016/j.memsci.2007.10.020](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.10.020)
- [5] E. M. Donaldson and M. Wang, "Determination of Silver, Antimony, Bismuth, Copper, Cadmium and Indium in Ores, Concentrates and Related Materials by Atomic-absorption Spectrophotometry after Methyl Isobutyl Ketone Extraction as Iodides," *Talanta*, Vol. 33, No. 3, 1986, pp. 233-242. [doi:10.1016/0039-9140\(86\)80057-1](https://doi.org/10.1016/0039-9140(86)80057-1)
- [6] J. G. Yang, J. Y. Yang, M. T. Tang, C. B. Tang and W. Liu, "The Solvent Extraction Separation of Bismuth and Molybdenum from a Low Grade Bismuth Glance Flotation Concentrate," *Hydrometallurgy*, Vol. 96, No. 4, 2009, pp. 342-348. [doi:10.1016/j.hydromet.2008.12.006](https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.12.006)
- [7] K. Campos, R. Domingo, T. Vincent, M. Ruiz and A. M. S. Guibal, "Bismuth Recovery from Acidic Solutions Us-

- ing Cyphos IL-101 Immobilized in a Composite Biopolymer Matrix,” *Water Research*, Vol. 42, No. 14, 2008, pp. 4019-4031. [doi:10.1016/j.watres.2008.07.024](https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.07.024)
- [8] E. P. Horwitz, H. Diamond, K. A. Martin and R. Chiarizia, “Extraction of Americium (III) from Chloride Media by Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine Oxide,” *Solvent Extraction and Ion Exchange*, Vol. 5, No. 3, 1987, pp. 419-446. [doi:10.1080/07366298708918575](https://doi.org/10.1080/07366298708918575)
- [9] D. Villemin, B. Moreau, A. Elbilali, M. A. Didi, M. Kaid and P. A. Jaffres, “Green Synthesis of Poly(aminomethylenephosphonic) Acids,” *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, Vol. 185, No. 12, 2010, pp. 2511-2519. [doi:10.1080/10426501003724897](https://doi.org/10.1080/10426501003724897)
- [10] A. Buch, M. Stambouli, D. Pareau and G. Durang, “Solvent Extraction of Nickel (II) by Mixture of 2-Ethylhexanal Oxime and Bis(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid,” *Solvent Extraction and Ion Exchange*, Vol. 20, No. 1, 2002, pp. 49-66. [doi:10.1081/SEI-100108824](https://doi.org/10.1081/SEI-100108824)
- [11] M. A. Didi, A. Elias and D. Villemin, “Effect of Chain Length of Alkane-1-hydroxy-1,1'-methyl Diphosphonic Acids on the Iron (III) Liquid-Liquid Extraction,” *Solvent Extraction and Ion Exchange*, Vol. 20, No. 4-5, 2002, pp. 407-415. [doi:10.1081/SEI-120004813](https://doi.org/10.1081/SEI-120004813)
- [12] J. R. Ferraro, A. W. Herlinger and R. Chiarizia, “Correlation of the Asymmetric and Symmetric POO Frequencies with the Ionic Potential of the Metal Ion in Compounds of Organophosphorus Acid Extractants: A Short Review,” *Solvent Extraction and Ion Exchange*, Vol. 16, No. 3, 1998, pp. 775-794. [doi:10.1080/07366299808934552](https://doi.org/10.1080/07366299808934552)
- [13] P. E. Body, P. R. Dolan and D. E. Mulcahy, “Environmental Lead: A Review,” *Critical Reviews in Environmental Control*, Vol. 20, No. 5-6, 1991, pp. 299-310. [doi:10.1080/10643389109388403](https://doi.org/10.1080/10643389109388403)
- [14] I. Puigdomenech, “HYDRA (Hydrochemical Equilibrium-Constant Database) and MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) Programs,” Royal Institute of Technology, Sweden. <http://www.ke-mi.kth.se/medusa>



Factorial design in optimization of extraction procedure for copper (II) using Aliquat 336 and Tri-*n*-butylphosphate based supported liquid membrane

Baghdad Medjahed^a, Mohamed Amine Didi^{a,*}, Didier Villemin^b

^aFaculty of Sciences, Laboratory of Separation and Purification Technologies, Chemistry Department, Tlemcen University, BP 119, Tlemcen, Algeria

Tel. +213552639237; Fax: +213 43 21 31 98; email: madidi13@yahoo.fr

^bEcole Nationale Supérieure des Ingénieurs de CAEN & Centre de Recherche, Université de Caen-Basse Normandie, LCMT, UMR CNRS 6507, Labex EMC3, Labex SynOrg, Caen F-14050, France

Received 15 April 2012; Accepted 9 April 2013

ABSTRACT

In the present paper, extraction procedure for copper (II) present in an aqueous sulphate media using a supported liquid membrane by chloride tri-*N*-octylmethylammonium (Aliquat 336) and Tri-*n*-butylphosphate from molar ratio 1:1, with polytetrafluoroethylene as a membrane support was studied. The effects of various parameters such as initial pH, potassium thiocyanate concentration and ammonium acetate concentration on the extraction yield, were carried out. By a calculation programme using Chemical Equilibrium in Aquatic System V. L20.1, the determination of the percentages of the present species before and after extraction were given in aqueous medium and on the membrane to be able to determine the relation between the nature of the extracted species and the extraction yield. The optimization process was carried out using 2³ factorial designs. Initial pH (pH_i) of feed solution, the concentration of potassium thiocyanate and the concentration of ammonium acetate were regarded as factors in the optimization. Student's *t*-test on the results of the 2³ factorial design with eight runs for copper (II) extraction demonstrated that the factor concentration of potassium thiocyanate in the levels studied are statistically significant. Under the optimum conditions the percentage of extracted copper (II) was 93.6% in one step.

Keywords: Supported liquid membrane; Optimization; Copper (II); Extraction; Factorial design

*Corresponding author.

Adsorption by Liquid-Liquid Extraction of Hg(II) from Aqueous Solutions Using the 2-Butyl-Imidazolium Di-(2-Ethylhexyl) Phosphate as Ionic Liquid

Mohamed Amine Didi*, Baghdad Medjahed, Wafaâ Benaouda
Laboratory of Separation and Purification Technology, Department of Chemistry,
Faculty of Sciences, Tlemcen University, Tlemcen, Algeria
Email: *madidi13@yahoo.fr

Received April 14, 2013; revised May 16, 2013; accepted June 10, 2013

Copyright © 2013 Mohamed Amine Didi *et al.* This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ABSTRACT

In this work, a novel room temperature ionic liquid (2-butyl-imidazolium di-(2-ethylhexyl) phosphate) ([C₄mim][D2EHPA]) was synthesized and tested as extractant in the mercury(II) liquid-liquid extraction. The effects of parameters such as aqueous to organic phase's volume ratio, metal concentration IL concentration, pH levels, ionic strength, and temperature were reported. For the extraction of metal, [C₄mim]₃[R.HR]₃[HgCl₂]_{org} and [C₄mim]₃[R.HR]₃[HgClOH]_{org} species were formed where (H₂R₂) was D2EHPA. In the case of ionic strength, the results showed that the addition of sodium acetate at 0.302 mmol·L⁻¹ to the aqueous phase strongly increased the mercury extraction yield (R = 100%). The extracted species were investigated by a calculation program using CHEAQS V. L20.1 in order to determine the relation between the percentages of the extracted species and the extraction yield. The results showed that the extracted species in the best conditions were HgCl₂ and HgClOH with respective percentages 80.66% and 18.29%.

Keywords: Mercury; Ionic Liquid; Solvent Extraction; Speciation; Butylimidazole; Di-(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid

1. Introduction

Mercury (Hg) is one of the most toxic heavy metals commonly found in the global environment. Its toxicity is related to the capacity of its compounds to bio concentrate in organisms and to bio magnified through food chain.

The removal of toxic heavy metal ions from wastewater is of great concern in the environmental field of waste and pollution reduction [1].

Mercury and its compounds are considered one among the priority hazardous contaminants in the environment which are harmful to human health and natural ecosystems [2-5].

It is bio-accumulative and not degradable so levels in living organisms and the environment augment when the emissions increase. There are worldwide efforts and regulations to decrease the emissions.

Several techniques for the removal of mercury ions from wastewaters have been developed such as reduction [6], chemical precipitation [7], membrane separation [8], ion-exchange [9], solvent extraction [10], coagulation [11], and adsorption [12,13].

Furthermore, the large-scale use of this metal in diverse industrial domains requires its recovery from secondary industrial resources.

Ionic liquids (ILs) show unique properties such as nonvolatility (negligible vapor pressure), thermal stability, nonflammable nature, lower reactivity, strong ability to dissolve a large variety of organic and inorganic compounds. That's why we should study the potential of it to the extraction of rare earth (lanthanides plus Sc and Y) and heavy metals. Indeed, heavy metals are a big problem for industrial companies who want to recycle the waste like mercury or cadmium to be more economically profitable as well as for the environment. There is a much bigger application.

Ionic liquids, also called room temperature ionic liquids (RILS) and ambient temperature molten salts, which are liquids at ambient temperature [14], are completely composed of organic cations and inorganic/organic anions.

Recently, ionic liquids have received increased attention from both industrial and academic communities because of their unusual properties and great potential as "green" solvents for industrial processes [15].

*Corresponding author.

Ionic liquids have lots of properties of conventional organic solvents, such as excellent solvation qualities, a low viscosity, immeasurably low vapor pressure, high ionic conductivity, good thermal and electrochemical stability, and a wide temperature range [16-18]. They are environmentally benign, nonvolatile, and nonflammable with a high thermal stability [19].

Ionic liquids are widely considered as alternatives to classical organic solvents and as such have been applied in many fields such as organic synthesis, electrochemistry, liquid phase extraction, catalysis for clean technology and polymerization processes [20-24].

A number of papers have been devoted to the description of synthesis and properties of various ILs, including imidazolium-based ILs and phosphonium-based ILs focusing on their potential for the extraction of organic and inorganic compounds [25].

The aim of this work is to investigate the ability of a new ionic liquid, using the 2-butyl-imidazolium di-(2-ethylhexyl) phosphate ($[C_4mim][D2EHPA]$) synthesized in our laboratory, to extract Mercury(II) from aqueous chloride solutions.

The effects of parameters as initial mercury(II) concentration, ionic liquid concentration initial pH of aqueous solution, ionic strength and temperature on the mercury extraction yield were studied.

This study also aims at investigating the extracted species into the organic phase using slope analysis method.

By a calculation program using CHEAQS V. L20.1, the determination of the nature and the percentages of the present species were deduced in organic medium to be able to determine the relation between the nature of the extracted species and the extraction yield [26].

2. Experimental

2.1. Reagents

The reagents used in this study were 1-Butylimidazole (98%, Aldrich), Di-(2-ethylhexyl) phosphate (97%, Fluka), Chloride of mercury (99.5%, Aldrich), Chloride of sodium (99.5%, Aldrich), sodium acetate (99%, Aldrich), 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) (97%, Aldrich), chloroform (99%, Fluka), hydrochloric acid (37%, Fluka) and buffer solution at pH = 13.0 (Riedel-Dehaen AG).

2.2. Apparatus

Analytik Jena SPECORD 210 Double Beam UV-VIS was used for spectra recording and absorbance measurements.

Spectra were recorded in the range from 400 to 800 nm with 0.2 nm resolution in 10 mm quartz cells. Data were processed with WinLab software.

pH measurements for all solutions were taken on a

potentiometer Consort C831, with combined glass electrode, that was calibrated with pH 4.00, 7.00 and 10.00 buffer standards.

2.3. Ionic Liquid Synthesis

A mixture of D2EHPA (6.448 g, 20 mmol) and 1-butylimidazole (2.483 g, 20 mmol) to a 250 ml round-bottom flask fitted for 24 h at room temperature (20°C) till the formation of a yellow and viscous liquid.

The viscous liquid was washed three times with 50 ml portion of ethyl acetate in a separation funnel. The washed IL was dried with anhydrous magnesium sulfate and heated under vacuum at 70°C to remove the solvent. The purity of final product was characterized with 1H NMR, ^{13}C NMR, ^{31}P NMR and FTIR (see **Figure 1**). The yield was about 98%.

1H NMR: δ/TMS (ppm) = 0.96 (m, 15H, CH_3), 1.33 (m, 18H, CH_2), 1.56(m, 4H, CH), 3.93 (m, 4H, CH_2O P), 5.0 (t, 1H, NH), 5.72 (q; 1H, CH_{ar}), 5.89 (q; 1H, CH_{ar}), 6.36 (q; 1H, CH_{ar}), 7.11 (s, 1 H, P(OH)). ^{13}C NMR: δ/TMS (ppm) = 11.6; 14.1; 68.8; 117.8; 119.1; 142.5; 21.7; 23.0; 23.3; 29.3; 30.4; 30.6; 32.6; 34.2; 22.4; 40.3; 108.1; 108.5; 118.0; 141.5. ^{31}P NMR: δ/H_3PO_4 (ppm) = 0.02. IR: ν (cm^{-1}) = 895 (w), 1045 (P OC, vS, L), 1240 (P = O, S, L), 1380 (w), 1470 (m), 1685 (w, L), 2855 (S), 2955 (vS).

δ , chemical shift; ν , wave number; s, singlet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; quint, quintuplet; sext, sextuplet; m, multiplet; J, coupling constante; S, strong; L, large; w, weak.

2.4. Procedure

Experiments were performed by ionic liquid and an

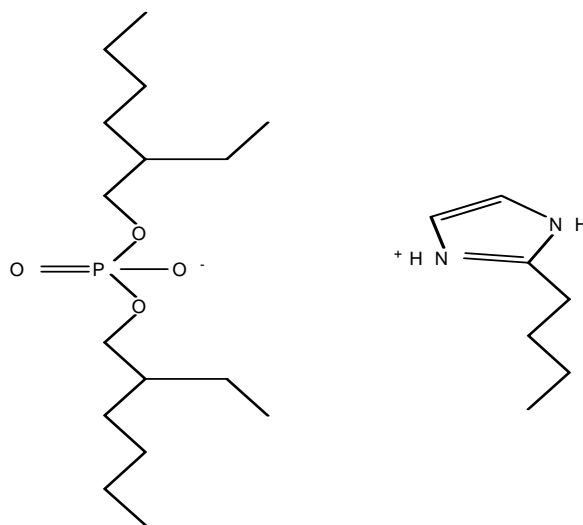


Figure 1. Structure of 2-butyl-imidazolium bis(2-ethylhexyl) phosphate.

aqueous solution of metal ion, shaking for few minutes and then centrifuging to separate the two phases. In our experimental procedure, liquid/liquid extraction was carried out by contacting volumes of ionic liquid and mercury solution (with known concentration and fixed pH), kept under stirring at constant temperature.

The mercury concentrations in the aqueous phase were determined, before and after extraction by UV-Visible with PAN as ligand for Mercury at pH 13.0. The absorbance of PAN-Hg(II) complex was measured at 580 nm.

2.5. Extraction Efficiencies of Mercury with IL

The biphasic system was shaken to ensure it was fully mixed and then centrifuged to separate the two phases after extraction. The upper aqueous phase was taken out and measured with spectrophotometer to determine the concentration of metal that was left in the aqueous phase. Extraction efficiencies (E) were calculated by

$$E(\%) = \frac{(c_i)_{aq} - (c_f)_{aq}}{(c_i)_{aq}} \times 100 \quad (1)$$

and distribution coefficient :

$$D = \frac{(c_i)_{aq} - (c_f)_{aq}}{(c_i)_{aq}} \quad (2)$$

where $(C_i)_{aq}$ and $(C_f)_{aq}$ are the concentration of H(II) ions in aqueous phase before and after extraction, respectively.

2.6. Optimization Experiments

Experiments were conducted to find the effect of different process conditions on the performance of the system and to obtain best conditions for maximum separation. Experiments are conducted to find the effect of:

- 1) Phase volume ratio;
- 2) Hg(II) initial concentration;
- 3) Ionic liquid concentration;
- 4) Initial pH of aqueous solution;
- 5) Ionic strength (salt concentration);
- 6) Temperature.

3. Results and Discussion

3.1. Effect of Volume Ratio

The effect of the aqueous organic volume ratio (Aq/Org ratio) was investigated by varying the Aq/Org ratio from 1 to 6 keeping the total volume of phases constant and initial pH of 6.07. The results are presented in **Figure 2**.

The results showed that the extraction yield decreases with the increase of the Aq:Org volume ratio. The ma-

ximum of extraction yield is reached for a value equal to 1 (84.31%).

The phase volume ratio equal to 1 was chosen for the rest of the experiments.

3.2. Effect of Contact Time

Figure 3 showed UV-Vis absorption spectra of PAN-Hg(II) complex in aqueous phase at different contact time.

The results presented in **Figure 4** showed that a minimum of 20 minutes of shaking time is needed for extraction of mercury(II). The prolonged shaking had no positive effect on the extraction of Hg(II).

Extraction of Hg(II) with $[C_4mim][D2EHPA]$ is fast and the equilibrium time was 20 min at different conditions of initial concentration of ionic liquid and mercury aqueous solution.

3.3. Effect of Hg(II) Initial Concentration

The effect of the initial mercury concentration on the

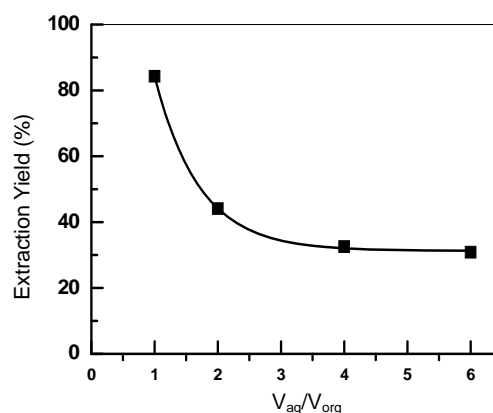


Figure 2. Effect of phase volume ratio on the extraction of Hg(II) $[Hg^{2+}]_0 = 10^{-3}$ M, $[IL]_0 = 5 \times 10^{-3}$ M, $pH_i = 6.07$, $T = 20^\circ\text{C}$.

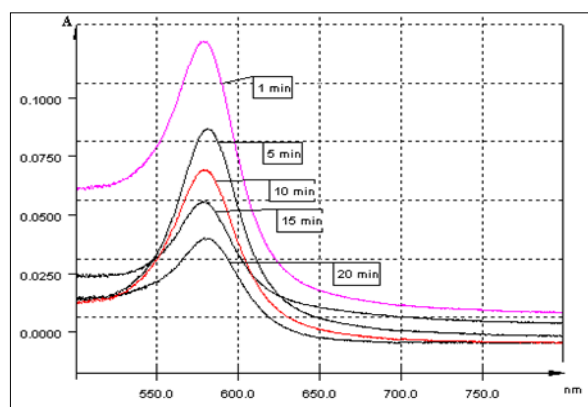


Figure 3. UV-Vis absorption spectra of PAN-Hg(II) complex in aqueous phase at different contact time, λ (nm) = f (Absorbance).

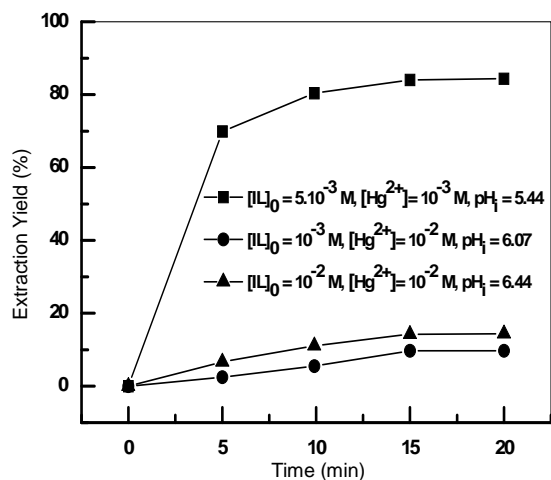


Figure 4. Extraction kinetics at different initial concentrations of IL and Hg(II) $V_{aq}/V_{org} = 1$, $T = 20^\circ\text{C}$.

extraction yield was studied in the range 10^{-3} M - 10^{-2} M.

From the results given in **Figure 5**, we notice that the quantity of extracted Mercury(II) decreases with the increase of the initial concentration of metal aqueous phase.

A value of 10^{-3} M of initial concentration of Hg(II) was chosen for the rest of the experiments.

3.4. Effect of IL Concentration

In order to evaluate the ionic liquid role as a simple medium or as an active partner in a molecular interaction, a series of experiments were performed by varying amount of the IL in the range 10^{-3} to 7×10^{-3} M at 293 K and 900 rpm stirring speed. The results are shown in **Figure 6** with it was observed that the extraction yield of Hg (II) increases strongly with an increase in the IL concentration in the range 2×10^{-3} to 7×10^{-3} M.

3.5. Effect of pH

For any extraction process, initial pH of the feed is an important parameter which governs the efficiency of the separation process. Extraction of metal from aqueous solution depends on the strength of the acid/base.

Effect of pH in the aqueous phase on extraction of mercury was studied by varying initial pH in the range 2.10 - 6.44, pH was adjusted by adding necessary moieties of HCl or NaOH $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (**Figure 7**). As can be seen, extraction of mercury increases with decrease in the acidity and is found to be maximum in the range pH = 4.12 to 5.18.

This could be explained by the fact that in the pH range (2.10 - 4.12), the extraction was governed by the cation exchange reaction, in which the protons are released [27,28].

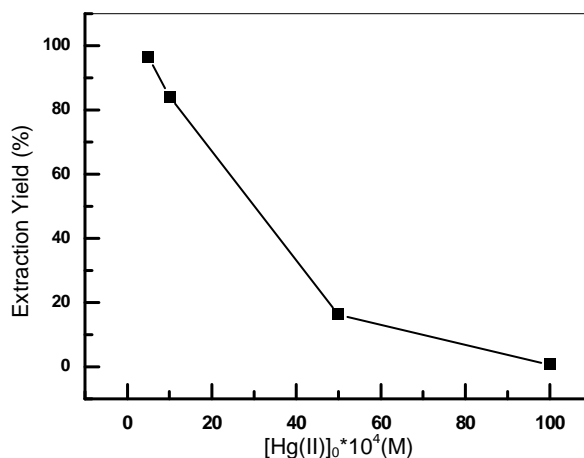


Figure 5. Effect of initial concentration of Hg(II); $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[\text{IL}]_0 = 5 \times 10^{-3}$ M, $t_{eq} = 20$ min, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH}_i = 6.07$.

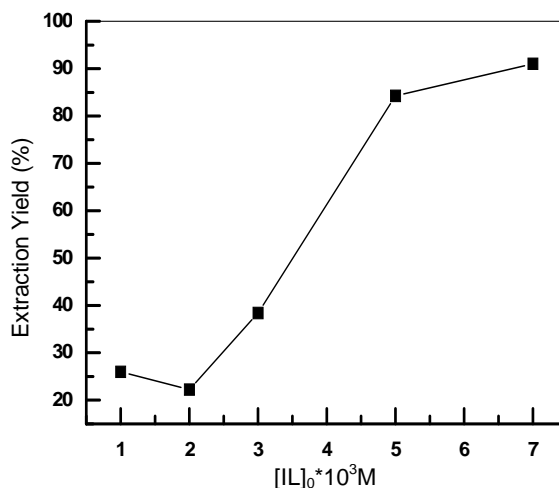


Figure 6. Effect of initial concentration of ionic liquid. $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 10^{-3}$ M, $\text{pH}_i = 6.07$, $t_{eq} = 20$ min, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $T = 20^\circ\text{C}$.

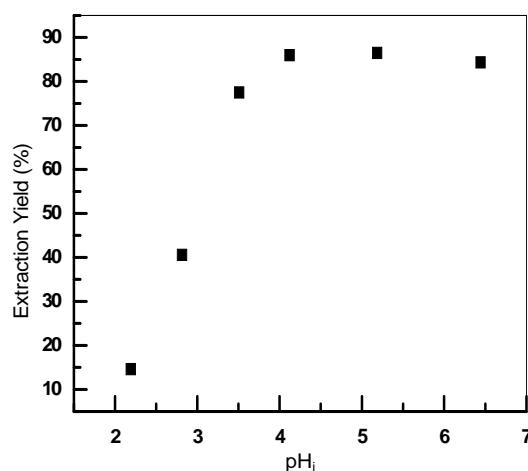


Figure 7. Effect of initial pH of aqueous solution on the extraction efficiencies of Hg(II); $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 10^{-3}$ M, $[\text{IL}]_0 = 5 \times 10^{-3}$ M, $t_{eq} = 20$ min, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $T = 20^\circ\text{C}$.

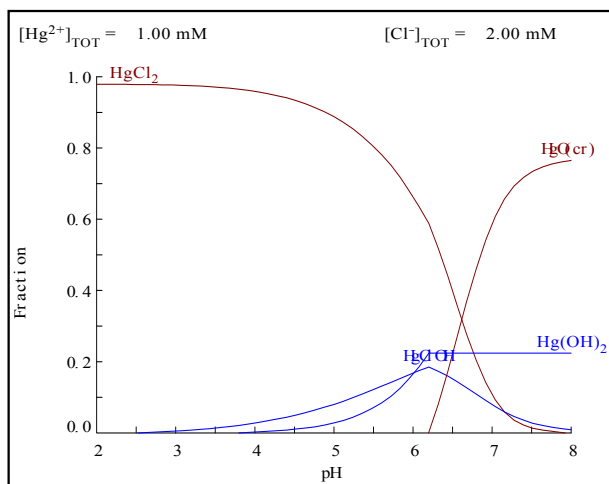


Figure 8. Distribution diagrams of Hg(II) ($1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) in chloride media using Medusa and Hydra programs [27].

From (Figure 8) it can be seen that maximum mercury extraction obtained at pH 4.12 could be due to the presence of HgCl_2 with a high percentage.

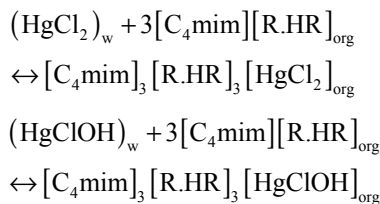
The increase of the yield of extraction with an increase of initial pH was related with a relative increase of percentage of HgClOH species.

3.6. Determination of the Metal-Organic Complex Species

The stoichiometric coefficients for the extraction reaction can be determined from the intercept of the plot of $\log D$ vs. $\log[\text{IL}]_0$.

Figure 9 shows a plot of $\log D$ vs. $\log[\text{IL}]_0$ at initial pH 6.07. The slope value was found to be ~ 3 .

The extraction mechanism in acetate medium by D2EHPA diluted in chloroform may be represented as:



where (H_2R_2) is D2EHPA which dimerizes in aliphatic solvent as reported by various authors [29,30].

3.7. Effect of Ionic Strength

The influence of the ionic strength on the extraction yields of Hg(II) using ionic liquid, was studied by adding sodium chloride and sodium acetate to the aqueous phase. Firstly, effect of chloride sodium on the extraction of mercury ions was studied by varying concentration of this salt in the range (0.0215 mmol - 0.2300 mmol).

The results showed that the addition of amount of the chloride sodium to the aqueous phase has an antagonistic

effect on the yield of extraction at different values of initial pH (Figure 10).

The Figure 11 shows a comparative study on the extraction behavior of mercury(II) from different salt medium using (sodium chloride and sodium acetate) at the same initial pH of aqueous solution.

From Figure 11 it can be seen that the addition of sodium acetate at $0.03 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ in aqueous solution of mercury increases the extraction yield to 100%, however the increase of this concentration decreases the extraction yield.

The results found by calculation program using CHEAQS V. L20.1 are summarized in Table 1. From this table it can be seen that the increase of the extraction yield is related with the decrease of percentage of HgCl_2 species and the increase of percentage of HgClOH species.

Figure 12 shows the variation of extraction yield with percentages ratio of extracted species HgCl_2 and HgClOH

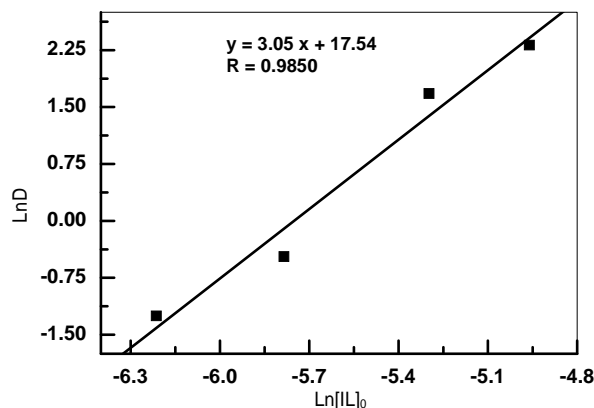


Figure 9. Effect of ionic liquid concentration on the distribution coefficient of mercury. $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 10^{-3} \text{ M}$, pH = 6.07, $T = 20^\circ\text{C}$, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$.

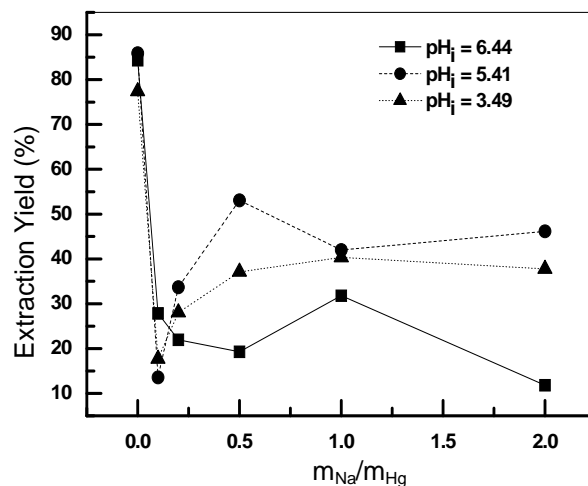


Figure 10. Effect of NaCl on extraction yield; $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{IL}]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $t_{\text{eq}} = 20 \text{ min}$, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$, $T = 20^\circ\text{C}$.

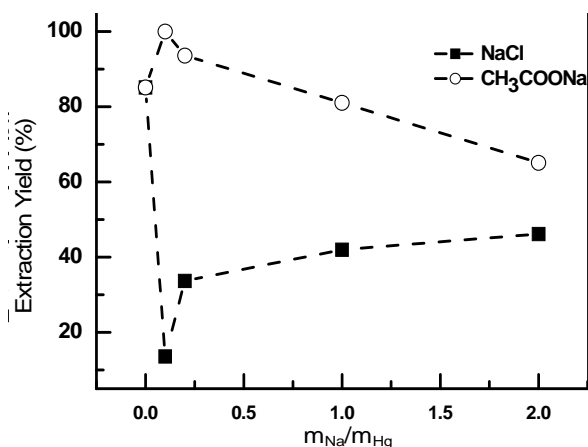


Figure 11. Comparative study to effect of $[\text{CH}_3\text{COONa}]$ and $[\text{NaCl}]$ on extraction yield $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{IL}]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH}_i = 5.41$, $t_{\text{eq}} = 20 \text{ min}$, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$, $T = 20^\circ \text{C}$.

Table 1. Nature and percentages of extracted species at different concentration of CH_3COONa .

$m_{\text{Na}}/m_{\text{Hg}}$	Species (%)		
	$\text{Hg}(\text{OH})_2$	HgClOH	HgCl_2
0.1 (R = 100%)	0.89	18.29	80.66
0.2 (R = 93.58%)	1.01	19.17	79.82
0.5 (R = 60.58%)	1.46	26.79	71.62
1 (R = 81.05%)	1.11	21.10	77.78
2 (R = 65.09)	1.30	24.33	73.38

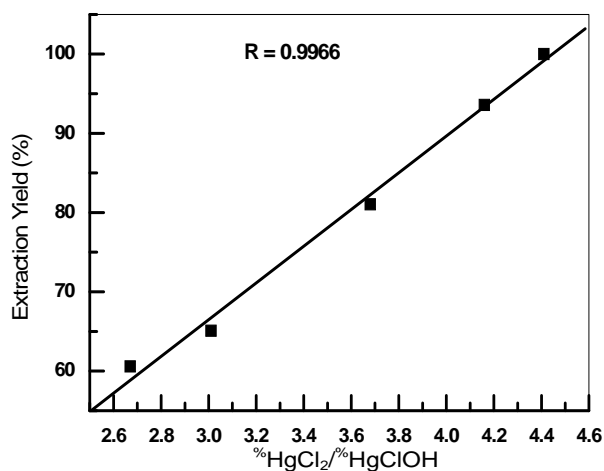


Figure 12. Variation of extraction yield with percentages ratio of extracted species HgCl_2 and HgClOH .

($\% \text{HgCl}_2 / \% \text{HgClOH}$). As can be seen, extraction of mercury increases with increased $\% \text{HgCl}_2 / \% \text{HgClOH}$ ratio in the range of 2.67 - 4.41.

3.8. Effect of Temperature

The effect of temperature on the extraction of the $\text{Hg}(\text{II})$

using ionic liquid was examined at 293, 303 and 318 K respectively. The experimental results are collected in **Figure 13**.

The effect of temperature on the extraction of Mercury (II) ions was studied under optimum conditions.

Different thermodynamic parameters were computed using Van't Hoff equation in the form [31]:

$$\ln Kc = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (3)$$

$$\Delta G = -RT \ln Kc \quad (4)$$

where ΔH , ΔS , ΔG , and T are the enthalpy, entropy, Gibbs free energy, and temperature in Kelvin, respectively. The values of equilibrium ratio (Kc), were calculated at each temperature using the relationship.

$$Kc = \text{Fe}/(1-\text{Fe}) \quad (5)$$

where Fe is the fraction of $\text{Hg}(\text{II})$ extracted at equilibrium.

The plot of $\log Kc$ vs $1/T$ is a straight line as shown in **Figure 14** with correlation coefficient $r = 0.9870$. The numerical values of ΔH , ΔS are computed from the slope. The negative value of Gibbs free energy as shown in **Table 2**, indicates the spontaneous nature of extraction, while negative value of ΔH reflects the exothermic extraction behavior. The negative value of ΔS indicates the complex stability.

4. Conclusions

The extraction of $\text{Hg}(\text{II})$ ions in a biphasic system consisting of an ionic liquid and an aqueous chloride phase was demonstrated. This novel extraction system can be employed for the separation and preconcentration of metal ions. RTILs are environmentally benign because of their nonvolatile and nonflammable properties.

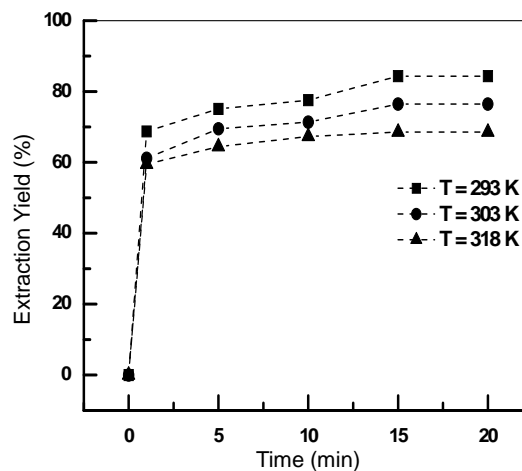
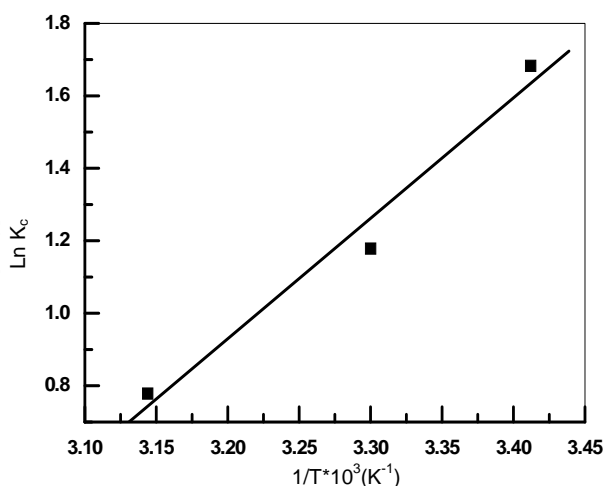


Figure 13. Effect of temperature on the extraction of $\text{Hg}(\text{II})$ $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{IL}]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $t_{\text{eq}} = 20 \text{ min}$, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$, $T = 20^\circ \text{C}$.

Table 2. Thermodynamic constants of the extraction of mercury ions.

Thermodynamic parameters	Values
ΔH (KJ/mol)	-27.61
ΔS (J/mol K)	-80.64
ΔG (KJ/mol)	-3.98 (T = 293°C)

**Figure 14. Variation of $\log K_c$ with $1/T$ for the extraction of Hg(II) using ionic liquid.**

The higher capacity for Hg(II) of $[C_4mim][D2EHPA]$ indicates that ionic liquid synthesized may act as extractant.

A study of the extraction kinetics of Mercury(II) from an aqueous solution with a new synthesized ionic liquid showed that the extraction equilibrium was reached after 20 min at different initial concentrations of mercury and ionic liquid.

The best extraction of Mercury(II) was obtained for IL concentration of 0.005 M and a mercury concentration of 0.001 M. The extraction percentage increases with an increase of initial pH of the aqueous phase and is found to be maximum in the range pH = 4.12 to 5.18.

Investigation with slope method concludes that the extraction of mercury(II) $[C_4mim]_3[R.HR]_3[HgCl_2]_{org}$ and $[C_4mim]_3[R.HR]_3[HgClOH]_{org}$ species was formed.

In the case of salt addition, the best performance was reached (100%) with addition of sodium acetate at the concentration of 0.03 mmol·L⁻¹ in aqueous chloride solution of mercury in the following conditions: initial pH = 5.41, $[Hg^{2+}]_0 = 10^{-3}$ M, $[IL]_0 = 5 \times 10^{-3}$ M.

The extracted species in organic phase were $HgCl_2$ and $HgClOH$, their percentages were respectively 80.66% and 18.29%.

The negative value of Gibbs free energy (ΔG) indicates the spontaneous nature of extraction.

5. Acknowledgements

We gratefully acknowledge the ATRST (Agence Thématique de Recherche en Sciences & Technologie-Algérie) (ATRST) (ex ANDRU) for their financial support.

REFERENCES

- [1] OSPAR, "Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of the European Union," *OJEC*, Vol. 348, 2008, pp. 84-97.
- [2] J. C. Clifton, "Mercury Exposure and Public Health," *Pediatric Clinics of North America*, Vol. 54, No. 2, 2007, pp. 237-269.
- [3] T. W. Clarkson and L. Magos, "The Toxicology of Mercury and Its Chemical Compounds," *Critical Reviews in Toxicology*, Vol. 36, No. 8, 2006, pp. 609-662. doi:10.1080/10408440600845619
- [4] L. D. Hylander and M. E. Goodsite, "Environmental Costs of Mercury Pollution," *Science of the Total Environment*, Vol. 368, No. 1, 2006, pp. 352-370. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.11.029
- [5] A. Oehmen, J. Fradinho, S. Serra, G. Carvalho, J. L. Capelo, S. Velizarov, J. G. Crespo and M. A. M. Reis, "The Effect of Carbon Source on the Biological Reduction of Ionic Mercury," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 165, No. 1-3, 2009, pp. 1040-1048. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.10.094
- [6] M. M. Matlock, B. S. Howerton and D. A. Atwood, "Irreversible Precipitation of Mercury and Lead," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 84, No. 1, 2001, pp. 73-82. doi:10.1016/S0304-3894(01)00190-X
- [7] J. Barron-Zambrano, S. Laborie, P. Viers, M. Rakib and G. Durand, "Mercury Removal and Recovery from Aqueous Solutions by Coupled Complexation-Ultrafiltration and Electrolysis," *Journal of Membrane Science*, Vol. 229, No. 1-2, 2004, pp. 179-186. doi:10.1016/j.memsci.2003.10.028
- [8] T. S. Anirudhan, L. Divya and M. Ramachandran, "Mercury(II) Removal from Aqueous Solutions and Wastewaters Using a Novel Cation Exchanger Derived from Coconut Coir Pith and Its Recovery," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 157, No. 2-3, 2008, pp. 620-627. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.030
- [9] Z. Li, Q. Wei, R. Yuan, X. Zhou, H. Liu, H. Shan and Q. Song, "A New Room Temperature Ionic Liquid 1-Butyl-3-Trimethylsilylimidazolium Hexafluorophosphate as a Solvent for Extraction and Preconcentration of Mercury with Determination by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry," *Talanta*, Vol. 71, No. 1, 2007, pp. 68-72. doi:10.1016/j.talanta.2006.03.023
- [10] Y. Terashima, H. Ozaki and M. Sekine, "Removal of Dissolved Heavy Metals by Chemical Coagulation, Magnetic Seeding and High Gradient Magnetic Filtration," *Water Research*, Vol. 20, No. 5, 1986, pp. 537-545. doi:10.1016/0043-1354(86)90017-5
- [11] S. Basha, Z. V. P. Murthy and B. Jha, "Sorption of Hg(II) onto Carica Papaya: Experimental Studies and Design of

- Batch Sorber,” *Chemical Engineering Journal*, Vol. 147, No. 2-3, 2009, pp. 226-234.
[doi:10.1016/j.cej.2008.07.005](https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.07.005)
- [12] I. B. Rae, S. W. Gibb and S. Lu, “Biosorption of Hg from Aqueous Solutions by Crab Carapace,” *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 164, No. 2-3, 2009, pp. 1601-1604.
[doi:10.1016/j.jhazmat.2008.09.052](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.052)
- [13] Ionic Liquids Today, No. 2-11, 2011.
- [14] R. D. Rogers and K. S. Seddon, “Ionic Liquids Industrial Applications for Green Chemistry ACS Symposium Series,” ACS, Washington DC, 2002, p. 818.
- [15] M. J. Earle and K. R. Seddon, “Ionic Liquids, Green Solvents for the Future,” *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 72, No. 7, 2000, pp. 1391-1398.
[doi:10.1351/pac200072071391](https://doi.org/10.1351/pac200072071391)
- [16] A. Noda, K. Hayamizu and M. Watanabe, “Pulsed-Gradient Spin-Echo ^1H and ^{19}F NMR Ionic Diffusion Coefficient, Viscosity, and Ionic Conductivity of Non-Chloroaluminate Room-Temperature Ionic Liquids,” *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 105, No. 20, 2001, pp. 4603-4610. [doi:10.1021/jp004132q](https://doi.org/10.1021/jp004132q)
- [17] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan and M. Watanabe, “Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation,” *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109, No. 13, 2005, pp. 6103-6110. [doi:10.1021/jp044626d](https://doi.org/10.1021/jp044626d)
- [18] J. L. Anderson, J. Ding, T. Welton and D. W. Armstrong, “Characterizing Ionic Liquids on the Basis of Multiple Solvation Interactions,” *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 124, No. 47, 2002, pp. 14247-14254.
[doi:10.1021/ja028156h](https://doi.org/10.1021/ja028156h)
- [19] L. Duchet, J. C. Legeay, D. Carrié, L. Paquin, J. J. Vanden Eynde and J. P. Bazureau, “Synthesis of 3,5-Disubstituted 1,2,4-Oxadiazoles Using Ionic Liquid-Phase Organic Synthesis (IoLiPOS) Methodology,” *Tetrahedron*, Vol. 66, No. 4, 2010, pp. 986-994.
[doi:10.1016/j.tet.2009.11.079](https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.11.079)
- [20] M. V. B. Zanoni, E. I. Rogers, C. Hardacre and R. G. Compton, “The Electrochemical Reduction of the Purines Guanine and Adenine at Platinum Electrodes in Several Room Temperature Ionic Liquids,” *Analytica Chimica Acta*, Vol. 659, No. 1-2, 2010, pp. 115-121.
[doi:10.1016/j.aca.2009.11.026](https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.11.026)
- [21] N. Fontanals, S. Ronka, F. Borrull, A. W. Trochimczuk and R. M. Marcé, “Supported Imidazolium Ionic Liquid Phases: A New Material for Solid-Phase Extraction,” *Talanta*, Vol. 80, No. 1, 2009, pp. 250-256.
[doi:10.1016/j.talanta.2009.06.068](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.06.068)
- [22] K. R. Seddon, “Ionic Liquids for Clean Technology,” *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Vol. 68, 1997, pp. 351-356.
[doi:10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199704\)68:4<351::AID-JC-TB613>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199704)68:4<351::AID-JC-TB613>3.0.CO;2-4)
- [23] P. Kubisa, “Ionic Liquids as Solvents for Polymerization Processes—Progress and Challenges,” *Progress in Polymer Science*, Vol. 34, No. 12, 2009, pp. 1333-1347.
[doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.09.001](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.09.001)
- [24] M. Regel-Rosocka, “Extractive Removal of Zinc(II) from Chloride Liquors with Phosphonium Ionic Liquids/Toluene Mixtures as Novel Extractants,” *Separation and Purification Technology*, Vol. 66, No. 1, 2009, pp. 19-24.
[doi:10.1016/j.seppur.2008.12.002](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.12.002)
- [25] “Program for Calculating Chemical Equilibria in Aquatic Systems,” RIVM, Bilthoven, 2004.
<http://home.tiscali.nl/cheaqs>
- [26] N. Miralles, A. M. Sastre, M. Aguilar and M. Cox, “Solvent Extraction of Zinc(II) by Organophosphorus Acids Compounds from Perchlorate Solutions,” *Solvent Extraction and Ion Exchange*, Vol. 10, No. 1, 1992, pp. 51-68.
[doi:10.1080/07366299208918092](https://doi.org/10.1080/07366299208918092)
- [27] I. Puigdomenech, “HYDRA (Hydrochemical Equilibrium-Constant Database) and MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) Programs,” Royal Institute of Technology, Sweden.
<http://www.kemi.kth.se/medusa>
- [28] A. Mellah and D. Benachour, “The Solvent Extraction of Zinc and Cadmium from Phosphoric Acid Solution by Di-2-Ethyl Hexyl Phosphoric Acid in Kerosene Diluents,” *Journal of Chemical Engineering & Process*, Vol. 45, No. 8, 2006, pp. 684-690.
[doi:10.1016/j.ccep.2006.02.004](https://doi.org/10.1016/j.ccep.2006.02.004)
- [29] E. K. Alamdari, D. Moradkhani, D. Darvish, M. Askari and D. Behnian, “Synergistic Effect of MEHPA on Co-Extraction of Zinc and Cadmium with DEHPA,” *Minerals Engineering*, Vol. 17, No. 1, 2004, pp. 89-92.
[doi:10.1016/j.mineng.2003.10.003](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.10.003)
- [30] T. Welton, “Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis,” *Chemical Reviews*, Vol. 99, No. 8, 1999, pp. 2071-2083. [doi:10.1021/cr980032t](https://doi.org/10.1021/cr980032t)
- [31] A. Kadous, M. A. Didi and D. Villemin, “A New Sorbent for Uranium Extraction: Ethylenediamino Tris(methylenephosphonic) Acid Grafted on Polystyrene Resin,” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 284, No. 2, 2010, pp. 431-438.
[doi:10.1007/s10967-010-0495-7](https://doi.org/10.1007/s10967-010-0495-7)

Résumé

Ce travail porte sur une étude théorique et expérimentale de l'extraction des cations métalliques par différents types de techniques de séparation et de purification. L'extraction Liquide-Liquide a été réalisée en utilisant des acides aminoalkyldiphosphoniques synthétisés pour les cations (Bi(III) & Ni(II)) et un liquide ionique synthétisé pour Hg(II). L'étude expérimentale a montré les performances d'extraction des composés synthétisés et testés.

Les valeurs des rendements d'extraction sont: 70% de Bi (III) par l'AADDMDP (avec un ajout de KNO_3 à 0,01M et $Q=1$), 88,1% de Ni(II) par l'AAODMDP (avec un ajout de KNO_3 à 0,10M et $Q=2$), 82% de Ni(II) par l'AAHMDP (avec un ajout de KNO_3 à 0,01M et $Q=3$) et 100% de Hg(II) par le liquide ionique (avec ajout de CH_3COONa à 0,03 mmol.L^{-1} , $[\text{Hg(II)}]_0 = 10^{-3}\text{M}$ et $[\text{IL}]_0 = 5.10^{-3}\text{M}$).

La seconde technique de séparation, étudié dans notre travail expérimental, concerne l'extraction sur MLS. Une étude d'optimisation de l'extraction du cuivre (II) a été réalisée en utilisant un mélange équimolaire d'extractants Aliquat 336/TBP, cette étude a montré que le sel $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ a un effet positif dans le domaine variant de 0,01M à 0,1M. Une étude de simulation par le plan factoriel 2^3 a été réalisée afin de prédire l'influence des paramètres étudiés sur le système d'extraction par MLS.

Mots Clés: Métaux lourds, Extraction Liquide-Liquide, Membrane liquide supportée, Plan factoriel, Optimisation

Abstract

This work concerns a theoretical and experimental study of the extraction of the metallic cations by various types of techniques of separation and purification. The liquid-liquid extraction was realized by using acids aminoalkyldiphosphoniques synthesized for the cations (Bi III) and Ni II) and an Ionic liquid synthesized for Hg (II). The experimental study showed the performances of extraction of the synthesized and tested compounds.

The values of the extraction yield are: 70 % of Bi (III) by AADDMDP (with an addition of KNO_3 at 0,01M and $Q=1$), 88,1 % of Ni (II) by AAODMDP (with an addition of KNO_3 at 0,10M and $Q=2$), 82 % of Ni (II) by AAHMDP (with an addition of KNO_3 at 0,01M and $Q=3$) and 100 % of Hg II) by IL (with addition of CH_3COONa at 0,03 mmol.L^{-1} , $[\text{Hg (II)}]_0 = 10^{-3}\text{M}$ and $[\text{IL}]_0 = 5.10^{-3}\text{M}$).

The second technique of separation, studied in our experimental work, concerns the extraction on MLS. Optimization study on the extraction of the copper (II) was realized by using a mixture of extractants Aliquat 336 / TBP, this study showed that the salt $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ has a positive effect in the domain of 0,01M - 0,1M. A study of simulation by the factorial plan 2^3 was realized to predict the influence of the studied parameters on the system of extraction by SLM.

Key words: Heavy metals, Liquid-Liquid Extraction, Supported liquid membrane, Factorial design, Optimization

خلاصة

يتعلق هذا العمل بدراسة نظرية وعملية لاستخلاص الكاتيونات المعدنية باستعمال عدة تقنيات. انجزت طريقة الاستخلاص سائل سائل باستعمال أحماض فوسفورية « Acides aminoalkyldiphosphoniques » التي تم تركيبها و تمييزها ثم تجريبها كمواد مستخلصة للكاتيونات المعدنية التالية: Ni(II)- Bi (III). تم كذلك تركيب و تمييز سائل أيوني من أجل تجريبه لإستخلاص الكاتيون المعدني Hg(II).

قيم مردود الإستخلاص المتحصل عليها هي: 70% من Bi (III) بواسطة AADDMDP (عند إضافة KNO_3 بتركيز 0,01 M و $Q=1$) و 88,1% من Ni (II) بواسطة AAODMDP (عند إضافة KNO_3 بتركيز 0,1 M و $Q=2$) و 82% من Ni (II) بواسطة AAHMDP (عند إضافة KNO_3 بتركيز 0,01 M و $Q=3$) و 100% من Hg (II) بواسطة سائل أيوني مركب (عند إضافة CH_3COONa بتركيز $0,03 \text{ mmol.L}^{-1}$).

بالنسبة لتقنية الفصل عن طريق الأغشية السائلة المدعمة تمت دراسة إستخلاص Cu(II) بإستعمال مزيج من مستخلصين تجاريين (Aliquat 336/TBP) أظهرت هذه الدراسة أن إضافة الملح $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ تؤدي إلى تحسن مردود الإستخلاص في مجال التركيز 0,01M-0,1M, تم تطبيق مخطط عوامل عن طريق نموذج رياضي وذلك بالإعتماد على نتائج تجريبية متحصل عليها. يسمح هذا المخطط بتحسين عملية الإستخلاص و توقع مدى تأثير بعض العوامل على سير النمط.

مفاتيح: المعادن الثقيلة , عملية الاستخلاص سائل سائل , الأغشية السائلة المدعمة , مخطط العوامل , تحسين المرود