

## **I-Extraction liquide-liquide**

### **I.1-Introduction**

Elle est basée sur la solubilité différentielle d'une même substance dans deux solvants non miscible. Dans le cas où l'un des solvants est constitué par l'eau, le second doit être un liquide de faible constant diélectrique, solvant organique inerte de préférence, comme le tétrachlorure de carbone, le benzène, le cyclohexane ou le chloroforme.

Soit « A » une substance soluble à la fois dans l'eau et un autre solvant, à l'équilibre hétérogène de partage de A entre les phases liquides on aura :

$$A_{\text{eau(aq)}} \quad A_{\text{solvant(org)}} \quad (1)$$

On définit le coefficient de partage de la substance A entre le solvant et la phase aqueuse comme suit :

$$D = [A]_{\text{solvant}}/[A]_{\text{eau}} \quad (2)$$

L'extraction liquide-liquide est une méthode de choix pour la séparation de liquide lorsque la distillation ou la cristallisation ne sont pas possible ou trop difficiles. Deux opérations distinctes doivent être effectuées pour réaliser une extraction liquide-liquide :

- Le mélange intime des deux phases par brassage (agitation),
- La séparation des deux phases par décantation.

La durée d'agitation est régit par la cinétique de transfert de soluté vers la phase organique pour atteindre une concentration d'équilibre, tandis que la durée de décantation est conditionnée par le temps de séparation des deux phases non miscible.

### **I.2- Classification des systèmes d'extraction liquide-liquide**

Selon les propriétés chimiques de l'extractant, son mode d'action et la nature des interactions entre le soluté et l'extractant, on distingue quatre types de phénomènes lors d'une extraction **[29,30]**:

Extraction par solvatation	extractant neutre.
Extraction par échange de cations	extractant acide.
Extraction par échange d'anions	extractant basique.
Extraction par chélation	agent chélatant.

### **a) Extraction par solvatation**

Un composé organique est dit solvatant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison. L'extractant agit par le biais de son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve solvatée sous forme moléculaire électriquement neutre. Les composés solvatants les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools, les composés phosphorylés tels que l'oxyde de la trioctylphosphine (TOPO).

### **b) Extraction par échange de cations**

Certains acides organiques forment avec les cations métalliques des sels organosolubles. Ce sont essentiellement des acides possédant une acidité suffisante comme les acides carboxyliques, sulfoniques et phosphoriques (D2EHPA ; acide di(2-éthylhexyl)phosphorique). L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse, en échangeant ces derniers avec les propres protons de l'acide.

L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant :



### **c) Extraction par échange d'anions**

Certains sels organiques (sels d'ammonium, ...), soluble dans une phase non miscible avec l'eau, échangent leur contre ion (chlorure, sulfate, ...) contre des anions à extraire de la phase aqueuse.

### **d) Extraction par chélation**

Dans ce cas, l'extractant fonctionne comme échangeur de cations et comme solvatant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublet électronique d'autre part. L'hydrogène acide est échangé

avec le cation métallique ce qui neutralise ses charges, le groupement donneur solvate le cation et sature ses sites de coordination.

### **I.3-Applications**

L'extraction liquide-liquide est largement utilisée dans le domaine industriel. Elle est appliquée à la fabrication de l'acide phosphorique très pur, du brome, du nitrate de potassium, et des acides nitrofluorhydriques. En chimie organique, les applications sont aussi nombreuses et importantes tant au point de vue quantitatif (pétrochimie) que qualitatif (industries alimentaires et pharmaceutique, récupération des polluants dans des effluents d'usine) **[31]**. Dans d'autres, on trouve le recyclage de solvants, la purification de principe actifs (Pharma), la récupération et la pré-concentration des métaux lourds (Cu, Zn, Ag, Au, Cr, Cd,...etc.) et radioactif (récupération de l'uranium, ...etc.) **[32]**.

### **II- Extraction par résine imprégnée**

L'extraction liquide-solide est un procédé de transfert de matière d'un ou de plusieurs espèces métalliques d'une phase liquide 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 qui est généralement une résine macroporeuse **[33]**.

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 caractéristiques de sélectivités d'extractant imprégné dans une phase organique et la simplicité des équipements **[33,34]**.

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

Levextrel **[35]**. 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. Dernièrement cette technique de résine imprégnée a suscité un nouvel intérêt dans le domaine d'hydrométallurgie **[6.9.15]**. Récemment, plusieurs chercheurs s'intéressent à l'imprégnation des argiles, connues par leurs structures en feuillets (couche), par des extractants organiques **[36]**.

## **II.1-Système d'extraction liquide-solide**

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

$$[A]_L \qquad [A]_s \qquad (3)$$

$[A]_L$  et  $[A]_s$  représentent la concentration du soluté A respectivement dans la phase liquide (aqueuse) et la phase solide. Le coefficient de distribution (partage) D est défini par la relation suivante **[33]**:

$$D = [A]_s / [A]_L \qquad (4)$$

### **II.1.1-Choix de la phase solide**

Le choix de la phase solide (résine) est régi par les critères suivants :

- ❖ La phase solide doit être insoluble dans l'eau
- ❖ Possibilité d'être imprégnée par des extractants organiques
- ❖ Grande affinité vis-à-vis de l'élément à extraire
- ❖ Simplicité du procédé du recyclage.

### **II.1.2-Mécanismes de l'extraction Liquide-Solide**

La récupération d'ions métalliques dans une extraction liquide-solide peut se faire par l'un ou une combinaison des mécanismes suivants :

- Adsorption
- Partage,

- Echange d'ion,
- Complexation.
- chromatographie

### **a - Adsorption**

L'adsorption est un phénomène dans lequel les atomes ou les molécules d'un corps se fixe à la surface d'une autre substance, ce qui revient à dire qu'ils se concentrent à l'interface (surface de séparation de deux phases). L'adsorption par un solide est donc un phénomène d'enlèvement de molécules d'une phase gazeuse ou liquide par la surface de ce solide. Tout phénomène d'adsorption entraine une diminution de l'énergie libre du système et il est exothermique. Lorsque cette énergie est faible, on à une adsorption physique et dans le cas ou la variation de l'énergie est très grande et la chaleur d'adsorption de l'ordre de grandeur de celle des réactions chimiques, on a affaire au phénomène d'adsorption chimique **[28]**.

L'adsorption est une réaction d'équilibre et l'énergie d'adsorption est donnée par la relation de Vant'Hoff :

$$\partial(\ln K)/d(1/T) = \Delta H/R \quad (5)$$

K: constante d'équilibre de la transformation,  $\Delta H$ : variation de l'enthalpie, R: constante des gaz parfaits et T: température en kelvin.

Plusieurs modèles mathématiques sont proposés pour expliquer le mécanisme d'adsorption. Les deux plus importants sont :

#### **i) Modèle de Langmuir**

Pour de faible concentration, Langmuir a proposé la relation ci-dessous qui donne la masse (en gramme) de substance adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbat dissout dans la phase liquide.

$x/m$ : la masse de l'adsorbat par gramme d'adsorbant ;

$K_L$  et  $q_m$ : sont des constantes relatives à la capacité maximum d'adsorption de l'adsorbant et à l'énergie d'adsorption,  $C_e$ : concentration de la substance dissoute dans la solution, à l'équilibre.

Ce modèle suggère qu'il y a une monocouche d'adsorbat sur une surface homogène (sites homogènes) et pas d'interaction entre les molécules ou atomes adsorbés.

## **ii) Modèle de Freundlich**

Pour de faible concentration, Freundlich a proposé la relation ci-dessous qui donne le nombre de gramme de substance adsorbée par gramme de l'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbat dissout dans la phase liquide.

$x$ : nombre de gramme de substance adsorbée,

$m$ : nombre de gramme de l'adsorbant,

$C$ : concentration de la substance dissoute dans la solution,

$K_F$  et  $n$  sont des constantes.

Dans ce modèle, on suppose que les sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant sont hétérogènes et qu'il y a des interactions entre les molécules ou atomes d'adsorbat.

Cette équation peut être linéarisée pour donner la relation suivante:

## **iii) Vitesse d'adsorption**

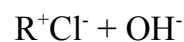
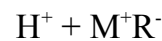
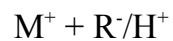
L'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide, la viscosité doit être un facteur agissant sur la vitesse de l'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on accroît la vitesse [28].

## **iii) La nature de l'adsorbant**

Une grande capacité d'adsorption est liée à une surface interne très développée, et le diamètre des capillaires qui engendre cette surface doit être juste suffisant pour permettre la pénétration des molécules dans ces capillaires [28].

## **b) Echange ionique**

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution (par exemple des cations) sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés [37].



L'échangeur d'ions est un sel, un acide ou une base, solide insoluble dans l'eau. L'échangeur d'ions est à la base d'un grand nombre de procédés chimiques qui peuvent se classer en trois catégories principales :

### **i) Substitution**

Un ion important ou cher (par exemple l'Europium) présent dans une solution est récupéré sur l'échangeur d'ion et on libère l'ion de l'échangeur sans valeur. De façon analogue, un ion nocif (par exemple cyanure) est retiré de la solution et est remplacé par un autre inoffensif.

### **ii) Séparation**

Une solution contenant un certain nombre d'ions différents (par exemple  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ , tous sous formes de chlorures) est passée à travers une colonne de billes de résine. Les ions sont séparés et émergent par ordre croissant d'affinité pour la résine.

### **iii) Elimination**

En utilisant une combinaison de résine échangeuse de cations (sous forme  $H^+$ ) et de résine échangeuse d'anions (sous forme  $OH^-$ ), tous les ions sont enlevés et remplacés par de l'eau ( $H^+OH^-$ ). La solution est ainsi déminéralisée. Ceci est en réalité une variante particulière de la substitution **[37]**.

Les échangeurs d'ions sont regroupés dans deux grands groupes :

### **c) Les échangeurs de cations**

Ils sont sulfoniques, phosphoriques ou carboxyliques fortement acide.

### **i) Les échangeurs d'anions**

Une variété d'échangeurs d'ions basique, dont la basicité peut être choisie sur mesure en raison du grand nombre d'amines disponibles. Les échangeurs d'anions sont classés par ordre de basicité décroissante. Les résines ayant des groupes ammonium quaternaire sont toutes fortement basiques. Par convention, on appelle:

- Type 1, les groupes benzyltriméthylammonium, les plus fortement basiques,
- Type 2, les benzyldiméthyléthanolammonium, dont la basicité est légèrement plus faible.

Les résines de type 1 sont utilisées, la ou l'élimination totale de toutes les anions, même ceux d'acides faibles (silice), est indispensable ; celle de type 2, de basicité légèrement plus faible, sont toutefois assez basiques pour éliminer tous les anions et se régénèrent plus facilement à la soude caustique. Les amines tertiaires sont parfois appelées moyennement basiques, alors que les amines primaires, d'ailleurs rarement utilisées, ont une basicité faible.

### **ii) Autres types d'échangeurs d'ions**

En utilisant les techniques de polymérisation et d'activation, on peut greffer sur un polymère donné une grande variété de groupes fonctionnels, parmi lesquels ceux qui permettent la fixation sélective des métaux.

- Le groupe thiol, qui forme des liaisons très stables avec certains métaux, en particulier le mercure,



- Les groupes iminodiacétiques, aminophosphonique et amidoxime qui forment avec les métaux des complexes dont la stabilité dépend notamment du pH de la solution, en faisant varier celui-ci, on peut donc fixer sélectivement certains métaux (on les appelle résines chélatantes ou complexantes).

### **iii) Résines adsorbantes**

Bien que ces résines ne soient pas à proprement parler des échangeurs d'ions, elles s'y apparentent de si près qu'il est indispensable de les mentionner ici. On peut les classer par polarité décroissante :

- Adsorbants ionisés, échangeurs fortement basiques utilisés sous la forme de chlorures, par exemple : Amberlite IRA-900,
- Adsorbants phénoliques, à la fonction phénol (faiblement basiques), par exemple : Duolite, XAD-761,
- Adsorbants inertes, copolymères macroporeux de styrène et de DVB à très haute réticulation et forte porosité, par exemple : Amberlite XAD-4, XAD-16 [37].

## **d) Propriétés des échangeurs d'ions**

### **i) Réticulation et affinité**

En augmentant le taux de réticulation (pourcentage de DVB dans le monomère, en masse), on obtient une résine de plus en plus dure, donc de moins en moins élastique. Lorsqu'on veut accroître la différence d'affinité entre plusieurs ions, il est donc nécessaire d'augmenter la réticulation de la résine [37].

### **ii) Capacité**

La capacité totale d'échange d'une résine, exprimé en équivalent gramme d'élément échangé par unité de masse (ou de volume) d'échangeurs, représente le nombre de sites actifs disponibles. La capacité est exprimée en équivalent gramme/Kg de résine sèche (capacité massique  $C_p$ ) ou en éq-gr/L de résine humide (capacité volumique  $C_v$ ). Elle est fonction d'un grand nombre de paramètres :

- Concentration et type d'ion à fixer,
- Température,

- Hauteur du lit de résine,
- Type, concentration et dosage du régénérant **[37]**.

### **iii) Gonflement et stabilité osmotique**

Au cours de l'échange d'ions, la configuration autour de chaque groupe actif de la résine se modifie. L'ion fixé n'a en générale, ni la même taille ni surtout la même couche d'hydratation que l'ion déplacé. La bille de résine peut donc gonfler ou se contracter considérablement au cours de la réaction (certains échangeurs carboxyliques doublent de volume entre la forme -COOH et la forme -COONa). Les tensions que subit la résine au moment de ces changements de volumes sont appelées forces osmotiques **[37]**.

### **iii) Désorption**

C'est un processus inverse de l'adsorption. Ce phénomène est important dans la récupération des adsorbants et échangeurs d'ions **[28]**. Pour réaliser la désorption, il faut travailler dans les conditions contraires à celle de l'adsorption (pression et température). En phase liquide, il faut trouver un solvant qui à l'effet inverse que de favoriser l'adsorption. Pour les échangeurs d'ions, les échangeurs d'ions cationiques sont lavés avec des acides en générale pour éliminer les cations fixés et les remplacer par  $H^+$ . Alors que pour les échangeurs d'anions, ils sont lavés soit par des solutions basiques ou salines.