

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

---

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID DE TLEMCEN  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE  
Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification**



**THESE**

**PRESENTEE POUR L'OBTENTION DU  
DIPLOME DE DOCTORAT**

**Option: Chimie Analytique & Environnement**

**Par**

**M<sup>f</sup> Brahim GUEZZEN**

**THEME**

**LES LIQUIDES IONIQUES & LE D2EHPA/TBP  
DANS L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DE  
Zn(II), Cd(II) & Hg(II)**

**Soutenue le 25 / 09 / 2014 devant le Jury composé de:**

---

<b>M<sup>f</sup> Sid Ahmed TALEB BENDIAB</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université de Tlemcen</b>	<b>Président</b>
<b>M<sup>f</sup> Hocine KADI</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université de Tizi-Ouzou</b>	<b>Examineur</b>
<b>M<sup>f</sup> Tayeb BENABDALLAH</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université d'USTO</b>	<b>Examineur</b>
<b>M<sup>f</sup> Ahmed BEKKA</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université d'USTO</b>	<b>Examineur</b>
<b>M<sup>f</sup> Benamar MAKHOUKHI</b>	<b>M.C. A</b>	<b>Université de Tlemcen</b>	<b>Examineur</b>
<b>M<sup>f</sup> Mohamed Amine DIDI</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université de Tlemcen</b>	<b>Rapporteur</b>

# *DEDICACES*

*A mes chers parents qui ont toujours veillé sur moi,  
A ma chère femme,  
A mes enfants,  
A mes frères et mes sœurs,  
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-Tlemcen. 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 Monsieur Sid Ahmed TALEB BENDIAB, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour nous avoir honoré de présider le jury de cette thèse.*

*Ma gratitude et profonde considération s'adressent à Monsieur Hocine KADI, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'il nous fait d'examiner ce travail.*

*Je remercie vivement Monsieur Tayeb BENABDALLAH, Professeur à l'Université de l'USTO-MB - Oran, qui nous a honoré d'examiner cette thèse.*

*Que Monsieur Ahmed BEKKA, Professeur à l'Université de l'USTO-MB - Oran, trouve mes vifs remerciements pour l'honneur qu'il nous fait d'examiner cette thèse.*

*Je remercie Monsieur Benamar MAKHOUKHI, 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 GENERALE

1

## PARTIE A: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### CHAPITRE I: LES LIQUIDES IONIQUES : PROPRIETES, SYNTHESE ET APPLICATIONS

I.1. INTRODUCTION	4
I.2. GENERALITES SUR LES LIQUIDES IONIQUES	4
I.2.1. Historique	4
I.2.2. Structure des liquides ioniques	6
I.2. PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES LIQUIDES IONIQUES	10
I.2.1. Stabilité thermique et point de fusion	10
I.2.2. Densité et Viscosité	10
I.2.3. Solubilité	12
<i>a- Solubilité dans l'eau</i>	12
<i>b-Solubilité dans les solvants organiques</i>	13
I.2.4. Stabilité chimique	13
I.2.5. Toxicité et biodégradabilité	14
I.2.6. Propriétés spécifiques pour le traitement par extraction	14
I.3. SYNTHESE DES LIQUIDES IONIQUES	14
I.3.1. Réaction de quaternisation du noyau imidazole	15
I.3.2. Réaction d'échange de l'anion	16
I.3.3. Purification et pureté des LI	17
I.4. APPLICATION DES LIQUIDES IONIQUES	17
I.4.1. Applications en électrochimie	17
I.4.2. Applications en synthèse organique et en catalyse	18
I.4.3. Applications dans le domaine des procédés de séparation	19
I.4.3.1. Extraction liquide-liquide	19
I.5. CONCLUSION	21
I.6. REFERENCES	22

### CHAPITRE II: APERÇU SUR LE PROCÉDE D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE. LES EXTRACTANTS

II.1. INTRODUCTION	28
II.2. DEFINITIONS	28
II.2.1. Procédé d'extraction	28
II.2.2. Déséxtraction	28
II.2.3. L'extractant	29
II.2.4. Solvant (diluant)	30
II.2.5. Raffinat	30
II.2.6. Extrait	30
II.3. PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	31
II.4. EVALUATION D'UNE EXTRACTION LIQUIDE – LIQUIDE	32
II.4.1. Coefficient de distribution	32

II.4.3. Rendement ou efficacité de l'extraction	33
II.4.4. Facteur de séparation	33
II.5. DIFFERENTS TYPES D'EXTRACTION LIQUIDE- LIQUIDE	33
II.5.1. Simple équilibre	34
II.5.2. Extraction multiple	34
II.6. CLASSIFICATION ET MECANISME DES SYSTEMES D'EXTRACTION	34
II.6.1. Extraction par solvatation	34
II.6.2. Extraction par échange cationique	35
II.6.3. Extraction par échange anionionique	35
II.6.4. Extraction par chélation	35
II.7. SYNERGISME ET ANTAGONISME	36
II.8. CARACTERISTIQUES ET CONTRAINTES D'UN SYSTEME INDUSTRIEL	37
II.9. APPLICATION DE L'EXTRACTION LIQUIDE - LIQUIDE	39
II.10. APERÇU SUR LES EXTRACTANTS	40
II.10.1. Les extractants organophosphorés	40
II.10.1.1. Généralités	40
II.10.1.2. Revue sur l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA)	43
II.10.1.2.1. Introduction	43
II.10.1.2.2. Propriétés physico-chimiques	44
II.10.1.2.3. Comportement du D2EHPA dans les solvants	44
II.10.1.2.4. Applications	45
II.10.1.3. Aperçu sur le tributylphosphate (TBP)	48
II.10.1.3.1. Généralités	48
II.10.1.3.2. Propriétés physico-chimiques	49
II.10.2. Les amines quaternaires	50
II.10.2.1. Propriétés	50
II.10.2.2. Ions ammonium quaternaires dans les réactions par transfert de phase	51
II.10.2.3. Aliquat 336	51
II.10.2.3.1. Propriétés physico chimiques	52
II.10.2.3.2. Applications	53
II.11. CONCLUSION	53
II.12. REFERENCES	54

### **CHAPITRE III: POLLUTION DE L'EAU PAR LES METAUX LOURDS**

III.1. INTRODUCTION	59
III.2. LA POLLUTION CHIMIQUE DE L'EAU	59
III.2.1. Différents types de polluants chimiques	60
III.3. LA POLLUTION DE L'EAU PAR LES METAUX LOURDS	61
III.3.1. Définition	61
III.3.2. Origine des métaux lourds	61
III.3.3. Contamination de l'eau	61
III.3.4. La pollution au cadmium	62
III.3.4.1. Généralités	62
III.3.4.2. Utilisation	63
III.3.4.3. Les sources de pollution	63
III.3.4.4. Effet sur la santé	63
III.3.5. La pollution au zinc	64
III.3.5.1. Généralités	64

III.3.5.2. Propriétés physico-chimiques	65
III.3.5.3. Etat naturel et préparation	66
III.3.5.4. Le zinc dans la nutrition humaine – déficit en zinc et toxicité	67
III.3.6. La pollution au mercure	68
III.3.6.1. Généralités	68
III.3.6.2. Toxicité	69
III.3.6.3. Effet sur la santé humaine	70
III.3.6.4. Transferts du mercure aux interfaces des environnements aquatiques	71
III.3.6.4.1 Transferts eau/atmosphère	71
III.3.6.4.2 Transferts eau/sédiment	72
III.3.6.5. Utilisation	72
III.4. CONCLUSION	74
III.5. REFERENCES	75

## PARTIE B: ETUDE EXPERIMENTALE

I. INTRODUCTION	79
II. REACTIFS ET APPAREILS UTILISES	79
II.1. Réactifs utilisés	79
II.2. Appareils et instruments utilisés	80
III. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION	82
III.1. Synthèse et caractérisation des liquides ioniques de type imidazolium	82
III.1.1. Synthèse et caractérisation de phosphate de 1-méthyl-imidazolium di (2-éthylhexyl) « ([MIm <sup>+</sup> ][D2EHP <sup>-</sup> ] »	82
III.1.1.1. Procédé de synthèse	82
III.1.1.2. Caractérisation	82
III.1.2. Synthèse et caractérisation de phosphate de 1-butyl-imidazolium di (2-éthylhexyl) « ([BIm <sup>+</sup> ][D2EHP <sup>-</sup> ] »	82
III.1.2.1. Procédé de synthèse	82
III.1.2.2. Caractérisation	83
III.2. Synthèse des liquides ioniques de type ammonium	84
III.2.1. Synthèse de thiocyanate trioctylméthyl ammonium (R <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> N <sup>+</sup> SCN <sup>-</sup> )	84
III.2.1.1. Procédé de synthèse	84
III.2.1.2. Caractérisation	84
III.2.2. Synthèse de l'hydrogénophosphate trioctylméthyl ammonium (R <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> N <sup>+</sup> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	84
III.2.2.1. Procédé de synthèse	84
III.2.2.2. Caractérisation	85
IV. PROCÉDE D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	85
IV.1. Introduction	85
IV.2. Procédure d'extraction	86
IV.3. Extraction liquide-liquide du Zn(II) par le D2EHPA	86
IV.3.1. Cinétique d'extraction	86
IV.3.2. Effet du rapport volumique	86
IV.3.3. Effet du rapport molaire Q	86
IV.3.4. Effet de la concentration en extractant	87
IV.3.5. Effet du pH	87
IV.3.6. Effet de l'ajout d'acide acétique	87

IV.3.7. Effet de la force ionique	87
IV.4. Extraction du zinc (II) par le mélange « D2EHPA - TBP »	87
• Milieu neutre	88
• Milieu acide	88
• Milieu acétate de sodium	88
IV.5. Etude comparative sur l'extraction liquide-liquide du Cd(II) en milieu iodure par ([MIm <sup>+</sup> ][D2EHP <sup>-</sup> ]) et ([BIm <sup>+</sup> ][D2EHP <sup>-</sup> ])	88
IV.5.1. Etude cinétique	88
IV.5.2. Effet du rapport volumique	88
IV.5.3. Effet du pH initial de la phase aqueuse	88
IV.5.4. Effet de la concentration initiale du liquide ionique	89
IV.5.5. Effet de la force ionique	89
IV.6. Etude comparative de l'extraction liquide-liquide du Hg(II) en milieu chlorure par ([MIm <sup>+</sup> ][D2EHP <sup>-</sup> ]) et ([BIm <sup>+</sup> ][D2EHP <sup>-</sup> ])	89
IV.6.1. Etude cinétique	89
IV.6.2. Effet du rapport volumique	89
IV.6.3. Effet du pH initial de la phase aqueuse	90
IV.6.4. Effet de la concentration initiale du liquide ionique	90
IV.6.5. Effet de la force ionique	90
IV.6.6. Effet de la température	90
IV.7. Etude comparative sur l'extraction liquide-liquide du Cd(II) en milieu nitrate par (R <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> N <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ), (R <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> N <sup>+</sup> SCN <sup>-</sup> ) et (R <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> N <sup>+</sup> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	90
IV.7.1. Le temps d'agitation	90
IV.7.2. pH initial de la phase aqueuse	91
IV.7.3. Effet de la concentration en extractant	91
IV.7.4. Effet de rapport molaire Q	91
IV.7.5. Effet de la force ionique	91
IV.7.6. Effet de la température	91
IV.7.7. Effet de HNO <sub>3</sub> sur la récupération du Cd(II) à partir de la phase organique (désextraction)	92
V. METHODES D'ANALYSE QUANTITATIVE	92
V.1. Méthode de dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique	92
V.2. Méthode de dosage par spectrophotométrie UV-Visible	92
V.2.1. Analyse quantitative du Cd(II) en milieu iodure en utilisant le PAN comme agent complexant	92
V.2.2. Analyse quantitative du Hg(II) en milieu chlorure en utilisant le PAN comme agent complexant	93
V.2.2. Analyse quantitative du Cd(II) en milieu nitrate en utilisant le PAR comme agent complexant	93
VI. REFERENCES	94

## PARTIE C : RESULTATS & DISCUSSION

INTRODUCTION	95
<b>I. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU ZINC(II) EN MILIEU ACETATE PAR LE D2EHPA &amp; LE « D2EHPA + TBP »</b>	<b>95</b>
I.1 Extraction liquide –liquide du zinc(II) en milieu acétate par le D2EHPA	95
I.1.1. Cinétique d'extraction	96

I.1.2.Effet du rapport volumique	96
I.1.3.Effet du rapport molaire	97
I.1.4.Effet de la concentration initiale du Zn(II)	98
I.1.5.Influence de la concentration en extractant	98
I.1.6.Effet du pH	99
I.1.7.Etude de la réaction d'extraction	100
I.1.8.Effet de l'ajout d'acide acétique	103
I.1.9.Effet de l'ajout de l'acétate de sodium	104
I.2.Extraction du zinc (II) par le mélange « D2EHPA - TBP »	106
I.3.Conclusion	108
<b>II. ETUDE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU Cd(II) EN MILIEU IODURE ET DU Hg(II) EN MILIEU CHLORURE PAR DEUX LIQUIDES IONIQUES SYNTHETISES DE TYPE IMIDAZOLIUM</b>	<b>109</b>
II.1. Extraction liquide-liquide du Cd(II) en milieu iodure par les liquides ioniques ([MIm <sup>+</sup> ][D2EHP <sup>-</sup> ]) et ([BIm <sup>+</sup> ][D2EHP <sup>-</sup> ]). Etude comparative	109
II.1.1. Effet du temps d'agitation et de la température	109
II.1.2. Effet du rapport volumique	111
II.1.3. Effet du pH initial	112
II.1.4. Effet de la concentration initiale du liquide ionique	114
II.1.5. Détermination de la nature des espèces [Métal-LI] formées	115
II.1.6. Effet de la force ionique	116
II.1.7. Etude thermodynamique	120
II.1.7.1. Effet de la température	120
II.1.7.2. Détermination des paramètres thermodynamiques	121
II.1.8. Récapitulatif des conditions optimales d'extraction du Cd(II) par les deux liquides ioniques	122
II.1.9. Conclusion	123
II.2. Extraction liquide-liquide du Hg(II) en milieu chlorure par ([MIm <sup>+</sup> ][D2EHP <sup>-</sup> ]) & ([BIm <sup>+</sup> ][D2EHP <sup>-</sup> ]). Etude comparative	124
II.2.1. Effet du temps d'agitation	124
II.2.2. Effet du rapport volumique	124
II.2.3. Effet du pH initial	125
II.2.4. Effet de la concentration initiale du liquide ionique	126
II.2.5. Détermination de la nature des espèces [Métal-LI] formées	127
II.2.6. Effet de la force ionique	128
II.2.7. Effet de la température	131
II.2.8. Récapitulatif des conditions optimales d'extraction d'Hg(II) par les deux liquides ioniques	132
II.2.9. Récapitulatif des conditions d'extraction du Cd(II) et du Hg(II) par les deux extractants synthétisés	133
II.2.9.1. Cinétique d'extraction	133
II.2.9.2. Effet de la concentration initiale du LI	134
II.2.9.3. Effet du pH initial	135
II.2.9.4. Effet de la force ionique	135
II.2.9. Conclusion	136



<b>III. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU Cd(II) EN MILIEU NITRATE PAR LES LIQUIDES IONIQUES: (R<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup>), (R<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup> SCN<sup>-</sup>), (R<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup> H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) &amp; ETUDE COMPARATIVE</b>	<b>137</b>
III.1. Cinétique d'extraction	138
III.2. Effet du pH initial	140
III.3. Effet de la concentration en extractant	141
III.4. Mécanisme d'extraction	143
III.5. Effet du rapport molaire	144
III.6. Effet de la force ionique	145
III.6.1. Effet de l'ajout de KSCN	145
III.6.2. Effet de l'ajout de NaNO <sub>3</sub>	147
III.7. Récapitulatif des extractions de Cd(II) dans les différents milieux	149
III.8. Quantification des espèces chimiques dans la phase d'alimentation par le programme CHEAQS	151
III.8.1. Etude simultanée de l'effet de la concentration du KSCN et le taux des espèces présentes sur le rendement de l'extraction	151
III.8.2. Etude simultanée de l'effet de la concentration du NaNO <sub>3</sub> et le taux des espèces présentes sur le rendement de l'extraction	153
III.9. Etude thermodynamique	155
III.9.1. Effet de la température	155
III.9.2. Détermination des paramètres thermodynamiques	156
III.10. Effet de HNO <sub>3</sub> sur la dés extraction du cadmium	158
III.11. Etude paramétrique de l'extraction du cadmium (II) par le thiocyanate trioctylmethyl ammonium (R <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> N <sup>+</sup> SCN <sup>-</sup> ) à l'aide d'un plan d'expérience	159
III.11.1. Modèle de calcul	160
III.11.2. Test de Student	162
III.11.3. Interprétation des interactions	165
III.12. Conclusion	166
III.13. Références	168
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>172</b>

## ABBREVIATIONS

<b>Aliquat336</b>	Chlorure de méthyltrioctylammonium
<b>D2EHPA</b>	Acide di-2-éthylhexyl phosphorique
<b>TBP</b>	Tri-n-butylphosphate
<b>LI</b>	Liquide ionique
<b>M</b>	Métal
<b>[MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]</b>	le phosphate de 1-méthyl-imidazolium di (2-éthylhexyl)
<b>[BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]</b>	le phosphate de 1-butyl-imidazolium di (2-éthylhexyl)
<b>LiNTf<sub>2</sub></b>	bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de lithium
<b>NaOTf</b>	trifluorométhylsulfonate de sodium
<b>NaPF<sub>6</sub></b>	hexafluorophosphate de sodium
<b>NaBF<sub>4</sub></b>	tétrafluoroborate de sodium
<b>PAN</b>	1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol
<b>PAR</b>	4-(2 -Pyridylazo) resorcinol
<b>pH<sub>i</sub></b>	pH initial de la phase aqueuse
<b>pH<sub>f</sub></b>	pH final de la phase aqueuse
<b>pH<sub>e</sub></b>	pH à l'équilibre
<b>R</b>	Rendement d'extraction
<b>D</b>	Coefficient de distribution
<b>V<sub>aq</sub></b>	Le volume de la phase aqueuse
<b>V<sub>org</sub></b>	Le volume de la phase organique
<b>Q</b>	Rapport molaire
<b>T</b>	Température d'extraction
<b>t</b>	Temps d'équilibre
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Chloroforme deutéré
<b>TMS</b>	Tetraméthylsilane

## LISTE DES FIGURES

N°	Titre	Page
1	<i>Croissance mondiale en nombre des publications et des brevets sur les liquides ioniques</i>	5
2	<i>Structure chimique des principaux cations LI rencontrés dans la littérature</i>	7
3	<i>Structure des liquides ioniques à motif 1-alkyl-3-méthylimidazolium</i>	8
4	<i>Présentation du liquide ionique 1-hexyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate</i>	8
5	<i>Les différentes classes des liquides ioniques</i>	9
6	<i>Electrodéposition de métaux et d'alliages dans du chlorure de choline – IONMET</i>	18
7	<i>Réaction avec le [C4min] [hfac] (a) en contact avec une solution de cobalt (b)</i>	19
8	<i>Structure cristalline de [C4min] [Co(hfac)3]</i>	20
9	<i>TOMATS</i>	20
10	<i>Extraction du cuivre par TOMATS.</i>	20
11	<i>Présentation d'une extraction liquide-liquide</i>	31
12	<i>Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide</i>	32
13	<i>Diagramme d'un procédé d'extraction liquide-liquide</i>	38
14	<i>Composés organiques possédant des propriétés complexantes</i>	41
15	<i>Structure dimère du D2EHPA</i>	45
16	<i>Structure du TBP</i>	50
17	<i>Représentation d'une réaction par transfert de phase</i>	51
18	<i>Structure du l'Aliquat 336</i>	51
19	<i>Abondances relatives naturelles des isotopes du mercure</i>	69
20	<i>Les transformations des espèces de Hg dans l'environnement</i>	71
21	<i>Consommation estimée de mercure dans le monde en 2010</i>	74
22	<i>Présentation de phosphate de 1-Méthyl-imidazolium di (2-éthylhexyl)</i>	83
23	<i>Présentation de phosphate de 1-Butyl-imidazolium di (2-éthylhexyl)</i>	83
24	<i>Etude cinétique de l'extraction du zinc (II)</i>	96
25	<i>Effet du rapport volumique sur le rendement d'extraction du Zn(II) par le D2EHPA</i>	97
26	<i>Evolution du rendement d'extraction du Zn(II) en fonction de Q</i>	97
27	<i>Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration du Zn(II)</i>	98
28	<i>Evolution du rendement d'extraction du Zn(II) en fonction de la concentration en D2EHPA</i>	99
29	<i>Evolution du rendement d'extraction du Zn(II) en fonction de pH d'équilibre</i>	99
30	<i>Effet du pH d'équilibre sur le coefficient de distribution du Zn (II)</i>	102
31	<i>Effet de la concentration d'extractant sur le coefficient de distribution du Zn (II)</i>	102
32	<i>Structure développée pour le complexe ((ZnCH<sub>3</sub>COO) R.HR)</i>	103
33	<i>Effet de l'acide acétique sur le rendement d'extraction du Zn(II)</i>	104
34	<i>Effet de l'acétate de sodium sur le rendement d'extraction du Zn(II)</i>	105
35	<i>Effet de la concentration de D2EHPA sur les rendements d'extraction de Zn(II) à différents milieux</i>	105
36	<i>Extraction synergique du Zn(II) par le mélange D2EHPA et TBP</i>	108
37	<i>Effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction du Cd(II) par ([MIm<sup>+</sup>][D2EHP]) à différentes températures</i>	110
38	<i>Effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction du Cd(II) par ([BIm<sup>+</sup>][D2EHP]) à différentes températures</i>	110
39	<i>Récapitulatif du rendement d'extraction du Cd(II) en fonction du temps par les deux liquides ioniques</i>	111
40	<i>Effet du rapport volumique sur le rendement d'extraction du Cd(II) par les deux liquides ioniques</i>	112

41	<i>Effet du pH initial sur le rendement d'extraction du Cd(II)</i>	113
42	<i>Distribution des espèces aqueuses de cadmium en milieu iodure (1 mM) en fonction du pH initial</i>	114
43	<i>Effet de la concentration initiale du liquide ionique sur le rendement d'extraction du Cd(II)</i>	114
44	<i>Evolution de Log D en fonction de log [LI]</i>	116
45	<i>Influence de l'ajout de NaCl, CH<sub>3</sub>COONa et KI sur le rendement d'extraction du Cd(II) par [MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]</i>	117
46	<i>Influence de l'ajout de NaCl, CH<sub>3</sub>COONa et KI sur le rendement d'extraction du Cd(II) par [BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]</i>	118
47	<i>Effet de NaCl sur le pourcentage des espèces formées dans la phase aqueuse</i>	120
48	<i>Variation de Ln Kc en fonction de 1/T</i>	122
49	<i>Effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction du Hg(II) par ([MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]) &amp; ([BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>])</i>	124
50	<i>Effet du rapport volumique sur le rendement d'extraction d'Hg(II) par les deux liquides ioniques</i>	125
51	<i>Effet du pH initial sur le rendement d'extraction du Hg(II)</i>	126
52	<i>Distribution des espèces d'Hg<sup>2+</sup> en milieu chlorure (1mM) en fonction du pH initial</i>	126
53	<i>Effet de la concentration initiale du liquide ionique sur le rendement d'extraction d'Hg(II)</i>	127
54	<i>Evolution de Log D en fonction de log [LI]</i>	127
55	<i>Effet de NaCl sur le rendement d'extraction d'Hg(II) par [MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>] à différents pH<sub>i</sub></i>	129
56	<i>Effet de NaCl sur le rendement d'extraction d'Hg(II) par [BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>] à différents pH<sub>i</sub></i>	129
57	<i>Effet de NaCl et CH<sub>3</sub>COONa sur le rendement d'extraction d'Hg(II)</i>	130
58	<i>Variation de Ln Kc en fonction de 1/T</i>	132
59	<i>Effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction du Cd(II) et du Hg(II) par ([MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]) &amp; ([BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>])</i>	133
60	<i>Effet de la concentration initiale du liquide ionique sur le rendement d'extraction du Cd(II) et du Hg(II)</i>	134
61	<i>Evolution de Log D en fonction de log [LI]</i>	134
62	<i>Effet du pH initial sur le rendement d'extraction du Cd(II) et du Hg(II)</i>	135
63	<i>Influence de l'ajout de NaCl sur le rendement d'extraction du Cd(II) et du Hg(II) par ([MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]) &amp; ([BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>])</i>	135
64	<i>Effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction du Cd(II) par (R<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>)</i>	138
65	<i>Effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction du Cd(II) par (R<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup>SCN<sup>-</sup>)</i>	139
66	<i>Effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction du Cd(II) par (R<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>)</i>	139
67	<i>Evolution du rendement d'extraction du Cd(II) par les trois extractants en fonction du temps</i>	140
68	<i>Effet du pH initial sur le rendement d'extraction du Cd(II) par les trois extractants</i>	140
69	<i>Distribution des espèces aqueuses de cadmium en milieu nitrate (1 mM) en fonction du pH initial</i>	141
70	<i>Effet de la concentration des trois extractants sur le rendement d'extraction du Cd(II)</i>	142
71	<i>Evolution du rendement d'extraction du Cd(II) et du pH d'équilibre en fonction de la concentration du (R<sub>3</sub>NCH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>)</i>	142
72	<i>Evolution du rendement d'extraction du Cd(II) et du pH d'équilibre en fonction de la concentration du (R<sub>3</sub>NCH<sub>3</sub><sup>+</sup>SCN<sup>-</sup>)</i>	143
73	<i>Evolution du rendement d'extraction du Cd(II) et du pH d'équilibre de la phase aqueuse en fonction de la concentration du (R<sub>3</sub>NCH<sub>3</sub><sup>+</sup>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>)</i>	143
74	<i>Effet de la concentration d'extractant sur le coefficient de distribution de Cd(II)</i>	144
75	<i>Effet du rapport molaire sur le rendement d'extraction du Cd(II)</i>	145

76	<i>Evolution de rendement d'extraction du Cd(II) en fonction de la concentration de <math>(R_3NCH_3^+ Cl^-)</math> à différentes concentrations de KSCN</i>	146
77	<i>Evolution de rendement d'extraction du Cd(II) en fonction de la concentration de <math>(R_3NCH_3^+ SCN^-)</math> à différentes concentrations de KSCN</i>	146
78	<i>Evolution de rendement d'extraction du Cd(II) en fonction de la concentration de <math>(R_3NCH_3^+ H_2PO_4^-)</math> à différentes concentrations de KSCN</i>	147
79	<i>Evolution des rendements d'extraction du Cd(II) par <math>(R_3CH_3N^+ Cl^-)</math> en fonction de la concentration du sel (KSCN)</i>	147
80	<i>Evolution des rendements d'extraction du Cd(II) en fonction de la concentration de <math>(R_3CH_3N^+ Cl^-)</math> à différentes concentrations de <math>NaNO_3</math></i>	148
81	<i>Evolution des rendements d'extraction du Cd(II) en fonction de la concentration de <math>(R_3CH_3N^+ SCN^-)</math> à différentes concentrations de <math>NaNO_3</math></i>	149
82	<i>Evolution des rendements d'extraction du Cd(II) en fonction de la concentration de <math>(R_3CH_3N^+ H_2PO_4^-)</math> à différentes concentrations de <math>NaNO_3</math></i>	149
83	<i>Effet de la concentration de <math>(R_3CH_3N^+ Cl^-)</math> sur le rendement d'extraction du Cd(II) dans différents milieux</i>	150
84	<i>Effet de la concentration de <math>(R_3CH_3N^+ SCN^-)</math> sur le rendement d'extraction du Cd(II) dans différents milieux</i>	150
85	<i>Effet de la concentration de <math>(R_3CH_3N^+ H_2PO_4^-)</math> sur le rendement d'extraction du Cd(II) dans différents milieux</i>	151
86	<i>Variation du taux d'espèces chimiques présentes dans la phase d'alimentation et du rendement d'extraction du Cd(II) par <math>(R_3CH_3N^+ SCN^-)</math> en fonction de la concentration du KSCN</i>	153
87	<i>Variation du taux d'espèces chimiques présentes dans la phase d'alimentation et du rendement d'extraction du Cd(II) par <math>(R_3CH_3N^+ Cl^-)</math> en fonction de la concentration du <math>NaNO_3</math></i>	154
88	<i>Effet de la température sur le rendement d'extraction du Cd(II) par <math>(R_3CH_3N^+ Cl^-)</math></i>	155
89	<i>Effet de la température sur le rendement d'extraction du Cd(II) par <math>(R_3CH_3N^+ SCN^-)</math></i>	156
90	<i>Effet de la température sur le rendement d'extraction du Cd(II) par <math>(R_3CH_3N^+ H_2PO_4^-)</math></i>	156
91	<i>Variation de <math>\ln K_c</math> en fonction de <math>1/T</math></i>	157
92	<i>Effet de <math>HNO_3</math> sur la récupération du Cd(II) à partir de la phase organique</i>	158
93	<i>Graphique des effets principaux</i>	163
94	<i>Graphique des interactions</i>	163
95	<i>Surfaces des réponses</i>	164
96	<i>Interactions factorielles</i>	165

## LISTE DES TABLEAUX

N°	Titre	Page
1	<i>Propriétés physiques de quelques liquides ioniques de température ambiante (25°C sauf indication contraire)</i>	11
2	<i>Solubilité mutuelle de l'eau et des liquides ioniques à 25 °C</i>	13
3	<i>Principales familles de composés organophosphorés</i>	42
4	<i>Nomenclature des composés organophosphorés trivalents les plus répandus</i>	42
5	<i>Classification des extractants organophosphorés</i>	43
6	<i>Propriétés physiques du D2EHPA</i>	44
7	<i>Propriété physique du TBP</i>	49
8	<i>Propriétés physico-chimique de l'Aliquat 336</i>	52
9	<i>Les différents types de polluants chimiques selon leur nature et leur source</i>	60
10	<i>Propriétés physico-chimiques du zinc</i>	66
11	<i>Propriétés physico-chimiques générales de Hg</i>	68
12	<i>Symptômes d'une exposition chronique à de faibles doses de composés du mercure</i>	70
13	<i>Principaux composés du mercure utilisés dans l'industrie et leur application</i>	73
14	<i>Récapitulatif des réactifs utilisés</i>	80
15	<i>Valeurs des coefficients de distribution du zinc(II) pour le mélange d'extractant</i>	107
16	<i>Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction du Cd(II) par [MIm<sup>+</sup>][D2EHP]</i>	118
17	<i>Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction du Cd(II) par [BIm<sup>+</sup>][D2EHP]</i>	119
18	<i>Nature et taux des espèces chimiques extraites pour différentes concentrations de NaCl par [MIm<sup>+</sup>][D2EHP]</i>	120
19	<i>Effet de la température sur le rendement d'extraction du Cd(II) par les liquides ioniques [MIm<sup>+</sup>][D2EHP] et [BIm<sup>+</sup>][D2EHP]</i>	121
20	<i>Paramètres thermodynamiques</i>	122
21	<i>Récapitulatif des conditions optimales d'extraction liquide-liquide du Cd(II) par les deux extractants synthétisés</i>	123
22	<i>Nature et taux des espèces chimiques extraites pour différentes concentrations de NaCl</i>	130
23	<i>Nature et taux des espèces chimiques extraites pour différentes concentrations de CH<sub>3</sub>COONa</i>	131
24	<i>Paramètres thermodynamiques</i>	132
25	<i>Récapitulatif des conditions optimales d'extraction liquide-liquide du Hg(II) par les deux extractants synthétisés</i>	133
26	<i>Effet de la concentration du KSCN et le taux des espèces présentes sur le rendement de l'extraction</i>	149
27	<i>Effet de la concentration du NaNO<sub>3</sub> et le taux des espèces présentes sur le rendement de l'extraction</i>	151
28	<i>Paramètres thermodynamiques</i>	154
29	<i>Effet de concentration de HNO<sub>3</sub> sur le rendement de récupération du cadmium(II)</i>	155
30	<i>Résultats des rendements d'extraction du cadmium (II) par le liquide ionique (R<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup> SCN)</i>	156
31	<i>Les valeurs des réponses correspondantes aux 8 expériences</i>	158
32	<i>Rendement d'extraction dans les conditions de l'expérience du milieu</i>	159
33	<i>Equations des réponses aux centres pour les trois facteurs</i>	161

## INTRODUCTION GENERALE

Les activités humaines ont considérablement accru le rejet de divers polluants dans l'environnement, dont certains se révèlent toxiques non seulement pour la flore et la faune mais également pour l'espèce humaine. Ces activités comprennent notamment les industries agroalimentaires, métallurgiques, minières, pharmaceutiques, les centrales électriques, les raffineries de pétrole, les teintureries, les papeteries... Le développement des transports et l'utilisation massive de produits phytosanitaires en agriculture sont également devenus une source importante de pollution de l'environnement. Parmi les rejets introduits, les métaux lourds occupent une place non négligeable.

Les métaux lourds, ou éléments en traces (Cd, Pb, Zn, Cr, Hg, Cu, Ni, As, Se...), sont des éléments naturels présents dans les divers milieux de notre environnement: l'air, l'eau, et les sols. Malheureusement, l'activité de l'homme a changé leur répartition, leur concentration et leur spéciation par le biais de nouveaux modes de dispersion (fumées d'incinérateurs d'ordures ménagères ou de déchets industriels, voitures...), les rendant ainsi potentiellement dangereux.

L'industrie chimique tente de réduire l'impact environnemental en employant des procédés industriels rénovés, plus soucieux de l'environnement au sens large mais assurant malgré tout plus de rentabilité à laquelle nous sommes habitués. Dans cette optique, l'un des principaux axes de recherche concerne la substitution des supports chimiques actuels, notamment les solvants organiques volatils par les liquides ioniques (LI), et les utiliser dans le domaine de l'extraction liquide-liquide de métaux lourds. Un intérêt grandissant est actuellement porté aux liquides ioniques, qui d'une part satisfont ces critères, et d'autre part permettent de solubiliser un très grand nombre de composés organiques et inorganiques.

Actuellement, un grand nombre de techniques de traitement des eaux usées, domestiques ou industrielles, sont utilisées. Elles diffèrent les unes des autres et incluent, par exemple, l'extraction liquide-liquide, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'adsorption, la solubilisation,... etc. Parmi ces techniques, l'extraction liquide-liquide sur laquelle repose notre étude, a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées contenant des métaux lourds comme le cadmium, le plomb et le zinc.

Notre étude expérimentale, basée sur la technique d'extraction liquide-liquide, a pour objectif d'étudier les performances des liquides ioniques synthétisés à base de D2EHPA ou

d'Aliquat 336 et d'en fixer leurs conditions optimales d'utilisation dans l'extraction d'ions métalliques.

Dans la partie expérimentale, on s'est intéressé à l'extraction liquide-liquide du cadmium (II), du mercure(II) et du zinc (II) dans différents milieux par des extractants commercialisés et synthétisés:

- L'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) et le tributylphosphate (TBP) pour l'extraction du zinc (II) en milieu acétate, ainsi que leur mélange pour étudier l'effet synergique.
- Des liquides ioniques de type imidazolium: le phosphate de 1-butyl-imidazolium di (2-éthylhexyl) symbolisé par ([BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]) et le phosphate de 1-méthyl-imidazolium di (2-éthylhexyl) symbolisé par ([MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]). Ces extractants ont été testés pour l'extraction du cadmium (II) en milieu iodure et du mercure (II) en milieu chlorure.
- Des liquides ioniques de type ammonium: le chlorure trioctylméthyl ammonium (Aliquat 336), symbolisé par (R<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>), le thiocyanate trioctylméthyl ammonium, symbolisé par (R<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup> SCN<sup>-</sup>) et l'hydrogénophosphate trioctylméthyl ammonium, symbolisé par (R<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup> H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>). Ces extractants ont été testés pour l'extraction du cadmium (II) en milieu nitrate.

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

Afin de mieux observer l'influence des facteurs étudiés sur le rendement de l'extraction ainsi que leurs effets combinés; une étude paramétrique basée sur la méthodologie des plans d'expériences à été menée avec un liquide ionique de type ammonium.



# **PARTIE A**



## **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

# CHAPITRE I

## **LES LIQUIDES IONIQUES: PROPRIETES, SYNTHÈSE ET APPLICATIONS**

## I.1. INTRODUCTION

Actuellement, l'un des objectifs majeurs de la chimie réside en la recherche, la découverte et l'exploitation de méthodes respectueuses de l'environnement. Cette nouvelle chimie doit viser la prévention. Elle doit concevoir et mettre en œuvre des procédés propres et sûrs, moins coûteux en matières premières, en énergie, et limitant la production de déchets et d'effluents.

Dans les méthodes classiques de séparations, l'utilisation des solvants organiques est parfois une source significative de pollution; et depuis quelques années, les liquides ioniques sont apparus comme une nouvelle classe de solvants alternatifs aux SOV (solvants organiques volatils) dans le contexte de la « chimie verte » et du développement durable. Ces liquides connaissent un intérêt grandissant du fait de leurs remarquables propriétés telles que :

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

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

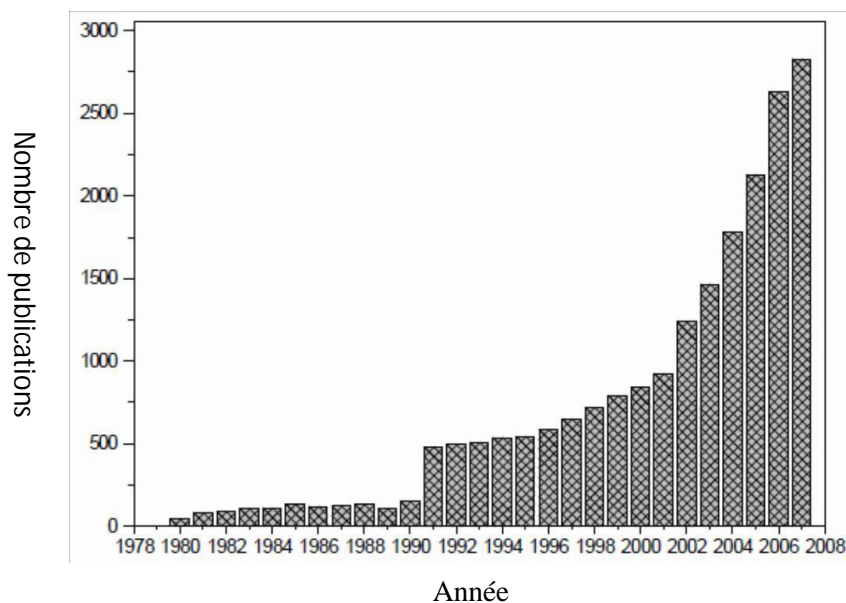
Un grand intérêt se manifeste pour les liquides ioniques utilisés comme de nouveaux solvants non volatils dans différents domaines de recherche comme la synthèse organique [1], la catalyse [2 - 4], les matériaux [5], les techniques de séparations [6, 7], l'électrochimie [8] et la biotechnologie [9].

## I.2. GENERALITES SUR LES LIQUIDES IONIQUES

### 1.2.1. Historique

Le nombre de publications portant sur les liquides ioniques a augmenté de façon quasi exponentielle (**Figure 1**) [10]. L'engouement que suscitent ces produits, sortis de l'ombre depuis les années 70 va plus loin que la simple curiosité scientifique. Ces sels ont la particularité

d'être à l'état liquide à température ambiante. De fait, ils constituent une nouvelle classe de solvants dont les propriétés intéressent de plus en plus les industriels.



**Figure 1:** Croissance mondiale en nombre des publications sur les liquides ioniques

Le premier liquide ionique a été rapporté il y a presque un siècle par Walden (1914) [11], qui a protoné l'éthylamine avec de l'acide nitrique pour conduire au nitrate d'éthylammonium ( $\text{EtNH}_3^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), qui a un point de fusion de  $14^\circ\text{C}$ . Un programme sera lancé pour développer ce type de composé dans des applications comme les liquides de propulsion des fusils marins et de l'artillerie navale et débouchera sur la découverte de nitrates plus complexes et la prise de nombreux brevets [12].

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



Ce n'est qu'à la fin des années 70 que des liquides ioniques composés d'anions comme les chloroaluminates ou de cations tels que les alkylphosphoniums furent synthétisés. Ils représentent la « première génération » de liquides ioniques, basés sur le contre-ion  $\text{AlCl}_4^-$  ou  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ , mais comportent un inconvénient majeur du fait de ne pas être stables à l'air. Depuis, de nombreux développements ont permis de résoudre ce point sensible de la stabilité chimique des LI, ce qui a permis d'élargir leur champ d'application à tous les domaines de la chimie.

L'intérêt des liquides ioniques n'est apparu qu'après la découverte des liquides ioniques binaires formés à partir de mélanges de chlorure d'aluminium et de N-alkylpyridinium [13] ou chlorure de 1,3-dialkylimidazolium [14].

En 1992, des liquides ioniques stables à l'humidité et à l'air, basés sur le cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium avec le tétrafluoroborate ou l'hexafluorophosphate comme anions ont été synthétisés par Wilkes et Zaworotko [15].

D'autres liquides ioniques basés sur des anions plus hydrophobes tels que  $\text{PF}_6^-$ , trifluorométhanesulfonate ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), bis(trifluorométhanesulfonyl)amide [ $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ] et tris(trifluorométhanesulfonyl)méthide [ $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ ] ont été développés [16-18]. Ces liquides ioniques ont reçu une attention intense, non seulement en raison de leur faible réactivité avec l'eau, mais aussi pour leurs larges fenêtres de stabilité électrochimique.

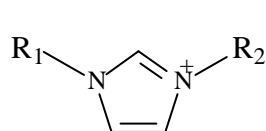
Ces dernières années, le remplacement des solvants organiques nocifs et volatils traditionnellement utilisés dans l'industrie par les liquides ioniques est devenu d'un intérêt important, comme partie de la chimie verte. Par conséquent, les nouveaux composés LIs sont examinés de manière approfondie. La modification de cation et le choix d'anion aussi bien que l'énorme nombre de leurs combinaisons possibles ont laissé améliorer leurs propriétés physiques et chimiques.

Beaucoup de travaux ont été effectués récemment afin d'estimer leur toxicité. Certaines questions importantes telles que le cycle de vie d'un liquide ionique: la pureté, la stabilité, la biodégradabilité et la régénération ont été intensément étudiées. De plus en plus, les liquides ioniques devenant disponibles dans le commerce, montrent les perspectives prometteuses dans des applications diverses comprenant la catalyse, la science des matériaux, et la technologie de séparation, etc... [19].

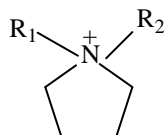
### **I.2.2. Structure des liquides ioniques**

Les liquides ioniques sont des sels organiques 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, appelée RTIL's («room temperature ionic liquids») [1]. Ces solvants sont formés par l'association de cations organiques et d'anions; avec des variations presque infinies de structures aussi bien au niveau des anions que des cations. Parmi les cations les plus étudiés, on peut citer les ammoniums quaternaires et des composés aromatiques polycycliques tels que les noyaux imidazolium et pyrrolidinium, tandis que les

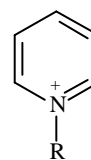
cations alkylpyridinium, alkylphosphonium ou alkylsulfonium sont moins fréquemment rencontrés (**Figure 2**).



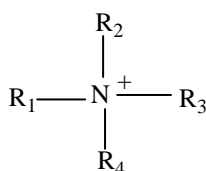
1,3-dialkyl- imidazolium



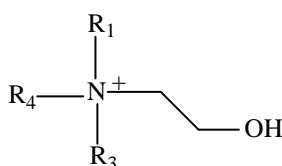
dialkyl-pyrrolidinium



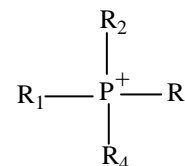
pyridinium



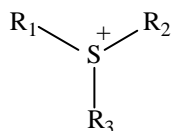
ammonium quaternaire



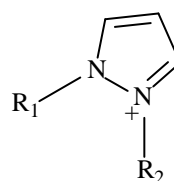
cholinium



phosphonium



sulphonium

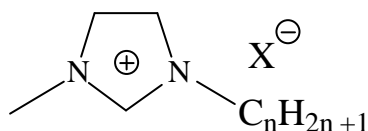


pyrasolium

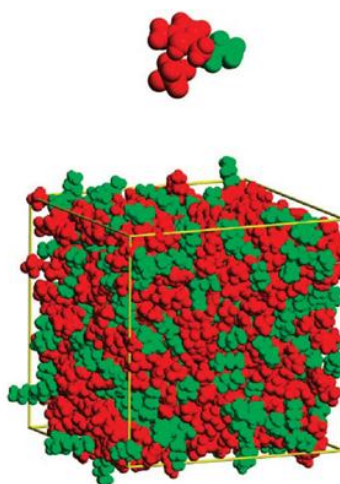
**Figure 2:** Structure chimique des principaux cations LI rencontrés dans la littérature.

Les contre-ions les plus couramment utilisés sont soit des anions inorganiques tels que  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$  etc... soit des anions organiques ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$  et  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  etc...). Les anions tétrafluoroborate ( $\text{BF}_4^-$ ) et hexafluorophosphate ( $\text{PF}_6^-$ ) sont très utilisés en chimie organique ou organométallique car ils confèrent une solubilité recherchée aux espèces ioniques qui sont à la base de très nombreux sels liquides.

Les liquides ioniques à base d'imidazolium (**Figures 3 & 4**) ont de fortes stabilités thermiques ( $> 400^{\circ}\text{C}$ ) et de faibles points de fusion, qui sont dues principalement à l'inefficacité de l'arrangement résultant du désordre de la position des cations dans leur structure cristalline.



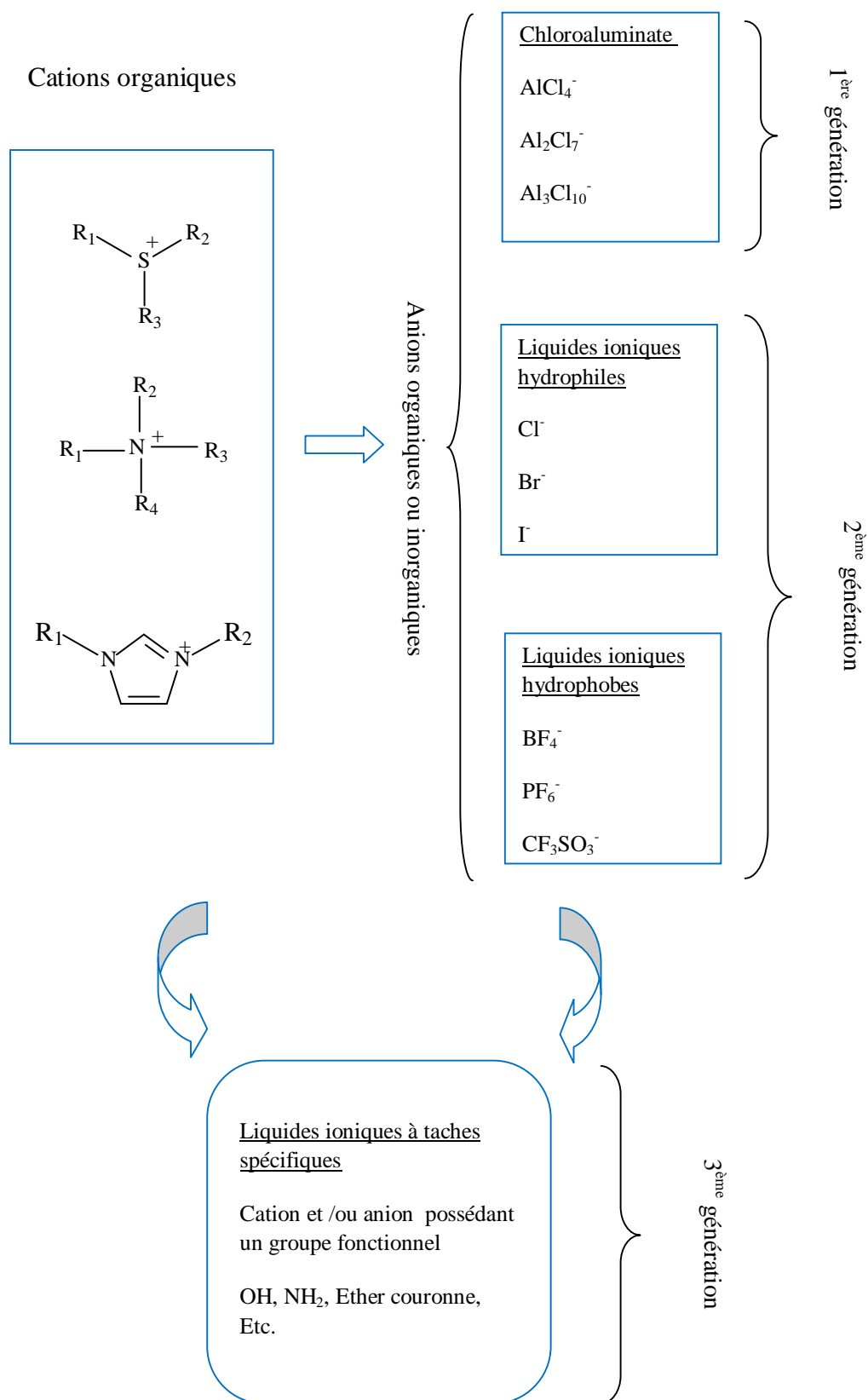
**Figure 3:** Structure des liquides ioniques à motif 1-alkyl-3-méthylimidazolium.



**Figure 4:** Représentation du liquide ionique 1-hexyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate. Les zones en rouge représentent les zones chargées (cation imidazolium et anion  $\text{PF}_6^-$ ) et celle en vert la chaîne latérale hexyl apolaire.

Les LI sont regroupés en trois familles: les LI de première génération, de deuxième génération et les LI à tâche spécifique ou de troisième génération (**Figure 5**). Dans la littérature, les liquides ioniques de première génération sont caractérisés par la nature de leurs anions qui sont des chloroaluminates [20, 21]. En général, les liquides ioniques à anion halogénure sont désignés comme étant ceux de première génération [22, 23]. Quant aux liquides ioniques de deuxième génération appelés également liquides ioniques stables à l'air et dans l'eau, ils possèdent des anions qui sont inorganiques ou organiques. L'appartenance à la famille des liquides ioniques de troisième génération correspond à une utilisation pour une tâche spécifique plus qu'à la nature des ions qui constituent ces liquides ioniques.

En effet, les liquides ioniques à tâche spécifique sont caractérisés par le fait que le cation et/ou l'anion comportent un groupe fonctionnel.



**Figure 5:** Différentes classes de liquides ioniques.



## I.2. PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES LIQUIDES IONIQUES

Les liquides ioniques présentent un certain nombre de propriétés physico-chimiques qui font d'eux une classe de solvants très convoitée: leur facilité de préparation, leur haute stabilité thermique (qui les placent avantageusement en solvant de choix pour les réactions à haute température) ainsi qu'une pression de vapeur saturante négligeable qui les rend non inflammables [24]. Cela présente l'inconvénient d'empêcher une purification par distillation, mais en revanche il est possible de séparer rapidement les produits de réactions du solvant par cette même opération de distillation.

Les propriétés des LI sont principalement liées à leur possibilité d'agir en tant que donneur ou accepteur de liaison d'hydrogène [2]. Les interactions de Van Der Waals sont un des paramètres importants qui dépendent fortement du type d'anion mis en jeu. On peut ainsi noter que les liquides ioniques ayant un anion tétrafluoroborate ( $\text{BF}_4^-$ ) ont une viscosité plus faible que ceux possédant un contre-ion hexafluorophosphate ( $\text{PF}_6^-$ ).

### I.2.1. Stabilité thermique et point de fusion

Le point de fusion est un paramètre essentiel pour un liquide ionique, il a été remarqué dans de nombreuses études que sa valeur dépendrait à la fois du cation et de l'anion [25].

Les LI, caractérisés par des températures de fusion relativement basses et des températures de décomposition élevées (350-400°C), possèdent un très large domaine de température dans lequel ils sont à l'état liquide (de l'ordre de 200-300°C) et un domaine de stabilité thermique très grand [26]. Les sels dont le cation est un motif 1-,3-dialkylimidazolium sont les plus utilisés de part leur stabilité thermique et aussi leur faible interaction avec les anions.

### I.2.2. Densité et Viscosité

Les LI sont généralement plus denses que l'eau (à l'exception des tétraalkylborates) avec des densités comprises entre 1 et 1.6 g.cm<sup>-3</sup>. La densité des LI diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation imidazolium augmente. En général, elle est contrôlée par la nature de l'anion et augmente linéairement lorsque la température diminue [27, 28]. En effet, la viscosité d'un LI augmente avec l'allongement de la chaîne alkyle et ce pour un même anion.

Si les solvants traditionnels ont des viscosités autour de 1cP, les LI présentent des valeurs allant de 20 à plus de 600 cP. Il a été constaté que, tout comme pour les températures de fusion, la viscosité des LI est fortement dépendante de la nature des deux ions. Les viscosités élevées sont attribuées à la petite taille de l'anion, pour lequel les interactions électrostatiques et les liaisons d'hydrogène sont plus fortes [29, 30]. En plus, la symétrie de l'anion inorganique a été considérée comme un paramètre additionnel. La viscosité diminue dans l'ordre  $\text{Cl}^- > [\text{PF}_6]^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{TFSI}]^-$  pour les anions et pyrroldinium > imidazolium pour les cations [31]. D'autre part, l'augmentation des interactions de Van Der Waals entraîne la diminution des interactions Coulombiennes provoquant ainsi la diminution de la fluidité (l'inverse de la viscosité) [32].

Des propriétés physiques pour quelques liquides ioniques, à température ambiante, sont récapitulées dans le **Tableau 1**.

**Tableau 1:** Propriétés physiques de quelques liquides ioniques, à température ambiante [7].

Liquide ionique	Point de fusion (°C)	Densité (g.ml <sup>-1</sup> )	Viscosité (cP)	Température de décomposition (°C)
<b>1-Butyl-3-methylimidazolium</b>				
Hexafluorophosphate	10	1,373	450	349
Tetrafluoroborate	-81	1,208	219	403
Trifluoroacetate		1,209	73(20°C)	
Trifluoromethanesulfonate	16	1,290	90(20°C)	
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		1,429	52	
Octylsulfate		1,064	34	
<b>1-Ethyl-3-methylimidazolium</b>				
Trifluoroacetate	-14	1,285	35(20°C)	
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	-39	1,470	37	
Trifluoromethanesulfonate	-9	1,390	45(20°C)	
Trifluoroacetate	-14	1,285	35(20°C)	
Tetrafluoroborate	6	1,248 (20°C)	67(20°C)	
Ethylsulfate		1,238	98	
<b>1-Hexyl-3-methylimidazolium</b>				
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		1,377	71	
Hexafluorophosphate	-61	1,304	585	376
Tetrafluoroborate	-82	1,208	314	
<b>1-Octyl-3-methylimidazolium</b>				
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	-86	1,310	87	>300
Tetrafluoroborate	-79	1,110	439	
Hexafluorophosphate	-70	1,238	682	

### I.2.3. Solubilité

Les LI possèdent un grand pouvoir solvatant, qui leur permet de solubiliser une large gamme de composés organiques, inorganiques et également organométalliques, et sont liquides dans une large gamme de température. Ces deux dernières propriétés permettent de les envisager facilement comme solvants de réaction.

#### *a- Solubilité dans l'eau*

Les LI à base d'imidazolium sont généralement hygroscopiques mais ils peuvent être soit totalement miscibles avec l'eau (LI hydrophile) soit partiellement (LI hydrophobe). Ce comportement est principalement gouverné par la nature de l'anion qui forme des liaisons hydrogène avec l'eau [33]. Des travaux, pour prévoir la solubilité mutuelle des liquides ioniques et l'eau, ont été suggérés par Seddon et col. [34]; les sels de 1,3-Dialkylimidazolium avec des anions d'halogénure, d'éthanoate, de nitrate et de trifluoroacétate sont en général complètement miscibles à l'eau. Les sels formés avec les anions d'hexafluorophosphate et de bis (trifluorométhylsulfonyl) imide sont généralement non-miscibles à l'eau, alors que les sels formés avec le tétrafluoroborate et le trifluorométhylsulfonate ont une solubilité à l'eau qui change jusqu'à la non-miscibilité selon la longueur des chaînes alkyls du cation.

Une collection utile de données de solubilité pour les liquides ioniques dans l'eau a été préparée par Ranke et col [35]. Des données représentatives pour la solubilité mutuelle des liquides ioniques avec l'eau et à température ambiante sont récapitulées dans le **Tableau 2**.

**Tableau 2:** Solubilité du binaire liquide ionique / eau à 25 °C.

Liquide ionique	Solubilité de LI dans l'eau		Solubilité de l'eau dans le LI	
	Fraction molaire	Pourcentage massique (%)	Fraction molaire	Pourcentage massique (%)
<b>1-Ethyl-3-methylimidazolium</b> Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide Tetracyanoborate	8,38 x 10 <sup>-4</sup>	1,81 4,2	0,298	1,94 11,7
<b>1-Butyl-3-methylimidazolium</b> Hexafluorophosphate Tricyanomethane Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide Tris(trifluorométhylsulfonyl)méthide	1,21 x 10 <sup>-3</sup> 6,22 x 10 <sup>-3</sup> 3,07 x 10 <sup>-4</sup>	2,0 0,72 0,11	0,272 0,857 0,257	2,3 1,48 0,53
<b>1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium</b> Hexafluorophosphate Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	8,17 x 10 <sup>-4</sup>	1,60 0,61		
<b>1-Hexyl-3-methylimidazolium</b> Hexafluorophosphate Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	4,34 x 10 <sup>-4</sup> 9,58 x 10 <sup>-5</sup>	0,24	0,229 0,208	1,05
<b>1-Octyl-3-methylimidazolium</b> Hexafluorophosphate Tetrafluoroborate Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	1,27 x 10 <sup>-4</sup> 1,17 x 10 <sup>-3</sup> 3,36 x 10 <sup>-5</sup>	0,7 1,8 0,09	0,205 0,63 0,187	1,3 10,8 0,87
<b>1-Méthyl-3-propylpyridinium</b> Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	3,75 x 10 <sup>-4</sup>		0,236	

***b-Solubilité dans les solvants organiques***

La plupart des liquides ioniques sont entièrement ou partiellement miscibles avec des solvants organiques polaires (par exemple, méthanol, acétonitrile, tétrahydrofurane, dichlorométhane, acétone, etc.). Des systèmes biphasés sont généralement formés avec des solvants organiques de la basse polarité (par exemple, hexane, toluène, éthers alkyliques).

**I.2.4. Stabilité chimique**

Les liquides ioniques de deuxième génération aussi appelés liquides ioniques « stables à l'air et à l'eau », sont beaucoup plus faciles à utiliser et à stocker. Néanmoins, certains de ces liquides ioniques de deuxième génération, notamment ceux associés à des anions de types PF<sub>6</sub><sup>-</sup> et BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, s'hydrolysent partiellement pour former de l'acide fluorhydrique (HF), composé

très corrosif et toxique [36, 37]. Aggarwal et coll. [38], ont aussi souligné que les liquides ioniques de type imidazolium qui portent un proton en position  $\beta$  (entre les deux azotes) se déprotonent en milieu basique pour donner un carbène instable.

### **I.2.5. Toxicité et biodégradabilité**

Les liquides ioniques sont souvent présentés comme des solvants de la chimie verte. Jusqu'à aujourd'hui la toxicité des LI est mal connue; ainsi certaines études ont été entreprises pour évaluer quelques propriétés toxicologiques. Des études systématiques, s'intéressant principalement aux LI à base imidazolium, ont été entreprises assez récemment.

Ranke et coll. [39] démontrent que plus la chaîne alkyle latérale du cation est longue, plus la toxicité du LI est grande. L'introduction d'une chaîne polaire réduit leur toxicité et augmente leur biodégradabilité. En revanche, aucune tendance n'a pu être dégagée quant à l'influence de la nature du cation: imidazolium, pyridinium, ou ammonium quaternaire, même si les cations non-aromatiques paraissent moins toxiques que les cations aromatiques [40].

### **I.2.6. Propriétés spécifiques pour le traitement par extraction**

Les solvants organiques moléculaires sont les solvants les plus couramment utilisés dans les procédés de traitement par extraction liquide-liquide de métaux contenus dans une phase aqueuse. Généralement dans un tel système, un extractant est rajouté au solvant pour l'extraction du cation métallique dans la phase organique. Ces systèmes d'extraction utilisent de grands volumes de solvants organiques, qui sont, contrairement aux liquides ioniques, volatils. Des travaux ont montré que l'efficacité d'extraction et la sélectivité de certains systèmes d'extraction utilisant les liquides ioniques étaient parfois supérieures aux systèmes utilisant des solvants organiques [41].

Les liquides ioniques, contrairement aux solvants organiques classiques, ont en effet de très bonnes capacités à solvater les espèces ioniques.

## **I.3. SYNTHÈSE DES LIQUIDES IONIQUES**

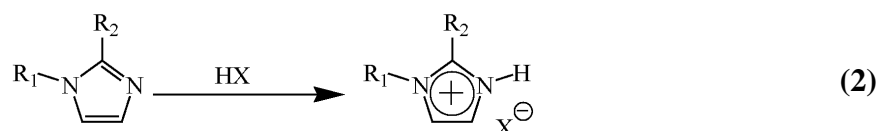
Il existe plusieurs associations de cations et d'anions, nous avons restreint cette partie bibliographique à la préparation de LI dérivés d'imidazoliums. La synthèse des liquides ioniques est généralement réalisée en deux étapes :

La première est une réaction de quaternarisation afin d'obtenir le cation souhaité, et la seconde, une réaction d'échange d'anions. Dans la plupart des cas, il est possible d'obtenir commercialement, et à faible coup, l'anion souhaité sous forme d'halogénure.

### I.3.1 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.

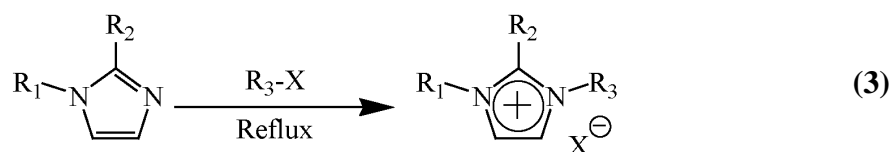
- ❖ La protonation des imidazoles par un acide conduit directement aux sels d'imidazoliums désirés. Cette technique ne permet pas la préparation de sels d'imidazoliums alkylés en position 3 [42, 43].



R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> = alkyl, H

X = Cl, NO<sub>3</sub>, BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>

- ❖ La substitution nucléophile d'halogénures d'alcane par les imidazoles conduit avec de bons rendements aux halogénures d'imidazoliums correspondants [43]. 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 chloroalcane) même s'ils peuvent être réduits par utilisation des micro-ondes [44, 45], des ultrasons [46] ou en opérant sous pression.



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> = alkyl

X = Cl, Br, I

La réactivité des halogénures d'alcane croit dans l'ordre : Cl > Br > I, les fluorures ne pouvant être préparés de cette manière. 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. Ces réactions peuvent être effectuées sans solvant

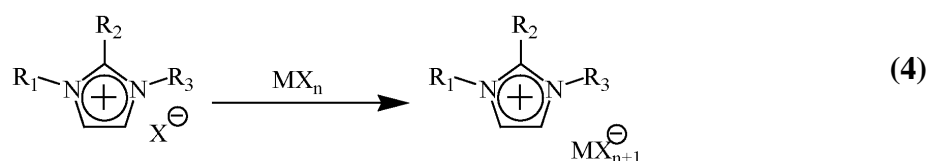
mais dans tous les cas, cette étape est réalisée sous atmosphère inerte du fait du caractère extrêmement hygroscopique voir hydrolysable des réactifs et des produits.

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 [43].

### 1.3.2. 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.

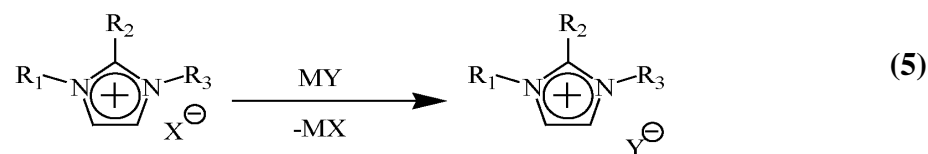
- ❖ Le traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis  $MX_n$  conduit à la formation d'un contre-ion métallique [47, 48].



$M = Al, Cu, Sn, Fe, Zn$

Cette réaction est relativement exothermique et doit être réalisée en conditions anhydres.

- ❖ Il est possible de réaliser l'échange de l'anion des sels d'imidazoliums avec un autre sel inorganique [42,43].



$MY = LiNTf_2, NaOTf, NaPF_6, NaBF_4$

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.

### **I.3.3. Purification et pureté des LI**

La pureté des LI est un paramètre important pour la plupart des applications car la présence d'impuretés peut gravement affecter les propriétés physico-chimiques des LI.

Comme les LI sont très peu volatils, la purification par distillation n'est pas envisageable excepté dans des conditions sévères [49]. La purification par chromatographie est également délicate dans la mesure où les LI ont tendance à s'absorber sur les phases stationnaires [50]. 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 [51].

Il est possible de mesurer la quantité d'eau présente dans les LI par dosage Karl-Fischer, par spectroscopie infra-rouge, par spectroscopie UV ou par spectrométrie de masse [52,53]. 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, ou par électrophorèse capillaire [54,55]. La présence d'imidazole de départ peut être détectée par un test colorimétrique au chlorure de cuivre(II) [56].

## **I.4. APPLICATION DES LIQUIDES IONIQUES**

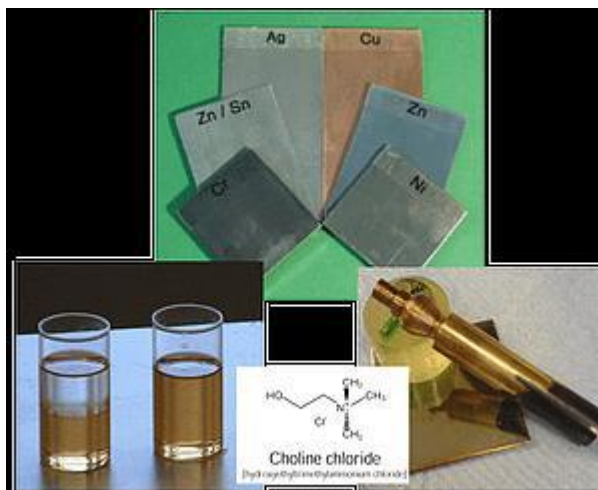
Les liquides ioniques ont été développés il y a plus d'une vingtaine d'années dans le domaine de l'électrochimie pour la recherche de nouveaux systèmes d'énergie. Ces nouveaux milieux ont ensuite connu un grand intérêt dans les domaines de la synthèse organique et de la catalyse. Plus récemment, de nombreux chercheurs ont tenté de mettre en évidence l'intérêt des liquides ioniques dans le domaine des procédés de l'analyse, et plus particulièrement dans les sciences séparatives : l'extraction liquide – liquide, la chromatographie en phase liquide et gazeuse, et l'électrophorèse capillaire.

### **I.4.1. Applications en électrochimie**

IONMET (New ionic Liquids solvent Technology to Transform Metal Finishing Products and Process) est un réseau composé de 33 entreprises créé en 2005, et dont l'objectif vise à promouvoir les applications des liquides ioniques dans les procédés de revêtement de surfaces par les métaux. Déjà deux projets d'IONMET sont en cours d'expérimentation et bientôt prêts à être transposés à l'échelle industrielle.



L'un de ces projets concerne l'électrodéposition d'aluminium sur surface d'acier dans un liquide ionique de type imidazolium. Ce projet, actuellement en cours de développement permet l'obtention de revêtements d'aluminium adhérents, uniformes et résistants à la corrosion [57]. IONMET veut étendre l'application des liquides ioniques à d'autres procédés de revêtement de surfaces (**Figure 6**).



*Figure 6: Electrodeposition de métaux et d'alliages dans du chlorure de choline – IONMET.*

De nombreux travaux de recherche décrits dans la littérature traitent l'électrodéposition de nombreux métaux dans les liquides ioniques y compris l'électrodéposition des métaux réactifs comme l'aluminium, le tantale, le silicium, le sélénium, le lithium etc [58-60].

#### **I.4.2. Applications en synthèse organique et en catalyse**

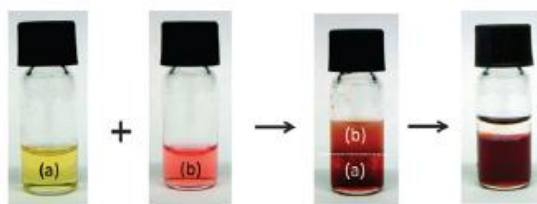
La synthèse organique et la catalyse sont certainement les deux domaines en expansion dans l'utilisation des liquides ioniques. Il existe de nombreuses applications des liquides ioniques dans ces domaines [61,62]. D'un point de vue chimique, le principal potentiel des liquides ioniques est d'augmenter le rendement et la cinétique de la réaction. D'un point de vue pratique et économique, la grande variété de liquides ioniques permet d'améliorer les réactions selon les propriétés propres à chaque liquide. De plus, il est possible de séparer plus facilement le produit de la réaction et le catalyseur utilisé, permettant ainsi un possible recyclage des liquides ioniques.

### I.4.3. Applications dans le domaine des procédés de séparation

Les liquides ioniques présentent un très grand intérêt dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse chimique. Leurs capacités à dissoudre des composés organiques apolaires aussi bien que des composés inorganiques ioniques en ont fait des milieux de choix pour les sciences séparatives. L'extraction liquide – liquide est certainement le domaine dans lequel l'évaluation des liquides ioniques est la plus avancée. L'étude des liquides ioniques dans le domaine des techniques chromatographiques et électrocinétiques est encore peu investiguée, toutefois un grand intérêt lui est porté ces dernières années.

#### I.4.3.1. Extraction liquide-liquide

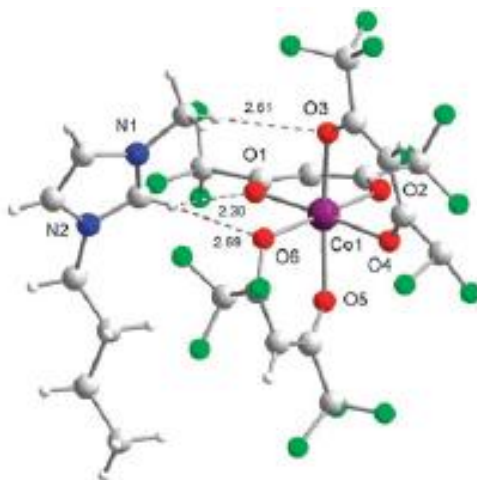
L'évaluation des liquides ioniques comme alternative aux solvants organiques classiques, a porté dans un premier temps sur l'étude de l'extraction de composés inorganiques ioniques. Dai et coll. ont été les premiers à rapporter la très grande efficacité de l'utilisation du [BMIM,PF<sub>6</sub>] et [BMIM,NTf<sub>2</sub>] dans l'extraction du Sr<sup>2+</sup> avec l'utilisation de l'éther18-couronne6-dicyclohexano comme agent extractant [63]. De nombreuses études similaires ont ensuite été réalisées selon la nature du liquide ionique (longueur de la chaîne alkyle, nature de l'anion...) [64-66]. Wei et coll. ont réalisé l'extraction des composés Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> dans du [BMIM,PF<sub>6</sub>] avec de la dithizone comme agent chélatant [67]. Mehdi et Coll. [68], ont étudiés la réaction à l'interface entre [C4min] [hfac] et d'une solution de cobalt. Ils ont observé deux phases et un changement de couleur pour le liquide ionique instantanément après l'addition du complexe de cobalt. (Figure 7).



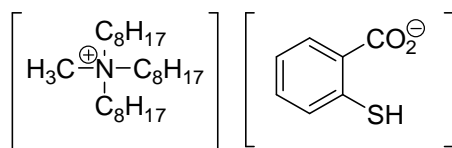
**Figure 7:** Réaction avec le [C4min] [hfac] (a) en contact avec une solution de cobalt (b).

Une structure cristalline a été formée, montrant que l'ion cobalt (II) est octaédrique entouré de trois anions hexafluoroacétylacétonate: (Figure 8).

Des résultats de meilleures qualités ont été trouvés avec l'extraction des métaux lourds par Le thiosalicylate de trioctylméthylammonium (TOMATS) (**Figure 9**).



**Figure 8:** Structure cristalline de  $[C_{4min}][Co(hfac)_3]$



**Figure 9:** TOMATS

La première application est l'extraction du cuivre à partir d'une phase aqueuse de  $Cu^{2+}$  tétramine [69]. Après l'addition de TOMATS, deux phases sont considérées (**Figure 10**): avec formation de deux phases, une sans cuivre et l'autre supérieure contenant du cuivre foncé. Après agitation et séparation des phases, tout le cuivre est extrait dans la phase supérieure (troisième tube de test).



**Figure 10:** Extraction du cuivre par TOMATS.

Les liquides ioniques ont aussi été appliqués à de nombreuses extractions de composés organiques comme les dérivés de benzène substitués [70] ou les hydrocarbures polyaromatiques (HAP) [71]. Carda-Broch et coll. ont évalué en détail les propriétés du [BMIM,PF<sub>6</sub>] et ont déterminé le coefficient de distribution [BMIM,PF<sub>6</sub>]/eau et [BMIM,PF<sub>6</sub>]/heptane de quarante composés à différents pH [72]. Une comparaison faite avec le coefficient de partage octanol/eau a montré une meilleure affinité des composés aromatiques basiques (amines aromatiques) pour la phase liquide ionique et une moins bonne affinité des composés acides (dérivés d'acides aromatiques et phénols) pour la phase liquide ionique.

## **I.5. CONCLUSION**

Cette étude bibliographique a souligné les avantages des liquides ioniques. Les propriétés physico-chimiques, la stabilité thermique, le vaste domaine liquide, l'inflammabilité et la très faible tension de vapeur en font des milieux propices pour leurs utilisations dans les procédés industriels et surtout le domaine de l'extraction liquide-liquide. Néanmoins, leurs applications requièrent une connaissance approfondie de l'origine au niveau moléculaire, de leurs propriétés macroscopiques et en particulier de leurs structures et dynamiques moléculaires.

**I.6. REFERENCES**

- [1] S. Chowdhury, R. S. Mohan, and L. Janet Scott. Reactivity of ionic liquids. *Tetrahedron*, 63, (2007), 2363-2389.
- [2] T. Welton, Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chemical Reviews*, 99, (1999), 2071-2083.
- [3] P. Wasserscheid, W. Keim, Ionic liquids - New "solutions" for transition metal catalysis. *Angewandte Chemie-International Edition*, 39, (2000), 3773-3789.
- [4] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Applied Catalysis A: General*, 373, (2010), 1-56.
- [5] J. Lu, F. Yana, J. Texter. Advanced applications of ionic liquids in polymer science. *Progress in Polymer Science*, 34, (2009), 431-448.
- [6] M. L. Dietz, Ionic liquids as extraction solvents: Where do we stand? *Separation Science and Technology*, 41, (2006), 2047-2063.
- [7] F. Colin Poole, K. Salwa, Extraction of organic compounds with room temperature ionic liquids. *Journal of Chromatography A*, 1217, (2010), 2268-2286.
- [8] D. Wei, A. Ivaska. Applications of ionic liquids in electrochemical sensors. *Analytica Chimica Acta*, 607, (2008), 126-135.
- [9] N. Jain, A. Kumar, S. Chauhan and S. M. S. Chauhan. Chemical and biochemical transformations in ionic liquids. *Tetrahedron*, 61, (2005), 1015-1060.
- [10] L. Shucaï, L. Xiaohua, L. Xingmei, Z. Suojiang, Z. Xiangping et Z. Qing, Ionic liquids physicochemical properties, *First Edition. Elsevier, Amsterdam, the Netherlands (2009)*.
- [11] P. Walden, Over the molecular size and electrical conductivity of some melted salts, *Bull. Acad. Imper. Sci.*, 8, (1914), 405-422.
- [12] J. S. Wilkes, A short history of ionic liquids - from molten salts to neoteric solvents. *Green Chem.*, 4, (2002), 73-80.
- [13] H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller, Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room-temperature molten-salt, *J. Am. Chem. Soc.* 97, (1975), 3264-3265.
- [14] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, Dialkylimidazolium chloroaluminate melts- A new class of room temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis, *Inorg. Chem.* 21, (1982), 1263- 1264.
- [15] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1992), 965-967.
- [16] P. Bonhôte, A-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts, *Inorg. Chem.*, 35, (1996), 1168-1178.

- [17] D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, Pyrrolidinium Imides: A New Family of Molten Salts and Conductive Plastic Crystal Phases, *J. Phys. Chem. B*, 103, (1999), 4164-4170.
- [18] J. Fuller, R. T. Carlin, in Molten Salts, ed. P. C. Trulove, H. De Long, G. R. Stafford, S. Deki, PV 98-11, *The Electrochem. Soc. Proceedings Series Pennington, NJ*, (1998), 227-228.
- [19] Wu J, Zhang J, Zhang H, He J, Ren Q, Guo M. Homogeneous acetylation of cellulose in a new ionic liquid. *Biomacromolecules*, 5(2), (2004), 266-268.
- [20] J. S. Wilkes, A short history of ionic liquids-from molten salts to neoteric solvents, *Green Chemistry*, 4(2), (2002), 73-80.
- [21] J. Sun, M. Forsyth, DR. MacFarlane, Room-temperature molten salts based on the quaternary ammonium ion, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102,(1998), 8858-8864.
- [22] G. Cravotto, E. Gaudino, L. Boffa, J.-M. Lévêque, J. Estager, W. Bonrath, Preparation of Second Generation Ionic Liquids by Efficient Solvent-Free Alkylation of N-Heterocycles with Chloroalkanes. *Molecules*, 13, (2008), 149-156.
- [23] O. A. El Seoud, A. Koschella, L. C. Fidale, S. Dorn, T. Heinze, Applications of Ionic Liquids in Carbohydrate Chemistry : A Window of Opportunities. *Biomacromolecules*, 8, (2007), 2629-2647.
- [24] Jing-fu Liu, Jan Ake Jonsson, Gui-Bin Jiang, Application of ionic liquids in analytical chemistry, *Trends in Analytical chemistry*, 24(1), (2005), 1-74.
- [25] A. R. Katritzky, R. Jain, A. Lomaka, R. Petrukhin, M. Karelson, A. E. Visser, R. D. Rogers, *J. Chem. Inf. Comput. Sci*, 42, (2002), 225-231.
- [26] J. L. Anthony, J. F. Brennecke, J. D. Holbrey, E. J. Maginn, R. A. Mantz, R. D. Rogers, P. C. Trulove, A. E. Visser, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*; Wasserscheid, P., Welton, T., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, (2003), 41-55.
- [27] S. V. Dzyuba, A. Bartsch Richard, Influence of Structural Variations in 1 Alkyl(aralkyl)-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphates and Bis(trifluoromethylsulfonyl) imides on Physical Properties of the Ionic Liquids *Chem. Phys. Chem.* 3, (2002), 161-166.
- [28] F. Endres, S. Zein El Abedin, Air and water stable ionic liquids in physical chemistry, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, (2006), 2101-2116.
- [29] C. Chiappe, D. Pieraccini, Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity, *J. Phys. Org. Chem.*, 18, (2005), 275-297.
- [30] L. C. Branco, J. N. Rosa, J. J. Moura Ramos, C. A. M. Afonso, Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids, *Chem. Eur. J.* 8, (2002), 3671-3677.
- [31] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker and R. D. Rogers, Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation, *Green Chemistry*, 3, (2001), 156-164.
- [32] C. A. Angell, N. Byrne, J-P. Belieres, Parallel Developments in Aprotic and Protic Ionic Liquids: Physical Chemistry and Applications, *Accounts of Chemical Research*, 40, (2007), 1228-1236.

- [33] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, , Molecular states of water in room temperature ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, (2001), 5192-5200.
- [34] K.R. Seddon, A. Stark, M.J. Torres, Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids, *Pure Appl. Chem.*, 72, (2000), 2275-2287.
- [35] J. Ranke, A. Othman, P. Fan, A. Muller, Explaining ionic liquid water solubility in terms of cation and anion hydrophobicity, *Int. J. Mol. Sci.*, 10, (2009), 1271-1289.
- [36] C. Villagrán, M. Deetlefs, W. R. Pitner, C. Hardacre, Quantification of Halide in Ionic Liquids Using Ion Chromatography. *Analytical Chemistry*, 76, (2004), 2118-2123.
- [37] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, *Green Chemistry*, 5, (2003), 361-363.
- [38] V. K. Aggarwal, I. Emme, A. Mereu, Unexpected side reactions of imidazolium-based ionic liquids in the base-catalysed Baylis-Hillman reaction, *Chemical Communications*, 15, (2002), 1612-1613.
- [39] J. Ranke, K. Molter, F. Stock, U. Bottin-Weber, J. Poczobutt, J. Hoffmann, B. Ondruschka, J. Filser, B. Jastorff, Biological effects of imidazolium ionic liquids with varying chain lengths in acute *Vibrio fischeri* and WST-1 cell viability assays. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 58, (2004), 396-404.
- [40] S. Stolte, M. Matzke, J. Arning, A. Boschen, W. R. Pitner, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, J. Ranke, Effects of different head groups and functionalised side chains on the aquatic toxicity of ionic liquids. *Green Chemistry*, 9, (2007), 1170-1179.
- [41] K. Nakashima, F. Kubota, T. Maruyama, M. Goto, Feasibility of Ionic Liquids as Alternative Separation Media for Industrial Solvent Extraction Processes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(12), (2005), 4368-4372.
- [42] P. Wasserscheid, T. Welton, Ionic liquids in synthesis, second edition, Wiley-VCH, Weinheim, Germany. (2008).
- [43] P. Wasserscheid, T. Welton, Ionic Liquids in Synthesis; Wiley-VCH, Weinheim, (2003).
- [44] M. Deetlefs, K. R. Seddon, , Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation, *Green Chem.*, 5, (2003), 181-186.
- [45] V. V. Namboodiri, R. S. Varma, , An improved preparation of 1, 3-dialkylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids using microwaves, *Tetrahedron Lett.*, 43, (2002), 5381-5383.
- [46] J.-M. Leveque, J.-L. Luche, C. Petrier, R. Roux, W. Bonrath, , An improved preparation of ionic liquids by ultrasound, *Green Chem.*, 4, (2002), 357-360.
- [47] V. Lecocq, A. Graille, C. C. Santini, A. Baudouin, Y. Chauvin, J.-M. Basset, D. Bouchu, B. Fenet, Synthesis and characterization of ionic liquids based upon 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium chloride/ZnCl<sub>2</sub>, *New J. Chem.*, 29, (2005), 700-706.
- [48] A. Abbott , Electrochemistry in media of low dielectric constant, *Chem. Soc. Rev.*, 22, (1993), 435-440.

- [49] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, The distillation and volatility of ionic liquids, *Nature*, **439**, (2006), 831-834.
- [50] P. Stepnowski, J. Nichthauser, W. Mrozik, B. Buszewski, Usefulness of pi...pi aromatic interactions in the selective separation and analysis of imidazolium and pyridinium ionic liquid cations, *Anal. Bioanal. Chem.*, **385**, (2006), 1483-1491.
- [51] H. Olivier-Bourbigou, C. Vallee, In *Multiphase Homogeneous Catalysis*; Wiley- VCH: Weinheim, (2005), 413-431.
- [52] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, Molecular states of water in room temperature ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, (2001), 5192-5200.
- [53] Z. B. Alfassi, R. E. Huie, B. L. Milman, P. Neta, Electrospray ionization mass spectrometry of ionic liquids and determination of their solubility in water, *Anal. Bioanal. Chem.*, **377**, (2003), 159-164.
- [54] I. Billard, G. Moutiers, A. Labet, A. El Azzi, C. Gaillard, C. Mariet, K. Luetzenkirchen, Stability of divalent europium in an ionic liquid: spectroscopic investigations in 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate, *Inorg. Chem.*, **42**, (2003), 1726-1733.
- [55] D. Berthier, A. Varenne, P. Gareil, M. Digne, C.-P. Lienemann, L. Magna,; H. Olivier-Bourbigou, Capillary electrophoresis monitoring of halide impurities in ionic liquids, *Analyst*, **129**, (2004), 1257-1261.
- [56] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, R. Wareing, A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid precursors, *Green Chem.*, **3**, (2001), 33-36.
- [57] A. P. Abbott, K. S. Ryder, U. Nig, Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, **86**, (2008), 196-204.
- [58] S. Legeai, S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger, J. Estager, Papaiconomou, Nicolas, Draye, Micheline, Room-temperature ionic liquid for lanthanum electrodeposition, *Electrochemistry Communications*, **10**, (2008), 1661-1664.
- [59] A. P. Abbott, K. J. McKenzie, Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **8**, (2006), 4265-4279.
- [60] S. Z. E. Abedin, E. M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter, F. Endres, Electrodeposition of Nano- and Microcrystalline Aluminium in Three Different Air and Water Stable Ionic Liquids, *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, **7**, (2006), 1535-1543.
- [61] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **419**, (2002), 182-183.
- [62] C. Baudequin, J. Baudoux, J. Levillain, D. Cahard, A-C. Gaumont, Ionic liquids and chirality: opportunities and challenges, *Tetrahedron : Asymmetry*, **14**, (2003), 3081-3093.
- [63] S. Dai, Y.H. Ju, C.E. Barnes, Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **8**, (1999), 1201-1202.



- [64] A.E. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, S.T. Griffin, R.D. Rogers, Traditional Extractants in Nontraditional Solvents: Groups 1 and 2 Extraction by Crown Ethers in Room-Temperature Ionic Liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, (2000), 3596-3604.
- [65] S. Chun, S.V. Dzyuba, R.A. Bartsch, Influence of structural variations in room-temperature ionic liquids on the selectivity and efficiency of competitive alkali metal salt extraction by a crown ether, *Anal. Chem.*, 73, (2001), 3737-3741.
- [66] D. Villemin, M. A. Didi, Extraction of Rare Earth and Heavy metals, Using Ionic Solvents as Extraction Medium (A Review), *Oriental Journal of Chemistry*, 29, (2013), 1264-1284.
- [67] G-T. Wei, Z. Yang, C-J. Chen, Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid-liquid extraction of metal ion, *Anal. Chim. Acta.*, 488, (2003), 183-192.
- [68] H. Mehdi, K. Binnemans, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, & P. Nockemann, Hydrophobic Ionic Liquids With Strongly Coordinating Anions, *Chem. Commun.*, 46, (2010), 234-236.
- [69] Ionic Liquids ChemFiles, (2006), vol 6, number 9.
- [70] J.H. Huddleston, H.D. Willauer, R.P. Swatloski, A.E. Visser, R.D. Rogers, Room Temperature Ionic Liquids as Novel Media for 'Clean' Liquid-Liquid Extraction, *Chem. Commun*, (1998), 1765-1766.
- [71] J-F. Liu, Y-G. Chi, J-F. Peng, G-B. Jiang, J.A. Jönsson, Ionic liquids/water distribution ratios of some polycyclic aromatic hydrocarbons, *J. Chem. Eng. Data*, 49, (2004), 1422-1424.
- [72] A. Berthod, S. Carda-Broch, D.W. Armstrong, Solvent properties of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid, *Anal. Bioanal. Chem.*, 375, (2003), 191-199.

## **CHAPITRE II**

**APERÇU SUR LE PROCÉDE  
D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE.  
LES EXTRACTANTS**

## II.1. INTRODUCTION

L'extraction liquide - liquide a connu au cours de la seconde moitié du XXème un essor considérable notamment avec le développement de l'énergie nucléaire. Ses applications touchent des domaines aussi variés comme l'hydrométallurgie, la pharmacie ou le traitement des effluents industriels. Elle permet d'extraire et de séparer une grande variété de solutés (métaux, acides, molécules organiques telles que le phénol ou les colorants) à partir de solutions aqueuses (jus de lixiviation, effluents industriels, ...). Elle repose sur la différence de solubilité du soluté entre deux phases non miscibles.

Aujourd'hui fonctionnent plus de 200 complexes industrielles hydrométallurgiques assurant la séparation et la purification de très nombreux métaux.

Ce procédé est appliqué à la fabrication de l'acide phosphorique, du brome, de nitrate de potassium, des acides nitrofluorhydriques,...

Le procédé est économique, sa sensibilité à un grand nombre de facteurs n'en permet pas l'application sans une étude préalable d'optimisation.

## II.2. DEFINITIONS

### II.2.1. Procédé d'extraction

L'extraction liquide – liquide ou extraction par solvant est une technique de séparation qui permet de réaliser le transfert d'un ou plusieurs solutés initialement contenus dans une phase aqueuse liquide vers une phase organique non miscible. La phase organique est généralement constituée par un extractant dissous dans un solvant.

### II.2.2. Désextraction

Opération consistant à faire ressortir le ou les solutés de l'extrait. Le plus souvent, il s'agit d'un transfert vers une 3<sup>ème</sup> phase de même nature que la phase d'alimentation, sans pour autant lui être identique.

### II.2.3. L'extractant

L'extractant est un composé possédant le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé organométallique soluble dans la phase organique [1]. Le choix de l'extractant pour un procédé d'extraction liquide - liquide constitue une étape

cruciale pour réaliser une extraction efficace. Généralement il est déterminé suite à un compromis entre des considérations technico-économiques et propriétés physico-chimiques; cependant il est impératif que l'extractant présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquelles on peut citer [2-4]:

- Avoir un fort coefficient de distribution vis-à-vis du soluté à extraire,
- Une faible solubilité ou pratiquement une insolubilité dans l'eau, ceci dans le but de minimiser la perte en extractant 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 deuxième 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 puisqu'elle 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 moins 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 de 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, seuls les extractants les moins volatils sont utilisés dans un appareillage ouvert.

#### II.1.4. Solvant (diluant)

C'est un composé organique capable de donner des combinaisons avec le soluté métallique transféré dans la phase organique.

Il présente des propriétés physico-chimiques lui permettant de former une phase organique continue, non miscible à la phase aqueuse.

Le diluant stabilise les propriétés physico-chimiques de la phase organique, diminue la viscosité de l'extractant, minimise et stabilise la formation d'émulsions [5,6]. Le diluant peut aussi changer la nature chimique de l'extractant. Comme exemple, les acides organophosphorés sont dimères dans les hydrocarbures saturés et sont monomères dans les solvants polaires, ce qui leur confère des propriétés extractives différentes suivant le diluant utilisé.

Les diluants les plus employés sont les hydrocarbures aliphatiques (kérosène, hexane, ...), aromatiques (benzène, toluène, ...) et leurs dérivés halogènes (tétrachlorures du carbone, dichlorométhane, chlorobenzène...).

#### II.1.5. Raffinat

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

#### II.1.6. Extrait

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

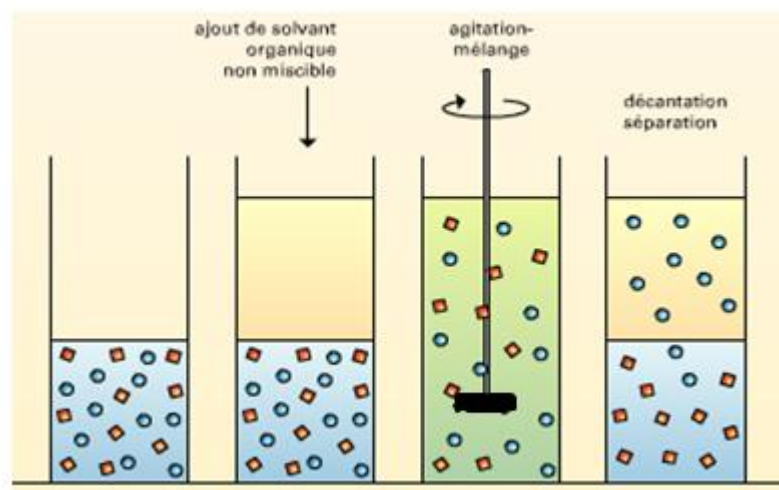
### II.3. PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

L'extraction liquide-liquide est réalisée par le contact intime du solvant organique avec la solution aqueuse dans des appareils destinés à mélanger les deux phases « ampoules, colonnes, mélangeurs ». La séparation des phases s'obtient par décantation gravimétrique ou centrifugation ([Figure 11](#)).

Le passage du soluté dans le solvant organique aboutit théoriquement à un équilibre dans la composition des phases. L'obtention de cet équilibre est liée à la vitesse de diffusion du soluté d'une phase à l'autre.

Les vitesses d'extraction sont d'autant plus grandes que les différences de concentrations en soluté des deux phases en contact sont grandes, et que la surface d'échange entre les deux phases est grande. L'agitation du milieu a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase.

Les modalités de mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide sont choisies en fonction de nombreux paramètres: température, concentration, pH, oxydoréduction, divers solvants; ce qui explique le grand nombre d'applications de ce procédé [7].

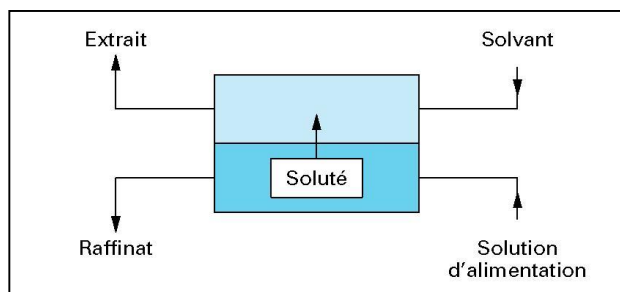


*Figure 11: Présentation d'une extraction liquide-liquide.*

Pour effectuer cette extraction essentiellement, deux étapes sont impliquées:

**1 -** Une mise en contact intime des deux phases liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase aqueuse (Solution d'alimentation) au solvant organique (**Figure 12**).

2- Une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle auquel peut s'ajouter dans certains cas la mise en œuvre d'autres forces : force centrifuge, champ électrique, etc.



*Figure 12: 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 dés extraction) qui consiste à effectuer une régénération du solvant et de l'extractant afin de les recycler.

## II.4. EVALUATION D'UNE EXTRACTION LIQUIDE – LIQUIDE

### II.4.1. Coefficient de distribution

Le coefficient de distribution ( $D$ ) se définit comme un paramètre expérimental. Il exprime le rapport des teneurs (massiques ou molaires) d'un soluté entre les deux phases lorsque l'équilibre est réalisé ; à une température donnée [8].

Il est donné par la relation:

$$D = C_{M(\text{org})} / C_{M(\text{aq})} = (m_i - m_f) / m_f \cdot V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} \quad (6)$$

où

$C_M$ : la concentration du métal  $M$ ,

$m_i$  et  $m_f$  : les masses initiale et finale du métal  $M$  dans la phase aqueuse,

$V_{\text{aq}}$  et  $V_{\text{org}}$  : les volumes de la phase aqueuse et organique respectivement.

Cette grandeur mesure l'affinité du soluté pour les deux phases et dépend généralement de nombreux facteurs: nature et concentration du soluté, température, pH et composition du solvant.

#### II.4.2. Rendement ou efficacité d'extraction

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

Le rendement d'une extraction (R%) est la fraction de la quantité totale d'un élément, initialement dans un volume de solution aqueuse, qui est passée dans un volume de solution organique.

$$R = 100 C_{M(\text{org})} V_{\text{org}} / [(C_{M(\text{org})} V_{\text{org}}) + (C_{M(\text{aq})} V_{\text{aq}})] \quad (7)$$

où 
$$R = 100D / [D + (V_{\text{aq}} / V_{\text{org}})] \quad (8)$$

La relation entre D et R est la suivante:

$$D = R / (100 - R). V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} \quad (9)$$

#### II.4.3. Facteur de séparation

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

$$\alpha_{MN} = D_M / D_N \quad (10)$$

### II.5. DIFFERENTS TYPES D'EXTRACTION LIQUIDE- LIQUIDE

Il existe plusieurs manières de réaliser un système d'extraction liquide-liquide [9].

#### II.5.1. Simple équilibre

On réalise l'équilibre entre deux phases liquides non miscibles par agitation, puis séparation des deux liquides mécaniquement. Cet équilibre peut être une simple extraction, une dés-extraction ou un lavage.



### II.5.2. Extraction multiple

La réalisation de ce mode d'extraction peut être soit continue soit discontinue.

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

## II.6. CLASSIFICATION ET MECANISME DES SYSTEMES D'EXTRACTION

Le mode d'action d'un extractant dépend de ses propriétés chimiques et de la nature des interactions avec le métal à extraire. Il existe quatre modes d'extraction [10]:

### II.6.1. Extraction par solvation

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison. Les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools et les composés phosphorylés.

L'équilibre d'extraction s'écrit de la façon suivante :



Où  $Ex$  : le composé organique extractant,

$M^{m+}$  : l'ion métallique à extraire,

$X^{-}$  : l'anion qui lui est associé,

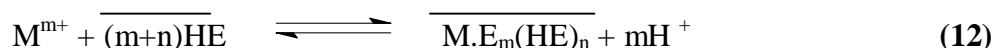
$\overline{\quad}$  : phase organique.

Le coefficient stœchiométrique  $n$  de l'espèce  $Ex$  peut être déterminé par une étude pratique de cette réaction en portant  $\log D$  en fonction de  $\log [Ex]$  et en gardant la concentration en métal constante.

### II.6.2. Extraction par échange cationique

Cette extraction fait intervenir l'échange d'un ou de plusieurs protons entre l'extractant acide et un cation métallique présent dans la phase aqueuse.

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



et le coefficient de distribution s'écrit:

$$\text{Log } D = \text{Log } K + (m+n) \overline{\text{Log } HE} + m \text{pH}_e \quad (13)$$

où  $K$  est la constante d'équilibre de la réaction d'extraction.

### II.6.3. Extraction par échange d'anion

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. Ce mode d'extraction intervient avec les extractants basiques, telles que les amines et les sels d'ammonium.

### II.6.4. Extraction par chélation

Dans ce système, l'extractant fonctionne à la fois comme échangeur de cations et comme solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part.

L'équilibre est décrit comme suit :



## II.7. SYNERGISME ET ANTAGONISME

Dans des conditions bien définies, la combinaison de deux extractants  $S_1$  et  $S_2$ , peut conduire à une extraction de certains métaux différente de celle escomptée par simple addition arithmétique des contributions individuelles des deux extractants considérés [11]. Pour le système mixte, on obtient alors un rapport de distribution  $D_{M(S_1 + S_2)}$  tel que :

$$D_{M(S_1 + S_2)} = D_{M(S_1)} + D_{M(S_2)} + \Delta D_{M(S_1 + S_2)} \quad (15)$$

où  $D_{M(S_1)}$  et  $D_{M(S_2)}$  représentent respectivement les coefficients de distribution de M que produiraient les actions individuelles de  $S_1$  et  $S_2$  au sein du mélange  $S_1 + S_2$ , en l'absence de toute interaction spécifique due à la présence conjointe de  $S_1$  et  $S_2$  (formation de nouveaux complexes, réactions entre  $S_1$  et  $S_2$ , formation d'associations ou de structures nouvelles, etc.). Si la valeur de  $\Delta D_{M(S_1 + S_2)}$  est **positive**, ce qui traduit une extraction plus forte, on dit qu'il y a **synergie**. Par contre, si la valeur de  $\Delta D_{M(S_1 + S_2)}$  est **négative**, ce qui correspond à une extraction moins efficace, on dit qu'il y a **antagonisme**.

Le coefficient de synergisme a été défini par Taube et coll. [12]:

$$SC = \log \frac{D_{M(S_1+S_2)}}{D_{M(S_1)}+D_{M(S_2)}} \quad (16)$$

SC représente l'écart à l'additivité du phénomène d'extraction.

Lorsque

- $SC > 0$  on a synergisme.
- $SC < 0$  on a antagonisme.

Tous les types de mélanges peuvent être envisagés afin d'obtenir un synergisme. Ainsi Healy [13], s'appuyant sur les trois grandes classes d'extractants (acide, neutre, anionique), a établi une liste comprenant 6 couples d'extractants susceptibles d'engendrer un synergisme. Cependant, sa classification peut être simplifiée, étant donné que la majorité des systèmes extractifs comprennent un extractant acide permettant de neutraliser l'espèce à extraire et un extractant solvant, permettant de déplacer l'eau coordonnée au complexe neutre afin de le rendre plus hydrophobe.

Choppin et coll. [14] expliquent que le facteur principal dans le phénomène de synergisme est l'augmentation du caractère hydrophobe du complexe métallique extrait par ajout d'un additif.

## II.8. CARACTERISTIQUES ET CONTRAINTES D'UN SYSTEME INDUSTRIEL

L'extraction liquide-liquide assure généralement au moins l'une des trois fonctions suivantes :

- ✓ Séparation en deux groupes des solutés initialement présents dans un mélange complexe,
- ✓ Concentration d'un soluté particulier,

- ✓ Purification poussée d'un composé chimique donné.

Industriellement, selon l'application envisagée, l'une de ces trois fonctions est déterminante. La mise en œuvre généralement la plus économique à l'échelle industrielle consiste à réaliser une extraction méthodique à contre-courant selon le schéma de principe de la **Figure 13**; chacune des étapes comprenant plusieurs étages théoriques, et chacun des flux circulant en continu [11]. Les étapes principales d'un système typique d'extraction sont les suivantes:

**a) Extraction du soluté** contenu dans la phase d'alimentation à l'aide d'un solvant approprié. En hydrométallurgie, la phase d'alimentation est systématiquement une solution aqueuse tandis que le solvant d'extraction est de nature organique. Par contre, en pétrochimie, la phase d'alimentation et le solvant d'extraction sont généralement tous les deux de nature organique. Enfin, dans le domaine des biotechnologies, on met souvent en œuvre deux phases de nature essentiellement aqueuse.

**b) Lavage** du solvant chargé de soluté. Cette opération permet de désextraire sélectivement certaines impuretés partiellement extractibles et donc d'améliorer la sélectivité du procédé.

**c) Récupération des composés de l'extrait** (solvant et soluté purs). En hydrométallurgie, cette opération est souvent réalisée par une nouvelle extraction liquide-liquide, avec une solution aqueuse contenant un réactif chimique permettant la désextraction du soluté et le recyclage du solvant avec l'extractant. Le soluté, de nouveau présent dans une phase aqueuse, est finalement récupéré par précipitation chimique ou électrodéposition. En chimie organique, le solvant est le plus souvent séparé par distillation ou évaporation.

Ce solvant régénéré est recyclé vers l'extraction, mais transite au préalable par une unité de reconditionnement qui le ramène aux spécifications physico-chimiques optimales avant la réutilisation.

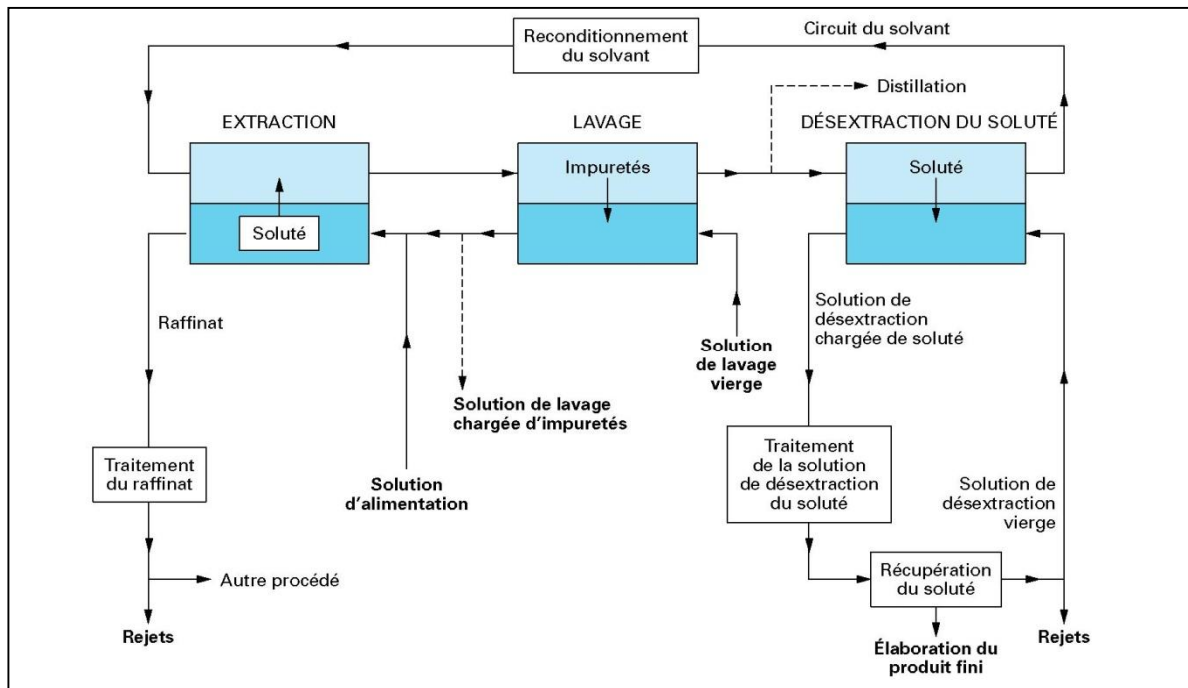


Figure 13: Diagramme d'un procédé d'extraction liquide-liquide

Un bon procédé industriel exige une installation économique, fiable, compacte et efficace. Pour satisfaire à ces exigences, le solvant idéal devra présenter plusieurs des propriétés suivantes (lorsque toutes ces propriétés ne peuvent pas être réunies, il faut choisir le meilleur compromis du point de vue économique) [15]:

- une **forte capacité d'extraction** pour les solutés recherchés, associée à des valeurs élevées des rapports de distribution  $D$  (en hydroméallurgie, on travaille de préférence avec des valeurs de  $D$  de 5 à 50, mais des valeurs voisines de 1 restent encore exploitables si la sélectivité est grande);
- une **grande sélectivité** de l'extraction du soluté A vis-à-vis d'un autre soluté B, caractérisée par le facteur de séparation;
- des **caractéristiques physico-chimiques** permettant une récupération facile:
  - soit du soluté: dés extraction par changement de pH, précipitation ou cristallisation d'un sel métallique;
  - soit du solvant: grande volatilité ou capacité thermique faible pour une distillation économique, comme dans presque tous les procédés de la chimie organique ;

- une **solubilité négligeable dans le raffinat**: quelques ppm à quelques dizaines de ppm, qui nous évitera une récupération coûteuse, imposée pour des raisons économiques ou de sécurité de l'environnement;
- une **bonne stabilité chimique** vis-à-vis des milieux réactionnels rencontrés au cours des différentes opérations d'extraction, de lavage et de dés extraction;
- des **caractéristiques physiques** fournissant des temps de dispersion et de séparation des phases après contacts acceptables. En pratique, les solvants industriels présentent des viscosités réduites (1 à 3 mPa.s), des tensions interfaciales faibles ou moyennes (5 à 40 mN/m) et une importante différence de masse volumique par rapport à la phase d'alimentation (200 à 300 kg/m<sup>3</sup>);
- des **propriétés favorables**:
  - du point de vue de la cinétique du transfert de masse (mise en équilibre après un contact inférieur à quelques minutes);
  - du point de vue économique: produit bon marché et disponible commercialement;
  - du point de vue de la sécurité d'emploi: produit à faible toxicité, point d'éclair élevé (supérieur à 55 °C), donc peu inflammable ou peu volatil, et peu corrosif vis-à-vis des équipements.

En principe, il existe peu de composés chimiques possédant cet ensemble de caractéristiques. Dans ce travail, on recherche le meilleur compromis où, lorsque cela est possible, on s'en rapproche en utilisant comme agents d'extraction des **liquides ioniques**, dont le rôle primaire est de modifier les propriétés physiques et chimiques de la phase solvant (abaissement de la viscosité et de la masse volumique...).

## II.9. APPLICATIONS DE L'EXTRACTION LIQUIDE - LIQUIDE

L'extraction liquide – liquide a plusieurs applications telles que [16]:

- La séparation des composés à températures d'ébullition voisines (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques),
- La séparation des azéotropes tel que l'eau avec les acides minéraux,
- La séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques),

- La concentration et la purification des solutions diluées, opérations souvent plus économiques que la distillation (cas des solutions diluées de sels métalliques tels que cuivre, uranium, vanadium),
- La séparation d'éléments ayant des propriétés chimiques voisines (séparation uranium-vanadium et hafnium-zirconium),
- L'obtention de produits de haute pureté (sels d'uranium de pureté nucléaire, sels de terres rares destinés à l'industrie optique ou électronique),

## II.10. APERÇU SUR LES EXTRACTANTS

Dans la technologie de l'extraction liquide-liquide, l'extractant joue un rôle caractéristique pour la séparation des ions métalliques. Le choix approprié de l'extractant décide du succès du procédé d'extraction. Plusieurs extractants ont été développés et leurs propriétés d'extraction ont été évaluées pour différents ions métalliques.

Dans ce présent travail, notre choix s'est porté sur deux types d'agents extractants, afin de tester leurs efficacités d'extraction vis-à-vis des ions métalliques Zn(II), Cd(II) et Hg(II).

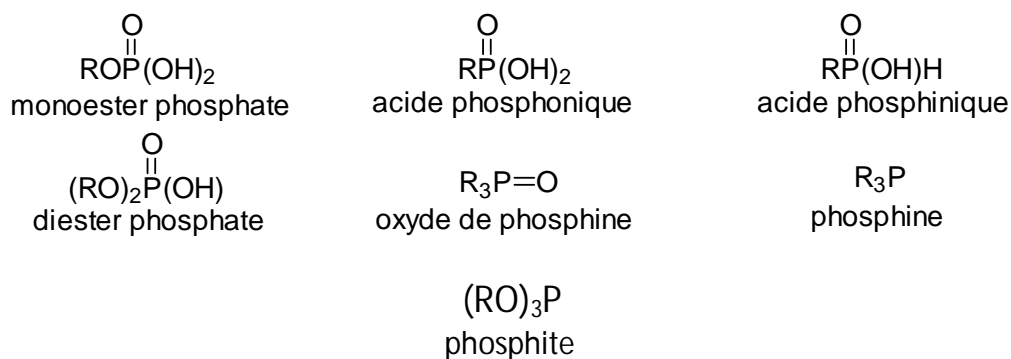
- **Des extractants commercialisés**, qui appartiennent à deux différentes classes: *organophosphoré* (D2EHPA, TBP) et *ammonium quaternaire* (Aliquat 336),
- **Des extractants synthétisés**, qui sont des liquides ioniques de type *imidazolium* et *ammonium*.

### II.10.1. Les extractants organophosphorés

#### II.10.1.1. 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 [17], insecticides [18], catalyseurs[19], antiviraux [20], additifs dans les carburants (essences), stabilisateurs, agents plastifiants,...). Ils sont tout particulièrement utilisés dans les domaines des complexants ou extractants d'ions métalliques [21].

Dans ce dernier domaine, les fonctions qui possèdent de bonnes propriétés complexantes sont présentées dans la **Figure 14** suivante:



*Figure 14: Composés organiques possédant des propriétés complexantes*

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, phosphites 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...) [22].

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 4**).



**Tableau 3:** Principales familles de composés organophosphorés.

Nomenclature	Acides correspondants
Phosphine	$H_3P$
Oxyde de phosphine	$H_3PO$
Phosphorane	$H_5P$
Acide phosphoreux	$P(OH)_3$
Acide phosphineux	$PH_2(OH)$
Acide phosphonique	$H(OH)_2PO$
Acide phosphinique	$H_2(OH)PO$
Acide phosphorique	$(OH)_3PO$
Pyrophosphate	$(H_2PO)_2(O)$

**Tableau 4:** Nomenclature des composés organophosphorés trivalents les plus répandus.

Composé	Formule générale	Exemple
Phosphines	$PR_3$	Tributylphosphine
Phosphites	$P(RO)_3$	Triéthylphosphite
Phosponites	$PR(OR)_2$	Ethyl-diméthyl-phosponite

Les progrès énormes réalisés dans la synthèse de 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 ou aryles [23].

Les agents extractants organophosphorés les plus utilisés à l'échelle industrielle sont classés comme suit (**Tableau 5**).

**Tableau 5: Classification des extractants organophosphorés [24].**

Classe	Nom chimique	Abréviation	Utilisation
<b>Extractants solvatants</b> 1-Ester phosphorique 2-Ester phosphonique	Tributylphosphate Di-butyl butyl phosphonate	TBP DBBP	U, Zn/Hf, Fe, Terre rare, Thallium
<b>Extractants acides</b> 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 dodécylhydroxy-diphosphonique -Acide diaminododecyl-tetraméthyltétra phosphonique -Acide di-2,4 ,4-triméthyl penthyl phosphinique -Acide di-éthyl hexyl phosphinique	D2EHPA O.P.P.A M <sub>2</sub> EHPA PC-88A SME418(RD577) DHDPA DADTMTPA Cyanex P-229	Uranium avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  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

### II.10.1.2. Revue sur le D2EHPA

#### II.10.1.2.1. Introduction

Les acides phosphoriques sont utilisés 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 [21, 22]. En 1955, le D2EHPA a été utilisé comme premier extractant de l'uranium à partir de ses minerais [23].

### II.10.1.2.2. 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 [22-24].

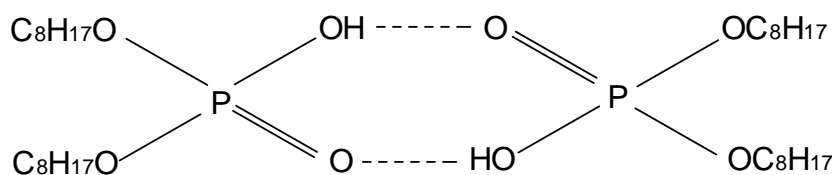
*Tableau 6 : Propriétés physiques du D2EHPA*

Caractéristiques	Valeurs
Masse molaire (g/mole)	322,43
Masse volumique (g/ml) à 25°C	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 <sup>4</sup>
Viscosité dynamique (poise) à 20°C	0,56
Température d'ébullition (°C) à 0,015 torr	155
Point flash (°C) (méthode à capsule ouverte)	171
Solubilité du D2EHPA dans l'eau (% mas) à 20°C	0,01
Solubilité de l'eau dans le D2EHPA (% mas) à 20°C	2,4

Le D2EHPA est connu comme produit dangereux car il cause de très graves brûlures de la peau et des muqueuses. C'est un agent très stable à des températures relativement basses ( $\leq 60^\circ\text{C}$ ). Il peut être utilisé ainsi pendant plusieurs mois dans des opérations d'extraction par solvant sans risque de décomposition [21].

### II.10.1.2.3. 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 [25, 26]. Dans les solvants non polaires le D2EHPA est généralement présent sous forme d'un dimère selon la structure suivante (**Figure 15**).



**Figure 15:** Structure dimère du D2EHPA [27]

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 très peu soluble dans les solutions aqueuses. Il se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire (OH), très hydrophile baigne dans le milieu aqueux; quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe), elle se maintient à l'extérieur de cette phase aqueuse [24].

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. En général, la solubilité du D2EHPA diminue avec une importante augmentation de la concentration des sels et croit avec l'augmentation de la température [28].

Dans les solutions aqueuses acides, la solubilité du D2EHPA est inférieure à 30 ppm et varie peu avec le pH de celles-ci [21].

#### II.10.1.2.4. Applications

Les nouvelles études effectuées dans le domaine de l'extraction liquide - liquide montrent de plus en plus l'importance du D2EHPA dans le traitement des minerais et dans le domaine de la récupération.

D. D. Pereira et coll. [29] ont étudié l'extraction du zinc par le D2EHPA. Ils ont étudié la récupération du sulfate de zinc à partir d'un effluent industriel produit par Votorantim Co. (Brésil), qui contient plusieurs espèces métalliques tels que le cadmium, le cobalt, le fer, le plomb, le calcium, le magnésium, le manganèse et le nickel.

Ils ont montré que le zinc peut être sélectivement et quantitativement éliminé de l'effluent (environ 98%) en utilisant trois étapes d'extraction.

Hung-Sheng Tsai et coll. [30] ont effectué l'extraction de l'indium (III) en milieu acide nitrique par l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique dilué dans le kérosène. Par une analyse graphique et numérique, ils ont examiné les compositions de complexes d'indium-D2EHPA dans la phase organique et la stœchiométrie de la réaction d'extraction. Ils ont montré aussi que le coefficient de distribution de l'indium (III) entre la phase organique et la solution aqueuse augmente avec l'augmentation du pH de la solution aqueuse et / ou la concentration de l'agent d'extraction en phase organique.

M. A. Olazabal et coll. [31] ont étudié dans un système biphasique l'extraction du nitrate de cuivre par le mélange d'extractants le "1-phényl-1,3-décanedione (HR) et l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique (HL)" dilué dans toluène. Ils ont prouvé la formation du complexe mixte  $\text{CuRL(HL)}$  en plus de ceux formés avec chacun des extractants  $\text{CuL}_2(\text{HL})_2$  et  $\text{CuR}_2$ . Ils ont également montré que le complexe mixte formé était responsable de l'effet de synergie du mélange des deux extractants et que le coefficient de synergie optimal correspondait au rapport des concentrations  $C_{\text{HL}}/C_{\text{HR}} = 5$ .

R. S. Juang et coll. [32] ont réalisé la même étude que précédemment avec de légères modifications dans les conditions expérimentales (milieu sulfaté) et ont montré que le complexe majoritairement formé est le  $\text{CuR}_2(\text{HR})_2$ . La vitesse d'extraction est décrite comme étant l'effet combiné de la réaction interfaciale, de la diffusion du complexe dans le film organique stagnant et de la vitesse d'agitation.

Son-Ki Ihm et coll. [33] ont effectué l'étude cinétique de l'extraction du cuivre (II) par le D2EHPA en milieu nitré, en utilisant comme extracteur la cellule de Lewis et comme solvant le kérosène. Ils ont montré que la résistance au transfert de masse ou diffusionnel joue un rôle très important dans le mécanisme de la réaction interfaciale et cela en faisant varier différents paramètres physico-chimiques comme le pH de la phase aqueuse, la concentration en cuivre (II), la concentration en D2EHPA,... Ils ont proposé un mécanisme d'extraction passant par la formation d'un complexe intermédiaire  $\text{CuR}^+$  ( $\text{R} = \text{D2EHPA-H}$ ) à l'interface.

T. Hirai et coll. [34] ont étudié l'extraction et la séparation liquide-liquide du molybdène et du vanadium en milieu acide sulfurique faible et milieu chloré par l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique. Ils ont montré que dans le cas du vanadium, l'ion  $\text{VO}_3^-$  est réduit en  $\text{VO}^{2+}$  par contact avec la phase organique.

Y. Nagaosa et coll. [35] ont testé l'acide bis (2-éthylhexyl) phosphinique, l'ester mono-2-éthylhexyl de l'acide 2-Ethylhexyl phosphonique et le D2EHPA dans l'extraction multiple en continue du sulfate de nickel contenu dans un mélange de métaux de transition. En se basant sur les propriétés physico-chimiques de ces extractants, la séparation de nickel a été discutée en terme de valeur de  $\text{pH}_{1/2}$  (50 % de métal extrait) et c'est l'acide bis (2-éthylhexyl) phosphinique qui a donné le meilleur résultat.

L'extraction par ultrafiltration du nickel en milieu aqueux chloré par le D2EHPA dilué dans l'hexane a eu lieu à travers une membrane liquide (IRIS 3026) contenant le polysulfone, cela en faisant varier le pH de la phase aqueuse. L'étude a permis aux auteurs [36] de déterminer les coefficients de transfert de masse, les facteurs qui limitent la vitesse de transport du nickel et la structure du complexe formé dans la membrane ( $\text{NiR}_2.4\text{HR}$ ).

A. Hino et coll. [37] ont réalisé le processus de séparation par extraction liquide-liquide des éléments de terres rares (Pr / Nd et Y / Er) avec l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique. Les formules des complexes formés à l'équilibre d'extraction pour ces éléments ont été établis, l'espèce  $\text{MR}_3(\text{RH})_3$  est formée à faible rapport d'alimentation; et les espèces plus volumineuses telles  $(\text{MR}_3)_2(\text{RH})_4$  apparaissent pour un rapport d'alimentation plus élevé.

Miki Mashimo et coll. [38] ont mis au point une méthode de séparation par extraction liquide – liquide de l'aluminium et du béryllium en milieu sulfaté, en utilisant comme extractants le D2EHPA puis l'acide dinonylnaphtalène sulfonique (DNNSA) ainsi que leur mélange. Avec le D2EHPA simple, les espèces extraites trouvées sont de type  $\text{AlR}_3.\text{HR}$  et  $\text{Be}.\text{R}_2.\text{HR}$ . La séparation des deux métaux est satisfaisante. Le mécanisme d'extraction avec le mélange d'extractants est identique à celui obtenu avec le D2EHPA seul.

S. Nishihama et coll. [39] ont étudié le processus de séparation du mélange gallium / indium en milieu chlorhydrique par des extractants organophosphorés. Ils ont utilisé le D2EHPA, l'ester mono-2-éthylhexyl de l'acide 2-éthylhexyl phosphonique (EHPNA) et l'acide di(2-éthylhexyl) phosphinique (PIA - 226) comme extractants et le kérosène comme diluant. Ce qui distingue ces systèmes d'extraction est l'inclusion des ions chlorures et hydroxydes dans les entités extraites pour compenser la charge positive du métal.

En plus dans un autre travail, ils ont étudié avec les mêmes extractants le mécanisme de purification photoréductive du fer (III) dans le processus d'extraction liquide-liquide par le D2EHPA, en utilisant le n-dodécane et le kérosène comme diluants, et la lampe de xénon comme source de lumière [40].

T. Hirai et coll. [41] ont effectué la séparation et la récupération du gallium et l'indium à partir d'un résidu de zinc par extraction liquide-liquide. La plupart des constituants à l'exception du zinc peuvent être extraits par extraction avec le tri-n butylphosphate (TBP) en milieu faiblement acide de la phase aqueuse. Tandis que le gallium et l'indium peuvent être séparés par l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique. Ils ont établi les équations à l'équilibre d'extraction pour le système ternaire qui contient le gallium, l'indium et le zinc. Ils ont trouvé que le travail de simulation qui est basé sur les études d'équilibre, montre que l'indium peut être récupéré effectivement à partir d'un mélange de gallium et de zinc avec 98,9 % et 100 % de pureté en utilisant 0,05 mol / L de D2EHPA. Le gallium étant récupéré du zinc avec 87,9 % et 99,1 % de pureté en utilisant 0,01 mol / L de D2EHPA.

D. V. Koladkar et coll. [42] ont étudié l'équilibre de la distribution de vanadium (IV) en milieu sulfaté par le mélange d'acides di(2-éthylhexyl) phosphonique et di(2-éthylhexyl) phosphorique dissous dans le toluène. Les stoechiométries des espèces obtenues après extraction ont été mises en évidence à partir de l'analyse des pentes.

### **II.10.1.3. Aperçu sur le TBP**

#### **II.10.1.3.1. Généralité**

Le TBP occupe une position unique parmi les extractants de métaux. Tous les grands procédés et la plupart des petits procédés de recyclage du combustible nucléaire usé l'emploient dans la séparation des produits de fission de l'uranium et du plutonium, aussi bien que dans la purification de ces derniers [43].

De même, il est utilisé beaucoup dans le recyclage du combustible nucléaire contenant le thorium. Il existe plusieurs applications du TBP dans les domaines suivants:

- La production de l'uranium de degré nucléaire.
- La séparation des fractions actinide/ lanthanide à partir du recyclage des déchets.

En dehors du domaine nucléaire, le TBP est utilisé en chimie minérale dans:

- La séparation individuelle des terres rares.
- La séparation du zirconium et de l'hafnium.
- L'élimination du fer des solutions chlorées de cuivre, nickel et de cobalt.

### II.10.1.3.2. Propriétés physico-chimiques

Le TBP est un liquide incolore, d'aspect huileux, soluble dans l'alcool, l'éther, le toluène, sulfure de carbone, miscible avec la majorité des solvants organiques. Le pouvoir extractant du TBP est dû principalement au groupement phosphoryle [44].

Le TBP est très peu miscible à l'eau et ne réagit pas avec l'acide nitrique concentré. Il se dégrade par chauffage sévère. D'autres propriétés physiques du TBP sont présentées dans le [Tableau 7](#) [44].

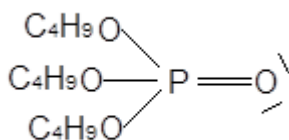
*Tableau 7: Propriétés physiques du TBP*

Propriétés	Conditions	Valeurs
Pression de vapeurs (atm)	114 °C	0.8
Température de fusion	-	-80 °C
Densité	-	0,9982
Indice de réfraction de la raie D du sodium	20 °C	1,42496
	25 °C	1,42256
Tension de surface (dyne cm <sup>-2</sup> )	20 °C	27,55
	40 °C	25,95
	60 °C	24,44
Chaleur de vaporisation (Kcal/ mol)	T <sub>ebb</sub>	14,680
Chaleur de formation (Kcal/ mol)	25 °C	-384,6
Chaleur de combustion à pression constante	30 °C	7,959

La solubilité du TBP dans les solutions aqueuses est déterminée par la technique des traceurs. Dans les solutions aqueuses de HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, la solubilité dépend des concentrations [45].



La formule chimique brute du TBP est  $C_{12}H_{24}O_4P$ , semi-développée  $(C_4H_9O)_3PO$  et la forme développée est présentée dans la figure suivante :



*Figure 16: Structure du TBP.*

La double liaison entre le phosphore et le quatrième oxygène est très délocalisée [46] et très déplacée vers l'oxygène qui manifeste un caractère plus électro-négatif.

## II.10.2. Les amines quaternaires

Les amines sont des composés azotés qui dérivent formellement de l'ammoniaque  $NH_3$  par remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des groupes carbonés. Le nombre  $n$  d'atomes d'hydrogène liés à l'azote, définit la classe de l'amine. Leur découverte est due au chimiste allemand Wurtz [47].

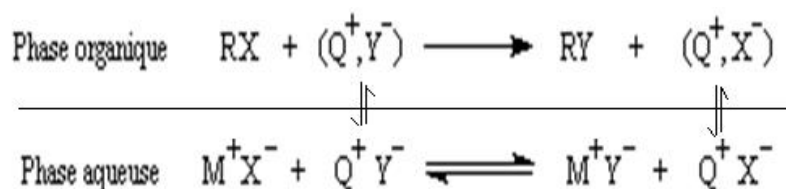
### II.10.2.1. Propriétés

L'ion ammonium (de formule  $NH_4^+$ ) est un ion polyatomique de charge électrique positive (c'est donc plus précisément un cation polyatomique). Il est obtenu par protonation de l'ammoniaque ( $NH_3$ ); il est parfois présenté comme une molécule d'ammoniaque ionisée. Il est présent dans de nombreux produits nettoyants et désinfectants. Le cation ammonium quaternaire présente quatre groupes organiques liés à l'atome d'azote. Ils n'ont plus d'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote pouvant jouer le rôle de base, et sont donc chargés de manière permanente [47].

Ces cations, tels que le cation tétra- $n$ -butylammonium, sont parfois utilisés pour remplacer les ions de sodium ou de potassium pour augmenter la solubilité d'un composé dans l'ensemble des solvants organiques. Pour la même raison, ils sont aussi utilisés comme catalyseurs de transfert de phase.

### II.10.2.2. 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 à fur et à mesure de la réaction, c'est pourquoi on parle de catalyse par transfert de phase. La [Figure 17](#) ci-dessous résume les principaux équilibres dans le cas d'une réaction de substitution.



*Figure 17: Représentation d'une réaction par transfert de phase*

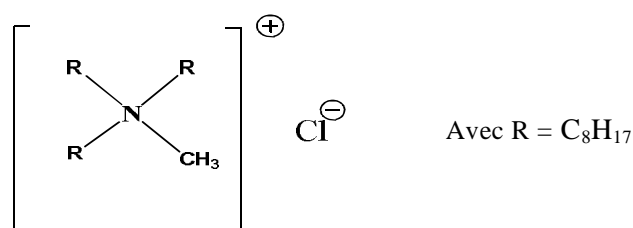
### II.10.2.3. Aliquat 336

L'Aliquat 336 est un produit commercial (catalyseur de Starks). Il est un mélange de C 8 (octyl) et C 10 (décyl), des chaînes en C 8 prédominantes. Il s'agit d'un sel d'ammonium quaternaire utilisé comme un catalyseur de transfert de phase et de réactif d'extraction de métaux [48].

L'Aliquat 336 est une amine quaternaire insoluble dans l'eau, on l'obtient de la méthylation mixte de l'octylamine/tridécyle, qui est capable de former des sels solubles dans le solvant organique à pH neutre ou légèrement alcalin.

#### II.10.2.3.1. Propriétés physico chimiques

L'Aliquat 336 est composé d'un gros cation organique associé à un ion chlorure comme montré par la [Figure 18](#). Le [Tableau 18](#) résume quelques propriétés physico-chimiques de l'Aliquat 336.



**Figure 18:** Structure de l'Aliquat 336.

Vu que la structure ammonium quaternaire possède une charge positive permanente, il peut former des sels avec des anions sur une gamme très large de pH. Pour cette raison l'Aliquat 336 trouve des applications environnementales. Quand il est utilisé comme réactif dans l'extraction par solvant, il extrait les espèces ciblées à partir des solutions aqueuses et après se régénère pour récupérer sa forme initiale tout en pré-concentrant (épuration) les espèces mises en jeu.

**Tableau 18:** Propriétés physico-chimique de l'Aliquat 336

Formule chimique	$C_{25}H_{54}NCl$
Masse moléculaire	404.16 g/mol
Température d'ébullition	225°C
Température de fusion	-20°C
Densité	0,884 g/cm <sup>3</sup>
Viscosité	1500 mPa.s
Point d'éclair	132 °C
Tension de surface	28

### II.10.2.3.2. Applications

L'Aliquat 336 trouve plusieurs applications à l'échelle industrielle [49-52]:

- Extraction par solvant: l'Aliquat 336 est utilisé pour purifier ou pour récupérer les complexes ioniques suivants: cadmium, cobalt, molybdène, fer, les terres rares, tungstène, uranium, vanadium et le zinc.
- Traitement des déchets: il a été aussi utilisé avec succès pour la récupération des sels acides ou bien pour la suppression de certains métaux lourds des eaux usées.

- L'Aliquat 336 est utilisé aussi pour contrôler la mousse lors du traitement des eaux usées contenant des tensioactifs anioniques.
- Utilisé comme un agent antistatique pour la fabrication de textiles et de moquettes.
- Décoloration et désodorisation des bouillons de fermentation.

### **II.11. CONCLUSION**

En conclusion, l'extraction liquide-liquide est un procédé de séparation équivalent à un processus de transfert de masse. Elle 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. Le choix de l'extractant est un élément clé du procédé d'extraction. Ces propriétés doivent être satisfaites quelles que soient la nature et la composition des solutions aqueuses traitées.

**II.11. REFERENCES**

- [1] M. Loncin, Opérations unitaires du Génie Chimique, Dunod, Paris, (1961).
- [2] E. Sabolova, S. Schlosser, J. Martak, Liquid-liquid equilibria of butyric acid in water plus solvent systems with trioctylamine as extractant, *J. Chem. Eng. Data.*, 46, (2001), 735-745.
- [3] T. Kirsch, G. Maurer, Distribution of citric, acetic and oxalic acids between water and organic solutions of tri-n-octylamine, *Fluid Phase Equilibria*, 129, (1998), 235-266.
- [4] R W. Cusack, Apply liquid-liquid Extraction to today's Problems, *Chem. Eng. Prog.*, April (1996), 94-103.
- [5] J. Stary and E. Hlardky, Systematic study of the solvent extraction of metal  $\beta$  diketones. *Anal. Chem. Acta.* 28, (1963), 227-235.
- [6] G. M. Ritcey and A.W. Ashbook, " Solvent Extraction principles and Applications to process Metallurgy", Elsevier. Part I; (1984).
- [7] E. KOLLER, Génie chimique, Paris (2001), p 433, 434, 440, 435.
- [8] R. Perry, D. Green 'Chemical Engineers' Handbook. 6<sup>th</sup> Ed. New York: Mc Graw-Hill, (1984).
- [9] C. Poitrenand, Technique de l'ingénieur, Extraction liquide-liquide, P. 1425-1-1426-13, 10, (1987).
- [10] Y. Marcus et A.S. Kertes, Ion exchange and solvent extraction of metals complexes, Wiley Inter Science, New York, (1969).
- [11] J. P. Moulin, D. Pareau, M. Rakib. et M. Stambouli, Traité Génie des procédés des Techniques de l'Ingénieur-Opérations compartimentées. Paris, J 1 073, (1986).
- [12] M. Taube, S. Siekierski, General remarks on synergistic effects in the extraction of U and Pu compounds, *Nukleonika*, 6, (1961), 489-501.
- [13] T. V. Healy, G. melin, *Handboch, Band 21 Teil D2. N° 21, Springer Verlag Berlin*, (1975), 360.
- [14] G.R. Choppin, A. Morgenstern, Thermodynamics of solvent extraction, *solvent extraction and ion exchange*, 18(6), (2000), 1029-1049.
- [15] G. Cote, Extraction liquide-liquide – Présentation Générale, techniques de l'Ingénieur, Paris, J2760, (2012).

- [16] G. Cote, Extraction liquide-liquide : Bases physico-chimiques des procédés techniques de l'Ingénieur, Paris, J2763, (1998).
- [17] R. Wittig, Acad. Press, March 3<sup>ème</sup> edition, (1979), 845-854.
- [18] P. Hurst, A. Hay, N. Dudley, Pesticide Handbook. Ed. (1991).
- [19] J. D. Morrison, R. E. Burnett, A. M. Aguiar, C. J. Morrow, C. Philipps, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, (1971), 1301-1303.
- [20] J. Balzarini, Z. Hao, P. Herdewijin, D. G. Johns, E. De Clerq, Intracellular metabolism and mechanism, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.*, 88, (1991), 1499.
- [21] L. Rodehuser, P.R. Rubini, K. Bokolo, N. Laakel, J. Delpuech, *Solvent Extr Ion Exc*, 10, (1992), 559-577.
- [22] J. M. Lehn, La chimie supramoléculaire, concepts et perspectives, DeBoeck Université, (1997).
- [23] M. A. Didi, M. Kaid, D. Villemin, Dodecylhydroxydiphosphonic Acid for Solvent Extraction, *Solvent Extraction and ion Exchange*, 26, (2008), 113-127.
- [24] A. Faure, Thèse Doctorat es Sciences, Structure et Dynamique des Phases Organisées de di-(2-éthylhexyl)phosphate de Sodium, Université de Nancy I, France, (1987).
- [25] H. Shaoping, W.U. Keming et L. Zhangji, *He.Huaxue Yu Fangshe Huaxue*, 10 (2), (1988), 84-87.
- [26] S. N. Bahatta Charyya et B. Ganguly, *journal of Colloide and Interface Science*, 118 (1), 1519, (1987).
- [27] D. F. Peppard, J.R. Feerraro and G. W. Mason, *J Inorg. Nucl. Chem.*, 7, (1958), 231-244.
- [28] A. I. Mikhailichenko and N. G. Volchenkova, *Russian journal of Inorganic Chemistry*, 14, (1969), 1776-1780.
- [29] D. D. Pereira, S. D. F. Rocha, M. B. Mansur, Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid-liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid), *Separation and Purification Technology*, 53, (2007), 89-96.
- [30] H.-S. Tsai, T.-H. Tsai, Extraction Equilibrium of Indium (III) from Nitric Acid Solutions by Di(2-ethylhexyl)phosphoric Acid Dissolved in Kerosene, *Molecules*, 17, (2012), 408-419

- [31] M. A. Olazabal, M. J. Zapatero, M.P. Elizalde, J. M. Castresana, Synergic extraction of copper with LIX 54 and bis-(2 ethylhexyl) phosphoric acid, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 10, (1992), 19-34.
- [32] R. S. Juang, Y.T. Chang, Kinetics and mechanism for Cu (II) extraction from sulfate solutions with bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, (1993), 207-213.
- [33] Son-Ki Ihm, Kinetic study of the extraction of copper (II) by di(2-ethylhexyl) phosphoric acid in a Lewis-type cell, *Journal of membrane Science*, 37, (1988), 181-189.
- [34] T. Yirai, T. Hashimoto, I. Tsuboi and I. Komasaawa, Extraction and Separation of Molybdenum and Vanadium Using Bis(2-ethylhexyl)monothiophosphoric Acid and Bis(2-ethylhexyl)phosphoric Acid, *J. Chem. Eng. Japan*, 28, (1995), 85-90.
- [35] Y. Nagaosa et al. , Solvent extraction of metal ions and separation of nickel(ii) from other metal ions by organophosphorus acids, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 14, (1996), 849-870.
- [36] J. Sarrazin et al, Study of the mechanism of Ni (II) dialysis, by extraction with D2EHPA, through an ultrafiltration membrane, *Journal of membrane Science*, 137, (1997), 211-218.
- [37] A. Hino, T. Hirai, S. Nishihama and I. Komasaawa, Practical Study of Liquid-Liquid Extraction Process for Separation of Rare Earth Elements with Bis(2-ethylhexyl)phosphinic Acid, *J. Chem. Eng. Japan*, 30, (1997), 1040-1046.
- [38] M. Mashimo, H. Sato, M. Ueda, I. Komasaawa, Extraction Equilibria of Aluminum and Beryllium from Sulfate Media by Mixture of Bis(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid and Dinonylnaphthalene Sulfonic Acid, *J. Chem. Eng. Japan*, 30, (1997), 706-711.
- [39] S. Nishihama, T. Hirai and I. Komasaawa, Extraction and Separation of Gallium and Indium from Aqueous Chloride Solution Using Several Organophosphorus Compounds as Extractants, *J. Chem. Eng. Japan*, 31, (1998), 818-827.
- [40] S. Nishihama, T. Hirai and I. Komasaawa, Mechanism of Photoreductive Stripping of Iron(III) in a Liquid-Liquid Extraction System and Its Application for a Hydrometallurgical Process, *Ind. Eng. Chem. Res.* , 38, (1999), 4850-4856.
- [41] T. Hirai, S. Nishihama and I. Komasaawa, Separation and Recovery of Gallium and Indium from Simulated Zinc Refinery Residue by Liquid-Liquid Extraction, *Ind. Eng. Chem. Res.* , 38, (1999), 1032-1039.
- [42] D. V. Koladkar and P. M. Dhadke, Liquid-liquid Extraction of Vanadium(IV) from Sulfate Media with HDEHP and PIA.8 in Toluene, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 47, (2002), 275.
- [43] M. Attou, Thèse de Magister'Contribution à l'étude systématique de la synthèse, la dégradabilité et la caractérisation du TBP', USTHB, (1986).

- [44] J. Wiley and Sons "Handbook of Solvents", publications, New York, 631, (1983).
- [45] A. Azzouz, M. Attou, L. Seridi, A. Berrak. Le phosphate de Tri-butyle et la technologie nucléaire. Ed. OPU, Alger, (1984), 19-23.
- [46] C. Lorrain, Extraction liquid-liquide, Techniques de l'ingénieur, J 33, 2755, (1983).
- [47] M. Rajasimman, R. Sangeetha, P. Karthik, Statistical optimization of process parameters for the extraction of chromium(VI) from pharmaceutical wastewater by emulsion liquid membrane, *Chem. Eng. J.*, 150, (2009), 275-279.
- [48] J. Buffle, N. Parthasarathy, N.K. Djane, L. Mathiasson, In Situ Monitoring of Aquatic Systems: Chemical Analysis and Speciation, Buffle J., Horvai G., Editors. John Wiley & Sons Ltd, Chichester., (2000), 407-493.
- [49] N. K. Djane, K. Ndung'u, C. Johnson, H. Sartz, T. Tornstrom, L. Mathiasson, Chromium speciation in naturel waters using serially connected supported liquid membranes, *Talanta* , 48, (1999), 1121-1132.
- [50] S.M. Reed, J. E. Hutchison, Green chemistry in the organic teaching laboratory: an environmentally benign synthesis of adipic acid, *Journal of Chemical Education*, 77, (2000), 1627-1629.
- [51] A. J. Pezhathinal, K. Rocke, L. Susanto et al., Colorful chemical demonstrations on the extraction of anionic species from water into ether mediated by tricapyrylmethylammonium chloride (Aliquat 336), a liquid-liquid phase-transfer agent, *Journal of Chemical Education*, 83, (2006), 1161-1166.
- [52] Y. Yi-Jun, S. Guan-Yong, M. H. W. Lam, P. K. S. Lam, and Y. Hong-Xia, Cloud point extraction of bisphenol a from water utilizing cationic surfactant aliquat 336, *Fenxi Huaxue/Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 37, (2009), 1717-1721.



## **CHAPITRE III**

# **POLLUTION DE L'EAU PAR LES METAUX LOURDS**

### **III.1. INTRODUCTION**

Le terme pollution désigne l'ensemble des rejets de composés toxiques que l'homme libère dans l'écosphère, mais aussi les substances qui, sans être vraiment dangereuses pour les êtres vivants, exercent une influence perturbatrice sur l'environnement. Cependant, c'est avant tout le développement considérable des activités industrielles qui a provoqué un accroissement important des pollutions et des nuisances. Il en résulte que les polluants sont principalement des sous-produits, organiques et inorganiques, des activités humaines provoquant une pollution de l'air, des eaux et du sol.

### **III.2. LA POLLUTION CHIMIQUE DE L'EAU**

La pollution chimique de l'eau est actuellement placée en tête des problèmes de l'environnement. C'est un phénomène mondiale qui n'épargne ni les océans, ni les eaux terrestre, et qui met en cause, par le biais de la même chaîne alimentaire, la santé de la population.

La pollution chimique a des origines, d'une part, la pollution directe qui est parfaitement identifiable quand elle provient des installations industrielles et des activités agricoles, d'autre part, la pollution indirecte, qui n'a pas de source précise connue et qui se partage à partir des ruissellements et des eaux usées. En plus de la pollution urbaine et industrielle, certaines activités intensives comme l'agriculture, l'élevage et l'aviculture sont responsables aussi du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux des surfaces, dans les eaux souterraines et dans les eaux du littoral.

Les phénomènes de la pollution chimique posent aussi des problèmes complexes d'identification et d'estimation du risque sur l'environnement et la santé de tous les êtres vivants.

De nombreux accidents et intoxications plus ou moins graves ont été observés dans le monde à la suite d'ingestions accidentelles de substance chimique dans l'eau. La pollution chimique est liée à la présence par excès de certaines substances d'origine organique et minérale. Les formes de pollution les plus graves de l'eau sont dues à la présence de certaines substances toxiques comme les métaux lourds.

### III.2.1. Différents types de polluants chimiques

Les différents types de polluants chimiques dans l'eau varient selon les activités humaines et selon les conditions écologiques. Les principales activités polluantes ayant un impact sur la qualité de l'eau sont essentiellement : l'industrie, l'agriculture (les engrais et les pesticides), l'élevage, la pétrochimie, le transport, l'industrie des mines, la pêche et les activités nucléaires [1].

Les polluants chimiques susceptibles de contaminer l'eau sont très divers. Ils sont souvent retenus par les sols (les hydrocarbures au bord des routes), ils peuvent contaminer les nappes phréatiques et les cours d'eau par ruissellement et lessivage par les eaux naturelles.

Parmi les substances chimiques susceptibles de modifier les qualités de l'eau, on distingue quatre principaux groupes : les substances chimiques « dites indésirables » par excès, les substances dites toxiques, les éléments radioactifs naturels, les hydrocarbures et les pesticides.

Le **Tableau 9** résume les différents types de polluants chimiques selon leur nature et leur source.

**Tableau 9:** *Différents types de polluants chimiques selon leur nature et leur source.*

Types de pollution	Nature du polluant	Source
Thermique	Rejets d'eaux chaudes	Centrales électriques
Radioactivité	Radio-isotopes	Installation nucléaires
Engrais	Nitrates et phosphates	Agricultures, lessivages
Métaux et métalloïdes	Pb Hg Al As	Industrie, agriculture, pluies acides et incinération
Pesticides	Insecticides, fongicides, herbicides	Industrie et agricultures
Détergents	Agents tension actifs	Eaux usés domestique
Hydrocarbures	Pétroles brut et dérivés	Industries pétrolières et transport
Composés organochlorés	PCB, solvants chlorés, insecticides	Industrie

### III.3. LA POLLUTION DE L'EAU PAR LES METAUX LOURDS

#### III.3.1. Définition

Les métaux lourds possèdent de nombreux synonymes, tels que: éléments traces; éléments en traces; éléments rares; et éléments essentiels ou non essentiels. Le terme métaux lourds désigne également et parfois les métaux situés à partir de la quatrième période du tableau périodique (à partir du potassium), tels que l'aluminium, cadmium, chrome, cuivre, nickel, plomb et zinc [2].

Les métaux sont présents naturellement dans notre environnement, surtout dans la croûte terrestre où ils contribuent à l'équilibre de la planète. Cependant, par l'intervention humaine, les métaux sont répartis, concentrés et modifiés chimiquement, ce qui peut augmenter leur toxicité par le biais d'activités minières, industrielles et agricoles [3].

Selon les textes législatifs, la pollution par les métaux toxiques (METOX) regroupe sept métaux et un métalloïde (chrome, zinc, cuivre, nickel, plomb, arsenic, cadmium et mercure).

#### III.3.2. Origine des métaux lourds

Les métaux lourds sont des constituants naturels de tous les écosystèmes et on les trouve dans l'atmosphère, l'hydrosphère, la lithosphère et la biosphère. Leur distribution dans l'environnement résulte de deux origines :

- l'une, naturelle est le résultat de processus géogéniques comme l'érosion, les précipitations géochimiques de roches et de l'eau de source, l'activité volcanique et bactérienne.
- l'autre, relève des activités anthropogéniques. En effet, ces dernières années, le développement des activités industrielles a provoqué un accroissement considérable de la teneur en métaux lourds dans l'environnement où ils peuvent parvenir de différentes manières. Sous forme gazeuse, dissoute ou de particules liées, les polluants peuvent pénétrer dans le sol par voie aérienne, en utilisant l'eau comme vecteur de transport (précipitation, eau de surface, déposition humide) ou encore via des solides organiques tels les boues d'assainissement, le compost, les fertilisants et les pesticides, etc... [4, 5].

### III.3.3. Contamination de l'eau

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complexation, etc.), et car cette évolution dépend fortement du milieu. En effet, la migration des métaux lourds vers une nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres [2]:

- la forme chimique initiale du métal,
- la perméabilité du sol et du sous-sol,
- la porosité du sol,
- le pH: dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques,
- l'activité biologique,
- le potentiel redox du sol,
- la composition minéralogique du sol.
- la teneur en matières organiques du sol: (complexation des métaux par les substances humiques).

Dans ce travail on s'intéresse au cadmium, mercure et zinc vu leurs grands dangers pour l'environnement.

### III.3.4. La pollution au cadmium

#### III.3.4.1. Généralités

Le cadmium (Cd) est un élément chimique appartenant au groupe II<sub>B</sub> des métaux de transition dans le tableau périodique des éléments de Mendeleïev, a la structure électronique [Kr] 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup>, avec un numéro atomique 48 et une masse atomique de 112,4 g/mol. La masse volumique est d'environ 8,7 g/cm<sup>3</sup>, le classant de ce fait dans le groupe anciennement dénommé « métaux lourds » défini par une masse volumique supérieure à 5 g/cm<sup>3</sup>. C'est un métal peu répandu à l'état naturel, et présent à l'état d'impuretés dans divers minerais, notamment le zinc, le plomb et le cuivre. Il est présent dans la croûte terrestre à des concentrations d'environ 1 à 2 ppm, les minerais les plus importants contenant du cadmium sont la greenockite (CdS), très souvent associée à la Sphalérite (ZnS), et l'Otavite (CdCO<sub>3</sub>) et le Montéponite (oxyde).

Le cadmium dans l'environnement n'est quasiment jamais trouvé à l'état métallique, mais dans son état d'oxydation +2, le cadmium se combine très facilement avec le soufre minéral et organique. Dans l'eau, le cadmium métallique n'est pas soluble, ses sels le sont plus ou moins (la solubilité dépendant du contre - ion et du pH) [6].

#### **II.4.2. Utilisation**

Le cadmium est principalement utilisé pour la métallisation des surfaces, dans la fabrication des accumulateurs électriques, des pigments et des alliages.

Le chlorure de cadmium ( $\text{CdCl}_2$ ) est utilisé dans la production de stabilisants pour matières plastiques et de pigments, dans la préparation du sulfure de cadmium, en analyse chimique, en photographie et dans la teinture.

L'oxyde de cadmium ( $\text{CdO}$ ) est utilisé principalement pour la fabrication de batteries nickel-cadmium.

Le sulfate de cadmium ( $\text{CdSO}_4$ ) est utilisé comme produit de base dans la fabrication de pigments et de stabilisateurs pour matières plastiques.

Le sulfure de cadmium ( $\text{CdS}$ ) est utilisé principalement dans les pigments, notamment les pigments fluorescents et phosphorescents, comme colorant pour les textiles, le papier, le caoutchouc, les plastiques, les verres et les émaux [7].

#### **II.4.3. Les sources de pollution**

Les sources de pollution au cadmium sont constituées par les eaux usées domestiques et par certains effluents industriels, dont les rejets de l'industrie minière, de la galvanoplastie (cadmiage), la fabrication des batteries, des colorants, de la photographie et de la synthèse de certains produits organiques comme les insecticides, les engrais phosphatés, les solvants et les fibres textiles [1].

Parmi les autres sources de cadmium dans l'eau, on distingue aussi les eaux de lessivage par les pluies, les rejets des cimenteries, des raffineries de pétrole, et enfin les sources accidentelles des canalisations galvanisées ou soudées avec des alliages en argent cadmium.

#### **II.4.4. Effet sur la santé**

Chez l'homme, le cadmium s'accumule au cours de la vie essentiellement dans les reins et le foie. Le cadmium et ses composés sont fortement toxiques et ont des effets cumulatifs similaires à ceux de l'empoisonnement au mercure.

Le cadmium est facilement absorbé par voie digestive et pulmonaire chez l'homme. L'accident d'intoxication au cadmium le plus connu, a été décrit au Japon, durant les années 1950, au cours duquel plus de 200 malades ont été intoxiqués, après avoir consommé du riz enrichi en cadmium. L'affection liée à ces intoxications a été dénommée « Itai-itai ».

C'est une maladie qui se traduit principalement par une déminéralisation osseuse, avec des fractures multiples.

L'ingestion par voie orale d'une dose unique de 10 mg de métal conduit à des troubles intestinaux et à une insuffisance rénale. Si la dose ingérée est plus importante, la mort peut survenir dans les 24 h [8].

L'exposition chronique au cadmium, par inhalation ou ingestion, se traduit par des désordres sévères au niveau des reins, des poumons et des os incluant l'ostéoporose et l'ostéomalacie (rachitisme adulte) [9,10]. Ces effets négatifs sur la santé humaine sont dus à une vitesse d'excrétion lente (demi-vie de 15 à 20 ans) et à son accumulation dans l'organisme [11]. Les autres conséquences de l'exposition chronique au cadmium sont l'hypertension artérielle [12], une perturbation des organes reproducteurs [13, 14] et un dysfonctionnement du foie [9]. Une augmentation des cas de certains cancers, en particulier des poumons, est observée chez les populations exposées au cadmium [15].

Le cadmium est classé par le Centre International sur la Recherche sur le Cancer (CIRC) en terme de substance « cancérogène possible » [16].

### III.3.5. La pollution au zinc

#### III.3.5.1. Généralités

Le zinc est un élément métallique de numéro atomique  $Z=30$ , de masse atomique  $M = 65,37$  g/mol et de symbole Zn; il appartient au groupe  $\text{II}_B$  de la classification périodique des éléments. Connue depuis la préhistoire, le zinc fut utilisé pour la fabrication de certains alliages dont le plus important est le laiton; sa métallurgie est attestée bien avant le début de l'ère chrétienne en Chine, d'où il était importé en Europe au XVI<sup>e</sup> siècle. Sa métallurgie ne prit réellement naissance en Europe qu'au XVIII<sup>e</sup> siècle, lorsqu'il fut identifié comme élément, et ne se développa qu'au XIX<sup>e</sup> siècle [17].

Le zinc est le vingt-quatrième élément le plus important de la croûte terrestre où il représente environ 0,02 % de la lithosphère [18]; il est donc relativement abondant. Il se trouve presque exclusivement à l'état de sulfure de zinc et ses principaux minerais tous à l'état d'oxydation (+ 2) sont par ordre d'importance quantitative décroissante:

- La blende : sulfure de zinc  $ZnS$ ;
- La smithsonite : carbonate de zinc  $ZnCO_3$ ;
- La willémitte : silicate de zinc  $ZnSiO_4$ ;
- L'hémimorphite : calamine  $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$ ;
- La zincite : oxyde de zinc  $ZnO$ ;
- La franklinite : oxyde mixte de zinc et de fer  $Zn(FeO_2)O_2$ .

En fait, les métallurgistes désignent par blendes tous les minerais sulfurés et donnent le nom de calamines aux autres [18].

Dans les minerais, le Zn est très souvent associé au Pb et au Cd ainsi qu'au Fe, Cu, Bi, Sb, As, Ge, In, Ag, Au...etc. Les teneurs en zinc du minerai varient de 2 à 12 %. Le minerai sous forme de blende est enrichi par flottation. Les minerais oxydés, qui se prêtent mal à la flottation, sont moins exploités. En 1997, les principaux pays producteurs de minerai sont, par ordre décroissant : la Chine, le Canada, l'Australie, le Pérou, les États-Unis, le Mexique, le Kazakhstan, l'Irlande, la Pologne, la Suède... [19].

### III.3.5.2. Propriétés physico-chimiques

Le zinc est un métal blanc bleuâtre, de masse volumique  $7100 \text{ kg/m}^3$ . Il est ductile et malléable entre 100 et 150 °C et devient cassant au-dessus de 200 °C ainsi qu'au-dessous de 5 °C. Il entre dans la composition de nombreux alliages : laitons (cuivre - zinc), maillechorts (cuivre - zinc - nickel), alliages aluminium - zinc et aluminium - cuivre - zinc - magnésium (zamak), etc... Ces propriétés physico-chimiques sont regroupées dans le **Tableau 10** [20].

Le zinc est un métal très réducteur. Dans ses composés on le trouve au degré d'oxydation II. Le zinc s'oxyde à l'air humide et se recouvre d'une couche d'hydrocarbonate de zinc qui le protège. C'est ce qui explique sa résistance à la corrosion. Le zinc est attaqué par les acides non oxydants avec dégagement d'hydrogène et formation d'ions  $Zn^{2+}$ . A chaud, les bases concentrées réagissent sur le zinc avec dégagement d'hydrogène et formation d'ions zincates  $ZnO_2^{2-}$ . Le monoxyde de zinc  $ZnO$ , floconneux et blanc, est habituellement préparé à partir du zinc recyclé. C'est un oxyde indifférent auquel correspond l'hydroxyde amphotère  $Zn(OH)_2$  blanc. Cet oxyde, appelé blanc de zinc ou blanc de chine, est utilisé comme pigment blanc de base dans la fabrication des peintures, dans l'industrie des pneumatiques (il améliore la résistance à l'usure du caoutchouc), dans les industries chimiques, pharmaceutiques (pommades) et des parfums. En électrochimie le sulfate de zinc  $ZnSO_4$  est employé dans la fabrication des bains et comme électrolyte de la pile Daniel.



**Tableau 10: Propriétés physico-chimiques du zinc.**

Nombre atomique	30
Configuration électronique de la couche de valence	$3d^{10} 4s^2$
Masse atomique (g/mol)	65,39
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	7,13
Isotopes stables	64, 66, 67, 68, 70
Point de fusion (°C)	419,5
Point d'ébullition (°C)	906
Potentiel d'ionisation ( eV) 1 <sup>er</sup> 2 <sup>ème</sup>	9,39 17,89
Electronégativité	1,7
Potentiel normal / H <sub>2</sub> Zn <sup>2+</sup> / Zn (V)	-0,763
Rayon atomique (°A)	1,31
Rayon ionique (°A) Zn <sup>2+</sup>	0,74
Résistivité à 20°C (micro Ohm.cm)	5,92
Capacité calorifique (cal / g °C)	0,091
Tension de vapeur à 103,3°C en Pa	$1,3 \times 10^{-7}$

### III.3.5.3. Etat naturel et préparation

Les minerais sont généralement enrichis et livrés sous forme de concentrés dont la teneur est de 45 % à 60 % suivant l'origine du gisement. Pour obtenir le métal brut, la métallurgie du zinc utilise deux procédés, la voie thermique et la voie humide. La méthode thermique consiste à obtenir le monoxyde de zinc ZnO, qui sera ensuite réduit par le carbone. Pour cela les blendes sont grillées à plus de 1000 °C (pour éviter la formation du sulfate de zinc ZnSO<sub>4</sub>) dans de grands fours automatiques.

Le dioxyde de soufre obtenu est récupéré pour l'industrie de l'acide sulfurique. Cette opération était effectuée en discontinu sur de petites masses; elle est effectuée en continu depuis 1930 dans des fours analogues aux hauts-fourneaux. Les impuretés contenues dans le zinc brut sont éliminées par liquation (fer et plomb) ou par distillation (plomb et cadmium). Le métal obtenu titre alors 97 à 98 % de zinc. La métallurgie électrolytique (procédé Anaconda) est fondée sur la dissolution de l'oxyde par l'acide sulfurique. L'électrolyte est donc le sulfate de zinc et le zinc se dépose sur des cathodes en aluminium; les anodes sont en plomb. Ce procédé fournit un métal d'une grande pureté, pouvant titrer 99,97 % de zinc [21].

#### **III.3.5.4. Le zinc dans la nutrition humaine – déficit en zinc et toxicité**

Selon les preuves recueillies à ce jour, les éléments traces, comme le zinc, sont probablement déficients chez d'importants groupes de populations. Les déficits conditionnés pourraient résulter du syndrome de malabsorption, de l'acrodermatite entéropathique, de l'alcoolisme, de maladies digestives, de lésions thermiques de maladies chroniques (comme le diabète). Sachant que ces patients sont exposés à un risque, les professionnels de la santé ont été amenés à s'intéresser à l'importance du traitement à base de zinc dans la prévention et le traitement de ce déficit. Plus récemment, la toxicité liée au zinc et son rôle dans la nutrition et la santé de l'être humain ont fait l'objet de plusieurs recherches. Certains rapports ont porté sur le rôle de la toxicité liée au zinc dans le déficit en cuivre, sur les changements qui affectent le système immunitaire et sur l'altération des lipides sanguins [22]. C'est pourquoi, dans le cadre de l'environnement, le développement et la généralisation des procédés d'extraction et de purification des effluents aqueux devient impérative au vu de la législation de plus en plus répressive.

Le zinc est peu toxique, aussi la concentration en zinc d'une eau potable est fixée légalement à 5 mg/L. Plus gênante, les poussières d'oxyde de zinc produites dans les installations industrielles; de ce fait le taux maximum ne doit pas dépasser la concentration de 5 mg/m<sup>3</sup> dans les lieux de son traitement. Cependant, les polluants secondaires de l'industrie de zinc « arsenic, cadmium, mercure, plomb, dioxyde de soufre » sont à priori nettement plus dangereux que le zinc lui-même [18].

### III.3.6. La pollution au mercure

#### III.3.6.1. Généralités

Le mercure (Hg) se trouve naturellement à l'état d'ultra-trace entre  $10^{-9}$  et  $10^{-12}$  g.g<sup>-1</sup> de sol mais ses concentrations peuvent varier amplement d'un compartiment à un autre. Le mercure existe sous forme d'espèces organiques, quand il se lie à une molécule contenant du carbone (groupe méthyl (CH<sub>3</sub>), ou diméthyl (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), ou inorganiques (InHg). Ces formes de Hg se trouvent non seulement en phases dissoute, colloïdale ou particulaire mais également sous formes liquides ou gazeuses.

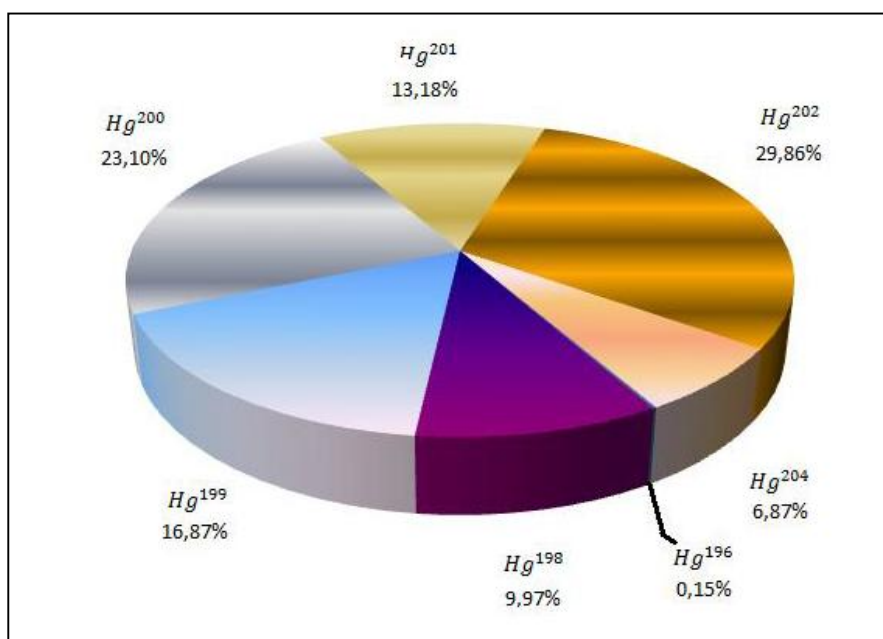
Le mercure possède 3 degrés d'oxydation: Hg (0) à l'état élémentaire (Hg<sup>0</sup> ou mercure métallique), Hg (I) ion mercureux, et Hg(II), ion mercurique; les principales formes de Hg (I) sont Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> et Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, et pour Hg (II) sont Hg<sup>2+</sup>, HgO, HgSO<sub>3</sub> et HgI<sup>+</sup>.

Du point de vue physico-chimique, le mercure est un métal qui change facilement d'état physique et de propriétés. Très volatil, il passe aisément de l'état liquide à l'état gazeux à température ambiante. Le mercure s'oxyde également très facilement passant de l'état métallique (Hg<sup>0</sup>), liquide ou gazeux, à l'état ionisé (Hg<sup>2+</sup>). Dans l'environnement, plusieurs formes de InHg sont naturellement présentes et peuvent former des composés plus complexes, soit avec des ligands inorganiques, tels que les chlorures, les sulfures ou les oxyhydroxides de Fe, Al et Mn; soit avec des ligands organiques tels que les acides humiques et fulviques [23, 24] ou des protéines. Les principales propriétés du mercure sont regroupées dans le **Tableau 11** [25].

*Tableau 11: Propriétés physico-chimiques générales de Hg*

Numéro atomique	80		
Période/groupe	6/12 (II <sub>B</sub> )		
Structure électronique	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>		
Degré d'oxydation à l'état naturelle	0	+1	+2
	mercure	mercureux	mercurique
Masse molaire	200,59 ± 0,02 mg/mol		

Dans l'environnement, le mercure existe sous sept formes isotopiques stables, dont la répartition naturelle est donnée sur la **Figure 19**.



**Figure 19:** Abondances relatives naturelles des isotopes du mercure.

### III.3.6.2. Toxicité

En présence de composés organiques naturels spécifiques ou de microorganismes, le mercure peut former facilement des liaisons avec le carbone et composer des espèces toxiques, à savoir le monométhylmercure (MMHg) et le diméthylmercure (DMHg).

La toxicité du MMHg est due au fait qu'il est directement assimilable par les organismes vivants et bioaccumulable dans la chaîne trophique [26-28]. Les processus de bioaccumulation et bioamplification de Hg dans l'écosystème aquatique expliquent que les concentrations dans les organismes vivants, tels que les poissons piscivores, soient 107 fois supérieures à celles de l'eau dans laquelle ils évoluent [29]. Après ingestion de nourriture contaminée, plus de 90 % de Hg est absorbé par la paroi gastro-intestinale, puis transféré dans l'organisme par la circulation sanguine et après 4 jours, diffuse tout l'organisme humain. Le cerveau présente la particularité de concentrer cet élément, notamment dans les molécules lipidiques, et de présenter des concentrations en Hg jusqu'à 6 fois supérieures à celles mesurées dans le sang [30]. Par ailleurs, la toxicité des espèces mercurielles est déterminée principalement par leur stabilité chimique, leur capacité à traverser les barrières biologiques et par le métabolisme des organismes récepteurs.

Le MMHg a une grande solubilité dans les lipides et les solvants mais possède également une grande affinité pour les groupes thiols (-SH), particulièrement abondants dans les protéines (comme la cystéine). Le MMHg est un neurotoxique très actif qui peut passer dans le sang et à travers la membrane des cellules. Ces propriétés lui confèrent une grande stabilité avec une période de demi-vie relativement longue : 70 jours dans le sang, et 270 jours dans le cerveau [31]. La particularité de MMHg est qu'il est très toxique même à très faibles concentrations avec des doses létales comprises entre 10 et 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  pour les organismes aquatiques [32].

### III.3.6.3. Effet sur la santé humaine

Les principaux symptômes d'une exposition chronique à de faibles doses de mercure sont regroupés dans le **Tableau 12** [33].

*Tableau 12: Symptômes d'une exposition chronique à de faibles doses de composés du mercure*

Eréthisme (nervosité, irritabilité),	Urémie,
Changement de personnalité,	Domages rénaux,
Tendance suicidaire,	Tremblement,
Paresthésie,	Gingivite,
Altération auditive,	Insomnie,
Troubles du langage,	Infertilité,
Dégradation des réflexes,	Pneumonite,
Troubles visuels,	Trouble du système immunitaire.

Du point de vue des risques sur la santé humaine, les formes les plus préoccupantes sont la vapeur de mercure élémentaire et les composés organiques à courtes chaînes alkyles [34]. En particulier, le méthyl mercure représente une véritable menace en tant qu'espèce majoritaire de l'exposition humaine. Une fois dans l'organisme, le méthyl mercure cible en premier lieu le cerveau et le système nerveux [35]. Cette espèce possède surtout une activité de neurotoxique par l'inhibition de la synthèse des protéines et de l'ARN [36]. Dans le cas d'exposition prénatale, les dommages causés par  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  sont encore plus importants provoquant des malformations congénitales, des retardements psychomoteurs et empêchant le bon développement du système nerveux [37].

Des enfants peuvent présenter des symptômes d'intoxication au mercure même si la mère ne présente aucun signe d'empoisonnement [35, 38]. Ceci démontre surtout que le cerveau en cours de développement est encore plus sensible à une exposition au méthyl mercure.

### III.3.6.4. Transferts du mercure aux interfaces des environnements aquatiques

Les processus de transport et de transfert des espèces de Hg entre les différents milieux aquatiques, comme les fleuves, les lacs, les nappes ou les estuaires sont complexes et fortement dépendants des propriétés physico-chimiques des eaux. De nombreux échanges sont possibles entre les quatre grands compartiments de l'environnement qui sont l'atmosphère, l'eau, les sédiments et la biomasse (Figure 20).

Dans l'eau, les espèces mercurielles peuvent passer d'une phase à l'autre, de la phase dissoute à la phase particulaire et vice-versa, en fonction des paramètres physico-chimiques du milieu, des apports en éléments chimiques susceptibles de se complexer au Hg et de l'activité biologique. Les sédiments et la biomasse peuvent constituer soit une source, soit un piège de Hg.

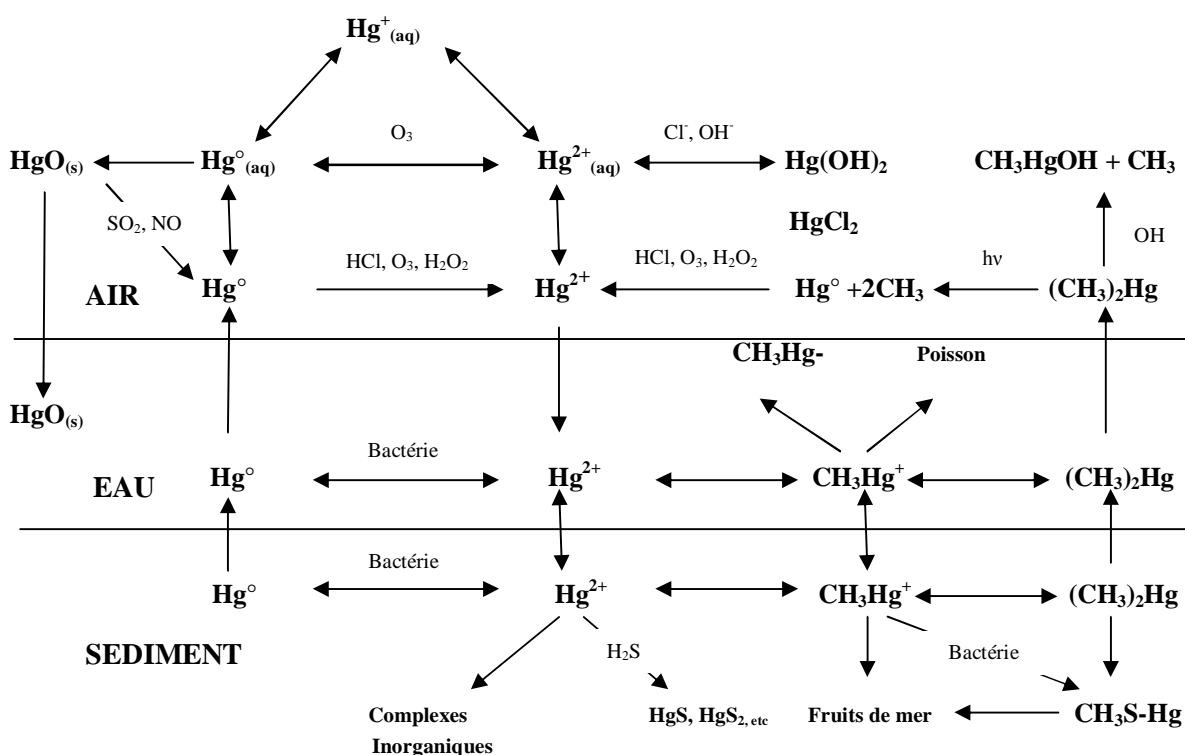


Figure 20: Les transformations des espèces de Hg dans l'environnement [39].

#### III.3.6.4.1 Transferts eau/atmosphère

Les échanges entre l'eau et l'atmosphère sont des processus qui régulent en grande partie la concentration du mercure dans les environnements aquatiques car le mercure gazeux ( $\text{Hg}^0$ ) présente une faible solubilité dans l'eau et une grande partie est donc volatilisée avant de s'échapper dans l'atmosphère [39- 41].

La stabilité de  $\text{Hg}^0$  dont la durée de vie est de 0,5 à 2 ans en atmosphère sèche, conduit à une grande dispersion de cet élément dans des zones très éloignées des sources de pollution. Par ailleurs, les échanges entre l'atmosphère et l'océan jouent un rôle important dans le cycle et le transport du mercure. Les émissions océaniques peuvent donc contribuer au transport à longue distance du mercure atmosphérique qui peut se déposer dans l'océan, puis être ré-émis dans l'atmosphère [40, 42].

L'oxydation d' $\text{Hg}^0$  en  $\text{Hg}^{2+}$  dans les océans est due principalement à la présence de radicaux OH (87%) mais également d'ozone. L'émission d' $\text{Hg}^0$  dans l'atmosphère est augmentée avec l'intensité lumineuse et les températures lesquelles favorisent non seulement les développements bactériens des souches capables de réduire le mercure inorganique en  $\text{Hg}^0$ , mais aussi la réduction photochimique [43].

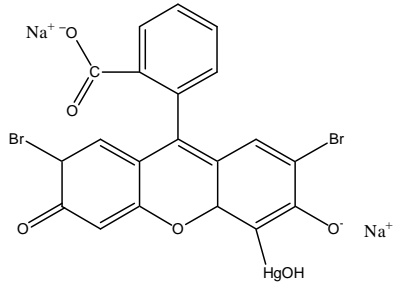
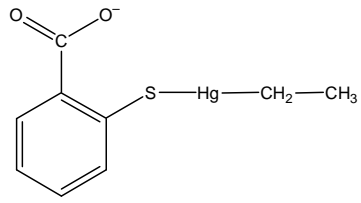
#### III.3.6.4.2 Transferts eau/sédiment

Dans les sédiments, les principaux mécanismes contrôlant les transferts vers la colonne d'eau sont: la diffusion, la bioturbation et la remobilisation mécanique liée à l'hydrodynamisme. Dans les rivières, le mercure est essentiellement transporté sous forme particulaire par le lessivage des bassins versants traversés [44]. Le dépôt de ces particules dans les plaines d'inondation permet donc le piégeage à long terme de Hg dans les sédiments. Dans les sédiments, le mercure est associé aux composés organiques tels que les acides humiques et fulviques [45,46] mais aussi aux composés inorganiques comme les sulfures et les oxy-hydroxydes de Fe et Mn [47]. Les mécanismes de solubilisation des espèces de Hg dans les environnements aquatiques varient d'un site à l'autre et peuvent être associés à la solubilisation de la matière organique, la dissolution des hydroxydes de Fe et Mn et également à l'activité biologique.

#### III.3.6.5. Utilisation

Le **Tableau 13** regroupe les principales formes de Hg utilisées par l'homme.

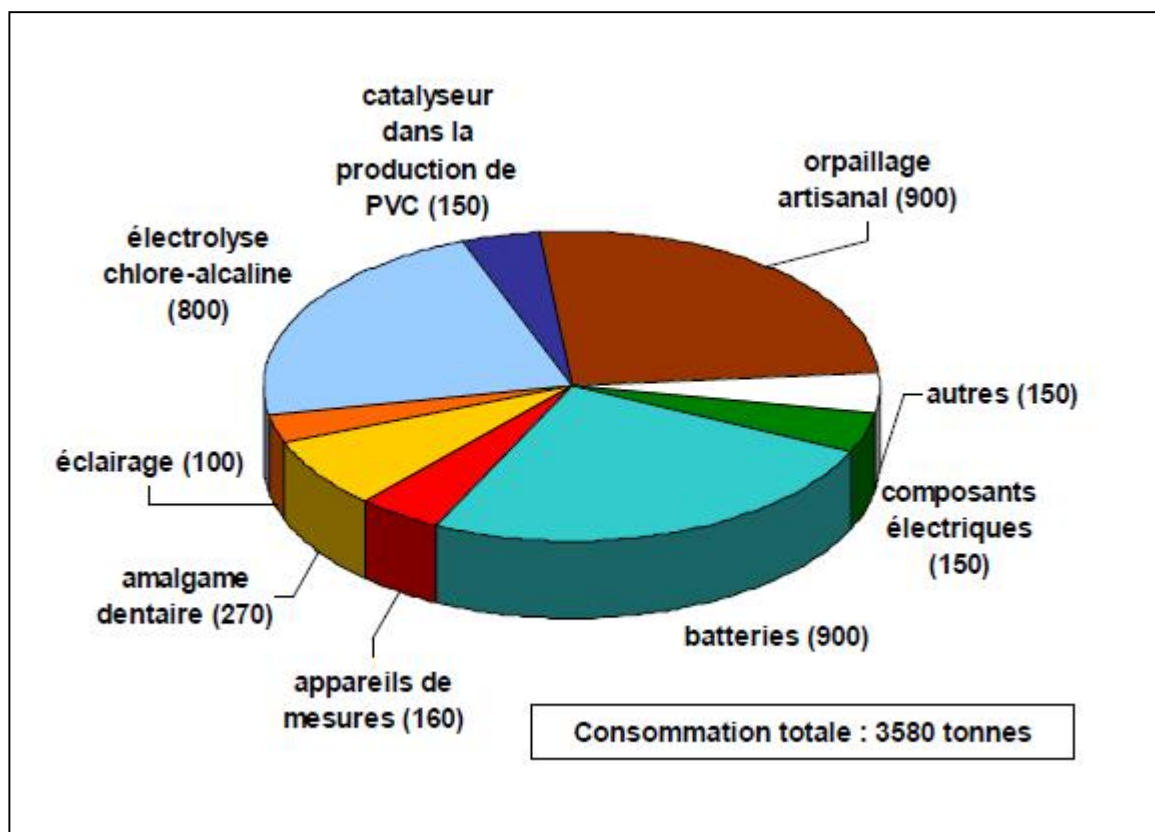
**Tableau 13:** Principaux composés du mercure utilisés dans l'industrie et leurs applications [48].

Composé	Espèce	Utilisation
Mercure élémentaire	$\text{Hg}^{\circ}$	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

La **Figure 21** détaille les principaux secteurs où le mercure est utilisé ainsi que sa consommation associée. Ces applications industrielles font principalement appel à du mercure élémentaire ou inorganique. L'emploi d'espèces organiques tend à diminuer : plusieurs gouvernements ont interdit leur utilisation dans les activités agricoles [49] tandis que dans l'industrie pharmaceutique, le mercurochrome est remplacé par d'autres molécules antiseptiques pour éviter tous risques d'allergies [50].



La production du mercure provient essentiellement de son extraction minière : à partir de cinabre (50% du mercure produit en 2003) ou comme sous produit de l'extraction de certains métaux (30%). Son recyclage permet également de répondre à environ 20% de la demande [51].



*Figure 21: Consommation estimée de mercure dans le monde en 2010 – Valeurs exprimées en tonne.*

#### III.4. CONCLUSION

L'eau est la substance minérale la plus répandue à la surface de la terre et elle constitue l'hydrosphère. Elle est synonyme de vie et en est le vecteur privilégié. Donc il faut admettre combien il est important de ne pas la gaspiller ou la polluer. Par conséquent, il faut la traiter quel que soit son usage domestique ou industriel et éviter ainsi des rejets pollués dans le milieu naturel. Les émissions de zinc, de cadmium et de mercure dans le milieu naturel doivent être évitées dans toutes les mesures du possible. Les risques sérieux que présentent ces métaux pour l'environnement et pour la santé sont mis en lumière par le nombre important de valeurs limites existant pour le milieu aquatique.

**III.5. REFERENCES**

- [1] M. Bouziani, L'eau dans tous ses états, édition Dar El Gharb, (2006).
- [2] J. B. Sirven: Détection des métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS), Bordeaux-France, (2006).
- [3] P. Jennrich, Schwermetalle – Ursache für Zivilisationskrankheiten, Les métaux lourds cause de maladies de civilisation, Editions Co'med, Hochheim, (2007).
- [4] L. Sanita Di Toppi et R. Gabrielli, Response to cadmium in higher plants. *Environ Exp. Bot.* 41, (1999), 05-130.
- [5] D. Baize et T. Sterckeman, Of the necessity of knowledge of the natural pedogeochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. *Sci. Tot. Environ.* 264, (2001), 127-139.
- [6] P. Andujar, L. Bensefa-Colas, A. Descatha, Intoxication aiguë et chronique au cadmium, la revue de médecine interne (2009), Acute and chronic cadmium poisoning; revme, science direct.
- [7] A. Pichard, M. Bison, R. Diderich, B. Doomaert, G. Lacroix, J. P. Lefevre, S. Leveque, H. Magaud, A. Morin, D. Oberon, G. Pepin, S. Tissot, (2005). Cadmium et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques INERIS, 60p.
- [8] C. Juste, P. Chassin, A. Gomez, M. Linères et B. Mocquot, (1995) : Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines. Convention Ademe / I.N.R.A. (contrat INRA n° 22/92.039-contrat Ademe n° 2750007).
- [9] K. Nomiya et H. Nomiya, Cadmium-induced renal dysfunction: New mechanism, treatment and prevention. *J. Trace Elem. Exp. Med.* 11, (1998), 275-288.
- [10] G. Kazantzis, Cadmium, osteoporosis and calcium metabolism. *BioMetals* 17, (2004), 493- 498.
- [11] G. Bertin, et D. Averbeck, Cadmium: cellular effects, modifications of biomolecules, modulation of DNA repair and genotoxic consequences (a review). *Biochimie*, 88, (2006), 1549-1559
- [12] K. Nomiya et H. Nomiya, Cadmium-induced elevation of blood pressure. *J.Trace Elem. Exp. Med.* 13, (2000), 155-163.
- [13] K.W. Hew, W.A. Ericson et M.J. Welsh, A single low cadmium dose causes failure of spermiation in the rat. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 121, (1993), 15-21.
- [14] J. Parizek, Sterilization of the male by cadmium salts. *J. Reprod. Fertil*, (1960), 294-309.
- [15] M.P. Waalkes, Cadmium carcinogenesis in review. *J. Inorg. Biochem.* 79, (2000), 241-244.

- [16] C. Ricoux, B. Gasztowtt, Evaluation des risques sanitaires liés à l'exposition de forts consommateurs de produits de la pêche de rivières contaminées par des toxiques de l'environnement. In VS, (2005), 124.
- [17] L. Dommange et J. Flahaud, chimie générale et minérale, tome 2, Ed. Scie. P. 494.
- [18] Thermodynamique physique et chimique. P ROUX, J-R SEIGNE. Ellipses. Paris (1998).
- [19] © Encyclopædia Universalis (2004), version 10.
- [20] R.B. Heslop et Robinson, Chimie inorganique Ed. Scie. P.156.
- [21] C. Lion and al. Soc. Chim. Belges, 104, (1995), 515.
- [22] M. Pluhator, A. Thomson, R. Fedorak "Clinical aspects of trace elements", *Can J Gastroenterol*, 10, (1996), 97-103.
- [23] W. Stumm, J.J. Morgan, Aquatic Chemistry. Chemical equilibria and rates in natural water. 3rd edition, John Wiley & Sons, New York, USA, (1996).
- [24] M. Meili, , Mercury In Lakes And Rivers, *Metal Ions In Biological Systems*, 34, (1997), 21-51.
- [25] IUPAC, Atomic Weights Of The Elements : review 2000 (IUPAC Technical report), *Pure and Applied Chemistry*, 75, (2003), 683-800.
- [26] N.S. Bloom, On the chemical form of mercury in edible fish and marine invertebrate tissue. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 49, (1992), 1010-1017.
- [27] G.R. Southworth, R.R. M.J. Turner, Peterson, M.A. Bogle, Form of mercury in stream fish exposed to high concentrations of dissolved inorganic mercury, *Chemosphere* 30, (1995), 779-787.
- [28] D. Mergler, H.A. Anderson, L. H.M. Chan, K.R. Mahaffey, M. Murray, M. Sakamoto, A.H. Stern, Methylmercury Exposure and Health Effects In Humans: A Worldwide Concern. *Ambio*, 36, (2007), 3-11.
- [29] J. Munthe, R.A. Bodaly, B.A. Branfireun, C.T. Driscoll, C.C. Gilmour, R. Harris, M. Horvat, M. Lucotte, O. Malm, Recovery of Mercury-Contaminated Fisheries, *Ambio*, 36, (2007), 33-44.
- [30] T. Kjellstrom, P. Kennedy, S. Wallis, A. Stewart, L. Friberg, B. Lind, T. Wutherspoon, C. Mantell, Physical and mental development of children with prenatal exposure to mercury from fish. *Stage 2. Interviews and psychological tests at age 6, Solna. National Swedish Environmental Board, 112 Pp (Report N) 3642*, (1989).
- [31] A. Picot, N. Proust, Mercury And Its Compounds: from speciation to toxicity. *Actualite Chimique*, 4, (1998), 16-24.

- [32] Who, Evolution Of Certain Food Additives And Contaminants. Geneve, World Health Organization, 33 Th Report Of The Joint Fao/Who Expert Committee On Food Additives. Who Technical Report Series 776, (1989), 144.
- [33] P. Jitaru, Ultra-trace speciation analysis of mercury in the environment, Thèse de doctorat de l'Université d'Anvers, (2004).
- [34] WHO, Environmental Health Criteria 1, Mercury, ed. World Health Organisation, Suisse, (1976).
- [35] D. Mergler, H. A. Anderson, L. Hing Man Chan, K. R. Mahaffey, M. Murray, M. Sakamoto, A. H. Stern, Methylmercury Exposure and Health Effects in Humans: A Worldwide Concern, *Ambio*, 36, (2007), 3-11.
- [36] WHO, Environmental Health Criteria 101, Methylmercury, ed. World Health Organisation, Suisse, (1990).
- [37] M. Monperrus, Utilisation de traceurs isotopiques stables pour la spéciation du mercure et des butylétains, Thèse de doctorat de l'Université de Pau et des Pays de L'Adour, (2004).
- [38] P. Grandjean, M. Perez, Development neurotoxicity implications methylmercury research, *International Journal of Environment and Health*, 2, (2008), 417- 428.
- [39] E.D. Stein, Y. Cohen, A.M. Winer, Environmental distribution and transformation of mercury compounds. *Cri. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 26, (1996), 1- 43.
- [40] W.H. Schroeder, J. Munthe, Atmospheric Mercury--An Overview. *Atmosph. Environ.*, 32, (1998), 809-822.
- [41] R. P. Mason, G.-R. Sheu, Role Of The ocean in the global mercury cycle. *global biogeochem. cycles*, (2002), 16 (4):40/1-40/14 Doi:10.1029/2001gb001440.
- [42] I.M. Hedgecock, N. Pirrone, Chasing Quicksilver: Modeling The Atmospheric Lifetime Of Hg<sup>0</sup>(G) In The Marine Boundary Layer At Various Latitudes. *Environ. Sci. Technol.*, 38, (2004), 69-76.
- [43] N.E. Selin, D.J. Jacob, R.J. Park, R.M. Yantosca, S. Strode, L. Jaeglé, D. Jaffé, Chemical Cycling And Deposition Of Atmospheric Mercury: Global Constraints From Observations. *J. Geoph. Ysical Research-Atmospheres*, 112, (2007), 1-14.
- [44] K. Telmer, M. Costa, R. Simoes Angelica, E.S. Araujo, Y. Maurice, The source and fate of sediment and mercury in the Tapajos River, Para, Brazilian Amazon: Ground- and space-based evidence. *J. Environ. Manage*, 81, (2006), 101-113.
- [45] C.H. Conaway, J.R.M. Ross, R. Looker, R.P. Mason, A.R. Flegal, Decadal mercury trends in San Francisco Estuary sediments. *Environ. Res.*, 105, (2007), 53-66.

- [46] C.R. Hammerschmidt, W.F. Fitzgerald, C.H. Lamborg, P.H. Balcom, P.T. Visscher, Biogeochemistry Of Methylmercury In Sediments Of Long Island Sound. *Mar. Chem.*, 90, (2004), 31-52.
- [47] B. Muresan, D. Cossa, D. Jezequel, F. Prevot, S. Kerbellec, The biogeochemistry of mercury at the sediment-water interface in the Thau lagoon. 1. Partition and speciation. *Estuar. Coast. Shelf S.*, 72, (2007), 472-484.
- [48] T. W. Clarkson, L. Magos, The toxicology of mercury and its chemical compounds *Crit Rev Toxicol*, 36, (2006), 609-662.
- [49] M. Horvat, D. Gibicar, Speciation of Mercury: Environment, Food, Clinical, and Occupational Health dans "Handbook of Elemental Speciation II", ed. John Wiley and Sons, LTD, Angleterre, (2005).
- [50] P. A. Galindo, F. Feo, R. Garcia, E. Gomez, J. Borja, F. Fernandez, Mercurochrome allergy. Immediate and delayed hypersensitivity, *Allergy: European Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 52, (1997), 1138-1141.
- [51] P. A. Maxson, Global mercury production, use and trade dans "Dynamics of Mercury Pollution on Regional and Global Scales: Atmospheric Processes and Human Exposures Around the World", ed. Springer, Etats-Unis, (2005).

# **PARTIE B**



## **ETUDE EXPERIMENTALE**

## I. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyses utilisées. On s'est intéressé à l'extraction liquide-liquide du zinc (II) du cadmium (II) et du mercure (II) dans différents milieux par des extractants commercialisés et synthétisés:

- L'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) et le tributylphosphate (TBP) pour l'extraction du zinc (II) en milieu acétate, ainsi que leur mélange pour tester l'effet synergique.
- Deux liquides ioniques de type imidazolium:
  - le phosphate de 1-butyl-imidazolium di (2-éthylhexyl) symbolisé par ([BIm<sup>+</sup>][D<sub>2</sub>EHP<sup>-</sup>]), synthétisé à partir du 1-Butylimidazole et le D2EHPA;
  - le phosphate de 1-méthyl-imidazolium di (2-éthylhexyl) symbolisé par ([MIm<sup>+</sup>][D<sub>2</sub>EHP<sup>-</sup>]), synthétisé à partir du 1-Méthylimidazole et le D2EHPA;

Ces extractants ont été testés pour l'extraction du cadmium (II) et du mercure (II) en milieu iodure et chlorure respectivement.

- Trois liquides ioniques de type ammonium:
  - le chlorure trioctylméthyl ammonium (Aliquat 336), symbolisé par (R<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>);
  - le thiocyanate trioctylméthyl ammonium, symbolisé par (R<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup>SCN<sup>-</sup>), synthétisé à partir d'Aliquat 336 et de NH<sub>4</sub>SCN;
  - l'hydrogénophosphate trioctylméthyl ammonium, symbolisé par (R<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>), synthétisé à partir d'Aliquat 336 et de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

Ces extractants ont été testés pour l'extraction du cadmium (II) en milieu nitrate.

## II. REACTIFS ET APPAREILS UTILISES

### II.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 14](#), et dont les puretés sont celles données par les fournisseurs.

**Tableau 14: Récapitulatif des réactifs utilisés**

Réactif	Formule brute	Fournisseur
Acétate de zinc	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	Fluka
Nitrate de cadmium	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Fluka
Iodure de cadmium	$CdI_2$	Aldrich
Chlorure de mercure	$HgCl_2$	Aldrich
Acide acétique	$CH_3COOH$	Fluka
Acide nitrique	$HNO_3$	RIEDEL-de Haén
Acide chlorhydrique	$HCl$	Aldrich
Acétate de sodium	$CH_3COONa$	Aldrich
Nitrate de sodium	$NaNO_3$	Panreac
Chlorure de sodium	$NaCl$	Aldrich
Iodure de potassium	$KI$	Aldrich
Thiocyanate de potassium	$KSCN$	Panreac
Thiocyanate d'ammonium	$NH_4SCN$	Fluka
Hydrogénophosphate de sodium	$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	Fluka
1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN)	$C_{15}H_{11}N_3O$	Aldrich
4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR)	$C_{11}H_9N_3O_2$	Fluka
1-Méthylimidazole	$C_4H_6N_2$	Aldrich
1-Butylimidazole	$C_7H_{12}N_2$	Aldrich
Di (2-éthylhexyl) phosphate	$C_{16}H_{35}O_4P$	Fluka
Tributylphosphate	$C_{12}H_{24}O_4P$	Aldrich
Aliquat 336	$CH_3N [(CH_2)_7CH_3]_3Cl$	Merck
Ethanol absolu	$C_2H_5OH$	Merck
Chloroform	$CHCl_3$	Fluka
Dichlorométhane	$CH_2Cl_2$	Fluka
Acéton	$C_3H_6O$	Fluka
Solutions tampon	pH = 9, 10 et 12	RIEDEL-de Haén



## II.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 type Consort C831 utilisant une électrode combinée. 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 du cation métallique Cd(II).

Le cation Zn(II) a été quantifié par spectrométrie d'absorption atomique de type Perkin-Elmer, assisté par micro-ordinateur (modèle Analyste 300).

Le potassium et le sodium ont été analysés en solution aqueuse après extraction par un photomètre de flamme type JENWAY PFP7.

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

**1- Les spectres de RMN  $^1\text{H}$**  ont été enregistrés à 400 MHz sur un appareil Bruker AC 400. Les produits ont été analysés dans le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ) ou dans l'eau deutérée ( $\text{D}_2\text{O}$ ) 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.

**2- Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$**  ont été enregistrés 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 ( $\text{CDCl}_3$ ) ou dans l'eau deutérée ( $\text{D}_2\text{O}$ ) avec comme référence interne le tétraméthylsilane (TMS). Les déplacements chimiques sont donnés en ppm et les constantes de couplage J en Hz.

**3- Les spectres RMN  $^{31}\text{P}$**  ont été enregistrés 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 ( $\text{CDCl}_3$ ) ou dans l'eau deutérée ( $\text{D}_2\text{O}$ ) avec comme référence externe l'acide phosphorique. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm.

**4- 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  $\text{cm}^{-1}$ . Seuls les pics significatifs sont listés.

### III. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

#### III.1. Synthèse et caractérisation des liquides ioniques de type imidazolium

##### III.1.1. Synthèse et caractérisation de phosphate de 1-méthyl-imidazolium di (2-éthylhexyl) ([MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>])

###### III.1.1.1. Procédé de synthèse

Un mélange équimolaire de D2EHPA (6,448g, 20 mmol) et le 1-Méthylimidazole (1,640g, 20 mmol) a été mis dans un ballon de 250 mL pendant 24h à température ambiante (20°C), 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. Le liquide ionique lavé a été séché sur le sulfate de magnésium anhydre et chauffé sous vide à 70 °C afin d'éliminer le solvant. La pureté du produit final a été caractérisée avec <sup>1</sup>H RMN, <sup>13</sup>C RMN, <sup>31</sup>P RMN et FTIR. Un rendement de 98 % a été obtenu.

###### III.1.1.2. Caractérisation

**RMN <sup>1</sup>H:**  $\delta$ /TMS (ppm) = 0.98 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.56 (m, 2H, CH), 3.49 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O P), 5.0 (t, 1H, NH), 5.72 (q; 1H, CHar), 5.89 (q; 1H, CHar), 6.36 (q; 1H, CHar), 7.11 (F, 1 H, P(OH)).

**RMN <sup>13</sup>C:**  $\delta$ /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.

**RMN <sup>31</sup>P:**  $\delta$ /H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ppm) = 0.03.

**IRTF:**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 895 (f), 1045 (P OC, F, L), 1240 (P = O, F, L), 1380 (f), 1470 (m), 1685 (f, L), 2855 (F), 2955 (F).

$\delta$ , déplacement chimique;  $\nu$ , nombre d'onde; s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; m, multiplet; J, constante de couplage; F, fort; L, large; f, faible.

##### III.1.2. Synthèse et caractérisation de phosphate de 1-butyl-imidazolium di (2-éthylhexyl) ([BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>])

###### III.1.2.1. Procédé de synthèse

Un mélange équimolaire de D2EHPA (6,448g, 20 mmol) et le 1-Méthylimidazole (2,483g, 20 mmol) a été mis dans un ballon de 250 mL pendant 24h à température ambiante (20°C). Un liquide jaune visqueux a été formé et lavé trois fois avec un volume de 50 mL d'acétate d'éthyle dans une ampoule à décanter. Le liquide ionique lavé a été séché sur le

sulfate de magnésium anhydre et chauffé sous vide à 70°C afin d'éliminer le solvant. Un rendement de 98 % a été obtenu.

### III.1.2.2. Caractérisation

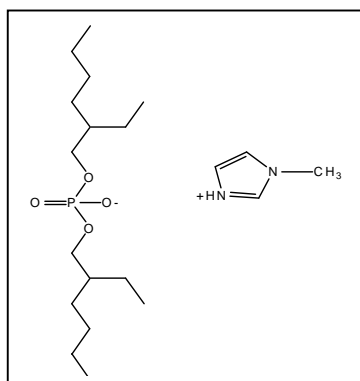
**RMN <sup>1</sup>H:**  $\delta$ /TMS (ppm) = 0.96 (m, 15H, CH<sub>3</sub>), 1.33 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.56(m, 4H, CH), 3.93 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O P), 5.0 (t, 1H, NH), 5.72 (q; 1H, CHar), 5.89 (q; 1H, CHar), 6.36 (q; 1H, CHar), 7.11 (F, 1H, P(OH)).

**RMN <sup>13</sup>C:**  $\delta$ /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.

**RMN <sup>31</sup>P:**  $\delta$ /H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ppm) = 0.02.

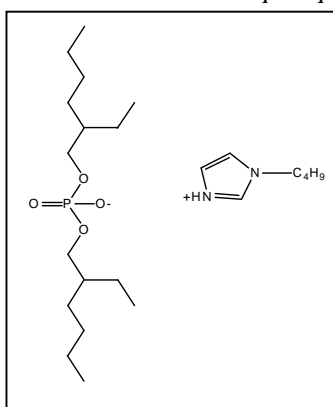
**IRTF:**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 895 (w), 1045 (P OC, F, L), 1240 (P=O, F, L), 1380 (f), 1470 (m), 1685 (f, L), 2855 (F), 2955 (F).

$\delta$ , déplacement chimique;  $\nu$ , nombre d'onde; s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; m, multiplet; J, constante de couplage; F, Fort; L, large; f, faible



Aspect: liquide visqueux jaune  
Formule brute: C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P  
Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>): 404,53  
Rendement (%)  $\approx$  98

**Figure 22:** Présentation de phosphate de 1-Méthyl-imidazolium di (2-éthylhexyl).



Aspect: liquide visqueux jaune  
Formule brute: C<sub>23</sub>H<sub>47</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P  
Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>): 446,61  
Rendement (%)  $\approx$  98

**Figure 23:** Présentation de phosphate de 1-Butyl-imidazolium di (2-éthylhexyl).

### III.2. Synthèse et caractérisation des liquides ioniques de type ammonium

#### III.2.1. Synthèse et caractérisation de thiocyanate trioctylméthyl ammonium ( $R_3CH_3N^+ SCN^-$ )

La réaction de synthèse s'effectue par l'addition de  $NH_4SCN$  dissout dans l'éthanol sur le sel d'ammonium quaternaire (Aliquat336), selon la réaction suivante :



Avec  $R = C_8H_{17}$

##### III.2.1.1. Procédé de synthèse

20 mmol (1,520 g) de  $NH_4SCN$  dans l'éthanol sont ajoutés gouttes à gouttes à 20 mmol (8,083 g) d'Aliquat 336 dissout dans l'éthanol chaud. Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 2 heures à la température ambiante. Après décantation et filtration sous vide, le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Un lavage est effectué deux fois par 10 mL d'acétone suivi par l'évaporation. Notre produit de synthèse est un liquide visqueux de couleur jaune marron. Le rendement est de 75 %.

##### III.2.1.2. Caractérisation

**IRTF:**  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 2929 ( $CH_3$ , F), 2054 ( $C\equiv N$ , F), 731 ( $CH_2$ )<sub>7</sub>, 1467 ( $CH_2$  et  $CH_3$ ), 1218 (N-C), 588 (C-S)

#### III.2.2. Synthèse et caractérisation de l'hydrogénophosphate trioctylméthyl ammonium ( $R_3CH_3N^+ H_2PO_4^-$ )

La réaction de synthèse s'effectue par l'addition de  $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$  dissout dans l'eau distillée sur le sel d'ammonium quaternaire (Aliquat336), selon la réaction suivante:



##### III.2.2.1. Procédé de synthèse

20 mmol (3,120 g) de  $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$  dans l'eau distillée sont ajoutés gouttes à gouttes à 20 mmol (8,083 g) d'Aliquat 336 dissout dans l'éthanol chaud. Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 2 heures à la température ambiante. Après décantation et filtration sous vide, le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Un lavage est effectué deux fois par 10 mL d'acétone suivi par l'évaporation.

L'élimination des ions chlorure a été vérifié par le test formation du précipité AgCl à l'aide d'une solution de AgNO<sub>3</sub>. Le produit de synthèse est un liquide visqueux de couleur jaune avec un rendement de 75 %.

### III.2.2.2. Caractérisation

**IRTF:**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2929 (CH<sub>3</sub>, F), 2343 (P-OH, L), 1305 (P=O, FL), 729 (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>, 1465 (CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>), 1100 (N-C, F)

## IV. PROCEDE D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

### IV.1. Introduction

Les solutions d'ion métalliques de Zn(II), Cd(II) et Hg (II) sont préparées dans l'eau distillée. L'extraction liquide-liquide du zinc(II) a été effectuée à partir d'une phase aqueuse de Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O en contact avec une phase organique contenant les extractants D2EHPA, TBP ou le mélange « D2EHPA-TBP » dilué dans le chloroforme.

L'extraction par solvant du cadmium (II) en milieu iodure a été effectuée à partir d'une phase aqueuse de CdI<sub>2</sub> en contact avec une phase organique contenant les liquides ioniques ([MIm<sup>+</sup>][ D2EHP<sup>-</sup>]) et ([BIm<sup>+</sup>][ D2EHP<sup>-</sup>]), séparément, dilués dans le chloroforme.

L'extraction par solvant du mercure (II) en milieu chlorure a été effectuée à partir d'une phase aqueuse de HgCl<sub>2</sub> en contact avec une phase organique contenant les liquides ioniques ([MIm<sup>+</sup>][ D2EHP<sup>-</sup>]) et ([BIm<sup>+</sup>][ D2EHP<sup>-</sup>]), séparément, dilués dans le chloroforme.

L'extraction par solvant du cadmium (II) en milieu nitrate a été effectuée à partir d'une phase aqueuse de Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O en contact avec une phase organique contenant les liquides ioniques (R<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup>), (R<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup> SCN<sup>-</sup>) et (R<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup> H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>), séparément, dilués dans le dichlorométhane.

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 ou le coefficient de distribution.

### IV.2. Procédure d'extraction

Le procédé d'extraction liquide-liquide est réalisé dans des Erlenmeyers parfaitement agités (la vitesse d'agitation a été fixée à 300 tours/min). Un volume bien déterminé de la solution aqueuse est mis en contact avec un volume de la solution organique, cela pendant un temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre

déterminé par une étude cinétique. A la fin de l'extraction, les deux phases liquides sont séparées par décantation. Un échantillon de la solution aqueuse est acheminé à l'analyse afin de déterminer la concentration de l'ion métallique après extraction.

Les pH initial et d'équilibre des solutions ( $\text{pH}_i$  et  $\text{pH}_f$ ) ont été mesurés à l'aide d'un pH-mètre. Le pH initial est ajusté si besoin en début d'expérience.

### IV.3. Extraction liquide-liquide du Zn(II) par le D2EHPA

#### IV.3.1. Cinétique d'extraction

Dans le but d'obtenir le temps de contact nécessaire pour atteindre le maximum de rendement, on a effectué l'étude cinétique de transfert du soluté de la phase aqueuse à la phase organique. Les concentrations sont prises égales à 50 mM pour le D2EHPA et 10 mM pour Zn (II) ; avec un rapport volumique  $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$ ,  $\text{pH}_i = 5,95$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ .

#### IV.3.2. Effet du rapport volumique

Nous avons effectué des tests d'extraction du zinc (II) par le D2EHPA pour différents rapports volumiques. Les concentrations de la phase aqueuse en zinc et organique en extractant sont prise égales à 10 mM et 50 mM respectivement.

#### IV.3.3. Effet du rapport molaire Q

L'étude de ce paramètre est réalisée en fixant tous les paramètres et on ne faisant varier que le rapport entre le nombre de mole de l'extractant dans la phase organique et le nombre de mole du métal dans la phase aqueuse.

$$Q = \frac{n_{\text{Extractant}}}{n_{\text{Métal}}} \quad (19)$$

Pour évaluer l'effet de Q sur le rendement d'extraction nous avons travaillé sur un intervalle de  $Q = [0,2 - 20]$  et deux concentrations en D2EHPA (10 mM et 50 mM). Les valeurs des autres paramètres de cette étude sont :  $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$ ,  $t = 30$  min,  $\text{pH}_i = 5,95$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ .

#### IV.3.4. Effet de la concentration en extractant

L'étude de l'extraction est réalisée pour des solutions en Zn (II) de concentration égale ( $10^{-2}$  M) avec différentes concentration d'extractant comprises entre 1 et 50 mM. Les autres paramètres sont fixées:  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $t = 30$  min,  $pH_i = 5,95$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ .

#### III.3.5. Effet du pH

L'étude de l'extraction est réalisée pour des solutions en Zn (II) de concentration égale (10 mM) ; en utilisant deux concentrations en extractant: 5 mM et 10 mM.

#### IV.3.6. Effet de l'ajout d'acide acétique

La solution aqueuse est constituée de Zn(II) de concentration égale à 10 mM avec addition de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  à différentes concentrations (50, 100 et 200 mM). Les concentrations en extractant sont prises de 1 mM jusqu'à 50 mM.

On garde les autres paramètres fixes:  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $t = 30$  min,  $pH_i = 5,95$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ .

#### IV.3.7. Effet de la force ionique

L'étude de ce paramètre est réalisée en fixant tous les paramètres, et on ne faisant varier que la force ionique de la phase aqueuse par l'ajout d'un sel. La solution aqueuse est constituée de  $\text{Zn}^{2+}$  de concentration égale à 10 mM avec addition de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  à différentes concentrations (50, 100 et 200 mM). Les concentrations en extractant sont prises de 1 mM jusqu'à 50 mM.

#### IV.4. Extraction du zinc (II) par le TBP seul et le mélange « D2EHPA - TBP »

Dans ce qui suit, nous proposons d'étudier l'évolution des rendements d'extraction du zinc (II) par le TBP seul et le mélange (D2EHPA-TBP), dans différents milieux. Les expériences du milieu combiné d'extractants ont été réalisées en conservant les concentrations en TBP (1, 10 et 20 mM) constantes tout en faisant varier ceux de l'agent d'extraction organophosphoré (D2EHPA) dans l'intervalle [1-10 mM].

- **Milieu neutre**

La solution aqueuse est constituée de  $\text{Zn}^{2+}$  de concentration égale à 10 mM. Les autres paramètres sont fixés:  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $t = 30$  min,  $pH_i = 5,95$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ .

- **Milieu acide**

Dans les mêmes conditions opératoires que précédemment décrites, on ajoute à la phase aqueuse l'acide acétique (50 mM).

- **Milieu acétate de sodium**

Dans les mêmes conditions que précédemment décrites, on ajoute à la phase aqueuse de l'acétate de sodium (50 mM).

#### **IV.5. Etude comparative de l'extraction liquide-liquide du Cd(II) en milieu iodure par ([MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]) et ([BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>])**

##### **IV.5.1. Etude cinétique**

Afin d'établir le temps de contact pour les expériences d'équilibre, des volumes égaux de la solution aqueuse (1 mM de Cd (II), pH<sub>i</sub> = 6,6, V<sub>aq</sub>/V<sub>org</sub> = 1) et organique (5 mM de liquide ionique dans le chloroforme) ont été contactés à 24, 30 et 45 °C. Les échantillons ont été prélevés à différents moments jusqu'à 60 min.

##### **IV.5.2. Effet du rapport volumique**

L'effet de la variation du rapport volumique (V<sub>aq</sub>/V<sub>org</sub>) 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 :

[Cd(II)] = 1 mM, [LI] = 50 mM, pH<sub>i</sub> = 6,6, T = 24°C

##### **IV.5.3. 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 Cd(II).

L'influence du pH initiale de la solution aqueuse a été examiné dans le domaine suivant: 3,0 à 6,6.

On garde les autres paramètres fixes : [Cd(II)] = 1 mM, [LI] = 5 mM, V<sub>aq</sub>/V<sub>org</sub> = 1, et T = 24°C.



#### IV.5.4. Effet de la concentration initiale du liquide ionique

L'étude de l'influence de la variation de la concentration initiale des liquides ioniques sur le rendement de l'extraction du Cd(II), a été réalisée dans l'intervalle allant de 1 à 10 mM. Les autres paramètres ont été maintenus constants:  $[Cd(II)] = 1 \text{ mM}$ ,  $V_{aq} / V_{org} = 1$ ,  $pHi = 6,6$  et  $T = 24^\circ\text{C}$ .

#### IV.5.5. Effet de la force ionique

Pour vérifier cet effet, les expériences d'extraction ont été réalisées en équilibrant 5 mM de liquide ionique avec 1 mM de Cd (II) en présence de différentes concentrations en sels: NaCl, CH<sub>3</sub>COONa et KI, à  $pHi = 6,6$ . Les rendements d'extraction ont été déterminés pour différents rapports massiques entre le cation du sel et le cation métallique Cd(II). Le rapport massique ( $X/Cd^{2+}$ ) varie entre 0,1 et 10; avec  $X = Na^+$  ou  $K^+$ .

Le potassium et le sodium ont été analysés dans les solutions aqueuses avant et après extractions par le photomètre à flamme.

Les valeurs des autres paramètres sont les suivantes:  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $T = 24^\circ\text{C}$ .

#### IV.6. Etude comparative de l'extraction liquide-liquide du Hg(II) en milieu chlorure par ([MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]) et ([BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>])

##### IV.6.1. Etude cinétique

Pour établir le temps d'équilibre, des volumes égaux de la solution aqueuse (1 mM de Hg(II),  $pHi = 5,81$ ,  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ) et organique (5 mM de liquide ionique dans le chloroforme) ont été contactés à  $20^\circ\text{C}$ . Les échantillons ont été prélevés à différents moments jusqu'à 60 min.

##### IV.6.2. Effet du rapport volumique

L'effet de la variation du rapport volumique ( $V_{aq}/V_{org}$ ) 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:

$[Hg(II)] = 1 \text{ mM}$ ,  $[LI] = 5 \text{ mM}$ ,  $pHi = 5,81$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

#### IV.6.3. 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 en Hg (II).

L'influence du pH initiale a été examinée dans le domaine suivant : 2,20 à 6,40; et en gardant les autres paramètres fixés:  $[\text{Hg(II)}] = 1 \text{ mM}$ ,  $[\text{LI}] = 5 \text{ mM}$ ,  $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ .

#### IV.6.4. Effet de la concentration initiale du liquide ionique

L'étude de l'influence de la variation de la concentration initiale des liquides ioniques sur le rendement de l'extraction du Hg(II), a été réalisée dans l'intervalle allant de 1 à 10 mM. Les autres paramètres ont été maintenus constants :  $[\text{Hg(II)}] = 1 \text{ mM}$ ,  $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$ ,  $\text{pHi} = 5,81$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ .

#### IV.6.5. Effet de la force ionique

Les expériences d'extraction ont été réalisées en équilibrant 5 mM de liquide ionique avec 1 mM de Hg (II) en présence de NaCl à différentes valeurs de pHi (3,44, 5,81 et 6,44). Les rendements d'extraction ont été déterminés à différents rapports massiques entre le cation du sel et le cation métallique Hg(II). Le rapport massique ( $\text{Na}^+ / \text{Hg}^{2+}$ ) varie entre 0,1 et 10.

Une étude comparative de l'extraction de Hg(II) par le ( $[\text{MIm}^+] [\text{D2EHP}^-]$ ) en présence de NaCl et  $\text{CH}_3\text{COONa}$  a été menée, à  $\text{pHi} = 5,81$ .

Les valeurs des autres paramètres sont les suivantes:  $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

#### IV.6.6. Effet de la température

L'effet de la température sur l'extraction de Hg (II) par les deux liquides ioniques a été examiné à 20, 30 et  $45^\circ\text{C}$ .

#### IV.7. Etude comparative de l'extraction liquide-liquide du Cd(II) en milieu nitrate par ( $\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+ \text{Cl}^-$ ), ( $\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+ \text{SCN}^-$ ) & ( $\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+ \text{H}_2\text{PO}_4^-$ )

Afin de déterminer les meilleures conditions d'extraction du cadmium (II) par les liquides ioniques ( $\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+ \text{Cl}^-$ ,  $\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+ \text{SCN}^-$  et  $\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+ \text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), notre étude a porté sur la variation des paramètres suivants:

#### IV.7.1. Le temps d'agitation

Une cinétique d'extraction a été effectuée pour deux concentrations en liquide ionique (10 et 50 mM) et une concentration fixée du Cd(II) égale 1 mM; et ceci afin d'obtenir le temps optimal d'extraction. Des prélèvements d'échantillons ont été faits pour l'analyse dans les temps de contact suivants: 2, 5, 10, 20, 30, 40 et 50 min. Les autres paramètres ont été maintenus constants :  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $pHi = 6,21$  et  $T = 20^{\circ}C$ .

#### IV.7.2. Effet du pH initial de la phase aqueuse

L'étude de l'extraction est réalisée pour des solutions en Cd (II) de concentration égale à 1 mM et à différentes valeurs de  $pHi$  comprises entre 2,00 et 7,38. La concentration de l'extractant est de 50 mM et on garde les autres paramètres fixes :  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $t = 30$  min, et  $T = 20^{\circ}C$ .

#### IV.7.3. Effet de la concentration en extractant

L'étude de l'extraction est réalisée pour des solutions en Cd (II) de concentration égale 1 mM avec différentes concentrations d'extractant comprises entre 10 et 100 mM. Les autres paramètres sont fixés:  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $t = 30$  min,  $pHi = 6,21$  et  $T = 20^{\circ}C$ .

#### IV.7.4. Effet de rapport molaire Q

L'influence de la variation du rapport molaire sur le rendement de l'extraction, du Cd(II) par les différents liquides ioniques, a été étudiée dans un intervalle de Q qui varie entre 1 et 100. Les valeurs des autres paramètres sont les suivantes:

$[Cd(II)] = 1$  mM,  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $t = 30$  min,  $pHi = 6,21$  et  $T = 20^{\circ}C$ .

#### IV.7.5. Effet de la force ionique

L'étude de ce paramètre est réalisée en fixant tous les paramètres, et on ne faisant varier que la force ionique de la phase aqueuse par l'ajout d'un sel.

Une solution en Cd(II) de concentration 1 mM est modifiées par l'ajout de  $NaNO_3$  ou  $KSCN$  à différentes concentrations (10, 50 et 100 mM), puis sont mises en contacte avec des concentrations différentes d'extractant allant de 10 à 100 mM.

#### **IV.7.6. Effet de la température**

L'effet de la température sur l'extraction de cadmium pour les différents extractants a été étudié à trois températures différentes: 20, 30 et 38°C. L'étude est réalisée en fixant tous les paramètres et on ne faisant varier que la température et la concentration de l'extractant qui varie entre 10 à 100 mM. Les valeurs des autres paramètres sont maintenues constantes :  $[Cd(II)] = 1 \text{ mM}$ ,  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $t = 30 \text{ min}$ ,  $pHi = 6,21$ .

#### **IV.7.7. Effet de $HNO_3$ sur la récupération du Cd(II) de la phase organique (déextraction)**

On met en contact et sous agitation pendant 30 min, un volume de 5 mL d'une solution de  $HNO_3$  à différentes concentrations de 5 à 1000 mM avec 5 mL de la phase organique saturée en Cd (II). Ensuite, on sépare les deux phases et on détermine la concentration du Cd(II) dans la phase aqueuse par spectrométrie UV-Visible.

### **V. METHODES D'ANALYSE QUANTITATIVE**

#### **V.1. Méthode de dosage par spectrométrie d'absorption atomique**

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

La spectroscopie atomique repose sur l'analyse de l'intensité lumineuse d'une longueur d'onde spécifique d'un élément. L'élément porté à une certaine température, libère des atomes, la flamme est traversée par un faisceau lumineux dont la longueur d'onde est typique de l'élément à analyser (lampe à cathode creuse) ; une partie de ces radiations est absorbée par les atomes présents dans la flamme. On mesure ainsi l'affaiblissement du rayonnement. Les longueurs d'onde et les intensités énergétiques absorbées sont fonction de la concentration de l'élément (Loi de Beer-Lambert), ce qui nous permet de doser l'élément.

#### **V.2. Méthode de dosage par spectrophotométrie UV-Visible**

##### **V.2.1. Analyse quantitative du Cd(II) en milieu iodure en utilisant le PAN comme agent complexant**

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

Un volume bien déterminé (0,1 mL) de la phase aqueuse (Cd(II)) a été prélevé puis mis en contact avec 0,2 mL de la solution du PAN et 0,7 mL de la solution tampon (pH = 12). On mesure l'absorbance de cette solution à  $\lambda_{\max} = 580 \text{ nm}$  [1].

### **V.2.2. Analyse quantitative du Hg(II) en milieu chlorure en utilisant le PAN comme agent complexant**

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

0,2 mL de la phase aqueuse Hg(II) a été prélevé puis mis en contact avec 0,3 mL de la solution du PAN et 3 mL de la solution tampon (pH = 13). On mesure l'absorbance de cette solution à  $\lambda_{\max} = 580 \text{ nm}$  [1].

### **V.2.3. Analyse quantitative du Cd(II) en milieu nitrate en utilisant le PAR comme agent complexant**

Le suivi de la concentration de l'ion cadmium en phase aqueuse après extraction est réalisé par spectrophotométrie UV/Visible: Un volume bien déterminé (0,2 mL) de la phase aqueuse Cd(II) a été prélevé puis mis en contact avec 0,5 mL de la solution du PAR et 3 mL de la solution tampon (pH = 9). On mesure l'absorbance de cette solution à  $\lambda_{\max} = 495 \text{ nm}$  [2].

**VI. REFERENCE**

- [1] Z. Ali Abu – Zuhri, Pyridylazo compounds as analytical reagents a review, *J. Res.*, 1, (1987), 30 – 40.
- [2] C. Xiong, C. Yao, L. Wang, J. Ke, Adsorption behavior of Cd(II) from aqueous solutions onto gel-type weak acid resin, *Hydrometallurgy*, 98, (2009), 318-324.

## **PARTIE C**

A decorative scroll graphic with a blue border and a gradient fill from light to dark grey. The scroll is unrolled on the left and right sides, with the text centered within it.

### **RESULTATS & DISCUSSION**

## INTRODUCTION

Ce présent travail est divisé en trois grands chapitres:

- Etude de l'extraction liquide-liquide de Zn(II) en milieu acétate par le D2EHPA seul et par le mélange (D2EHPA + TBP).

- Etude de l'extraction liquide-liquide de Cd(II) en milieu iodure et Hg(II) en milieu chlorure par deux liquides ioniques synthétisés de type imidazolium:

- le phosphate de 1-méthyl-imidazolium di (2-éthylhexyl),
- le phosphate de 1-butyl-imidazolium di (2-éthylhexyl).

- Etude comparative de l'extraction liquide-liquide de Cd(II) en milieu nitrate par trois liquides ioniques de type ammonium:

- le chlorure trioctylméthyl ammonium (Aliquat 336),
- le thiocyanate trioctylméthyl ammonium,
- l'hydrogénophosphate trioctylméthyl ammonium.

Dans chaque chapitre, une étude paramétrique a été réalisée dans le but de déterminer les conditions optimales d'extraction.

Dans le 3<sup>ième</sup> chapitre une étude expérimentale a été effectuée selon le modèle mathématique « plan factoriel » qui nous permettra de prédire les performances de l'extraction.

## I. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU ZINC(II) EN MILIEU ACETATE PAR LE D2EHPA & LE « D2EHPA + TBP »

### I.1 Extraction liquide-liquide du zinc(II) en milieu acétate par le D2EHPA

Au cours des dernières années, le procédé d'extraction de zinc (II) par le D2EHPA a été réalisé par de nombreux chercheurs. Shiri-Yekta et coll. [1] ont étudié la séparation du zinc, du cadmium et du plomb par le D2EHPA dissout dans le cyclohexane. Mellah et coll. [2] ont étudié l'extraction par solvant de zinc et de cadmium en milieu acide phosphorique par le D2EHPA dilué dans le kérosène, et ont proposé certains complexes, tels que  $ZnR_2 (HR)_{org}$  et  $CdR_2 (HR)_{1/2 org}$ , présents dans la phase organique.

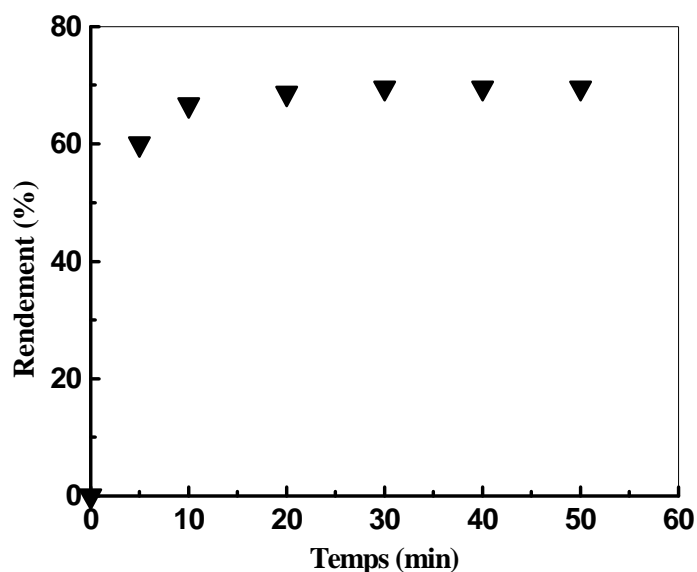
Dans le présent travail, on développe le procédé d'extraction par solvant de Zn (II) en milieu acétate, en utilisant l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique dilué dans le chloroforme.



Différents paramètres tels, l'effet du temps d'agitation, les concentrations initiales, le rapport molaire, pH initial, etc ... ont été optimisés. L'effet synergique a été étudié par l'ajout du tributylphosphate.

### I.1.1. Cinétique d'extraction

Les concentrations du zinc (II) et de D2EHPA sont prises égales à 10 mM et 50 mM respectivement. Les résultats obtenus sont représentés dans la [Figure 24](#). 30 minutes d'agitation est le temps suffisant pour atteindre l'équilibre.



**Figure 24:** Etude cinétique de l'extraction du zinc (II)  
 $[Zn(II)] = 10 \text{ mM}$ ,  $[D2EHPA] = 50 \text{ mM}$ ,  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $pHi = 5,95$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

### I.1.2. Effet du rapport volumique

Les résultats présentés dans la [Figure 25](#) montrent la variation du rendement d'extraction avec le rapport volumique des deux phases aqueuse et organique. Les résultats montrent qu'un rapport volumique  $V_{aq} / V_{org}$  égal à 1, correspond au meilleur rendement d'extraction (69,5%).

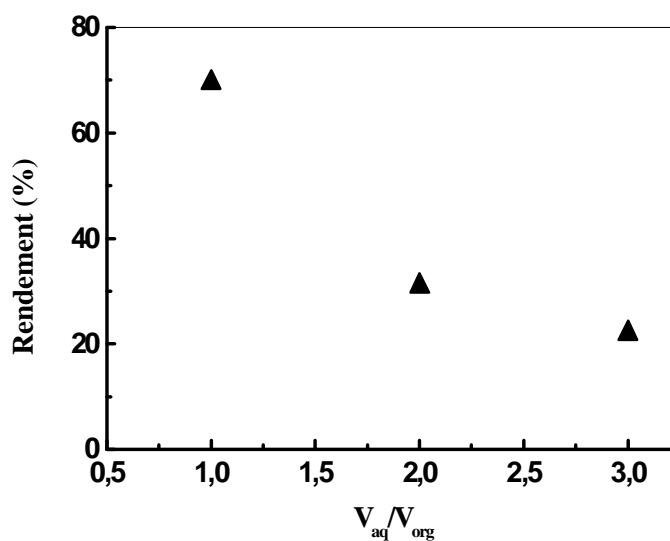


Figure 25: Effet du rapport volumique sur le rendement d'extraction du Zn(II) par le D2EHPA.  $[Zn(II)] = 10 \text{ mM}$ ,  $[D2EHPA] = 50 \text{ mM}$ ,  $pHi = 5,95$ ,  $t = 30 \text{ min}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

### I.1.3. Effet du rapport molaire

La Figure 26, montre que pour une concentration de 10 mM en D2EHPA, le maximum du rendement est atteint pour une valeur de Q égale à 1 ( $R_{max} = 50\%$ ). Par contre pour 50 mM en D2EHPA, le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de Q ( $R_{max} = 83,53\%$ ).

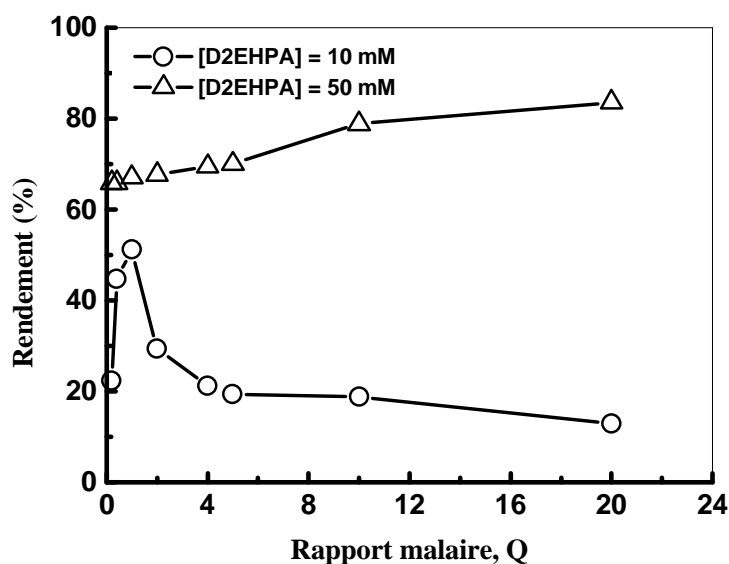
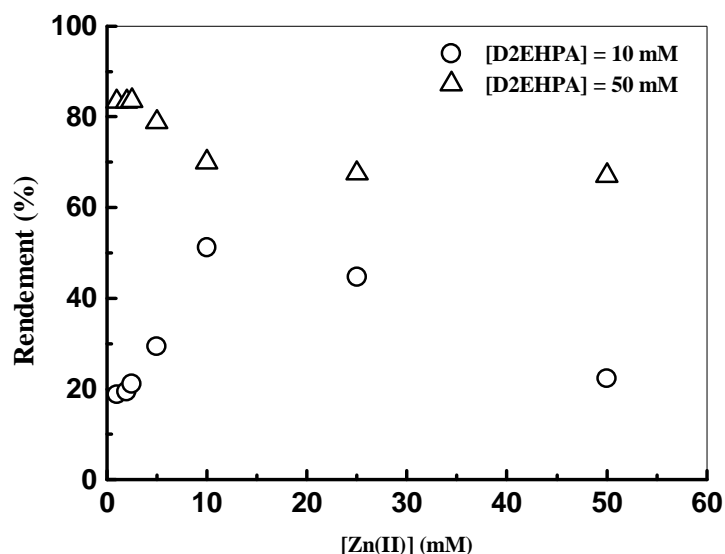


Figure 26: Evolution du rendement d'extraction du Zn(II) en fonction de Q.  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $t = 30 \text{ min}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

#### I.1.4. Effet de la concentration initiale du Zn(II)

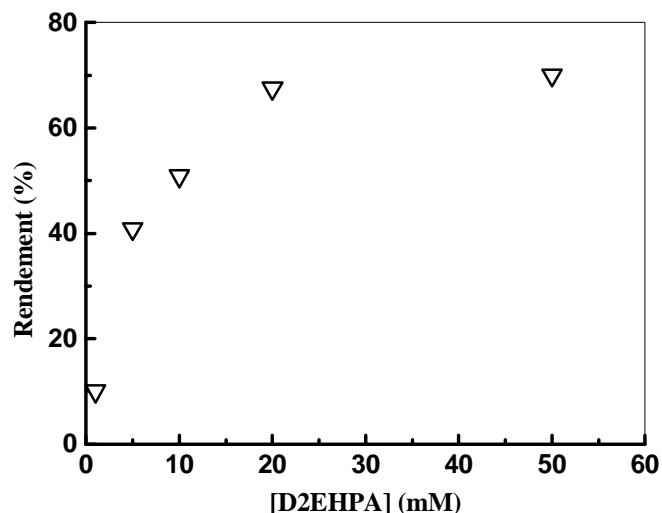
L'effet de la concentration initiale de zinc(II) sur le rendement d'extraction a été étudié dans la gamme de 1 à 50 mM (**Figure 27**). On observe que le D2EHPA à une concentration de 50 mM, donne une meilleure extraction pour des concentrations en zinc (II) inférieures à 5 mM. Pour une concentration de 10 mM en D2EHPA, le rendement d'extraction augmente de 18,8 à 51,2 % dans la première gamme de concentration de zinc 1 à 10 mM, puis il diminue.



**Figure 27:** Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration du Zn (II).  
 $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $t = 30$  min,  $T = 20^{\circ}\text{C}$ .

#### I.1.5. Influence de la concentration en extractant

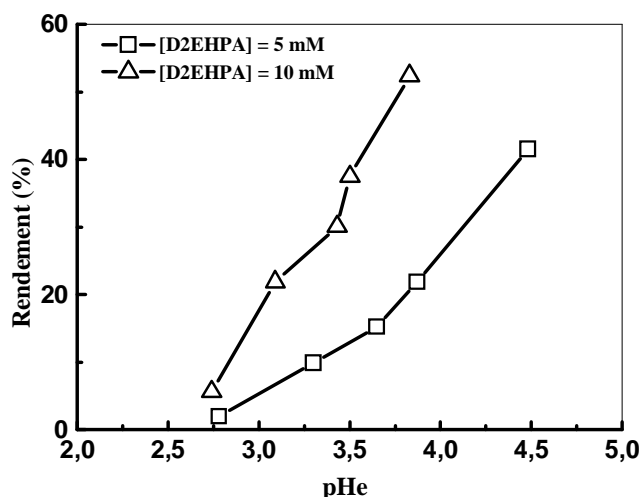
L'effet de la concentration de D2EHPA sur le rendement d'extraction a été étudié dans la gamme de 1 à 50 mM, à un pH initial égal à 3,0. On a observé que le rendement d'extraction augmente avec la concentration d'extractant (**Figure 28**). Au-delà de 20 mM, la concentration en D2EHPA n'a pas d'effet sur le rendement de l'extraction.



**Figure 28:** Evolution du rendement d'extraction du Zn(II) en fonction de la concentration en D2EHPA.  $[Zn(II)] = 10 \text{ mM}$ ,  $pH_i = 5,95$ ,  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $t = 30 \text{ min}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

### I.1.6. Effet du pH initial

Les études expérimentales sur l'extraction de zinc ont été effectuées en utilisant des concentrations d'alimentation organique de 5 mM et 10 mM en D2EHPA, avec une concentration fixe de zinc égale à 10 mM. Les rendements d'extraction augmentent avec l'augmentation du pH d'équilibre de la phase aqueuse (Figure 29). Ceci pourrait être expliqué par le fait que dans le domaine de  $pH_e$  (2,8 à 4,5), l'extraction a été régie par la réaction d'échange de cations, dans lequel les protons sont échangés [3].



**Figure 29:** Evolution du rendement d'extraction du Zn(II) en fonction de pH d'équilibre.  $[Zn(II)] = 10 \text{ mM}$ ,  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $t = 30 \text{ min}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

### I.1.7. Etude de la réaction d'extraction

L'échange de cations est le principal mode d'action de D2EHPA au cours de la réaction d'extraction. L'atome d'oxygène du groupe phosphoryle P=O également assure la coordination avec les ions extraits en formant des produits chélateurs [2].

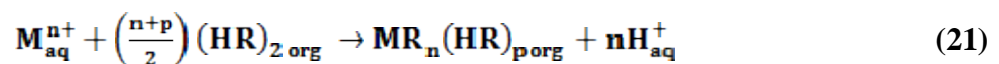
Dans les travaux sur la relation stoechiométrique pour l'extraction du complexe de zinc avec le D2EHPA, divers auteurs ont proposé une équation d'extraction entre le métal de la phase aqueuse et l'agent d'extraction dans la phase organique [4 - 9]; et cela en supposant que les solubilités de l'extractant et le complexe métal-extractant dans la phase aqueuse sont négligeables, que les composés extraits ne sont pas associés les uns aux autres et en supposant que toutes les molécules d'extractants sont présentes sous forme de dimères dans le chloroforme.

L'état dimère de D2EHPA a été considéré, est rapporté par divers auteurs [2, 10, 11]. La constante de dimérisation de D2EHPA est d'environ  $10^6$  dans des solvants apolaires, et l'équation de la forme dimérisée peut être écrite de la manière suivante:



Le mécanisme d'extraction par le D2EHPA et la nature des complexes métalliques formés dépendent de plusieurs facteurs tels que la concentration du cation métallique, la nature du solvant organique, l'acidité de la phase aqueuse et le type de cations extraits.

Ainsi, le mécanisme pour l'extraction par solvant du zinc par le D2EHPA dans le chloroforme peut être représenté comme suit [11]:



où

$(\text{HR})_2$  est l'agent d'extraction (D2EHPA) sous forme de dimère, M le métal, n la valence de l'ion métallique ou le complexe métallique et p le nombre de molécules d'agent d'extraction engagé dans la réaction. La constante d'équilibre de la réaction d'extraction  $K_{\text{ex}}$ , peut être donnée en fonction de la concentration molaire, à condition que la force ionique de la solution aqueuse soit constante.

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{MR}_n(\text{HR})_p]_{\text{org}} [\text{H}^+]_{\text{aq}}^n}{[\text{M}^{n+}]_{\text{aq}} [(\text{HR})_2]_{\text{org}}^{(n+p)/2}} \quad (22)$$

Le coefficient de distribution  $D = \frac{[\text{MR}_n(\text{HR})_p]_{\text{org}}}{[\text{M}^{n+}]_{\text{aq}}}$  est substitué dans l'équation 22,

$$D = \frac{K_{\text{ex}} [(\text{HR})_2]_{\text{org}}^{(n+p)/2}}{[\text{H}^+]_{\text{aq}}^n} \quad (23)$$

En prenant le logarithme de l'équation ci-dessus, on obtient:

$$\log D = \log K_{\text{ex}} + \left(\frac{n+p}{2}\right) \log [(\text{HR})_2]_{\text{org}} + n\text{pH} \quad (24)$$

L'étude de la nature des espèces formées au cours de l'extraction liquide-liquide du zinc et des coefficients stœchiométriques de l'équation d'équilibre mis en jeu est le plus souvent réalisée par la méthode dite « des pentes ». cette méthode s'appuie sur la détermination des valeurs des coefficients de distribution d'ion métallique en faisant varier l'un des paramètres suivants: pH initial de la phase aqueuse, concentration de l'extractant et en maintenant les autres paramètres constants.

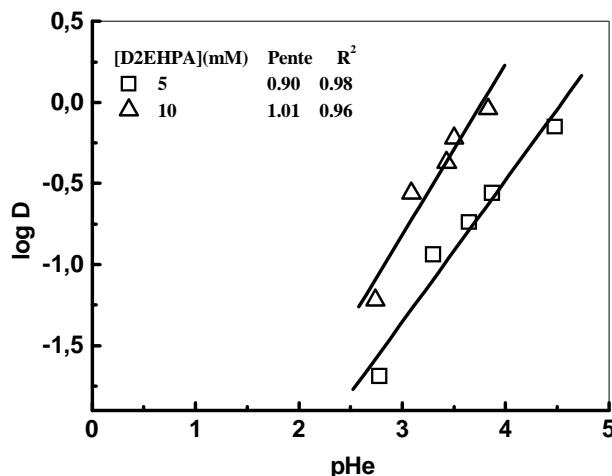
La méthode repose sur les hypothèses suivantes:

- ✓ Une seule espèce métallique est prépondérante dans chaque phase,
- ✓ En phase aqueuse seuls les cations  $\text{Zn}^{2+}$  sont présents,
- ✓ En phase organique, un seul complexe métallique est extrait.

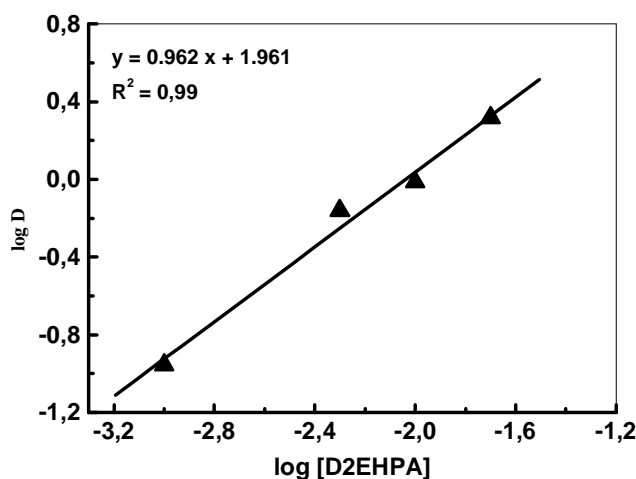
La **Figure 30** présente la relation entre Log D et le pH à l'équilibre de la phase aqueuse, avec deux différentes concentrations en D2EHPA. La valeur de n calculée à partir de la pente de la droite, est voisine de 1. D'après le tracé de Log D en fonction de log [D2EHPA] (**Figure 31**), à pH fixe (pHe = 3,0), on remarque que l'extraction du zinc(II) est en relation linéaire avec la concentration de l'extractant. La valeur de la pente (n+p)/2 est proche de 1, ce qui signifie que p est égale à 1.

Le mécanisme d'extraction du zinc en milieu acétate par le D2EHPA dilué dans le chloroforme, peut être représenté comme suit:



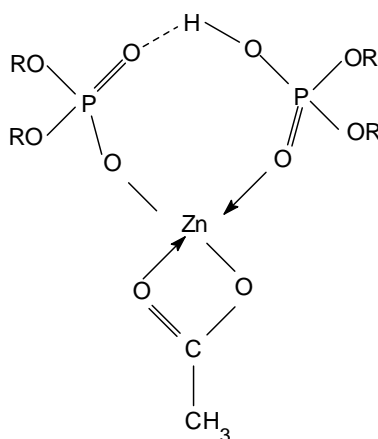


**Figure 30:** Effet du pH d'équilibre sur le coefficient de distribution du Zn (II).  
 $[Zn(II)] = 10 \text{ mM}$ ,  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $t = 30 \text{ min}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ .



**Figure 31:** Effet de la concentration d'extractant sur le coefficient de distribution du Zn (II).  
 $[Zn(II)] = 10 \text{ mM}$ ,  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $t = 30 \text{ min}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

Saint Diaz [12] a montré que dans le cas de l'extraction du zinc en milieu chlorure, les interactions entre la liaison phosphyle de l'extractant (P=O) et le métal sont de deux types: interaction avec l'anion  $\text{PO}_2^-$  du sel  $(\text{D2EHPA})_2 \text{Zn}$  et interaction avec la liaison P=O coordonnée avec l'atome métallique de ce sel. La [Figure 32](#) représente la structure chimique proposée pour le complexe  $((\text{ZnCH}_3\text{COO}) \text{R.HR})$ .

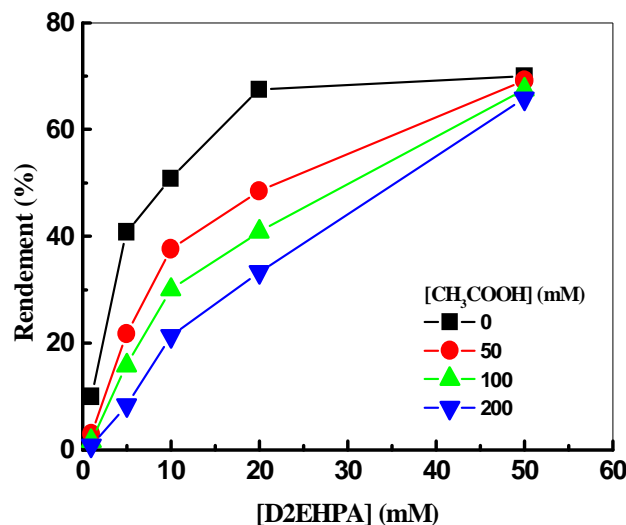


**Figure 32:** Structure développée pour le complexe ((ZnCH<sub>3</sub>COO) R.HR).

### I.1.8. Effet de l'ajout d'acide acétique

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 réalisé l'extraction de zinc(II) dans un milieu légèrement acide par addition de CH<sub>3</sub>COOH. Les solutions d'acétate de zinc (10 mM) et d'acide acétique (50, 100 et 200 mM) ont été préparées. Pour chaque solution, on effectue des extractions pour différentes concentrations en D2EHPA, allant de 1 mM jusqu'à 50 mM. D'après la [Figure 33](#), on remarque que la quantité de zinc (II) extraite diminue avec l'augmentation de la quantité de CH<sub>3</sub>COOH ajoutée à la phase aqueuse. L'acide acétique a un effet négatif sur l'extraction. Des rendements d'extraction de zinc (II) de 67,5% (en l'absence d'acide) et de 33,33% (en présence d'acide) ont été obtenus pour une concentration de 20 mM en D2EHPA. Ceci s'explique par le fait que les ions H<sup>+</sup> de l'acide étant en excès dans la phase aqueuse provoque un déplacement de l'équilibre vers la gauche (Eq.25), et à une diminution de l'extraction des ions métalliques.

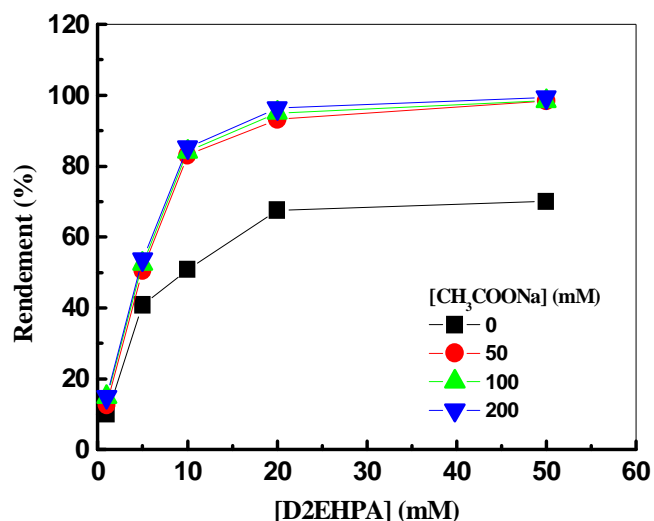




**Figure 33:** Effet de l'acide acétique sur le rendement d'extraction du Zn(II).  
[Zn(II)] = 10 mM,  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $t = 30$  min,  $T = 20^{\circ}\text{C}$ .

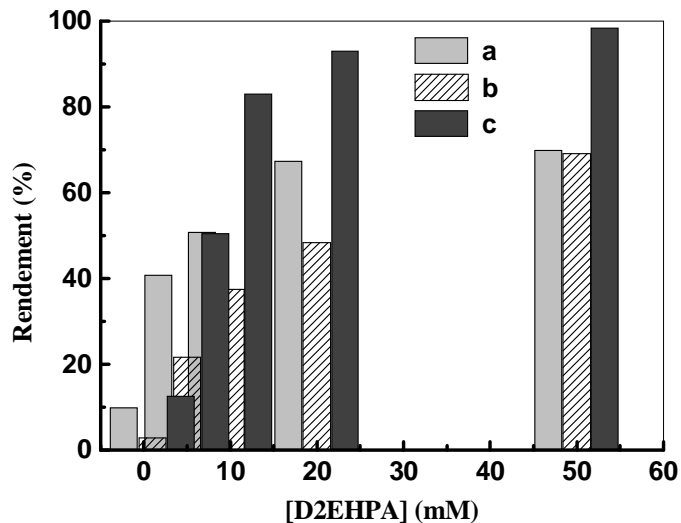
### I.1.9. Effet de l'ajout de l'acétate de sodium

L'influence de la force ionique sur l'extraction de zinc par le D2EHPA a été étudiée en présence de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  aux concentrations (50, 100 et 200 mM) avec une concentration constante de 10 mM en zinc (II). La concentration de D2EHPA a été prise dans l'intervalle de 1 à 50 mM. Les courbes de rendement (**Figure 34**), montrent que l'ajout d'acétate de sodium dans la phase aqueuse influe d'une manière importante sur le rendement d'extraction du Zn (II) (de 70% à 98%). Toutefois, l'augmentation de la concentration d'acétate de sodium de 50 à 200 mM influe peu sur le rendement d'extraction. On peut donc affirmer que l'extraction du zinc (II) par le D2EHPA dépend de la force ionique en milieu aqueux jusqu'à saturation.



**Figure 34:** Effet de l'acétate de sodium sur le rendement d'extraction du Zn(II).  
 $[Zn(II)] = 10 \text{ mM}$ ,  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $t = 30 \text{ min}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

Les résultats de rendement d'extraction obtenus précédemment dans les différents milieux sont représentés dans la **Figure 35**.



**Figure 35:** Effet de la concentration de D2EHPA sur les rendements d'extraction de Zn(II) à différents milieux. a : Zn(II) (sans ajout), b : Zn(II) + 50 mM d'acide acétique, c : Zn(II) + 50 mM d'acétate de sodium.

## I.2. Extraction du zinc (II) par le mélange « D2EHPA - TBP »

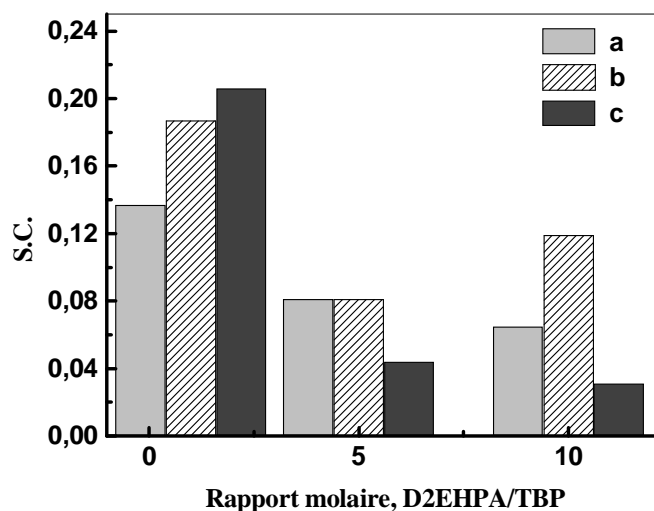
Dans certaines conditions bien définies, le mélange de deux agents extractants peut conduire à l'extraction de certains métaux plus forts que ceux produits par une action séparée. Les seuls systèmes d'intérêt pratique est de combiner l'action d'un échangeur de cations (acide dialkylphosphorique) et un solvant (phosphate neutre). Pour quantifier l'effet de synergie, on a utilisé le coefficient synergique SC (Eq. 16).

Le coefficient synergique SC des systèmes mixtes d'extractants, a été étudié pour l'extraction du Zn(II) par le mélange (D2EHPA + TBP) dans trois différents milieux de la phase aqueuse :i) milieu neutre (Zn(II) sans ajout), ii) milieu acide (Zn(II) avec acide acétique) et iii) milieu acétate (Zn(II) avec l'acétate de sodium). Les expériences ont été réalisées en maintenant les concentrations de TBP (1, 10 et 20 mM) constantes tout en faisant varier ceux de l'extractant organophosphoré (D2EHPA) dans l'intervalle [1-10 mM].

Les données expérimentales des systèmes synergiques sont présentées dans le **Tableau 15**. Les valeurs de SC sont positives pour les trois milieux. On peut remarquer que les coefficients de synergie diminuent avec l'augmentation de la concentration de D2EHPA. Cependant, les coefficients de synergie augmentent avec l'augmentation de la concentration en TBP. Pour confirmer ces résultats, on a présenté la variation du SC en fonction du rapport molaire D2EHPA / TBP (**Figure 36**). Ainsi, il est clair que le SC diminue avec l'augmentation du rapport molaire.

**Tableau 15:** Valeurs des coefficients de distribution du zinc(II) pour le mélange d'extractant

[TBP] (mM)	[D2EHPA] (mM)	Milieu neutre (sans ajout, pH <sub>i</sub> = 5,95)				Milieu acide (Zn (II) + acide acétique, pH <sub>i</sub> = 4,05)				Milieu acétate (Zn(II) + acétate de sodium, pH <sub>i</sub> = 8,00)			
		D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>1,2</sub>	S.C.	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>1,2</sub>	S.C.	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>1,2</sub>	S.C.
1	1		0,109	0,163	<b>0,137</b>		0,031	0,063	<b>0,187</b>		0,174	0,312	<b>0,206</b>
	5	0,010	0,683	0,836	<b>0,081</b>	0,010	0,278	0,347	<b>0,081</b>	0,020	1,104	1,245	<b>0,044</b>
	10		1,019	1,196	<b>0,065</b>		0,601	0,803	<b>0,119</b>		5,313	5,734	<b>0,031</b>
10	1		0,109	0,188	<b>0,128</b>		0,031	0,086	<b>0,227</b>		0,174	0,347	<b>0,186</b>
	5	0,031	0,683	0,905	<b>0,103</b>	0,020	0,278	0,384	<b>0,110</b>	0,052	1,104	1,296	<b>0,050</b>
	10		1,019	1,245	<b>0,074</b>		0,601	0,870	<b>0,146</b>		5,313	5,734	<b>0,029</b>
20	1		0,109	0,202	<b>0,129</b>		0,031	0,108	<b>0,241</b>		0,174	0,365	<b>0,189</b>
	5	0,041	0,683	0,942	<b>0,114</b>	0,031	0,278	0,485	<b>0,196</b>	0,062	1,104	1,525	<b>0,117</b>
	10		1,019	1,296	<b>0,087</b>		0,601	0,980	<b>0,191</b>		5,313	6,215	<b>0,063</b>



**Figure 36:** Extraction synergique du Zn(II) par le mélange D2EHPA et TBP. a : Zn(II) (sans ajout), b : Zn(II) + 50 mM d'acide acétique, c : Zn(II) + 50 mM d'acétate de sodium.

La formation de nouvelles liaisons dans la phase organique entre le D2EHPA et le TBP peut expliquer les changements synergiques et cela est dû à la polymérisation des molécules d'extractants [10]. Des résultats de l'analyse FT-IR, d'un mélange de D2EHPA et TBP par rapport à D2EHPA seul, ont montré que la bande de vibration P = O pour le TBP a disparu et que l'intensité de cette bande pour le D2EHPA est diminuée [13]. Par conséquent, on peut conclure que l'interaction entre D2EHPA et TBP a eu lieu, avec formation des liaisons intermoléculaires de types RH ... O = P- [14]. On remarque aussi que l'effet du pH sur l'effet synergique est déterminant.

### I.3. Conclusion

L'efficacité d'extraction du Zn(II) par le D2EHPA, augmente avec l'augmentation du pH d'équilibre de la phase aqueuse. Dans la gamme de pH (2,8 à 4,5), l'extraction est régie par la réaction d'échange de cations, dans lequel les protons sont libérés. L'étude de la réaction de complexation par la méthode des pentes a montré que l'espèce formée est  $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot R_2HR]$ . Un effet négatif a été observé par l'ajout d'acide acétique, par contre l'addition de l'acétate de sodium fait augmenter le rendement d'extraction.

Les coefficients de synergie diminuent avec l'augmentation du rapport molaire D2EHPA/TBP dans le cas de l'étude de l'extraction du Zn(II) par le mélange (D2EHPA+TBP).

## II. ETUDE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DE Cd(II) EN MILIEU IODURE ET Hg(II) EN MILIEU CHLORURE PAR DEUX LIQUIDES IONIQUES SYNTHÉTISES DE TYPE IMIDAZOLIUM

### II.1. Extraction liquide-liquide du Cd(II) en milieu iodure par les liquides ioniques ([MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]) et ([BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]). Etude comparative

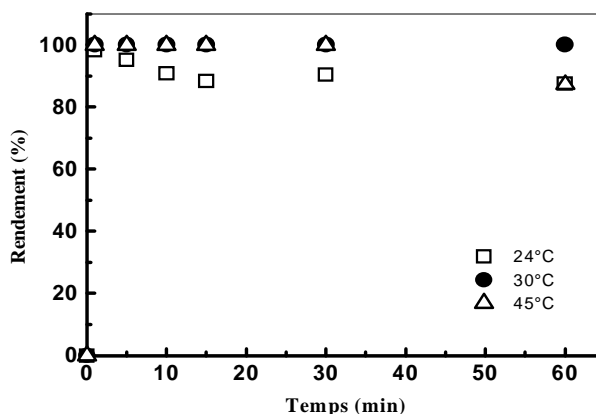
Une étude paramétrique a été réalisée dans le but de déduire les meilleures conditions correspondantes à un rendement maximal d'extraction du Cd(II) en milieu iodure par deux liquides ioniques synthétisés ([MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]) et ([BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]).

Les paramètres étudiés sont les suivants:

- Rapport volumique des deux phases,
- Temps de contact,
- Température,
- Concentration initiale du liquide ionique synthétisé,
- pH initial de la phase aqueuse,
- Force ionique (effet du sel).

#### II.1.1. Effet du temps d'agitation et de la température

Afin de déterminer le temps d'agitation nécessaire pour les expériences d'extraction, des volumes égaux de la solution aqueuse (1 mM de Cd (II), pH<sub>i</sub> = 6,6, V<sub>aq</sub>/V<sub>org</sub> = 1) et organique (5 mM de liquide ionique dans le chloroforme) ont été mélangés à 24, 30 et 45 ° C. Les échantillons ont été prélevés à différents moments jusqu'à 60 min.

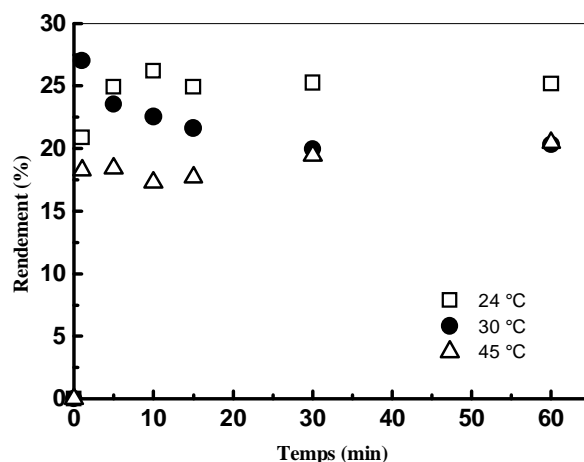


**Figure 37:** Effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction du Cd(II) par  $([MIm^+][D2EHP])$  à différentes températures.  $[LI] = 5 \text{ mM}$ ,  $[Cd(II)] = 1 \text{ mM}$ ,  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $pH_i = 6,6$ .

La **Figure 37** montre que l'extraction de Cd (II) par  $([MIm^+][D2EHP])$  est très rapide. En effet, dès la première minute, 98,16% du cation métallique a été extrait, suivi d'une légère diminution et la stabilisation à 88,39% dans les quinze minutes qui suivent (à 24 °C). Cela a été observé par Vinay et coll. dans l'extraction par solvant de Cd(II) en milieu sulfate avec le D2EHPA [15].

Le rendement d'extraction augmente avec l'élévation de la température et demeure presque constant lorsque la température est supérieure à 30 °C.

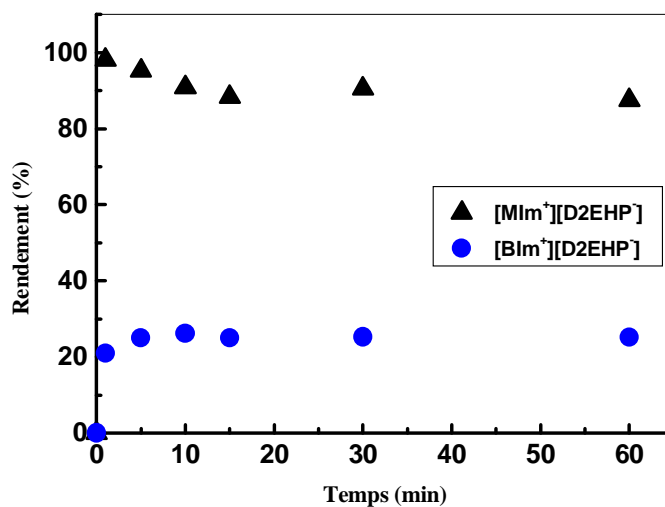
Par la suite, les effets des différents paramètres sur l'extraction ont été examinés à 1 min et à  $T = 24 \text{ °C}$ , car l'influence de la température ( $>24 \text{ °C}$ ) est négligeable (**Figure 37**).



**Figure 38:** Effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction du Cd(II) par  $([BIm^+][D2EHP])$  à différentes températures.  $[LI] = 5 \text{ mM}$ ,  $[Cd(II)] = 1 \text{ mM}$ ,  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $pH_i = 6,6$ .

De la **Figure 38**, à un temps d'agitation de 10 minutes et à 24°C, un rendement maximal d'extraction du Cd(II) par le ([BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]) est obtenu. Pour des températures supérieures à 24°C, les rendements d'extraction diminuent progressivement avec le temps d'agitation, pour se stabiliser à 30 minutes. La diminution du rendement est due au fait que la réaction est exothermique (**Tableau 19**).

Dans le cas de l'extraction du Cd(II) par ([BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]), le temps d'agitation est fixé à 10 min pour l'ensemble des expériences qui vont suivre (**Figure 39**).



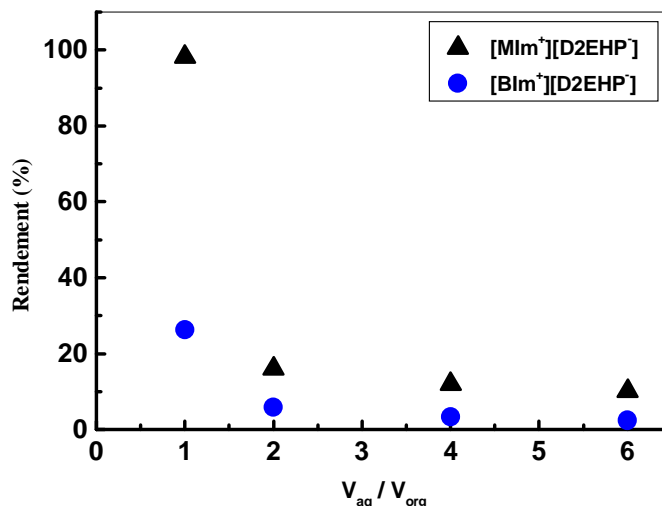
**Figure 39:** Récapitulatif du rendement d'extraction du Cd(II) en fonction du temps par les deux liquides ioniques.

$$V_{aq}/V_{org} = 1, [LI] = 5mM, [Cd(II)] = 1mM, pH_i = 6,6; T = 24^{\circ}C$$

### II.1.2. Effet du rapport volumique

L'influence de la variation du 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 6,6.





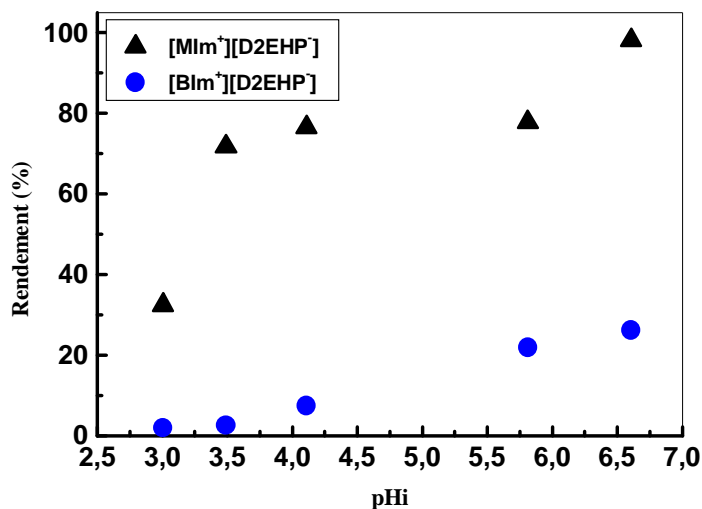
**Figure 40:** Effet du rapport volumique sur le rendement d'extraction du Cd(II) par les deux différentes formes de liquide ionique.  $[Cd(II)] = 1mM$ ,  $[LI] = 5mM$ ,  $pHi = 6,6$ ,  $T = 24^{\circ}C$ .

Les meilleurs rendements d'extraction ont été obtenus à  $V_{aq} / V_{org} = 1$ , les courbes décroissent puis se stabilisent autour de  $V_{aq} / V_{org} = 4$  (Figure 40). Pour un rapport volumique égal à 1, les rendements d'extraction sont de 98,16% et 26,19% avec les liquides ioniques [MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>] et [BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>] respectivement.

Le rapport de volume  $V_{aq} / V_{org} = 1$  sera retenu pour la suite de notre étude. Ces résultats sont en accord avec l'étude de l'extraction du cadmium (II) par le D2EHPA dilué dans le kérosène [2].

### II.1.3. Effet du pH initial de la phase aqueuse

Le pH initial de la phase aqueuse joue un rôle très important dans le système d'extraction, il affecte la formation du complexe et l'efficacité de l'extraction. Le domaine du pH initial étudié est de 3,0 à 6,6.

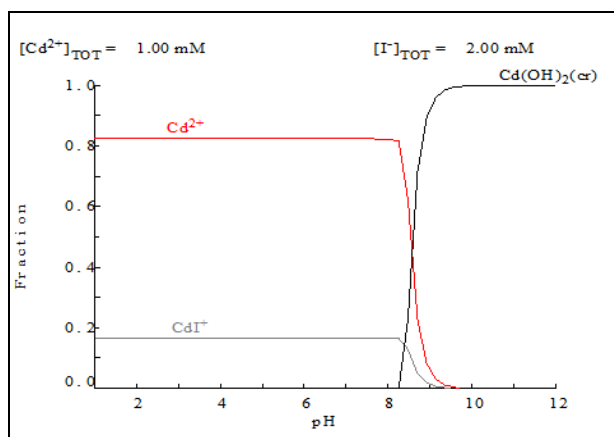


**Figure 41:** Effet du pH initial de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction du Cd(II).  
 $[Cd(II)] = 1mM$ ,  $[LI] = 5mM$ ,  $V_{aq} / V_{org} = 1$ ,  $T = 24^{\circ}C$ .

D'après la **Figure 41**, le rendement d'extraction du Cd(II) par  $[MIm^+][D2EHP^-]$  augmente fortement lorsque le pH initial varie de 3,0 à 4,0. De 4,0 à 5,81, un palier a été observé. Puis l'extraction du Cd (II) augmente brusquement pour atteindre un maximum (98,16%) à  $pHi = 6,6$ . Avec  $[BIm^+][D2EHP^-]$ , le rendement d'extraction augmente linéairement avec le pH.

D'autres auteurs ont rapporté que la gamme de pH optimale pour l'extraction quantitative de Cd (II) à partir d'un milieu sulfaté par le D2EHPA est comprise entre 5,0 et 6,0 [16], et entre 7,75 et 8,25 avec l'hexaacetato calix (6) aren en milieu chlorure [17].

Dans le but de montrer sous quelle forme se trouve le cadmium (II) en milieu iodure aux différentes valeurs de pHi, nous avons entrepris à l'aide du logiciel MEDUSA [18] (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) la détermination des pourcentages des espèces présentes dans nos solutions initiales utilisées dans l'extraction (**Figure 42**). D'après la **Figure 42**, on observe que l'augmentation du rendement d'extraction avec le pH initial est liée à la présence des espèces de  $Cd^{2+}$  et de  $CdI^+$  dans la phase aqueuse.

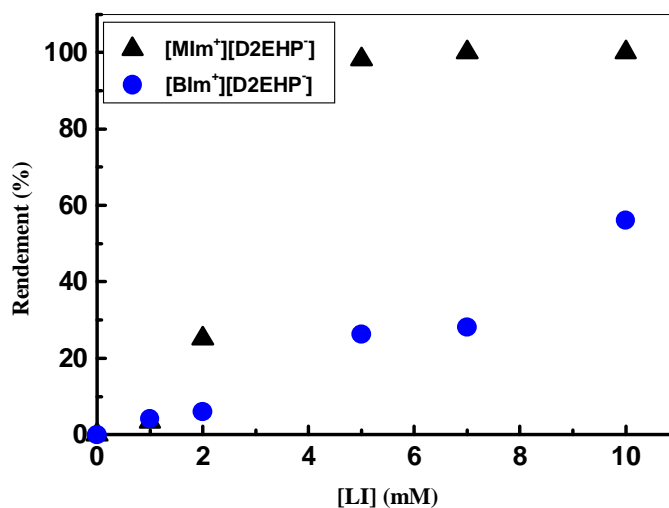


**Figure 42:** Distribution des espèces aqueuses de cadmium en milieu iodure (1mM) en fonction du pH initiale.

#### II.1.4. Effet de la concentration initiale du liquide ionique

L'influence de la variation de la concentration des liquides ioniques sur le rendement d'extraction du cadmium(II) a été étudiée dans le domaine [1 mM - 10 mM] à 24 °C. Les résultats présentés dans la **Figure 43**, montrent que le rendement d'extraction augmente fortement avec l'augmentation de la concentration initiale de  $[MIm^+][D2EHP^-]$  dans le domaine [1mM – 5 mM], de 3,29% pour 1 mM à 98,16 % pour 5 mM. Au delà de 5 mM l'extraction est quantitative ( $R_{max} = 100\%$ ).

Les rendements d'extraction obtenus avec le  $[BIm^+][D2EHP^-]$  restent inférieurs ( $R_{max} = 56,07\%$ ) à ceux obtenus avec le  $[MIm^+][D2EHP^-]$  ( $R_{max} = 100\%$ ).

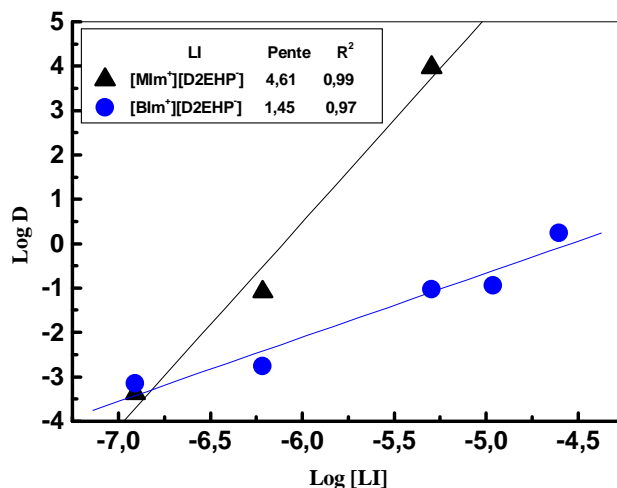


**Figure 43:** Effet de la concentration initiale du liquide ionique sur le rendement d'extraction du Cd(II).  $[Cd(II)] = 1 \text{ mM}$ ,  $pHi = 6,6$ ,  $V_{aq} / V_{org} = 1$ ,  $T = 24^\circ\text{C}$ .

La différence d'efficacité d'extraction pour les deux liquides ioniques peut être expliquée par le caractère hydrophobe (Log P) différent de ces deux extractants. Ce caractère est défini par le logarithme de coefficient de partage d'une substance entre deux phases, généralement le n-octanol et l'eau. Cette valeur permet d'appréhender le caractère hydrophile ou hydrophobe (lipophile) d'une molécule. En effet, si le Log P est positif et très élevé, cela exprime le fait que la molécule considérée est bien plus soluble dans l'octanol que dans l'eau, ce qui reflète son caractère lipophile, et inversement. Ce paramètre mis au point par Hansch [19] est largement utilisé en chimie médicinale pour des études QSAR (Quantitative structure-activity relationship). Nous avons récemment rapporté l'utilisation de ce paramètre dans la corrélation entre la solubilité et la réactivité des réactifs dans une réaction de Heck de transfert de phase [20]. Actuellement à l'aide des logiciels de modélisation moléculaire, la valeur de Log P peut être calculée. Les valeurs de Log P, calculées en utilisant ChemDraw® ultra (Cambridge souple) avec la méthode de Ghose [21], sont -0,43 et 0,81 pour [MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>] et [BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>] respectivement. Le liquide ionique [BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>] est donc plus hydrophobe que [MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]. Les interactions moléculaires spécifiques entre Cd(II) et les liquides ioniques et les caractéristiques hydrophile/hydrophobe du système affectent la liaison d'ion métallique et le procédé d'extraction.

#### II.1.5. Détermination de la nature des espèces [Metal-LI] formées

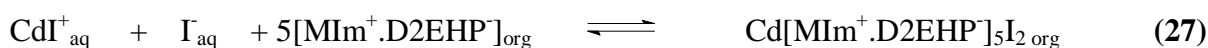
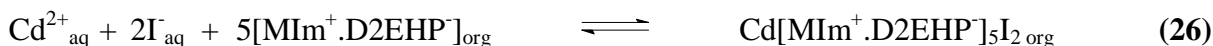
Les stœchiométries des réactions d'extraction peuvent être déterminées en utilisant la méthode des pentes. Comme le montre la [Figure 44](#), la relation linéaire entre log D et log [LI] à pH initial 6,6 est obtenu avec des pentes de 4,61 (~ 5) et 1,45 (~ 3/2) pour [MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>] et [BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>] respectivement.



**Figure 44:** Evolution de Log D en fonction de log [LI].  
 $[Cd(II)] = 1mM$ ,  $pHi = 6,6$ ,  $V_{aq} / V_{org} = 1$ ,  $T = 24^{\circ}C$ .

Les équations d'extraction de cadmium (II) en milieu iodure par les deux liquides ioniques dilués séparément dans le chloroforme peuvent être représentées par les équilibres généraux suivants :

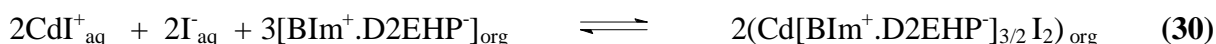
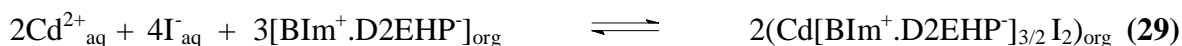
- Avec le liquide ionique  $[MIm^+][D2EHP^-]$ ,



Soit:



- Avec le liquide ionique  $[BIm^+][D2EHP^-]$ ,

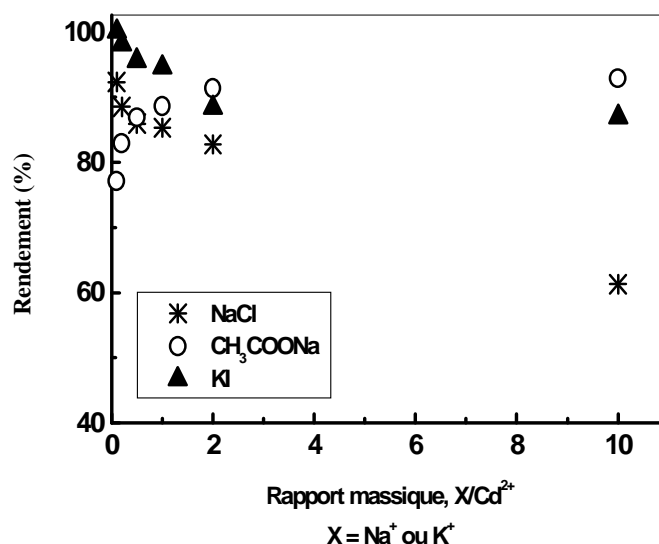


Soit:



### II.1.6. Effet de la force ionique

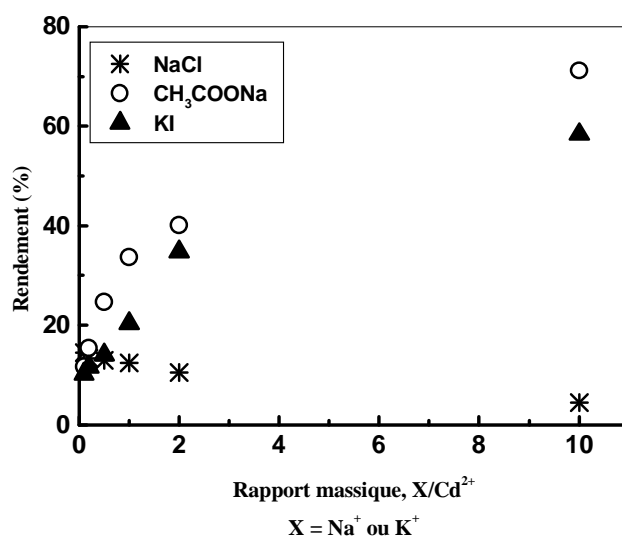
La force ionique est un facteur important dans les réactions chimiques en solutions aqueuses, car elle affecte la vitesse à laquelle les ions réagissent les uns aux autres et par conséquent sur l'équilibre dans laquelle la réaction se produit. L'addition de sels augmente la force ionique, elle peut favoriser [22] ou défavoriser [23] l'efficacité d'extraction. Afin de vérifier cet effet, des expériences d'extraction ont été effectuées en mélangeant le liquide ionique (5 mM) et Cd (II) (1 mM) en présence de différentes concentrations d'électrolytes (NaCl, CH<sub>3</sub>COONa et KI) à pHi = 6,6. Le potassium et le sodium ont été analysés avant et après extraction par le photomètre à flamme. Les effets de ces sels à différents rapports massiques X/Cd<sup>2+</sup> (X = Na<sup>+</sup> ou K<sup>+</sup>) sur le rendement d'extraction de cadmium (II) ont été évalués.



**Figure 45:** Influence de l'ajout de NaCl, CH<sub>3</sub>COONa et KI sur le rendement d'extraction du Cd(II) par [MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]. [Cd(II)] = 1mM, [LI] = 5 mM, pHi = 6,6, V<sub>aq</sub>/V<sub>org</sub> = 1, T = 24°C.

De la **Figure 45**, les résultats obtenus montrent que la quantité extraite du Cd (II) diminue avec l'augmentation de la quantité de NaCl ajoutée à la phase aqueuse. On constate aussi que l'extraction du Cd (II) avec [MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>] est affectée par la force ionique et le rendement d'extraction diminue fortement avec l'augmentation du rapport massique de Na<sup>+</sup> / Cd<sup>2+</sup>. L'addition d'iodure de potassium à un rapport de masse de 0,1 à 2,0 conduit à une diminution significative de l'efficacité d'extraction. Au-delà de 2,0, la force ionique n'a pas

d'effet significatif. D'autre part, l'ajout de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  dans la phase aqueuse augmente le rendement d'extraction du  $\text{Cd(II)}$ .



**Figure 46:** Influence de l'ajout de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  et  $\text{KI}$  sur le rendement d'extraction du  $\text{Cd(II)}$  par  $[\text{BIm}^+][\text{D2EHP}]$ .  $[\text{Cd(II)}] = 1\text{mM}$ ,  $[\text{LI}] = 5\text{mM}$ ,  $\text{pH}_i = 6,6$ ,  $V_{aq} / V_{org} = 1$ ,  $T = 24^\circ\text{C}$ .

Au vue des courbes obtenues de la **Figure 46**, on constate que l'ajout de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ou  $\text{KI}$  dans la phase aqueuse fait augmenter fortement le rendement d'extraction du  $\text{Cd(II)}$ , toutefois l'effet de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  est plus important par rapport à  $\text{KI}$ . Par contre, l'addition de  $\text{NaCl}$  à un effet négatif sur l'efficacité d'extraction. Les données expérimentales du rendement d'extraction en fonction des rapports massiques sont présentées dans les **Tableaux 16 & 17**.

**Tableau 16:** Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction du  $\text{Cd(II)}$  par  $[\text{MIm}^+][\text{D2EHP}]$ .

Rapport massique $\text{X} / \text{Cd}^{2+}$  $\text{X} = \text{Na}^+, \text{K}^+$	Rendement d'extraction (%) ( $\text{pH}_i = 6,6$ )					
	CdI <sub>2</sub> avec NaCl		CdI <sub>2</sub> avec CH <sub>3</sub> COONa		CdI <sub>2</sub> avec KI	
	Cd	Na	Cd	Na	Cd	K
0	98,16	0	98,16	0	98,16	0
0,1	92,27	91,95	77,08	100	100	92,46
0,2	88,47	43,68	82,84	97,12	98,05	86,32
0,5	85,88	66,21	86,84	96,55	95,55	87,93
1,0	85,24	75,87	88,56	94,83	94,54	91,95
2,0	82,71	82,30	91,30	90,52	88,34	91,95
10,0	61,27	90,76	92,84	93,84	86,91	91,95

**Tableau 17:** Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction du Cd(II) par [BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>].

Rapport massique X/ Cd <sup>2+</sup>	Rendement d'extraction (%) (pHi = 6,6)					
	CdI <sub>2</sub> avec NaCl		CdI <sub>2</sub> avec CH <sub>3</sub> COONa		CdI <sub>2</sub> avec KI	
	Cd	Na	Cd	Na	Cd	K
0	26,19	0	26,19	0	26,19	0
0,1	14,52	83,91	11,65	94,25	10,17	4,60
0,2	13,38	47,70	15,44	88,50	11,65	6,00
0,5	12,94	77,47	24,71	91,96	14,05	13,00
1,0	12,46	76,68	33,66	91,96	20,41	16,80
2,0	10,49	83,50	40,09	90,81	34,78	50,10
10,0	4,41	92,25	71,17	94,13	58,38	88,80

La diminution correspondante du rendement d'extraction du Cd (II) avec l'augmentation du rapport de masse peut être attribuée à l'augmentation de la concentration de K<sup>+</sup> ou Na<sup>+</sup> avec l'élévation de la force ionique. Par exemple, avec l'ajout de NaCl (Na<sup>+</sup> / Cd<sup>2+</sup> = 10), un effet négatif est observé sur l'extraction, le rendement d'extraction du cadmium (II) par [MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>] diminue de 98,16% (sans ajout) à 61,27%, (en présence de sel). Avec l'électrolyte KI, l'abaissement est de 98,16% à 86,91% (**Tableau 16**). Dans le cas de [BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>], une diminution de rendement d'extraction a été observée de 26,19% à 4,41 % avec l'addition de NaCl (**Tableau 17**). Ceci s'explique par le fait que les cations de sels entrent en compétition avec Cd<sup>2+</sup> et CdI<sup>+</sup> lors de leurs extractions. Ceci est dû au caractère physico-chimique de l'extractant dans les milieux salés [24]. Un comportement similaire sur l'extraction de cadmium en présence de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaSCN ou NaCl a été trouvé avec différents extractants [25-27].

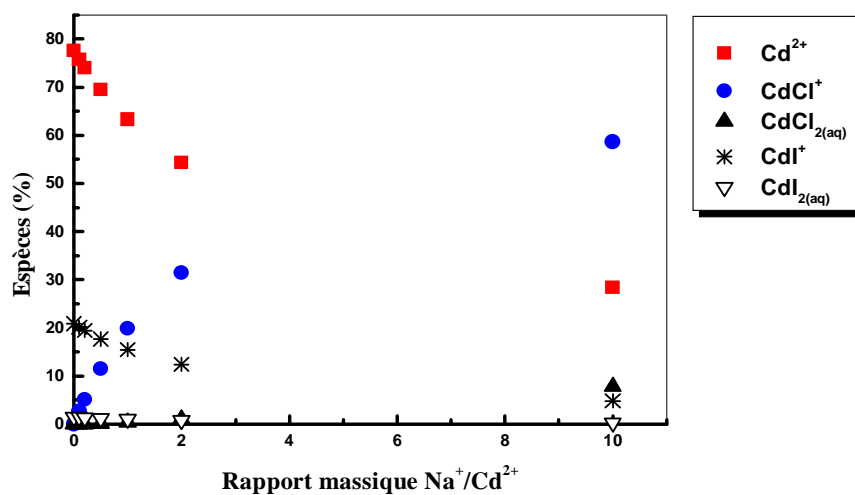
Les résultats trouvés, après avoir utilisé un logiciel d'identification et de quantification des espèces chimiques CHEAQS V. L20.1 [28], sont récapitulés dans le **Tableau 18**. A partir de ce tableau, on peut voir que la diminution du rendement d'extraction du Cd (II) avec l'addition de NaCl, dans le domaine de rapport massique compris entre 0 et 10, est liée à la diminution progressive des taux d'espèces de Cd<sup>2+</sup> libres et CdI<sup>+</sup> de 77,60 à 28,34% et de 20,88 à 4,81% respectivement. D'autre part, les pourcentages d'espèces de CdCl<sup>+</sup><sub>aq</sub> et CdCl<sub>2</sub> continuent d'augmenter (**Figure 47**).



Ces observations suggèrent que les complexes métalliques de cadmium ( $\text{CdCl}_2$  et  $\text{CdCl}^+_{\text{aq}}$ ) formés dans la phase aqueuse, jouent probablement le rôle de masque à l'extraction de cadmium (II) par le liquide ionique.

**Tableau 18:** Nature et taux des espèces chimiques extraites pour différentes concentrations de NaCl par  $[\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-]$

Rapport massique $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$	Rendement (%)		Espèces (%)				
	Cd	Na	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{CdCl}^+$	$\text{CdCl}_{2\text{ aq}}$	$\text{CdI}^+$	$\text{CdI}_{2\text{ aq}}$
0	98,16	0	77,60	0	0	20,88	1,44
0,1	92,27	91,95	75,76	2,64	0	20,13	1,38
0,2	88,47	43,68	74,05	5,08	0,02	19,45	1,33
0,5	85,88	66,21	69,48	11,47	0,10	17,69	1,20
1,0	85,24	75,87	63,31	19,83	0,32	15,44	1,03
2,0	82,71	82,30	54,37	31,40	0,99	12,38	0,81
10,0	61,27	90,76	28,34	58,64	7,83	4,81	0,28



**Figure 47:** Effet de NaCl sur le pourcentage des espèces formées dans la phase aqueuse.

## II.1.7. Etude thermodynamique

### II.1.7.1. Effet de la température

L'effet de la variation de la température sur le rendement d'extraction du cadmium (II) a été examiné (**Figures 37 & 38**).

**Tableau 19:** Effet de la température sur le rendement d'extraction du Cd(II) par les liquides ioniques [MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>] et [BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>].

Température (°C)	Rendement (%)	
	[MIm <sup>+</sup> ][D2EHP <sup>-</sup> ]	[BIm <sup>+</sup> ][D2EHP <sup>-</sup> ]
24	98,15	26,19
30	100	22,55
45	100	17,32

Selon le **Tableau 19**, on peut observer que dans le cas de [MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>] le rendement d'extraction reste constant avec l'augmentation de la température, par contre avec le [BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>] le rendement d'extraction diminue progressivement avec l'élévation du température.

### II.1.7.2. Détermination des paramètres thermodynamiques

Le phénomène d'extraction est toujours accompagné d'un processus thermique, qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ). Les paramètres thermodynamiques standards (chaleur d'extraction  $\Delta H^\circ$ , l'entropie  $\Delta S^\circ$  et l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$ ), pour l'extraction du Cd(II) par les liquides ioniques sont déterminés en utilisant les équations suivantes [29]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (32)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (33)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (34)$$

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

$$K_c = F_e / (1 - F_e) \quad (35)$$

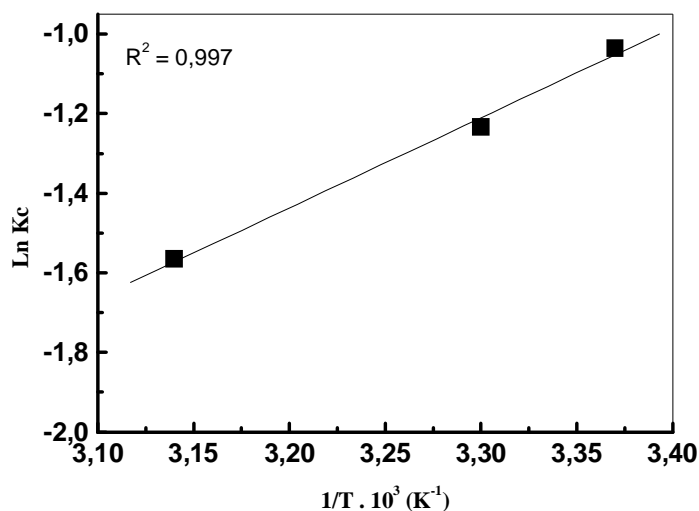
$F_e$  : représente la fraction de Cd(II) extraite à l'équilibre,

R: Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole.K),

Les paramètres thermodynamiques: chaleurs d'extraction  $\Delta H^\circ$  et entropie  $\Delta S^\circ$  sont déterminées graphiquement en portant  $\ln K_c$  en fonction de l'inverse de la température du milieu. D'après la **Figure 48**, nous avons obtenu une droite avec un bon coefficient de corrélation. Les valeurs calculées de  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta G^\circ$  dans le cas de l'extraction du Cd(II) par le  $[BIm^+][D2EHP^-]$  sont résumées dans le tableau 19 suivant:

**Tableau 20:** Paramètres thermodynamiques

Température (°C)	$\Delta H^\circ$ (K J/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol. K)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)
24			-14,66
30	- 18, 81	-13, 97	-14,58
45			-14,37



**Figure 48:** Variation de  $\ln K_c$  en fonction de  $1/T$ .  
 $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $[[BIm^+][D2EHP^-]] = 5 \text{ mM}$ ,  $[Cd(II)] = 1 \text{ mM}$ ,  $pH_i = 6,6$

D'après le tableau ci-dessus, la valeur négative de  $\Delta H^\circ$  confirme que l'extraction du Cd(II) par le  $[BIm^+][D2EHP^-]$  suit un processus exothermique.  $\Delta S^\circ < 0$  indique une diminution du désordre. L'enthalpie libre ( $\Delta G^\circ$ ), montre que le processus d'extraction est spontané.

### II.1.8. Récapitulatif des conditions optimales d'extraction du Cd(II) par les deux liquides ioniques

Les résultats représentés dans le **Tableau 21**, récapitulent les conditions optimales d'extraction du cadmium (II) par les deux extractants synthétisés.

**Tableau 21:** Récapitulatif des conditions optimales d'extraction liquide-liquide du Cd(II) par les deux extractants synthétisés.

Paramètres		[MIm <sup>+</sup> ][D2EHP <sup>-</sup> ]	[BIm <sup>+</sup> ][D2EHP <sup>-</sup> ]
Température (°C)		24	24
Temps d'équilibre (min)		1	10
Rapport volumique		1	1
pH initial		6,6	6,6
[Cd(II)] (mM)		1	1
[LI] (mM)		5	5
Rapport massique X/Cd <sup>2+</sup> (X = Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> )		10	10
<b>R<sub>max</sub> (%)</b>	<b>Sans ajout</b>	<b>98,16</b>	<b>26,19</b>
	<b>Avec NaCl</b>	<b>61,27</b>	<b>4,41</b>
	<b>Avec CH<sub>3</sub>COONa</b>	<b>92,84</b>	<b>71,17</b>
	<b>Avec KI</b>	<b>86,91</b>	<b>58,38</b>

### II.1.9. Conclusion

L'extraction liquide-liquide du cadmium (II) en milieu iodure par deux nouveaux liquides ioniques synthétisés de type Imidazolium ([MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>] et [BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]), a été étudiée.

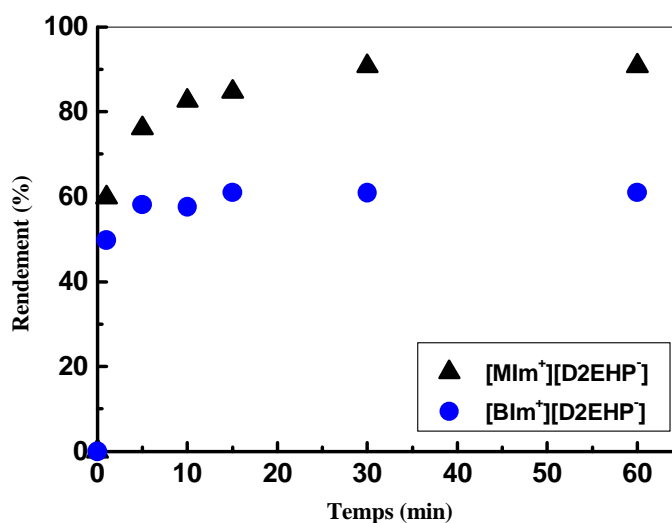
Les résultats de suivi de l'évolution de rendement d'extraction dans différentes conditions, ont montré que le [MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>] est plus performant que le [BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]. Ceci est dû au caractère hydrophile/hydrophobe différent des deux liquides ioniques. Une extraction quantitative de cadmium (II) a été atteinte dès la 1<sup>ère</sup> minute avec 5 mM de [MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>] dilué dans le chloroforme à pH 6,6. La variation du rapport volumique de 1 à 6 conduit à une diminution du pourcentage d'extraction de 98,16 à 10,09 % et de 26,19 à 2,4% pour ([MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>] et [BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]) respectivement. L'étude de l'effet de la force ionique par l'ajout de CH<sub>3</sub>COONa et NaCl, a montré que l'extraction du Cd (II) avec le [MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>] est évidemment affecté par la force ionique et le rendement d'extraction

diminue fortement avec l'augmentation du rapport massique de  $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ . Cette diminution est liée à l'abaissement progressif des taux d'espèces de  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{CdI}^+$  de 77,60 à 28,34% et de 20,88 à 4,81% respectivement. Aussi, l'addition d'iodure de potassium à un rapport de masse compris entre 0,1 et 2,0, conduit à une diminution significative de l'efficacité d'extraction.

## II.2. Extraction liquide-liquide du Hg(II) en milieu chlorure par $([\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-])$ & $([\text{BIm}^+][\text{D2EHP}^-])$ . Etude comparative

### II.2.1. Effet du temps d'agitation

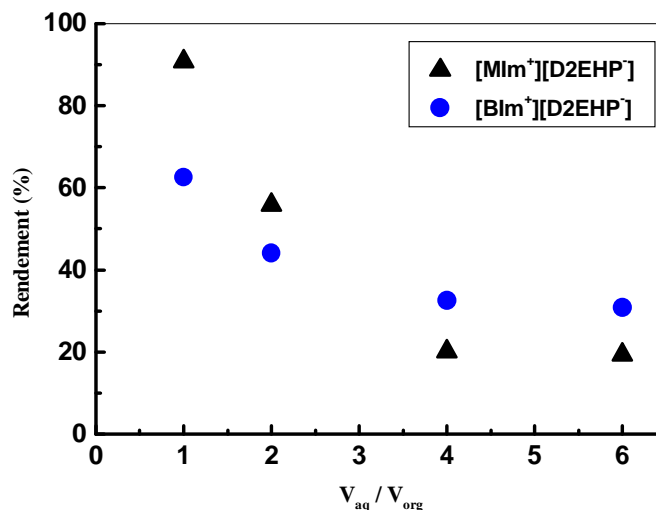
Nous avons suivi l'évolution du rendement de l'extraction du Hg(II) en fonction du temps, à la température de 20°C. Les courbes comparatives sont présentées ci-dessous (**Figure 49**). Les résultats montrent que les meilleurs rendements d'extractions sont obtenus après 15 et 30 min d'agitation pour le  $[\text{BIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  et le  $[\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  respectivement. L'agitation prolongée n'a aucun effet positif sur l'extraction d'Hg(II).



**Figure 49:** Effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction du Hg(II) par  $([\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-])$  &  $([\text{BIm}^+][\text{D2EHP}^-])$ .  $[\text{LI}] = 5 \text{ mM}$ ,  $[\text{Hg(II)}] = 1 \text{ mM}$ ,  $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$ ,  $\text{pHi} = 5,81$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ .

### II.2.2. Effet du rapport volumique

Les résultats montrent qu'un rapport volumique,  $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$  égal 1 (**Figure 50**), correspond au meilleur rendement d'extraction pour les deux liquides ioniques étudiés: (60,65% pour le  $([\text{BIm}^+][\text{D2EHP}^-])$  et 90,73% pour le  $([\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-])$ ).

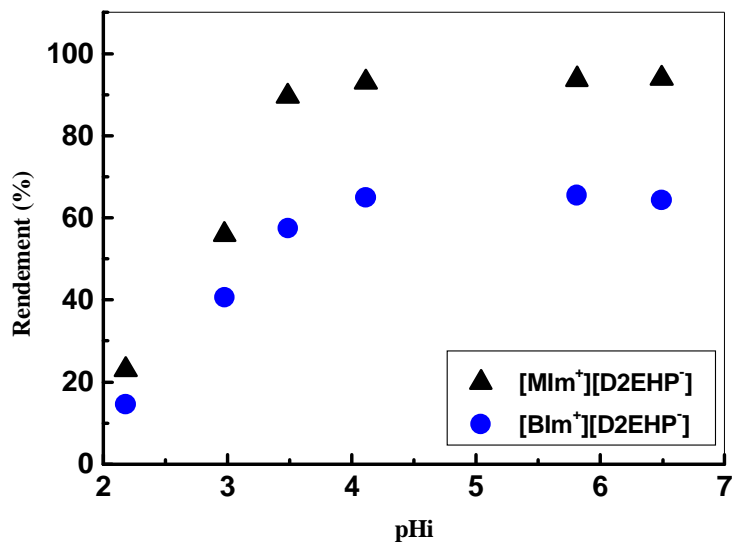


**Figure 50:** Effet du rapport volumique sur le rendement d'extraction du Hg(II) par les deux liquides ioniques.  $[Hg(II)] = 1mM$ ,  $[LI] = 5mM$ ,  $pH_i = 5,81$ ,  $T = 20^{\circ}C$ .

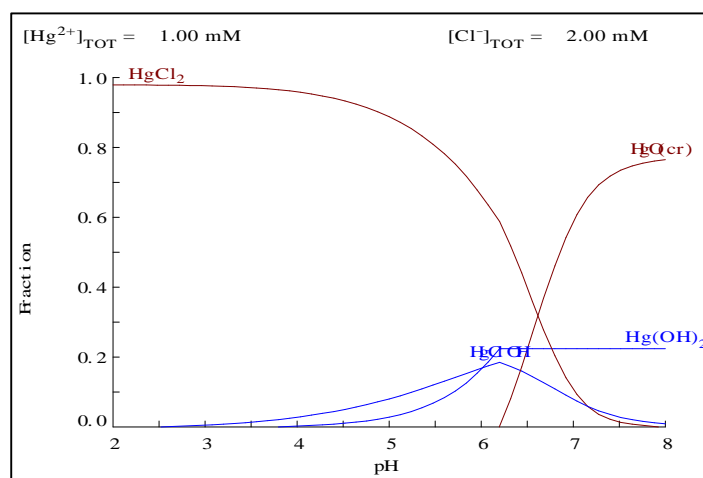
### II.2.3. Effet du pH initial

Le domaine du pH initial étudié varie de 2,10 à 6,44, car au-delà de ce pH il y a apparition du précipité HgO (Figure 52). Les  $pH_i$  ont été ajustés par l'addition de quantités adéquates d'HCl ou de NaOH (10 mM). Les résultats de la Figure 51 montrent que le rendement d'extraction augmente avec le  $pH_i$  jusqu'à  $pH_i = 5,81$ . Au-delà de ce  $pH_i$ , une légère diminution du rendement a été observée dans le cas du ([BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]). Le rendement d'extraction est quantitative (100%) par le ([MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]). L'efficacité d'extraction par le ([BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]) reste inférieure à celle du ([MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]) dans le domaine de  $pH_i$  étudiés.

De la Figure 52, on constate que le rendement maximal d'extraction obtenu à  $pH_i = 5,81$  est lié à un taux élevé de l'espèce HgCl<sub>2</sub>. On remarque aussi que l'augmentation du rendement d'extraction avec celle du  $pH_i$  est liée à l'augmentation relative du taux de l'espèce HgClOH.



**Figure 51:** Effet du pH initial sur le rendement d'extraction de Hg(II).  
 $[Hg(II)] = 1mM$ ,  $[LI] = 5mM$ ,  $V_{aq} / V_{org} = 1$ ,  $T = 20^{\circ}C$ .

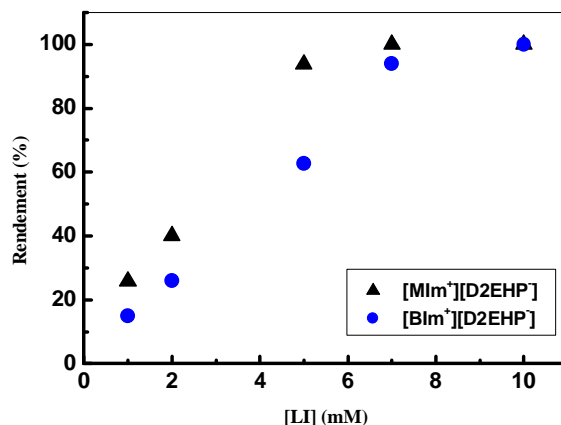


**Figure 52:** Distribution des espèces du Hg<sup>2+</sup> (1mM) en fonction du pH initial en milieu de chlorure.

#### II.2.4. Effet de la concentration initiale du liquide ionique

L'influence de la variation de la concentration du liquide ionique sur le rendement d'extraction de Hg(II) a été menée dans le domaine [1 mM - 10 mM], à 20°C. Les résultats présentés dans la **Figure 53** montrent que le rendement d'extraction augmente fortement avec l'augmentation de la concentration initiale du liquide ionique dans le domaine étudié. A la concentration de 10 mM pour les deux liquides ioniques, l'extraction est quantitative (100 %).

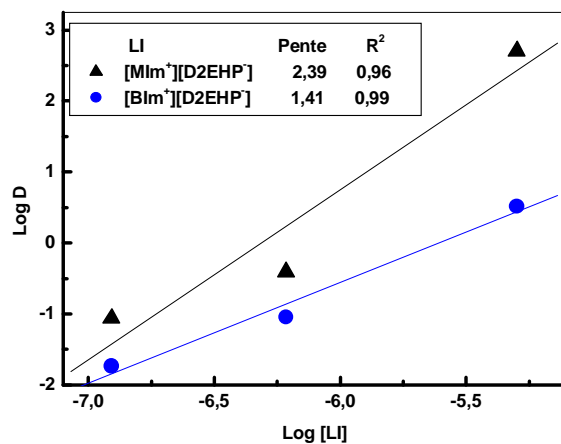
La différence d'efficacité d'extraction entre les deux liquides ioniques est due généralement aux interactions moléculaires spécifiques entre les ions du Hg (II) et les extractants; et le caractère hydrophile/hydrophobe du système qui affecte les processus d'association et d'extraction de Hg(II).



**Figure 53:** Effet de la concentration initiale du liquide ionique sur le rendement d'extraction du Hg(II).  $[Hg(II)] = 1mM$ ,  $pHi = 5,81$ ,  $V_{aq} / V_{org} = 1$ ,  $T = 20^{\circ}C$ .

### II.2.5. Détermination de la nature des espèces [Métal-LI] formées

Les droites représentant la variation de  $\log D$  en fonction de  $\log [LI]$  ont des pentes égales à 2,39 ( $\sim 5/2$ ) et 1,41 ( $\sim 3/2$ ) pour  $[MIm^+][D2EHP^-]$  et  $[BIm^+][D2EHP^-]$  respectivement (Figure 54).

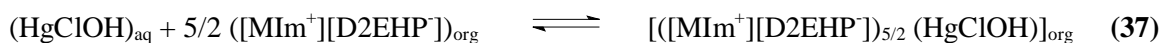
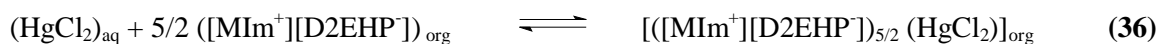


**Figure 54:** Evolution de  $\log D$  en fonction de  $\log [LI]$ .  $[Hg(II)] = 1mM$ ,  $pHi = 5,81$ ,  $V_{aq} / V_{org} = 1$ ,  $T = 20^{\circ}C$ .

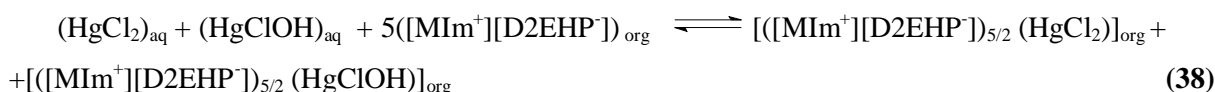


Les équations d'équilibre d'extraction de Hg(II) en milieu chlorure par les deux liquides ioniques dilués séparément dans le chloroforme peuvent être représentées comme suit :

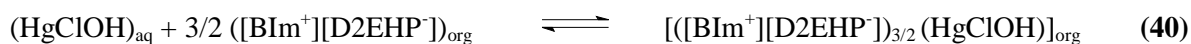
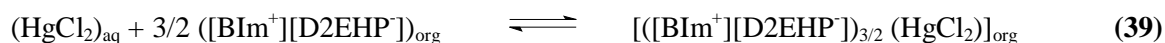
- Avec le liquide ionique [MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]:



Soit:



- Avec le liquide ionique [BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]:



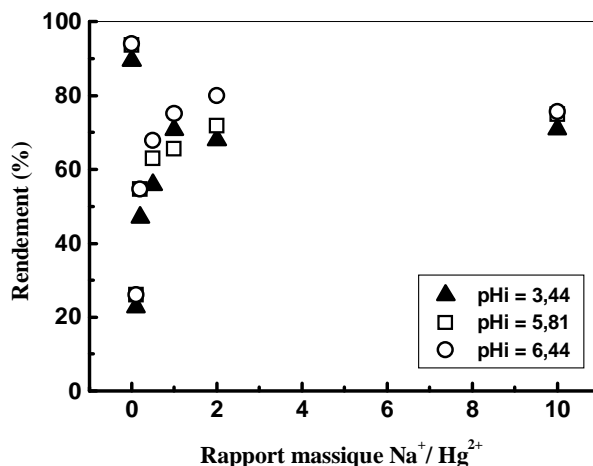
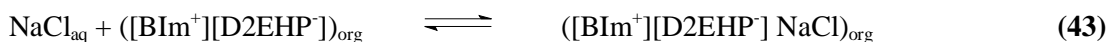
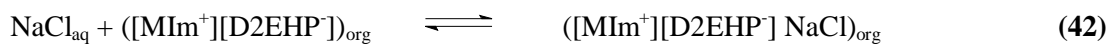
Soit:



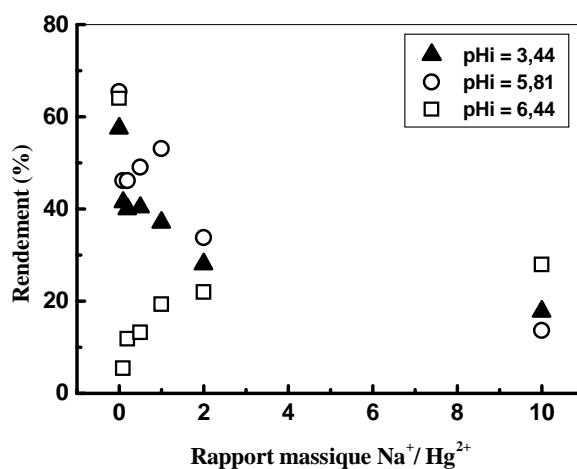
## II.2.6. Effet de la force ionique

L'influence de la force ionique sur les rendements d'extraction du Hg(II) par les liquides ioniques synthétisés, a été étudiée en ajoutant le chlorure de sodium puis l'acétate de sodium à la phase aqueuse.

Les effets de ces sels à différents rapports massiques Na<sup>+</sup>/Hg<sup>2+</sup> sur le rendement d'extraction du Hg (II) ont été évalués. Les résultats ont montré que l'addition de NaCl a un effet négatif sur le rendement d'extraction aux différentes valeurs de pH initiaux (**Figures 55 & 56**). Par exemple pour le système ([MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]), le rendement diminue de 93,70% (Na<sup>+</sup>/Hg<sup>2+</sup> = 0) jusqu'à 25,97% (Na<sup>+</sup>/Hg<sup>2+</sup> = 0,1) à pH 5,81. L'extraction du mercure entre en compétition avec le sodium et l'agent d'extraction va extraire Na<sup>+</sup> à la place d'Hg<sup>2+</sup> [30]. Les complexes formés avec le sodium dans la phase organique sont: ([MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]NaCl) et ([BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]NaCl). Les équilibres sont donnés par les équations suivantes:



**Figure 55:** Effet de NaCl sur le rendement d'extraction du Hg(II) à différents pHi.  $[\text{Hg}(\text{II})] = 1 \text{ mM}$ ,  $[[\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-]] = 5 \text{ mM}$ ,  $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ .



**Figure 56:** Effet de NaCl sur le rendement d'extraction du Hg(II) à différents pHi.  $[\text{Hg}(\text{II})] = 1 \text{ mM}$ ,  $[[\text{BIm}^+][\text{D2EHP}^-]] = 5 \text{ mM}$ ,  $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

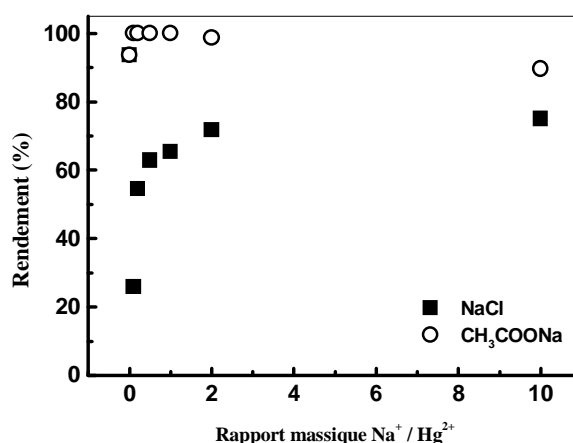
Les résultats obtenus par CHEAQS V. L20.1 sont résumés dans le [Tableau 22](#). A partir de ce tableau, on peut constater que la diminution du rendement d'extraction de Hg (II) est liée à la diminution progressive de la proportion des espèces  $\text{HgCl}_2_{\text{aq}}$  et  $\text{HgClOH}_{\text{aq}}$  de 83,51 à 40,31% et de 15,03 à 0,1 %, respectivement, par l'addition de NaCl dans le domaine de rapport massique  $\text{Na}^+/\text{Hg}^{2+}$  compris entre 0,1 et 10.

D'autre part, le pourcentage des espèces  $\text{HgCl}_3^-$  et  $\text{HgCl}_4^{2-}$  continue d'augmenter. Ces observations suggèrent que les espèces  $\text{HgCl}_3^-$  et  $\text{HgCl}_4^{2-}$  formés, jouent un rôle dans le masquage de l'extraction de Hg (II) par les deux liquides ioniques.

**Tableau 22:** Nature et taux des espèces chimiques extraites pour différentes concentrations de NaCl

Rapport massique $\text{Na}^+/\text{Hg}^{2+}$	Rendement (%) pHi = 5,81		Espèces du Hg (II) (%)				
	[MIm <sup>+</sup> ][D2EHP <sup>-</sup> ]	[BIm <sup>+</sup> ][D2EHP <sup>-</sup> ]	$\text{HgCl}_{2\text{aq}}$	$\text{HgClOH}_{\text{aq}}$	$\text{Hg}(\text{OH})_{2\text{aq}}$	$\text{HgCl}_3^-$	$\text{HgCl}_4^{2-}$
0	93,70	65,47	65,15	31,31	3,26	0,24	0
0,1	25,97	46,14	83,51	15,03	0,59	0,85	0
0,2	54,56	46,14	91,85	4,04	0,04	3,99	0,08
0,5	62,92	48,98	89,88	2,05	0,01	7,74	0,32
1,0	65,50	53,09	83,38	0,98	0	14,36	1,28
2,0	71,76	33,68	65,20	0,33	0	27,68	6,78
10	75,00	13,58	40,31	0,10	0	37,38	22,2

Une étude comparative de l'extraction de Hg (II) par le ([MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]) en présence de NaCl et CH<sub>3</sub>COONa a été menée, à pH initial fixe (Figure 57). On peut observer que l'addition d'acétate de sodium fait augmenter le rendement d'extraction quantitativement (100%), pour des rapports massiques compris entre 0,1 et 1,0. Alors que la diminution du rendement de 100% à 89,7% s'explique par l'extraction compétitive entre Na<sup>+</sup> et Hg<sup>2+</sup>.



**Figure 57:** Effet de NaCl et CH<sub>3</sub>COONa sur le rendement d'extraction du Hg(II) [Hg(II)]=1mM, [[MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]]=5 mM, V<sub>aq</sub>/V<sub>org</sub>=1, pHi= 5,81, T = 20°C.

Les rendements d'extraction et les pourcentages des espèces présentes dans la phase aqueuse en fonction de la force ionique, avec l'ajout de  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , sont présentés dans le **Tableau 23**. On peut voir que l'augmentation du rendement d'extraction est en relation avec la diminution du pourcentage des espèces de  $\text{HgCl}_2_{\text{aq}}$ ,  $\text{HgClOH}_{\text{aq}}$  et  $\text{Hg}(\text{OH})_2_{\text{aq}}$  et l'augmentation de l'espèce  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_4^{2-}$ .

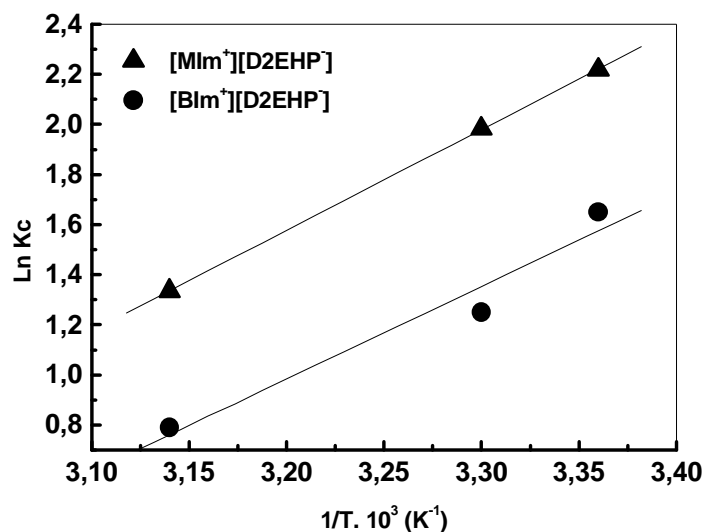
**Tableau 23:** Nature et taux des espèces chimiques extraites pour différentes concentrations du sel  $\text{CH}_3\text{COONa}$

Rapport massique $\text{Na}^+/\text{Hg}^{2+}$	Rendement (%) $\text{pHi} = 5,81$	Espèce du Hg (II) (%)				
		$\text{HgCl}_2_{\text{aq}}$	$\text{HgClOH}_{\text{aq}}$	$\text{Hg}(\text{OH})_2_{\text{aq}}$	$\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_3^-$	$\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_4^{2-}$
0	93,70	65,15	31,31	3,26	0	0
0,1	100	64,79	30,77	3,17	0,27	0,71
0,2	100	53,57	13,09	0,69	2,75	29,46
0,5	100	26,72	3,72	0,11	3,03	66,04
1,0	100	2,51	0,26	0,01	1,80	95,36
2,0	98,73	0,04	0	0	0,59	99,37
10,0	89,70	0	0	0	0,26	99,74

### II.2.7. Effet de la température

L'effet de la variation de la température sur le rendement d'extraction du mercure par les deux liquides ioniques a été examiné à 24, 30 et 45°C respectivement dans les conditions optimales précédemment déterminées.

Les paramètres thermodynamiques ont été calculés en utilisant les équations (32), (33) et (34) mentionnées précédemment. La représentation graphique de  $\text{Ln } K_c$  en fonction de  $1/T$  donne des droites (**Figure 58**) avec de bons facteurs de corrélation.



**Figure 58:** Variation de  $\text{Ln } K_c$  en fonction de  $1/T$ .  
 $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $[LI] = 5 \text{ mM}$ ,  $[Cd(II)] = 1 \text{ mM}$ ,  $pH_i = 5,81$

Les valeurs numériques de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ , sont déterminées graphiquement. Les valeurs négatives de l'enthalpie libre de Gibbs, comme indiqué dans le **Tableau 24** indique la nature spontanée de l'extraction, tandis que la valeur négative de  $\Delta H^\circ$  montre que le processus d'extraction est exothermique. La valeur négative de  $\Delta S^\circ$  indique la stabilité du complexe.

**Tableau 24:** Paramètres thermodynamiques

		[MIm <sup>+</sup> ] [D2EHP <sup>-</sup> ]	[BIm <sup>+</sup> ] [D2EHP <sup>-</sup> ]
$\Delta H^\circ$ (K J/mol)		-33,10	-30,60
$\Delta S^\circ$ (J/mol. K)		-93,50	-89,65
$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)	24 °C	-5,70	-4,33
	30 °C	-4,77	-3,44
	45 °C	-3,37	-2,09

L'augmentation de  $\Delta G^\circ$ , indique que le processus d'extraction est défavorisé par le chauffage. On a intérêt de travailler à la température ambiante. Le procédé est économique, puisque ne nécessite pas un apport d'énergie.

### II.2.8. Récapitulatif des conditions optimales d'extraction du Hg(II) par les deux liquides ioniques

Les résultats représentés dans le **Tableau 25**, récapitulent les conditions optimales d'extraction du mercure (II) par les deux extractants synthétisés.

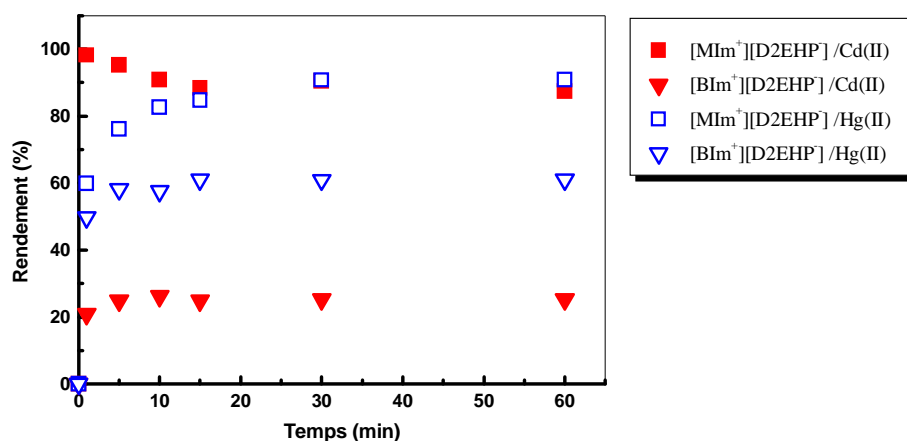
**Tableau 25:** Récapitulatif des conditions optimales d'extraction liquide-liquide du Hg(II) par les deux extractants synthétisés.

Paramètres		[MIm <sup>+</sup> ][D2EHP <sup>-</sup> ]	[BIm <sup>+</sup> ][D2EHP <sup>-</sup> ]
Température (°C)		20	20
Temps d'équilibre (min)		30	15
Rapport volumique		1	1
pHi		5,81	5,81
[Hg(II)] (mM)		1	1
[LI] (mM)		5	5
Rapport massique Na <sup>+</sup> /Hg <sup>2+</sup>		10	10
R <sub>max</sub> (%)	Sans ajout	<b>90,73</b>	<b>60,65</b>
	Avec NaCl	<b>75,00</b>	<b>13,58</b>
	Avec CH <sub>3</sub> COONa	<b>89,70</b>	-

## II.2.9. Récapitulatif des conditions d'extraction du Cd(II) et du Hg(II) par les deux extractants synthétisés

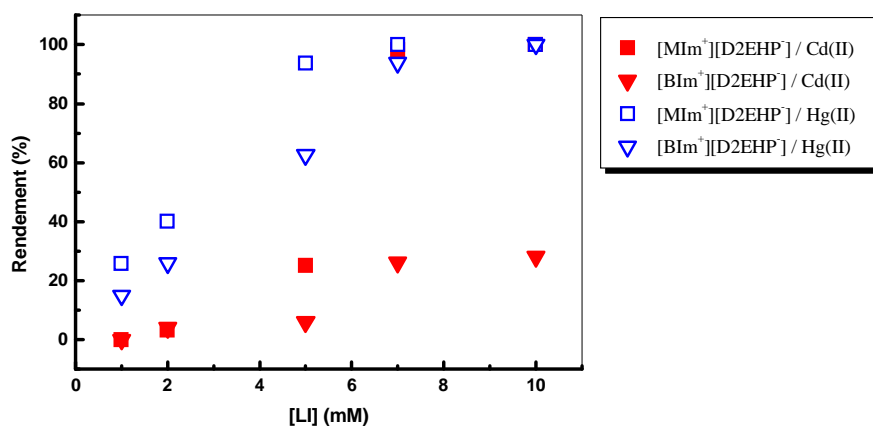
### II.2.9.1. Cinétique d'extraction

Les résultats présentés dans la [Figure 59](#) montrent que l'extraction de Cd (II) par le [MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>] et le [BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>] est très rapide par rapport à celui de Hg(II). Ainsi, l'efficacité d'extraction du Cd(II) par le [BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>] reste inférieure à celle du Hg(II).



**Figure 59:** Effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction du Cd(II) et du Hg(II) par ([MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]) & ([BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]). [LI] = 5 mM, [Cd(II)]=[Hg(II)] = 1 mM, V<sub>aq</sub>/V<sub>org</sub> = 1

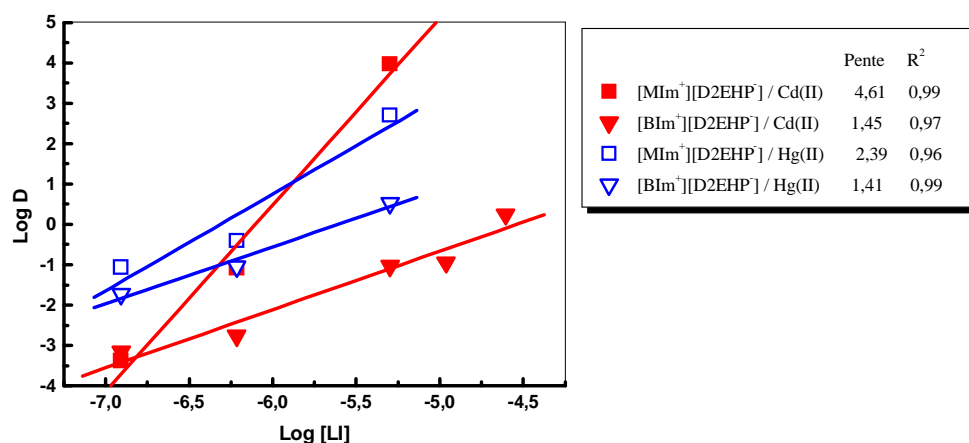
## II.2.9.2. Effet de la concentration initiale du LI



**Figure 60:** Effet de la concentration initiale du liquide ionique sur le rendement d'extraction du Cd(II) et du Hg(II).  $[Cd(II)] = [Hg(II)] = 1mM$ ,  $V_{aq} / V_{org} = 1$

D'après la **Figure 60**, le rendement d'extraction du Hg(II) par les deux liquides ioniques à des concentrations inférieures à 5 mM, augmente fortement par rapport à celui du Cd(II). Toutefois, l'efficacité d'extraction du métal par le [MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>] reste supérieure à celle du [BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>].

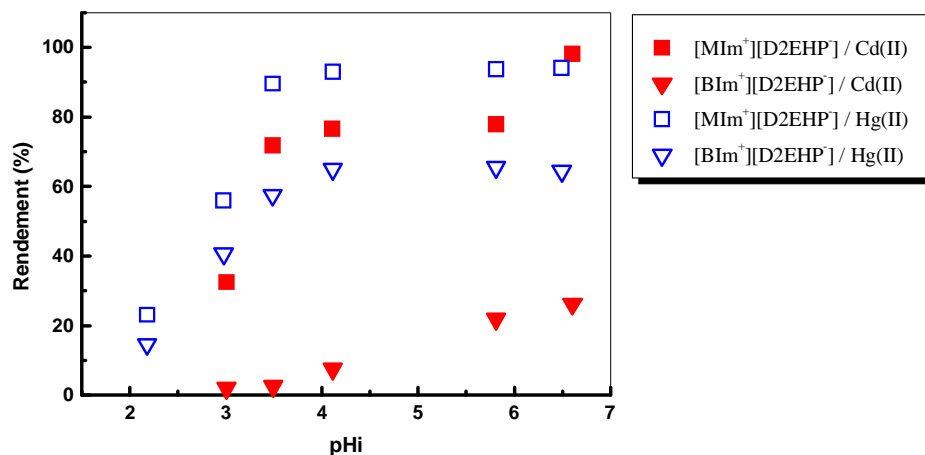
Dans le cas de l'extraction du métal par le [MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>], les droites représentant la variation de log D en fonction de log [LI] ont des pentes égales à 4,61 (~5) et 2,39 (~5/2) pour Cd(II) et Hg(II) respectivement. Avec le [BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>], les pentes sont égales pour les deux métaux (~3/2).



**Figure 61:** Evolution de Log D en fonction de log [LI]  
 $[Cd(II)] = [Hg(II)] = 1mM$ ,  $V_{aq} / V_{org} = 1$

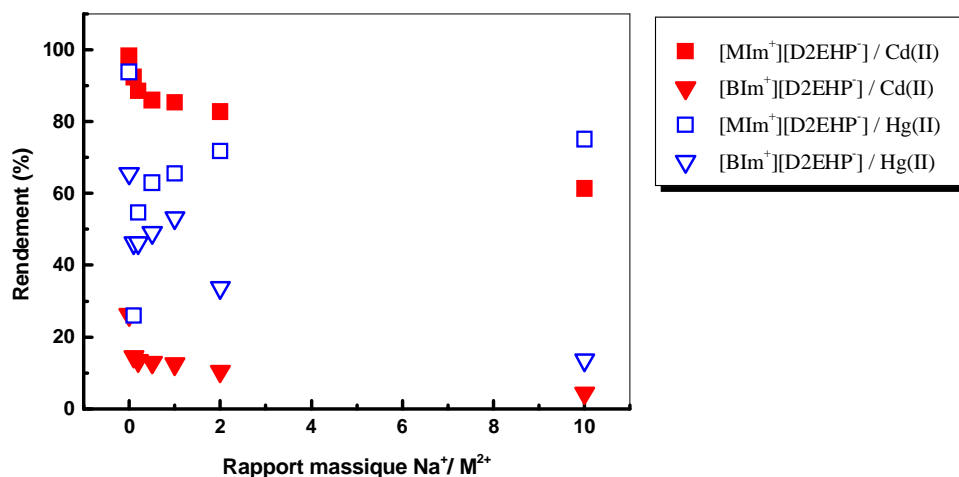
### II.2.9.3. Effet du pH initial

De la **Figure 62**, on constate que le rendement d'extraction du Hg(II) par les deux liquides ioniques est supérieure à celui du Cd(II) dans la gamme de pH<sub>i</sub> comprise entre 2,2 et 3,0. Au delà de cet pH<sub>i</sub>, l'extraction des métaux par le [MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>] est plus performant que celle par le [BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>].



**Figure 62:** Effet du pH initial sur le rendement d'extraction du Cd(II) et du Hg(II).  
 $[Cd(II)] = [Hg(II)] = 1\text{mM}$ ,  $[LI] = 5\text{mM}$ ,  $V_{aq} / V_{org} = 1$

### II.2.9.4. Effet de la force ionique



**Figure 63:** Influence de l'ajout de NaCl sur le rendement d'extraction du Cd(II) et du Hg(II) par ([MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]) & ([BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]).  $[Cd(II)] = [Hg(II)] = 1\text{mM}$ ,  $[LI] = 5\text{mM}$ ,  $V_{aq} / V_{org} = 1$



Les résultats de la **Figure 63**, montrent que la quantité extraite du métal diminue avec l'augmentation de la quantité de NaCl ajoutée à la phase aqueuse. La diminution correspondante du rendement d'extraction du métal avec l'augmentation du rapport de masse peut être attribuée à l'augmentation de la concentration de  $\text{Na}^+$  avec l'élévation de la force ionique. Ceci s'explique par le fait que le cation de sel entre en compétition avec le métal lors de leur extraction.

### II.2.10. Conclusion

L'extraction des ions Hg (II) en milieu chlorure, dans un système biphasique contenant un liquide ionique et une phase aqueuse a été étudiée. Ce nouveau système d'extraction peut être utilisé pour la séparation et la pré-concentration d'ions métalliques.

Nos travaux ont montré que le liquide ionique  $[\text{BIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  n'a pas une forte puissance d'extraction pour Hg (II) par rapport à  $[\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-]$ . Ceci est lié à son caractère plus hydrophobe, dû à la longue chaîne alkyle sur le noyau imidazolium. L'analyse des pentes par le tracé de  $\text{Log } D = f(\text{Log } [\text{LI}])$ , montre que la stœchiométrie entre l'extractant et le métal est de 5/2 et 3/2 pour le  $[\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  et le  $[\text{BIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  respectivement.

Le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation du pH initial, et il est préférable d'extraire Hg(II) dans la gamme de pH de 4,1 à 5,81, où les espèces  $\text{HgCl}_{2\text{aq}}$  et  $\text{HgClOH}_{\text{aq}}$  existent à des pourcentages plus élevés. L'étude de l'effet de la force ionique a montré que l'ajout d'acétate de sodium, pour un rapport massique  $\text{Na}^+/\text{Hg}^{2+}$  compris entre 0,1 et 1 contribue fortement à l'augmentation du rendement d'extraction ( $R=100\%$ ). Cette augmentation est en relation avec la diminution des pourcentages des espèces de  $\text{HgCl}_{2\text{aq}}$  et  $\text{HgClOH}_{\text{aq}}$  et à l'augmentation de l'espèce  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_4^{2-}$ . Cependant l'addition de chlorure de sodium a un effet négatif sur le rendement d'extraction. L'étude thermodynamique a montré que le processus est exothermique et spontané.

L'étude comparative entre le Cd(II) et le Hg(II) vis-à-vis leurs extractions par les deux liquides ioniques, montre que l'extraction du Cd (II) est rapide par rapport à celui du Hg(II). Ainsi, le rendement d'extraction du Hg(II) par les deux liquides ioniques est supérieure à celui du Cd(II) dans la gamme de pH comprise entre 2,2 et 3,0. Toutefois, l'efficacité d'extraction du métal par le  $[\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  reste supérieure à celle du  $[\text{BIm}^+][\text{D2EHP}^-]$ .

### III. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU Cd(II) EN MILIEU NITRATE PAR LES LIQUIDES IONIQUES: ( $R_3CH_3N^+ Cl^-$ ), ( $R_3CH_3N^+ SCN^-$ ), ( $R_3CH_3N^+ H_2PO_4^-$ ) & ETUDE COMPARATIVE

L'extraction d'ions métalliques par des sels d'ammonium quaternaire a été étudiée par plusieurs chercheurs [31-35].

F. G. Seeley et col. [36] ont étudié l'extraction de 63 métaux par des amines: primaire, secondaire, tertiaire et des chlorures d'alkylammonium. Ils ont trouvé une corrélation entre l'efficacité d'extraction et la basicité des amines. L'extraction par les sels d'ammonium quaternaire est meilleure par rapport aux amines. L'effet de la structure des sels d'ammonium quaternaire sur le rendement d'extraction a également été étudié. Il a été rapporté, dans les mêmes conditions, que les cations d'ammonium quaternaire symétriques sont des agents d'extraction plus efficaces que les cations non symétriques, et la longueur de chaîne de carbone contribue aussi à l'efficacité de l'extraction par les sels d'alkylammonium [37]. Parmi les diverses amines de poids moléculaire élevé utilisés dans ces études d'extraction, le chlorure de trioctylméthyl ammonium (Aliquat336) est utilisé dans un large éventail d'études d'extraction de métaux [38-40].

A. Rout et col. [41] ont effectué l'extraction de l'Europium (III) en milieu aqueux avec des liquides ioniques de type ammonium synthétisés à base d'Aliquat 336 contenant les anions di (2-éthylhexyl) phosphate [D2EHP<sup>-</sup>] ou di (2-éthylhexyl) diglycolamate [DGA<sup>-</sup>]. Ces liquides ioniques ont montré une forte dépendance vis-à-vis de la nature du diluant utilisé. Ils ont également trouvé que le rapport de distribution d'Europium (III) augmente avec l'augmentation de pH. A un pH > 2, les rapports de distributions obtenus dans les liquides ioniques étaient beaucoup plus élevés que leurs précurseurs.

Beaucoup d'informations sont disponibles sur l'extraction du Cd (II) par l'Aliquat 336. H. Daud et col. [42] ont étudié les équilibres d'extraction du Cd (II) et Cu (II) à partir d'une solution d'acide chlorhydrique par l'Aliquat 336 dilué dans le chloroforme.

B. Wassink et col. [43] ont rapporté l'extraction du cadmium et du zinc dans un milieu contenant aussi le cobalt et le nickel à l'aide de 30% Aliquat 336 avec le chlorure ou avec le thiocyanate, dans un diluant mixte (aromatique-aliphatique). Une bonne séparation a été obtenue dans des solutions de NaCl avec ( $R_3CH_3N^+Cl^-$ ).

L'objectif principale de cette partie de notre travail est d'étudier le pouvoir d'extraction du cadmium (II) en milieu nitrate par le chlorure trioctylméthyl ammonium, le thiocyanate trioctylméthyl ammonium et l'hydrogénophosphate trioctylméthyl ammonium.

Cette étude a été réalisée dans le but de déterminer les meilleures conditions d'extraction en faisant varier différents paramètres physico-chimiques.

### III.1. Cinétique d'extraction

Afin d'établir les temps d'équilibres, des expériences d'extraction sont réalisées à des temps allant de 2 à 50 min.

Les Figures 64, 65 & 66 présentent l'évolution du rendement d'extraction du Cd(II) en fonction du temps d'agitation à deux concentrations d'extractants, pour  $(R_3CH_3N^+ Cl^-)$ ,  $(R_3CH_3N^+ SCN^-)$  et  $(R_3CH_3N^+ H_2PO_4^-)$ .

Les données obtenues montrent que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation du temps de contact pour atteindre une extraction maximale à 30 min, correspond à une concentration de 50 mM pour les trois extractants. Cela a également été observé par A.A. Nayl [44] dans l'extraction et la séparation de Co(II) et Ni(II) en milieu sulfate par différentes formes d'Aliquat 336 (thiocyanate, chlorure et sulfate). Pour une concentration plus faible d'extractant (10 mM), l'efficacité d'extraction augmente avec le temps pour atteindre un maximum à 20 min. La diminution de la concentration en extractant favorise la diminution du temps d'agitation de 10 minutes.

Les valeurs des rendements maximales sont presque dans les mêmes ordres pour les différents liquides ioniques (Figure 67). Pour le liquide ionique  $(R_3CH_3N^+ Cl^-)$ , les rendements d'extraction atteignent des maxima de 25,81 et 54,8 %, respectivement pour des concentrations 10 et 50 mM. En outre, on a constaté que l'efficacité de l'extraction de cadmium(II) en fonction des différentes formes d'extractants, est selon l'ordre suivant:  $(R_3CH_3N^+ H_2PO_4^-) > (R_3CH_3N^+ SCN^-) > (R_3CH_3N^+ Cl^-)$ .

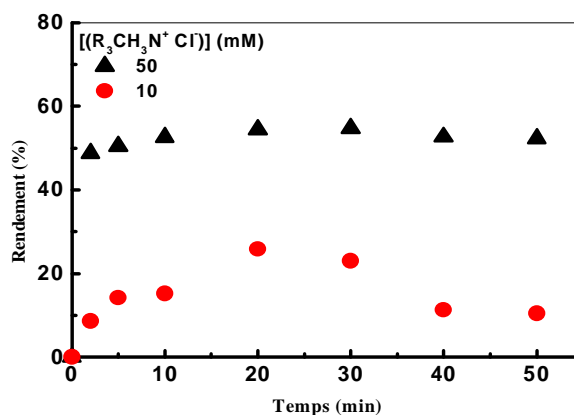
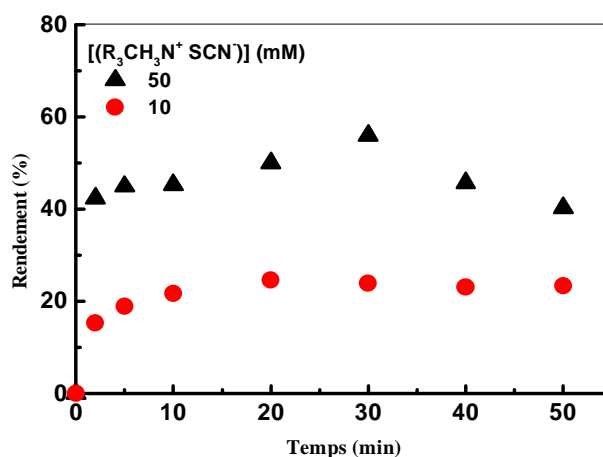
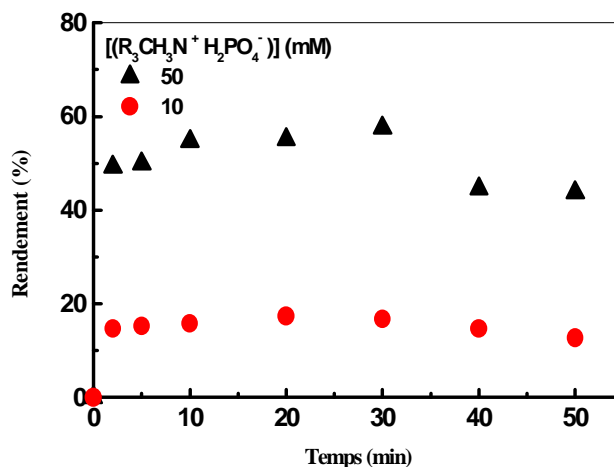


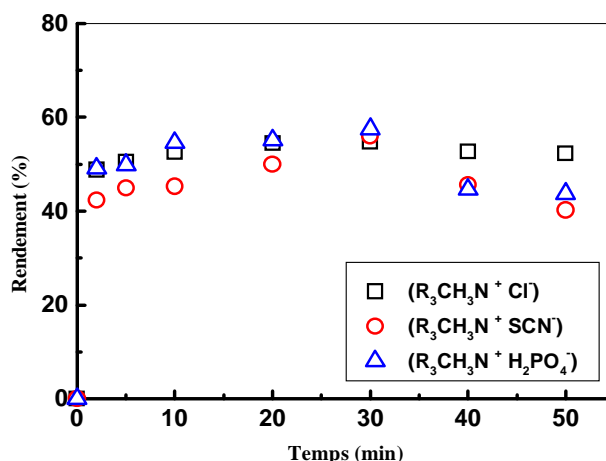
Figure 64: Effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction du Cd(II) par  $(R_3NCH_3^+ Cl^-)$ .  
 $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $[Cd(II)] = 1mM$ ,  $pHi = 6,21$ ,  $T = 20^\circ C$



**Figure 65:** Effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction du Cd(II) par  $(R_3NCH_3^+SCN^-)$ .  
 $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $[Cd(II)] = 1mM$ ,  $pHi = 6,21$ ,  $T = 20^\circ C$



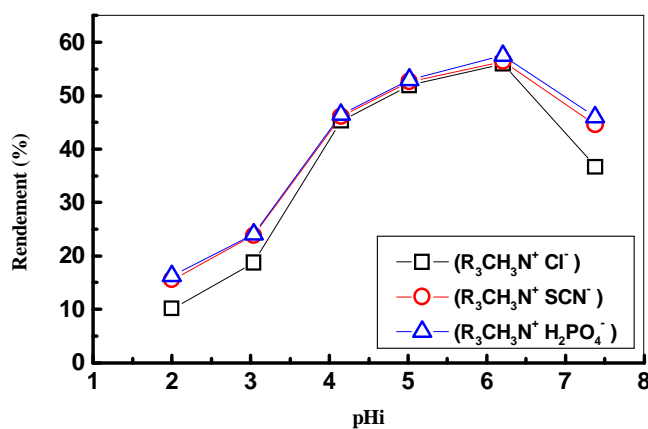
**Figure 66:** Effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction du Cd(II) par  $(R_3NCH_3^+H_2PO_4^-)$ .  
 $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $[Cd(II)] = 1mM$ ,  $pHi = 6,21$ ,  $T = 20^\circ C$ .



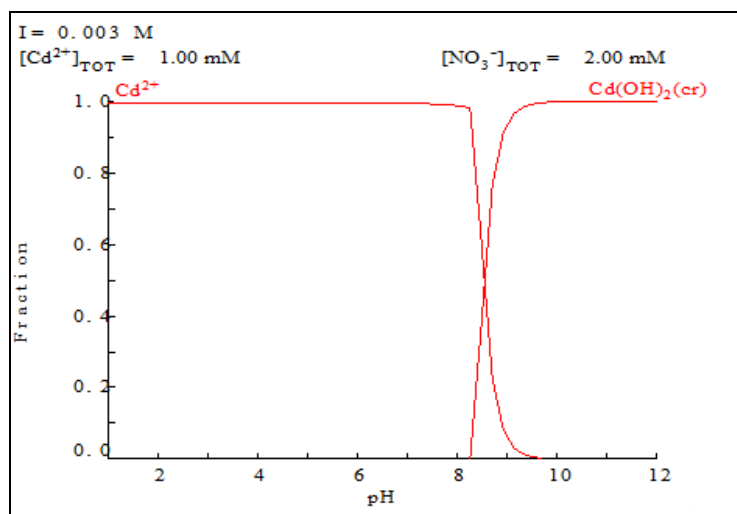
**Figure 67:** Evolution du rendement d'extraction du Cd(II) par les trois extractants en fonction du temps.  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $[Cd(II)] = 1mM$ ,  $[LI] = 50 mM$ ,  $pHi = 6,21$ ,  $T = 20^{\circ}C$ .

### III.2. Effet du pH initial

L'étude de l'effet de pH initial sur l'extraction de Cd(II) a été réalisée en variant le pH initial de la phase aqueuse entre 2,0 et 7,38. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure 68** qui montre que le rendement d'extraction de Cd(II) par les différents liquides ioniques augmente jusqu'à  $pHi = 6,21$ , puis il diminue pour des  $pHi$  supérieurs à 7,0. Le meilleur rendement d'extraction est obtenu à  $pHi = 6,21$  ( $R$  (%) = 55,96; 56,44 et 57,50 pour  $(R_3CH_3N^+ Cl^-)$ ,  $(R_3CH_3N^+ SCN^-)$  et  $(R_3CH_3N^+ H_2PO_4^-)$  respectivement.



**Figure 68:** Effet du pH initial sur le rendement d'extraction du Cd(II) par les trois extractants.  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $[Cd(II)] = 1mM$ ,  $[LI] = 50 mM$ ,  $T = 20^{\circ}C$



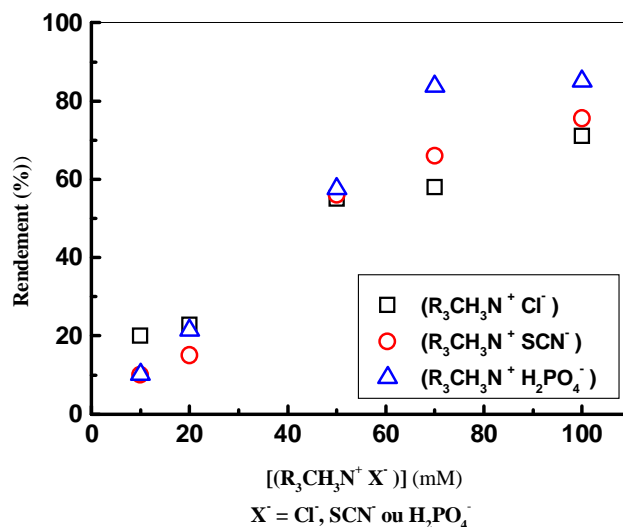
**Figure 69:** Distribution des espèces de cadmium en milieu nitrate (1mM) en fonction du pH initial.

La **Figure 69** nous permet de constater que le rendement maximal d'extraction obtenu à  $\text{pH}_i = 6,21$  est lié seulement à l'espèce chimique libre  $\text{Cd}^{2+}$ . La diminution de rendement d'extraction à  $\text{pH}_i > 7,0$  s'explique par le fait que les cations de sodium provenant de la solution NaOH (solution utilisée pour ajuster le  $\text{pH}_i$  à 7,38) entrent en compétition avec le cadmium lors de leur extraction. A des  $\text{pH}_i$  supérieurs à 8 le cadmium commence à précipiter sous forme de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ .

### III.3. Effet de la concentration en extractant

L'effet de la concentration d'extractant a été étudié en variant les concentrations des liquides ioniques entre 10 et 100 mM, et en gardant la concentration de Cd(II) constante (1 mM).

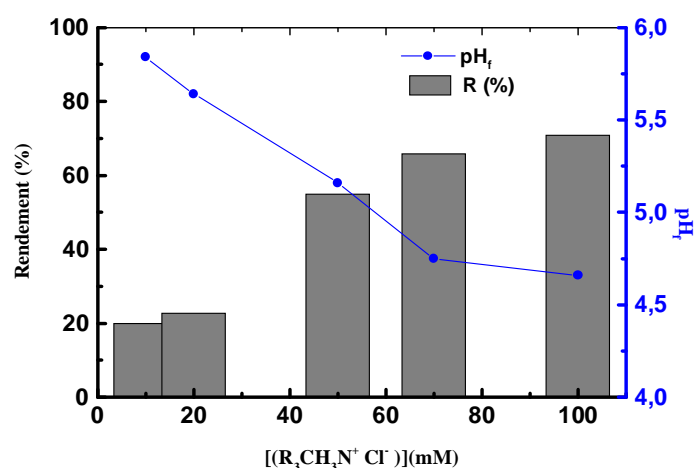
Les courbes de la **Figure 70** montrent que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration en extractant. Des rendements de 71,0%, 75,49 % et 85,07 % sont atteints avec  $(\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+ \text{Cl}^-)$ ,  $(\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+ \text{SCN}^-)$  et  $(\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+ \text{H}_2\text{PO}_4^-)$  respectivement pour une concentration prise égale à 100 mM en extractants. De plus, dans le domaine de concentrations qui varie entre 50 et 100 mM, on constate que l'extraction par les différentes formes d'Aliquat suit l'ordre suivant:  $(\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+ \text{H}_2\text{PO}_4^-) > (\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+ \text{SCN}^-) > (\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+ \text{Cl}^-)$ .



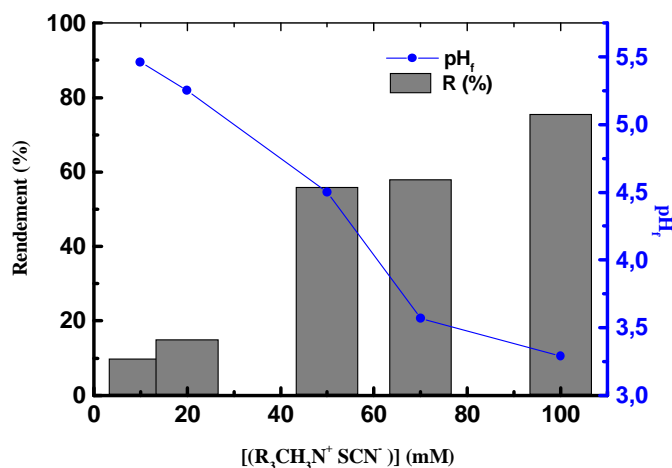
**Figure 70:** Effet de la concentration des trois extractants sur le rendement d'extraction du Cd(II).

$V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $[Cd(II)] = 1mM$ ,  $pH_i = 6,21$ ,  $T = 20^\circ C$ .

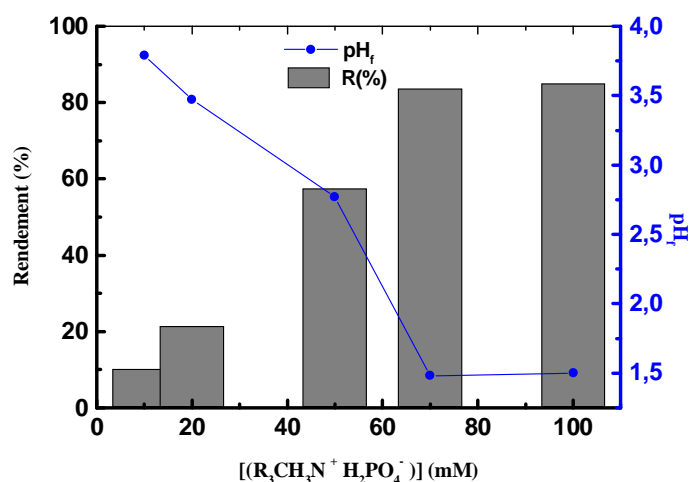
Les **Figures 71, 72 & 73** nous montrent l'évolution du rendement d'extraction ainsi que le pH final, en fonction de la concentration en extractant. On observe que l'augmentation des rendements d'extraction est suivie par une diminution progressive du pH final ( $pH_f$ ) de la phase aqueuse pour les différentes formes de liquides ioniques étudiés.



**Figure 71:** Evolution du rendement d'extraction du Cd(II) et du pH d'équilibre, en fonction de la concentration du  $(R_3CH_3N^+ Cl^-)$ .  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $[Cd(II)] = 1mM$ ,  $pH_i = 6,21$ ,  $T = 20^\circ C$ .



**Figure 72:** Evolution du rendement d'extraction du Cd(II) et du pH d'équilibre en fonction de la concentration du  $(R_3CH_3N^+ SCN^-)$ .  $V_{aq}/V_{org}=1$ ,  $[Cd(II)] = 1mM$ ,  $pHi = 6,21$ ,  $T = 20^\circ C$ .

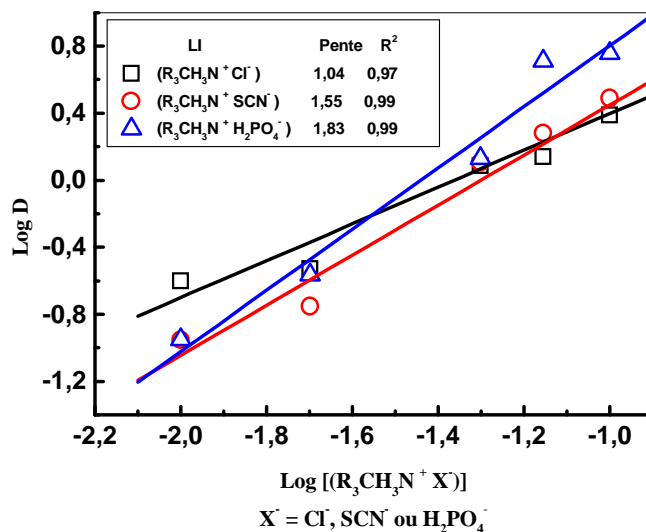


**Figure 73:** Evolution du rendement d'extraction du Cd(II) et du pH d'équilibre en fonction de la concentration du  $(R_3CH_3N^+ H_2PO_4^-)$ .  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $[Cd(II)] = 1mM$ ,  $pHi = 6,21$ ,  $T = 20^\circ C$ .

#### III.4. Mécanisme d'extraction

La stœchiométrie de la réaction de complexation entre le liquide ionique et l'ion cadmium peut être déterminée en utilisant la méthode des pentes (Figure 74). Les pentes des droites sont voisines de 1 pour  $(R_3CH_3N^+ Cl^-)$ , 3/2 pour  $(R_3CH_3N^+ SCN^-)$  et 2 pour  $(R_3CH_3N^+ H_2PO_4^-)$ . Celles-ci indiquent l'association d'une mole de  $(R_3CH_3N^+ Cl^-)$ , 3/2 moles de  $(R_3CH_3N^+ SCN^-)$  et deux moles de  $(R_3CH_3N^+ H_2PO_4^-)$  pour l'extraction d'une mole de Cd(II).

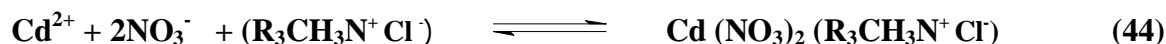




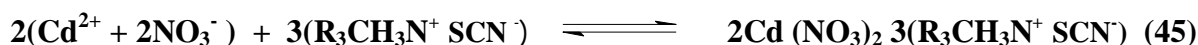
**Figure 74:** Effet de la concentration d'extractant sur le coefficient de distribution de Cd(II).  
 $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $[Cd(II)] = 1mM$ ,  $pHi = 6,21$ ,  $T = 20^{\circ}C$ .

Aux vues des pentes obtenues, les réactions d'extraction de Cd(II) en milieu nitrate par les différentes formes des liquides ioniques obéissent aux équilibres suivants:

➤ avec  $(R_3CH_3N^+ Cl^-)$ ,



➤ avec  $(R_3CH_3N^+ SCN^-)$ ,



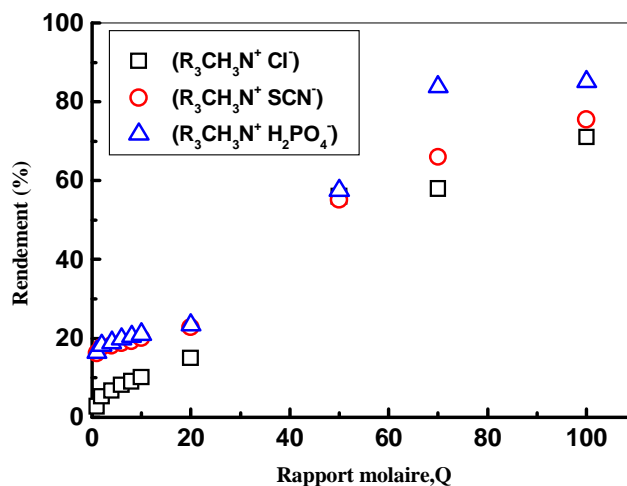
➤ avec  $(R_3CH_3N^+ H_2PO_4^-)$ ,



### III.5. Effet du rapport molaire

Le rapport entre le nombre de moles de l'extractant dans la phase organique et le nombre de moles de Cd(II) dans la phase aqueuse (Q) est important, ceci afin de limiter la quantité d'extractant à utiliser. On travaille dans un intervalle de Q compris entre 1 et 100. La **Figure 75** nous montre que pour des rapports molaires inférieurs à 20, l'efficacité des extractants est très faible vis-à-vis de Cd(II). Au delà de cette valeur, les rendements d'extraction deviennent importants.

Les meilleurs rendements obtenus sont 71,0 ; 75,49 et 85,07 pour  $(R_3CH_3N^+ Cl^-)$ ,  $(R_3CH_3N^+ SCN^-)$  et  $(R_3CH_3N^+ H_2PO_4^-)$  respectivement, correspondant à un rapport maximal de Q égal à 100.



**Figure 75:** Effet du rapport molaire sur le rendement d'extraction du Cd(II).  
 $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $[Cd(II)] = 1mM$ ,  $pHi = 6,21$ ,  $T = 20^{\circ}C$ .

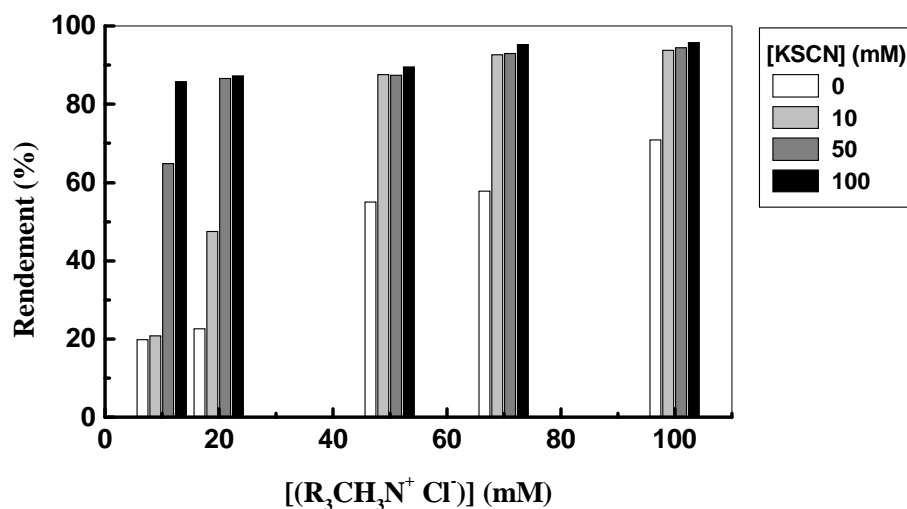
### III.6. Effet de la force ionique

Afin d'étudier l'effet de la force ionique sur l'efficacité d'extraction, nous avons ajouté à la phase aqueuse contenant Cd(II) (1mM) du KSCN puis du  $NaNO_3$  à différentes concentrations (10, 50 et 100 mM) ; on procède à l'extraction du Cd(II) par les différents liquides ioniques à des concentrations allant de 10 à 100 mM.

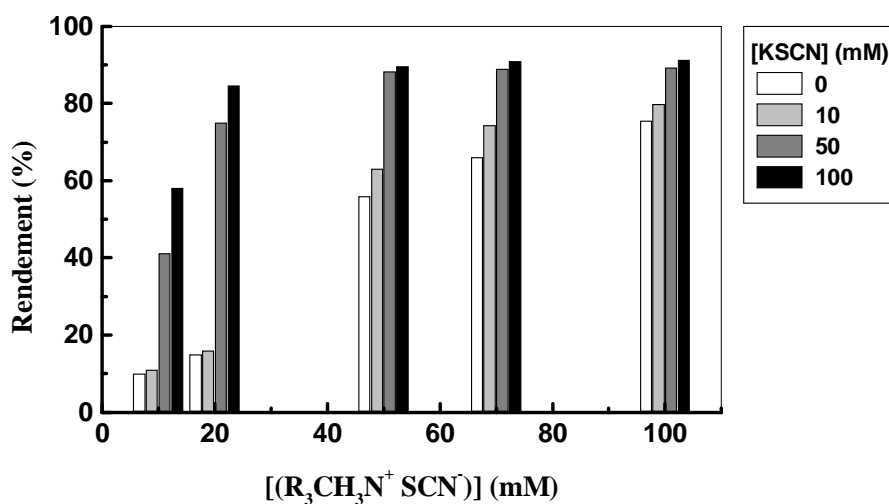
#### III.6.1. Effet de l'ajout de KSCN

Les histogrammes de rendement (**Figures 76,77 & 78**) montrent que l'ajout de thiocyanate de potassium dans la phase aqueuse influe d'une manière importante sur le rendement d'extraction du Cd(II) : de 20,03(sans ajout) à 85,89 % (avec 100 mM de KSCN) pour une concentration d'extractant  $(R_3CH_3N^+ Cl^-)$  égale 10 mM. Toutefois, l'augmentation de la concentration de KSCN de 10 à 100 mM influe moins sur le rendement d'extraction pour des concentrations d'extractant allant de 50 à 100 mM (**Figure 79**). Les mêmes remarques ont été observées pour les deux autres extractants. On peut donc affirmer que l'extraction du Cd(II) par les liquides ioniques dépend de la force ionique en milieux aqueux jusqu'à saturation.

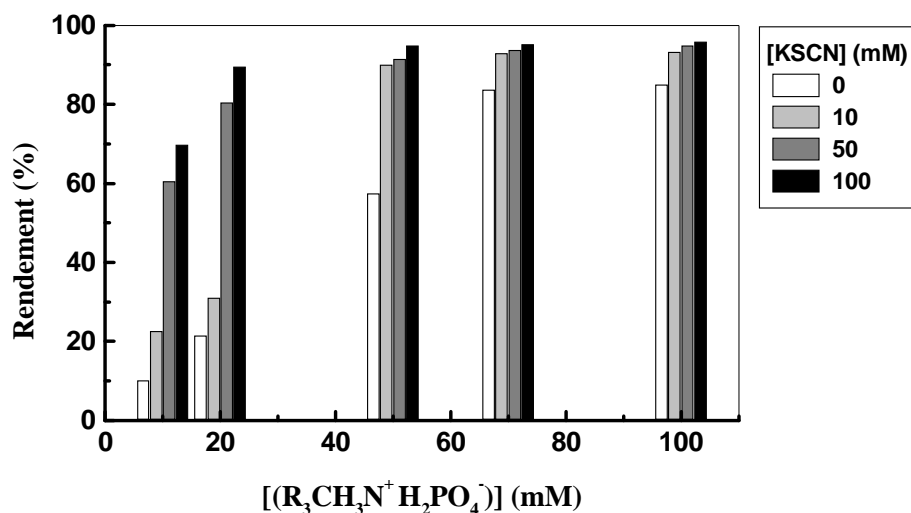
Les rendements d'extraction par les différentes formes d'Aliquat avec une concentration de 100 mM et une modification de la phase aqueuse avec l'ajout de 100 mM de KSCN sont de 95,83%, 91,22% et 95,97% respectivement.



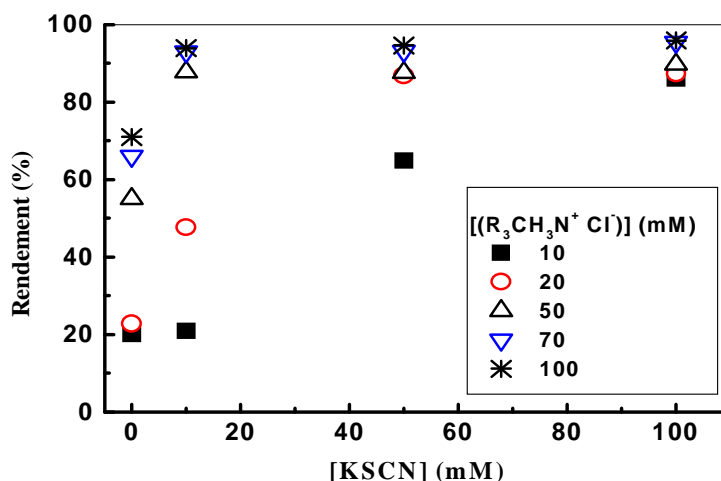
**Figure 76:** Evolution de rendement d'extraction du Cd(II) en fonction de la concentration de  $(R_3CH_3N^+ Cl^-)$  à différentes concentrations de KSCN.  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $[Cd(II)] = 1mM$ ,  $T = 20^\circ C$ .



**Figure 77:** Evolution de rendement d'extraction du Cd(II) en fonction de la concentration de  $(R_3CH_3N^+ SCN^-)$  à différentes concentrations de KSCN.  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $[Cd(II)] = 1mM$ ,  $T = 20^\circ C$ .



**Figure 78:** Evolution de rendement d'extraction du Cd(II) en fonction de la concentration de  $(R_3CH_3N^+H_2PO_4^-)$  à différentes concentrations de KSCN.  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $[Cd(II)] = 1mM$ ,  $T = 20^\circ C$ .



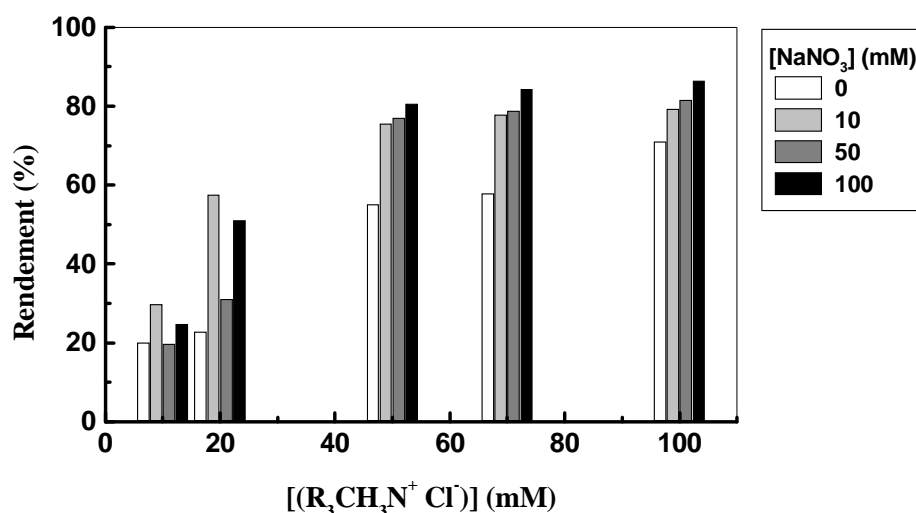
**Figure 79:** Evolution des rendements d'extraction du Cd(II) par  $(R_3CH_3N^+Cl^-)$  en fonction de la concentration du sel (KSCN).  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $[Cd(II)] = 1mM$ ,  $T = 20^\circ C$ .

### III.6.2. Effet de l'ajout de $NaNO_3$

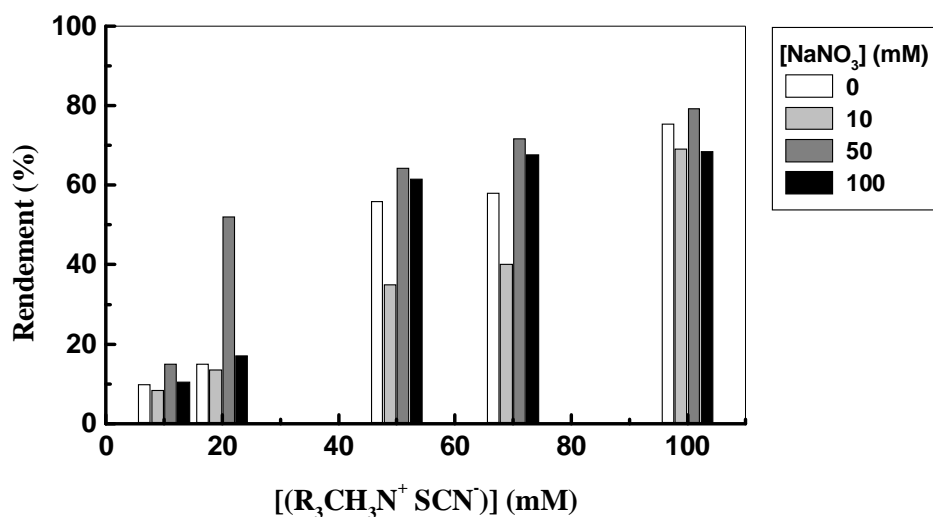
Dans le but de vérifier l'influence de l'ion commun nitrate sur le rendement d'extraction, nous avons ajouté à la phase aqueuse le nitrate de sodium ( $NaNO_3$ ). Les résultats sont présentés dans les [Figures 80, 81 & 82](#).

Les résultats de la **Figure 80** nous montrent que l'ajout de  $\text{NaNO}_3$  fait augmenter le rendement d'extraction pour des solutions très concentrées en  $(\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+ \text{Cl}^-)$ :

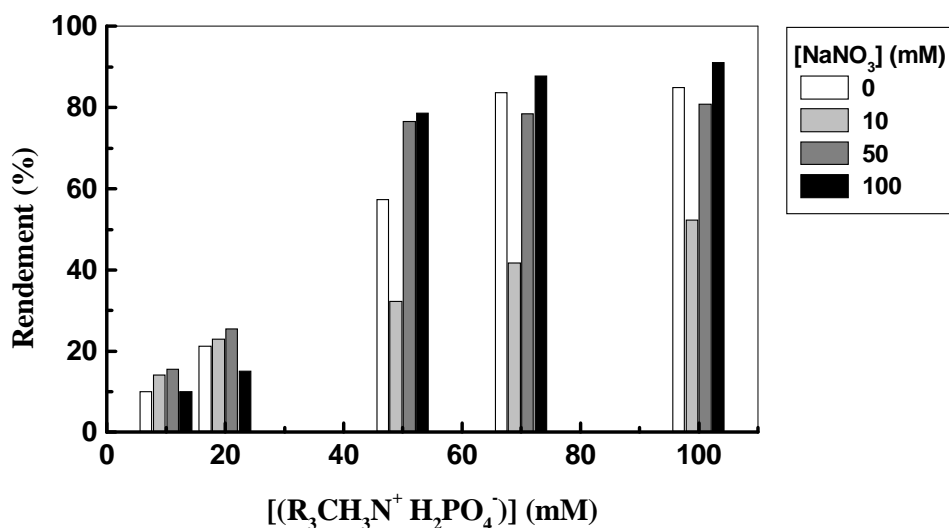
Les rendements passent de 55,08 % (sans ajout) à 80,64 % (avec 100 mM de sel) pour une concentration en extractant égale à 50 mM et de 71,0 à 86,54 % pour une concentration en extractant égale à 100 mM. Par contre avec des concentrations plus diluées en extractant (10 et 20 mM), des diminutions de rendements d'extraction ont été observées par l'ajout de  $\text{NaNO}_3$  50 mM. Ceci est dû à une possible compétition entre les ions sodium et cadmium. Selon la **Figure 81**, pour des concentrations en sel 10 et 100 mM, une augmentation de rendement d'extraction a été observée. Pour le système d'extraction  $(\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+ \text{H}_2\text{PO}_4^-)$  à des concentrations  $\geq 50$  mM, l'addition de  $\text{NaNO}_3$  à des faibles concentrations (10 mM) défavorise d'une manière importante l'efficacité de l'extraction (**Figure 82**).



**Figure 80:** Evolution des rendements d'extraction du Cd(II) en fonction de la concentration de  $(\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+ \text{Cl}^-)$  à différentes concentrations de  $\text{NaNO}_3$ .  $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$ ,  $[\text{Cd(II)}] = 1\text{mM}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ .



**Figure 81:** Evolution des rendements d'extraction du Cd(II) en fonction de la concentration de  $(R_3CH_3N^+ SCN^-)$  à différentes concentrations de  $NaNO_3$ .  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $[Cd(II)] = 1mM$ ,  $T = 20^\circ C$ .



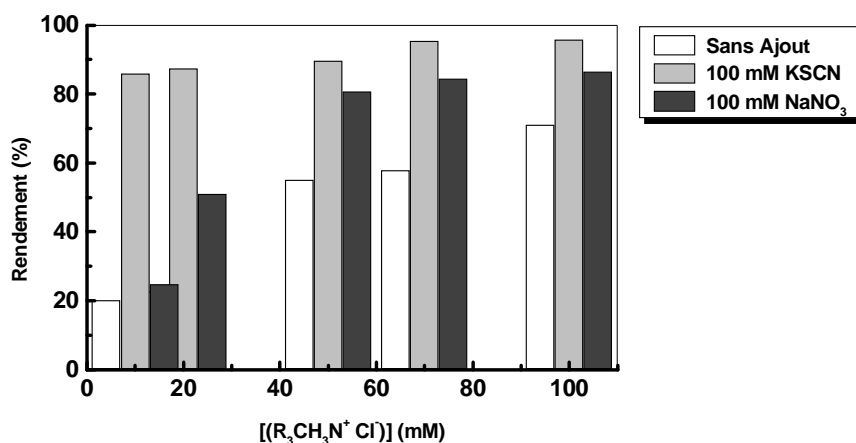
**Figure 82:** Evolution des rendements d'extraction du Cd(II) en fonction de la concentration de  $(R_3CH_3N^+ H_2PO_4^-)$  à différentes concentrations de  $NaNO_3$ .  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $[Cd(II)] = 1mM$ ,  $T = 20^\circ C$ .

### III.7. Récapitulatif des extractions de Cd(II) dans différents milieux

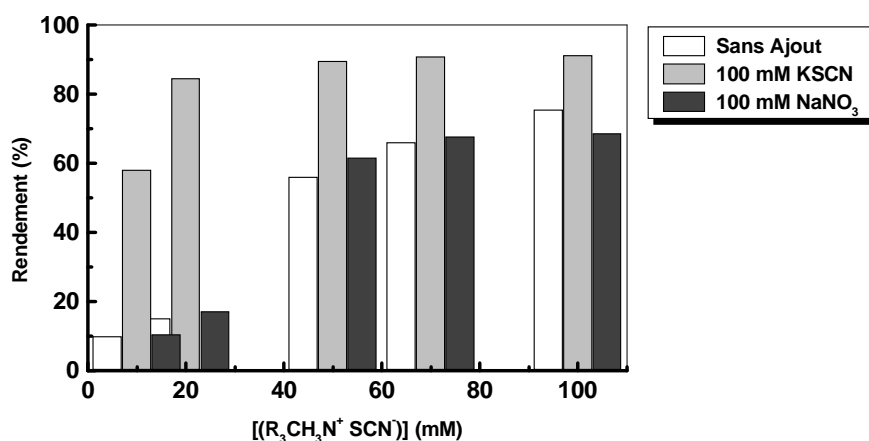
Les rendements d'extraction précédemment obtenus sous les différentes conditions (sans ajout, avec l'ajout de KSCN et avec l'ajout de  $NaNO_3$ ), pour les trois liquides ioniques, sont présentés dans les [Figures 83, 84 & 85](#).

Pour des concentrations en  $(R_3CH_3N^+ Cl^-)$  de 10 à 100 mM et pour la même concentration en cadmium prise égale à 1 mM (**Figure 83**), l'augmentation de la force ionique favorise de manière importante l'extraction du cadmium.

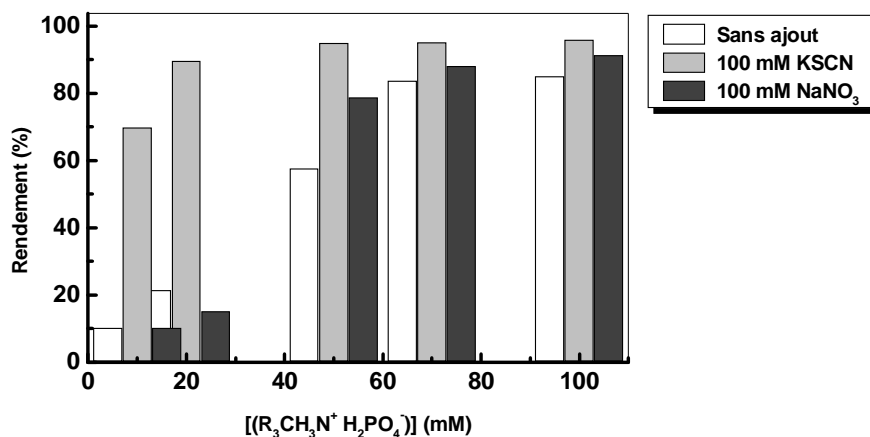
De la **Figure 84**, l'effet de KSCN influe positivement sur les rendements d'extraction pour toutes les concentrations d'extractant utilisées. A une concentration de 100 mM d'extractant, on observe que le rendement diminue avec l'ajout de  $NaNO_3$ , qui est dû probablement à une compétition entre le sodium et le cadmium lors de l'extraction.



**Figure 83:** Effet de la concentration de  $(R_3CH_3N^+ Cl^-)$  sur le rendement d'extraction du Cd(II) dans différents milieux.  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $[Cd(II)] = 1mM$ ,  $T = 20^\circ C$



**Figure 84:** Effet de la concentration de  $(R_3CH_3N^+ SCN^-)$  sur le rendement d'extraction du Cd(II) dans différents milieux.  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $[Cd(II)] = 1mM$ ,  $T = 20^\circ C$ .



**Figure 85:** Effet de la concentration de  $(R_3CH_3N^+ H_2PO_4^-)$  sur le rendement d'extraction du Cd(II) dans différents milieux.  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $[Cd(II)] = 1mM$ ,  $T = 20^\circ C$ .

D'après la **Figure 85**, on observe que l'addition de  $NaNO_3$  affecte d'une manière négative l'efficacité d'extraction à des concentrations en agent extractant  $(R_3CH_3N^+ H_2PO_4^-)$  faibles.

### III.8. 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 Cd (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 Cd (II) par les différents extractants en fonction des pourcentages des espèces présentes dans la phase aqueuse, lesquelles ont été quantifiées par Chemical Equilibrium in Aquatic System (CHEAQS).

#### III.8.1. Etude simultanée de l'effet de la concentration du KSCN et du taux des espèces présentes sur le rendement d'extraction

Les paramètres d'extraction sont:  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $[LI] = 50$  mM,  $[Cd(II)] = 1$  mM,  $T = 20^\circ C$ . 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 présentées dans le tableau suivant:

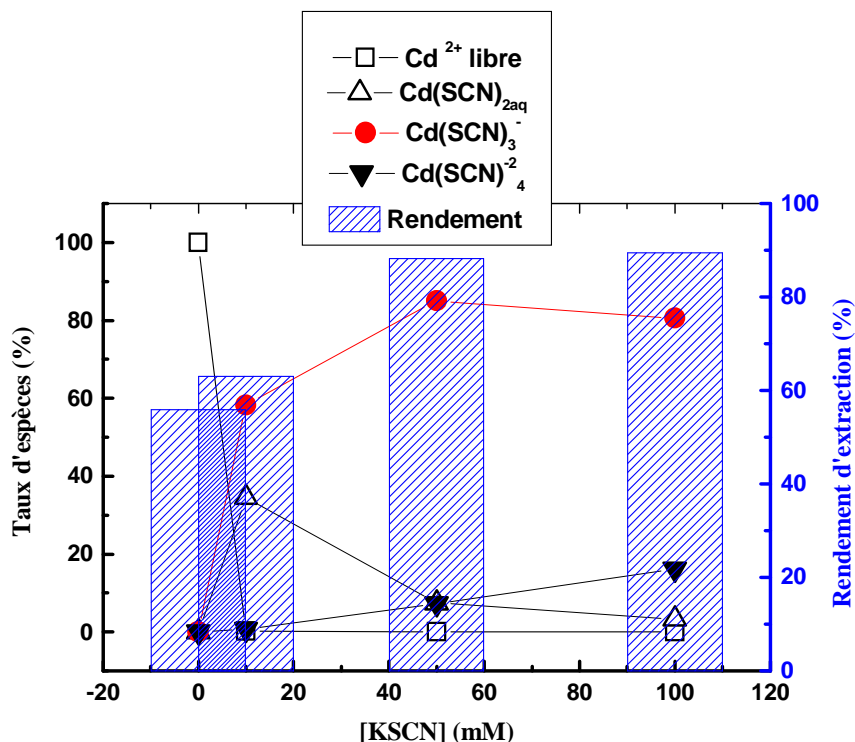


**Tableau 26:** Effet de la concentration du KSCN et du taux des espèces présentes, sur le rendement d'extraction

[KSCN] (mM)	Rendement d'extraction (%)			Espèces (%)			
	(R <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> N <sup>+</sup> Cl)	(R <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> N <sup>+</sup> SCN <sup>-</sup> )	(R <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> N <sup>+</sup> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	Cd <sup>2+</sup>	Cd(SCN) <sub>2aq</sub>	Cd(SCN) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cd(SCN) <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
0	55,08	55,96	57,50	100	0	0	0
10	87,73	63,18	90,08	0,18	34,55	58,27	0,64
<b>50</b>	87,57	88,30	91,56	0	7,47	<b>85,04</b>	7,25
100	89,71	89,56	94,94	0	3,29	80,52	16,14

Les résultats du **Tableau 26**, nous permettent d'observer que les espèces ayant une influence marquante sur le rendement d'extraction, lors de la variation de la concentration en KSCN, sont les ions libres de Cd<sup>+2</sup> et les molécules anioniques de Cd(SCN)<sub>3</sub><sup>-</sup> & Cd(SCN)<sub>4</sub><sup>-2</sup>. On remarque que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration du KSCN, entraînant une augmentation du taux d'espèces Cd(SCN)<sub>3</sub><sup>-</sup> & Cd(SCN)<sub>4</sub><sup>-2</sup>.

Concernant l'extractant (R<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup> SCN<sup>-</sup>), l'augmentation de la concentration de KSCN de 0 à 100 mM, dans les mêmes conditions expérimentales, entraîne une augmentation du rendement d'extraction de 55,96 % à 89,56 %. Cette augmentation est accompagnée par une élévation des taux de Cd(SCN)<sub>3</sub><sup>-</sup> de 0 à 80,52 % et Cd(SCN)<sub>4</sub><sup>-2</sup> de 0 à 16,14 %, suivi par une diminution drastique du taux d'ions libres Cd<sup>+2</sup> de 100 % à 0% (**Figure 86**).



**Figure 86:** Variation du taux d'espèces chimiques présentes dans la phase d'alimentation et du rendement d'extraction du Cd(II) par  $(R_3CH_3N^+ SCN^-)$  en fonction de la concentration du KSCN.  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $[LI] = 50 \text{ mM}$ ,  $[Cd(II)] = 1 \text{ mM}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$

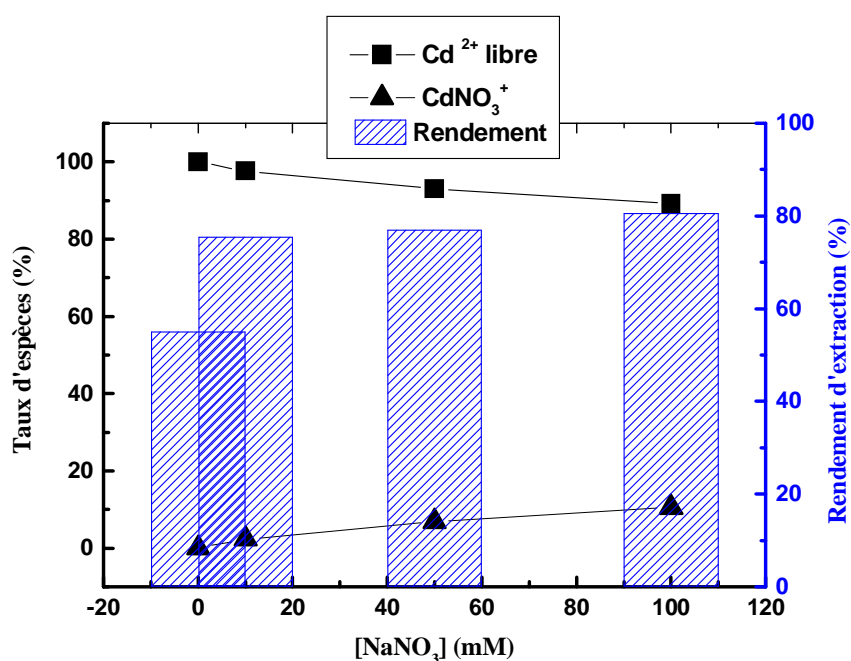
### III.8.2. Etude simultanée de l'effet de la concentration du $\text{NaNO}_3$ et du taux d'espèces présentes, sur le rendement d'extraction

Les paramètres d'extraction sont:  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $[LI] = 50 \text{ mM}$ ,  $[Cd(II)] = 1 \text{ mM}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ . Les valeurs des taux des espèces présentes dans la phase d'alimentation avant extraction ainsi que celles des rendements maximaux correspondantes dans différentes concentrations de  $\text{NaNO}_3$  sont représentées dans le [Tableau 27](#). La variation des taux initiaux des espèces présentes dans la phase aqueuse en fonction de la concentration du  $\text{NaNO}_3$  sont représentées dans la [Figure 87](#).

**Tableau 27:** Effet de la concentration du  $\text{NaNO}_3$  et le taux des espèces présentes sur le rendement d'extraction.

[ $\text{NaNO}_3$ ] (mM)	Rendement d'extraction (%)			Espèces (%)	
	( $\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+\text{Cl}^-$ )	( $\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+\text{SCN}^-$ )	( $\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}_2\text{PO}_4^-$ )	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{CdNO}_3^+$
0	55,08	55,96	57,50	100	0
10	75,51	35,00	32,45	97,60	2,33
50	77,00	64,37	76,72	93,02	6,82
100	80,64	61,62	78,75	89,12	10,53

Au vue des résultats du tableau 27, le rendement d'extraction par le système ( $\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+\text{Cl}^-$ ) augmente avec l'augmentation de la concentration du  $\text{NaNO}_3$ , entraînant une augmentation du taux des molécules  $\text{CdNO}_3^+$  et une diminution relative des ions de  $\text{Cd}^{2+}$  libre (Figure 87).

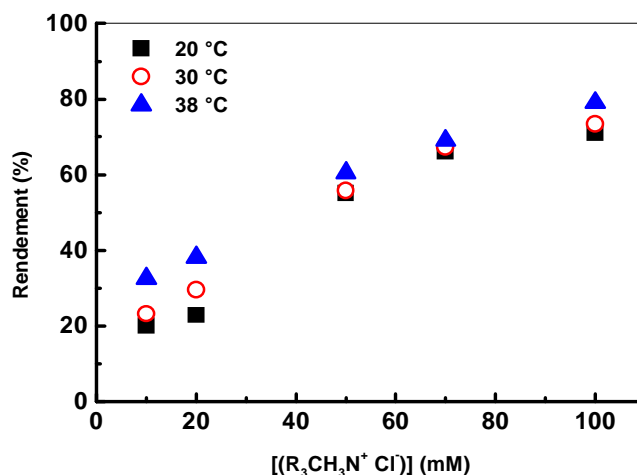


**Figure 87:** Variation du taux d'espèces chimiques présentes dans la phase d'alimentation et du rendement d'extraction du  $\text{Cd(II)}$  par ( $\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+\text{Cl}^-$ ) en fonction de la concentration du  $\text{NaNO}_3$   
 $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$ ,  $[\text{LI}] = 50 \text{ mM}$ ,  $[\text{Cd(II)}] = 1 \text{ mM}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$

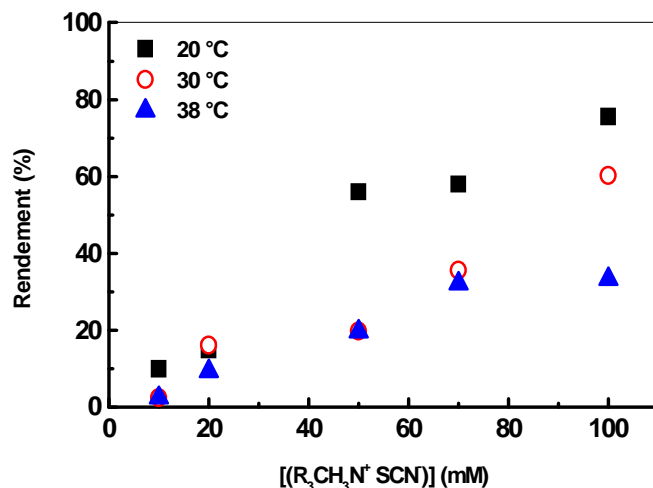
### III.9. Etude thermodynamique

#### III.9.1. Effet de la température

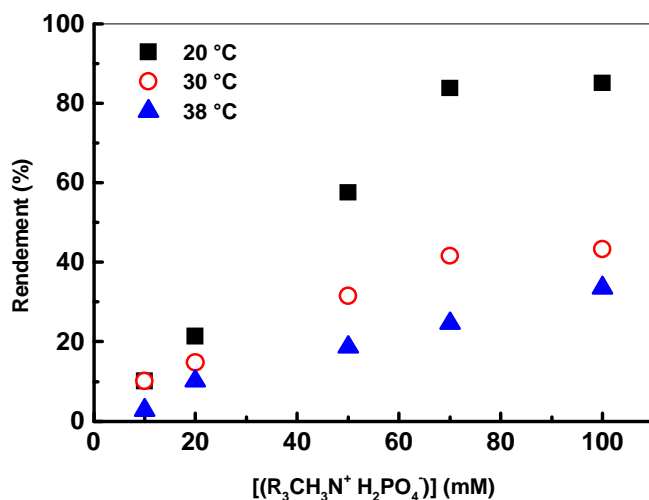
L'effet de la température sur l'extraction de cadmium(II) pour les trois extractants a été étudié à trois températures différentes: 20, 30 et 38°C. Les résultats obtenus sont présentés dans les **Figures 88, 89 & 90**. Les courbes de la **Figure 88** montrent qu'une augmentation de la température de l'extraction dans le domaine [20°C – 38°C] fait augmenter le rendement d'extraction pour toutes les concentrations étudiées de ( $R_3CH_3N^+ Cl^-$ ). Par contre, au vue des courbes des **Figures 89 et 90**, l'augmentation de la température sur l'extraction du Cd(II) par ( $R_3CH_3N^+ SCN^-$ ) & ( $R_3CH_3N^+ H_2PO_4^-$ ) fait diminuer le rendement pour toutes les concentrations étudiées. Cette constatation nous permet d'envisager l'étude de la désextraction du Cd(II) par un simple chauffage. Ceci est intéressant du point de vue économique pour récupérer le liquide ionique et valoriser le métal.



**Figure 88:** Effet de la température sur le rendement d'extraction du Cd(II) par ( $R_3CH_3N^+ Cl^-$ )  
 $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $[Cd(II)] = 1mM$ ,  $pHi = 6,21$ .



**Figure 89:** Effet de la température sur le rendement d'extraction du Cd(II) par  $(R_3CH_3N^+ SCN^-)$ .  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $[Cd(II)] = 1mM$ ,  $pHi = 6,21$ .



**Figure 90:** Effet de la température sur le rendement d'extraction du Cd(II) par  $(R_3CH_3N^+ H_2PO_4^-)$ .  $V_{aq}/V_{org} = 1$ ,  $[Cd(II)] = 1mM$ ,  $pHi = 6,21$ .

### III.9.2. Détermination des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques, à savoir les chaleurs d'extraction  $\Delta H^\circ$  et l'entropie  $\Delta S^\circ$  sont déterminées graphiquement en portant  $\ln K_c$  en fonction de l'inverse de la température du milieu. D'après la **Figure 91**, nous avons obtenu des droites avec de bons coefficients de corrélations. Les valeurs calculées de  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta G^\circ$  sont résumées dans le **Tableau 28**.

Tableau 28: Paramètres thermodynamiques.

		(R <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> N <sup>+</sup> Cl)	(R <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> N <sup>+</sup> SCN <sup>-</sup> )	(R <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> N <sup>+</sup> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )
ΔH° (K J/mol)		18,00	-75,57	-108,74
ΔS° (J/mol. K)		68,38	-247,04	-357,74
ΔG° (KJ/mol)	20 °C	-2,03	-3,19	-3,92
	30 °C	-2,72	-0,72	-0,34
	38 °C	-3,27	1,26	2,52

Du tableau ci-dessus, on observe que la valeur positive de  $\Delta H^\circ$  confirme que l'extraction du Cd (II) par le (R<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup> Cl) suit un processus endothermique. La valeur positive de  $\Delta S^\circ$  indique que le transfert de Cd<sup>2+</sup> de la phase aqueuse vers la phase organique s'accompagne d'une élévation du désordre. La diminution de l'enthalpie libre montre que le processus d'extraction est favorisé par le chauffage. Par contre, dans le cas de (R<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup> SCN<sup>-</sup>) & (R<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup> H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) la réaction d'extraction est exothermique ( $\Delta H^\circ < 0$ ). Les valeurs négatives de  $\Delta S^\circ$  indiquent que le transfert de Cd<sup>2+</sup> de la phase aqueuse vers la phase organique s'accompagne d'une diminution de désordre. Ainsi l'augmentation de l'enthalpie libre indique que le processus d'extraction est défavorisé par le chauffage. Les valeurs positives de  $\Delta G^\circ$  indiquent que le processus n'est pas spontané à T= 38°C. D'autres auteurs ont étudié l'effet de la température sur l'extraction de Fe(II) dans l'intervalle de 10 à 50 °C par le (R<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup> Cl). La concentration en agent extractant et le rapport volumique ayant été maintenus constants à 0,2 M et 1 respectivement, ils ont trouvé que  $\Delta H^\circ$  est positive (19,45 K J/mol), ce qui indique que leur procédé d'extraction est endothermique [39].

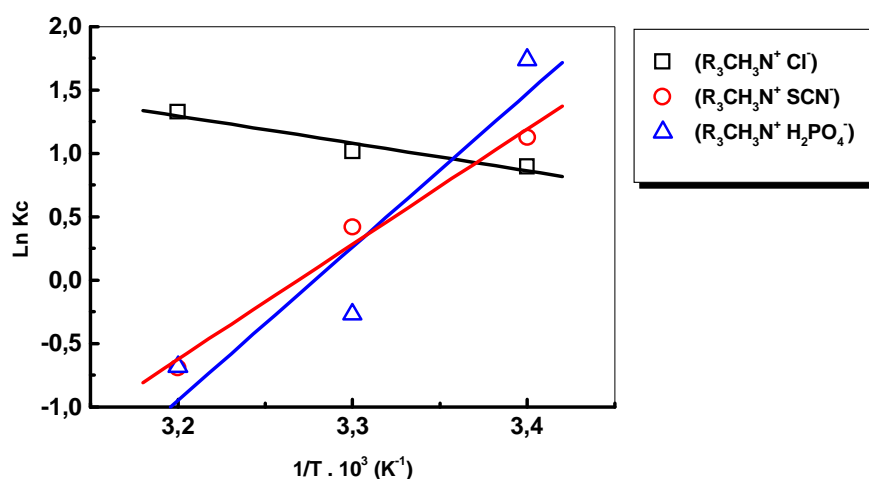


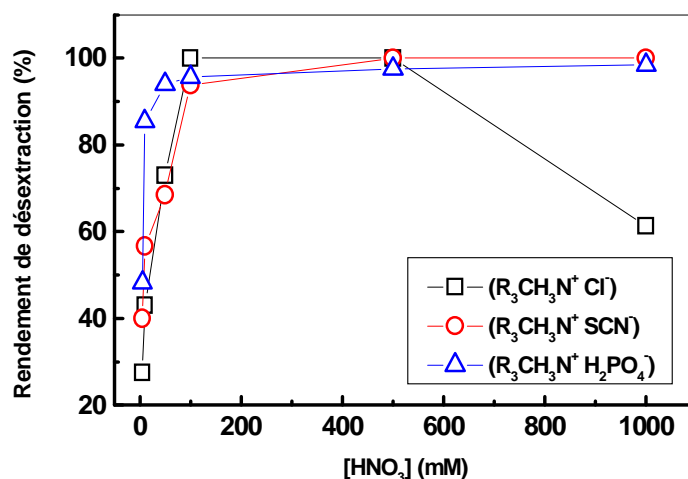
Figure 91: Effet de la variation de Ln Kc en fonction de 1/T.  
 $V_{aq}/V_{org} = 1$ , [LI] = 100 mM, [Cd(II)] = 1mM, pHi = 6,21.

### III.10. Effet de HNO<sub>3</sub> sur la dés extraction du cadmium

Pour la récupération de Cd(II) retenu sur les extractants étudiés, on a choisi l'acide HNO<sub>3</sub> comme éluant. Les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau 29** et présentés dans la **Figure 92**.

**Tableau 29:** Effet de concentration de HNO<sub>3</sub> sur le rendement de récupération du cadmium(II).

[HNO <sub>3</sub> ] (mM)	Rendement de dés extraction (%)		
	(R <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> N <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> )	(R <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> N <sup>+</sup> SCN <sup>-</sup> )	(R <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> N <sup>+</sup> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )
5	27,53	40	48,25
10	43	56,70	85,46
50	73	68,50	94,01
100	<b>100</b>	93,82	95,69
500	<b>100</b>	<b>100</b>	97,57
1000	61,33	<b>100</b>	98,45



**Figure 92:** Effet de HNO<sub>3</sub> sur la récupération du Cd(II) à partir de la phase organique.  
 $V_{aq}/V_{org} = 1$ .  $T = 20^{\circ}\text{C}$ .

De la **Figure 92**, on remarque qu'une solution de HNO<sub>3</sub> 100 mM et à un rapport volumique  $V_{aq}/V_{org} = 1$ , est suffisante pour récupérer totalement les ions cadmium à partir d'une solution de dichlorométhane contenant (R<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup>), en une seule étape. La récupération totale du Cd(II) à partir de (R<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup> SCN<sup>-</sup>) ce fait à une concentration de 500 mM de HNO<sub>3</sub>. Ainsi, à une très faible concentration en HNO<sub>3</sub> (5mM), environ 50% du cadmium a été récupéré à partir de (R<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup> H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>).

La récupération du Cd(II) à partir d'une solution de  $(R_3CH_3N^+ H_2PO_4^-)$ , est très efficace par rapport aux autres solutions organiques avec des concentrations diluées (<50 mM) de  $HNO_3$  (**Tableau 29**).

La concentration en  $HNO_3$  est cinq fois plus importante pour désextraire totalement le cadmium à partir  $(R_3CH_3N^+ Cl^-)$  par rapport à  $(R_3CH_3N^+ SCN^-)$ , ce qui nous permet de conclure que le complexe  $[(R_3CH_3N^+ Cl^-).Cd(NO_3)_2]$  est moins stable que le complexe  $[2Cd(NO_3)_2 3(R_3CH_3N^+ SCN^-)]$ .

### III.11. Etude paramétrique de l'extraction du cadmium (II) par le thiocyanate trioctylmethyl ammonium $(R_3CH_3N^+ SCN^-)$ à l'aide d'un plan d'expérience

L'utilisation du modèle du plan factoriel donne une vision globale et multidimensionnelle du processus [45]. Parmi les plus importants avantages de cette technique est qu'elle peut donner un nombre important d'informations sur le processus par une sélection judicieuse d'un nombre restreint d'expériences. Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles [46]. 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 (pH, concentrations, température ...).

Cette étude nous permet d'observer les effets des paramètres suivants: la concentration du liquide ionique  $(R_3CH_3N^+ SCN^-)$ , le pH initial et la concentration de KSCN. Ainsi, nous cherchons à trouver un modèle mathématique qui résume notre étude expérimentale. Les rendements d'extraction du Cd (II) dans chaque expérience sont mentionnés dans le **Tableau 30**.

**Tableau 30:** Résultats des rendements d'extraction du cadmium (II) par le liquide ionique  $(R_3CH_3N^+ SCN^-)$ .

N° expérience	1	2	3	4	5	6	7	8
[LI] (mM)	10	100	10	100	10	100	10	100
pHi	2	2	6,21	6,21	2	2	6,21	6,21
[KSCN] (mM)	0,01	0,01	0,01	0,01	100	100	100	100
R (%)	26,28	42,86	57,40	69,21	71,81	80,79	91,14	92,40



### III.11.1. Modèle de calcul

Pour établir la relation de R (%) avec les paramètres [LI], pHi et [KSCN], un modèle mathématique a été adopté, donné par le polynôme suivant:

$$R(\%) = a_0 + a_1[LI] + a_2 \text{ pHi} + a_3[KSCN] + a_{12}[LI] \cdot \text{pHi} + a_{13}[LI] \cdot [KSCN] + a_{23} \text{ pHi} \cdot [KSCN] + a_{123}[LI] \cdot \text{pHi} \cdot [KSCN] \quad (47)$$

où:  $a_0, a_1, a_2, \dots$  etc sont des constantes à déterminer.

On peut également exprimer les variables de R (%) en fonction des variables réduites (adimensionnelles).  $X_1, X_2, X_3$ , par l'expression suivante:

$$R(\%) = A_0 + A_1 X_1 + A_2 X_2 + A_3 X_3 + A_{12} X_1 X_2 + A_{13} X_1 X_3 + A_{23} X_2 X_3 + A_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (48)$$

où :  $A_1, A_2, A_3, \dots$  etc sont également des constantes.

Les variables réduites  $X_1, X_2$  et  $X_3$  sont calculées par les équations suivantes:

$$X_1 = \frac{[LI] - ([LI]_{\max} + [LI]_{\min})/2}{([LI]_{\max} - [LI]_{\min})/2} \quad (49)$$

$$X_2 = \frac{\text{pHi} - (\text{pHi}_{\max} + \text{pHi}_{\min})/2}{(\text{pHi}_{\max} - \text{pHi}_{\min})/2} \quad (50)$$

$$X_3 = \frac{[KSCN] - ([KSCN]_{\max} + [KSCN]_{\min})/2}{([KSCN]_{\max} - [KSCN]_{\min})/2} \quad (51)$$

Les indices (min et max), correspondent respectivement aux valeurs minimales et maximales des paramètres opératoires et chaque paramètre varie entre -1 et +1.

Les coefficients  $A_1, A_2$  et  $A_3$  permettent de prévoir l'influence des variables  $X_1$  ([LI]),  $X_2$  (pHi) et  $X_3$  ([KSCN]). Les coefficients  $A_{12}, A_{13}, A_{23}$  et  $A_{123}$  montrent l'effet d'interaction entre deux ou plusieurs paramètres. Le **Tableau 31**, représente les rendements en fonction des valeurs réduites et réelles.

**Tableau 31:** Les valeurs des réponses correspondantes aux 8 expériences.

N <sup>o</sup> expérience	Valeurs réelles			Valeurs réduites			R (%)
	[LI] (mM)	pHi	[KSCN] (mM)	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	
1	10	2	0,01	-1	-1	-1	26,28
2	100	2	0,01	+1	-1	-1	42,86
3	10	6,21	0,01	-1	+1	-1	57,40
4	100	6,21	0,01	+1	+1	-1	69,21
5	10	2	100	-1	-1	+1	71,81
6	100	2	100	+1	-1	+1	80,79
7	10	6,21	100	-1	+1	+1	91,14
8	100	6,21	100	+1	+1	+1	92,40

Les coefficients de l'équation 46 sont calculés à partir de:

$$\begin{aligned}
 A_0 &= \sum R_i / 8, & A_1 &= \sum X_{1i} R_i / 8, & A_2 &= \sum X_{2i} R_i / 8, & A_3 &= \sum X_{3i} R_i / 8, \\
 A_{12} &= \sum X_{1i} X_{2i} R_i / 8, & A_{13} &= \sum X_{1i} X_{3i} R_i / 8, & A_{23} &= \sum X_{2i} X_{3i} R_i / 8, \\
 A_{123} &= \sum X_{1i} X_{2i} X_{3i} R_i / 8
 \end{aligned} \tag{52}$$

Ce tableau peut être mis sous la forme d'une matrice afin de déterminer les coefficients de l'équation 46.

$$\left\{ \begin{array}{l}
 -A_1 - A_2 - A_3 + A_{12} + A_{13} + A_{23} - A_{123} + A_0 - 26,28 = 0, \\
 A_1 - A_2 - A_3 - A_{12} - A_{13} + A_{23} + A_{123} + A_0 - 42,86 = 0, \\
 -A_1 + A_2 - A_3 - A_{12} + A_{13} - A_{23} + A_{123} + A_0 - 57,40 = 0, \\
 A_1 + A_2 - A_3 + A_{12} - A_{13} - A_{23} - A_{123} + A_0 - 69,21 = 0, \\
 -A_1 - A_2 + A_3 + A_{12} - A_{13} - A_{23} + A_{123} + A_0 - 71,81 = 0, \\
 A_1 - A_2 + A_3 - A_{12} + A_{13} - A_{23} - A_{123} + A_0 - 80,79 = 0, \\
 -A_1 + A_2 + A_3 - A_{12} - A_{13} + A_{23} - A_{123} + A_0 - 91,14 = 0, \\
 A_1 + A_2 + A_3 + A_{12} + A_{13} + A_{23} + A_{123} + A_0 - 92,40 = 0
 \end{array} \right.$$

La résolution de cette matrice par le logiciel de calcul « Mathematica » nous donne:

$$\{A_1 = 4,84, A_2 = 11,06, A_3 = 17,54, A_{12} = -1,55, A_{13} = -2,28, A_{23} = -3,33, A_{123} = -0,38, A_0 = 66,50\}$$

La relation du rendement d'extraction du Cd (II) par le liquide ionique ( $R_3CH_3N^+ SCN^-$ ), en fonction des variables réduites  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$ , est donnée par l'équation suivante:

$$R (\%) = 66,50 + 4,84 X_1 + 11,06 X_2 + 17,54 X_3 - 1,55 X_1X_2 - 2,28 X_1X_3 - 3,33 X_2X_3 - 0,38 X_1X_2X_3 \quad (53)$$

### III.11.2. Test de Student

Afin de déterminer l'erreur expérimentale sur nos résultats et de choisir seulement les coefficients significatifs de l'équation précédente, nous avons répété quatre fois l'expérience du milieu (**Tableau 32**) où nos huit expériences représentent les sommets du cube.

**Tableau 32:** Rendement d'extraction dans les conditions de l'expérience du milieu.

N°	[LI] (mM)	pHi	[KSCN] (mM)	R (%)
1	55	4,10	50	93,45
2	55	4,10	50	93,65
3	55	4,10	50	93,42
4	55	4,10	50	93,60

Le coefficient A de Student est donné par la relation suivante:

$$A = 3,18 \frac{\sigma}{\sqrt{n - 1}} \quad (54)$$

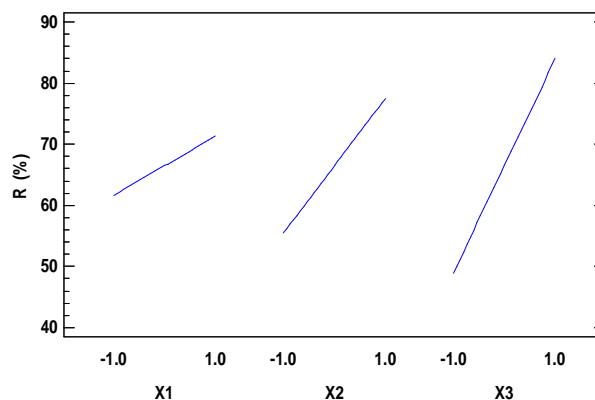
avec n: nombre de manipulation,

$\sigma$ : la variance.

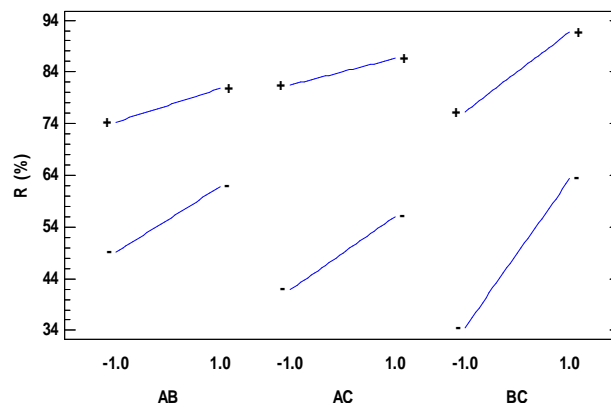
Le calcul de la variance donne:  $\sigma = 0,112$ , d'où  $A = 0,135$

On doit négliger tous les coefficients dont la valeur absolue est inférieure à la valeur de A calculée [47]. Aucun coefficient n'est éliminé dans l'équation 51,  $|A_{ijk}| > A$ . De cette équation on remarque que l'effet de la concentration de KSCN sur le rendement d'extraction du Cd (II) est le plus élevé suivi du pH initial et enfin de la concentration en extractant. Les signes négatifs des coefficients, signifient que le rendement diminue avec l'augmentation du facteur ou avec le produit des paramètres.

Comme les coefficients des facteurs  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  sont positives, on peut conclure que le rendement d'extraction du cadmium augmente avec tous les paramètres pris séparément. L'interaction entre deux facteurs est significative : toutes les interactions entre les paramètres fait diminuer le rendement l'extraction du Cd(II). La plus importante est remarquée entre le pH initial et la concentration de KSCN ( $A_{23} = -3,33$ ). Ainsi, l'effet d'interaction entre les trois facteurs fait diminuer le rendement d'élimination du cadmium. La **Figure 93** représente les principaux effets des trois facteurs sur le rendement d'extraction du cadmium. On voit que les trois facteurs étudiés ont des effets positifs sur le rendement d'extraction du cadmium. Toutefois, l'effet de la force ionique ( $X_3$ ) est plus significatif par rapport aux deux autres facteurs.



*Figure 93: Graphique des effets principaux*

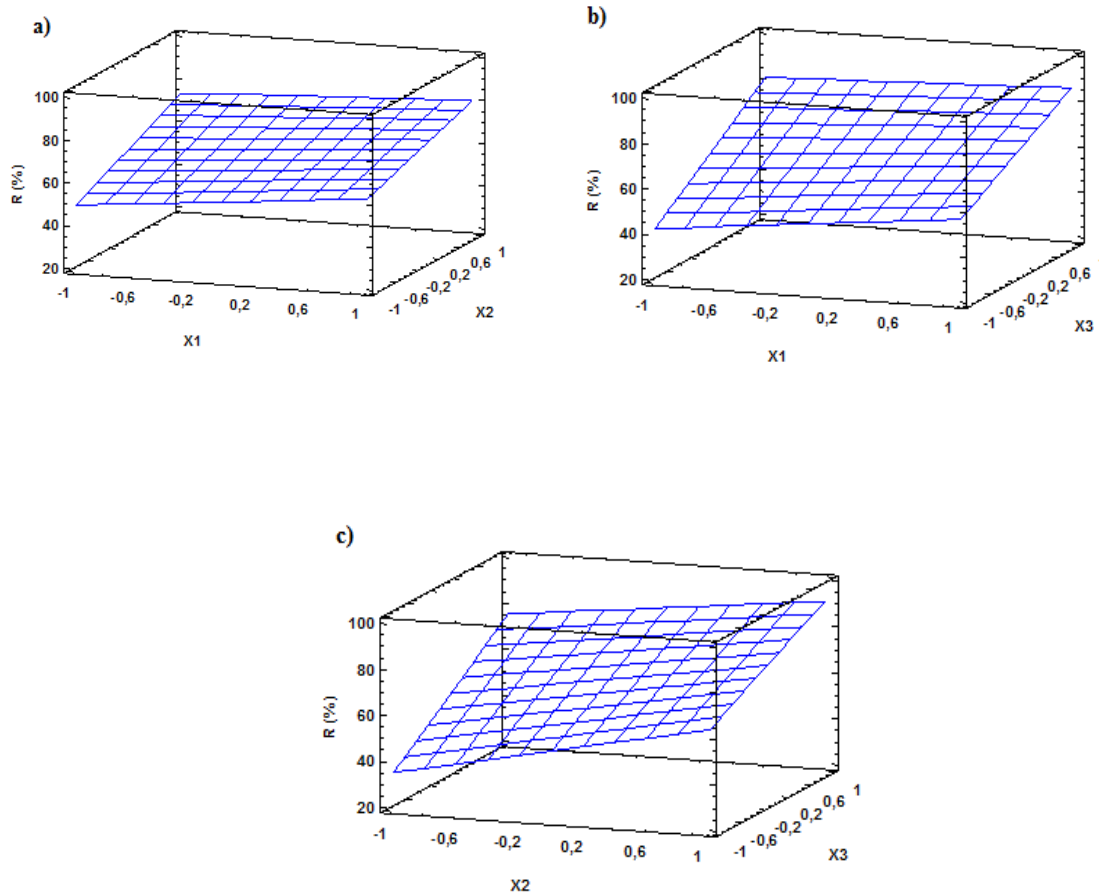


*Figure 94: Graphique des interactions*

Les courbes d'effet d'interaction sont données dans la **Figure 94**. Des courbes de réponse (**Figure 95**) sont tracées en fixant successivement les trois facteurs à des valeurs centrales selon les équations suivantes, données dans le **Tableau 33**.

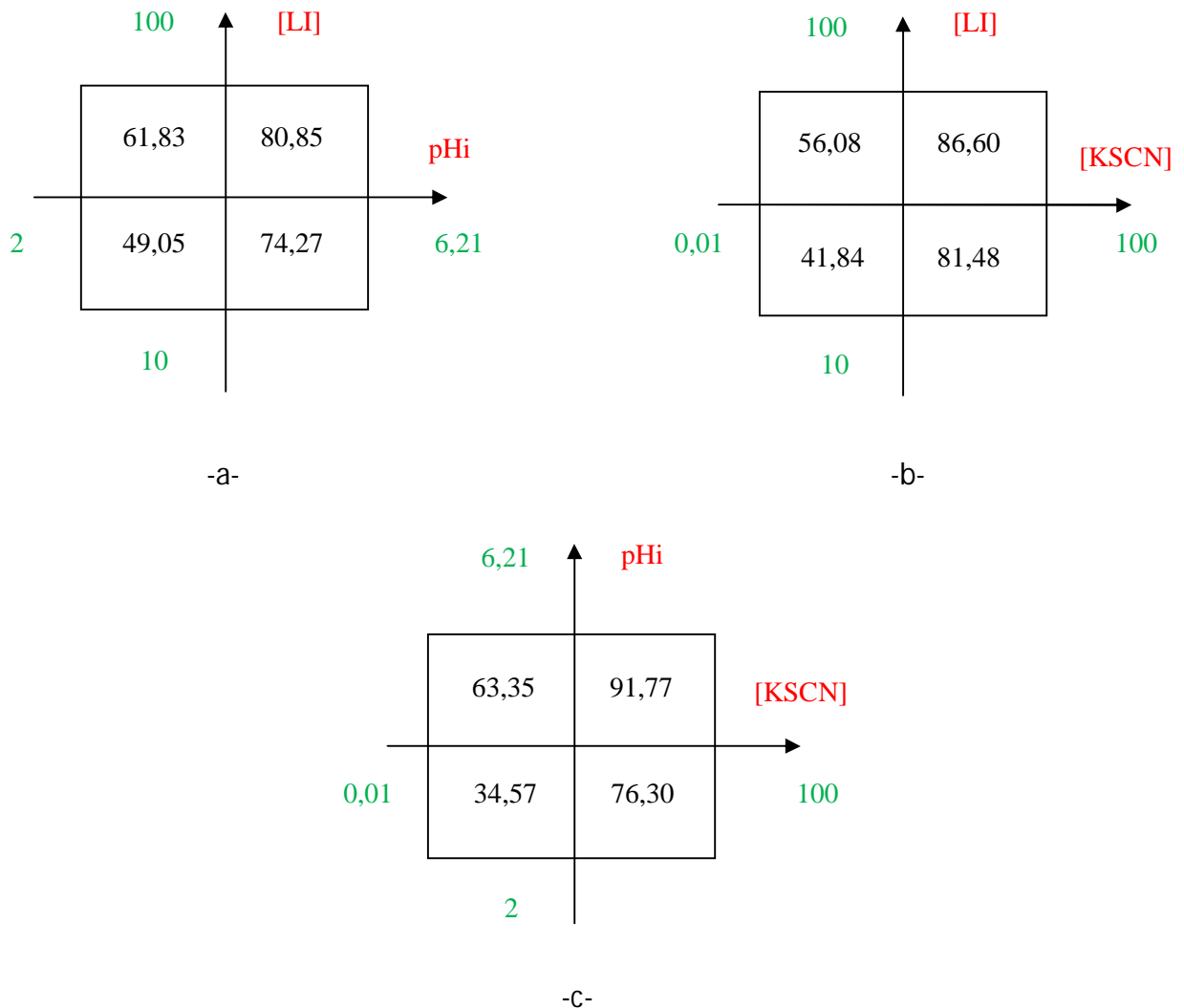
**Tableau 33:** Equations des réponses aux centres pour les trois facteurs.

Variable fixée	Equation polynomiale
$X_1 = 0$	$R (\%) = 66,50 + 11,06 X_2 + 17,54 X_3 - 3,33 X_2 X_3$
$X_2 = 0$	$R (\%) = 66,50 + 4,84 X_1 + 17,54 X_3 - 2,28 X_1 X_3$
$X_3 = 0$	$R (\%) = 66,50 + 4,84 X_1 + 11,06 X_2 - 1,55 X_1 X_2$



**Figure 95:** Surfaces des réponses,  
a)  $X_3 = 0$ , b)  $X_2 = 0$ , c)  $X_1 = 0$

### III.11.3. Interprétation des interactions



**Figure 96:** Interactions factorielles

a) Interaction entre la concentration du liquide ionique et le pHi ( $X_1 X_2$ )

b) Interaction entre la concentration du liquide ionique et la force ionique ( $X_1 X_3$ )

c) Interaction entre le pHi et la force ionique ( $X_2 X_3$ )

Pour avoir plus de lisibilité dans l'analyse des résultats et d'expliquer la relation entre les interactions factorielles et la réponse, on fixe des valeurs (min et max) pour deux facteurs en gardant à chaque fois un facteur à la valeur centrale (moy) et en calculant les rendements correspondants. Les résultats sont présentés dans la **Figure 96**. De la **Figure 96 (a)**, on remarque qu'à des valeurs minimales ou maximales de la concentration d'extractant, le pHi a une influence significative sur l'augmentation du rendement d'extraction.

Pour extraire le maximum de cadmium, et pour des raisons économiques, il est évident de travailler avec un minimum de concentration en extractant et à une valeur maximale de pHi. Dans le cas de l'interaction entre la concentration d'extractant et la force ionique (**Figure 96 (b)**), si on travaille avec une concentration minimale en extractant, l'augmentation de la force ionique fait doubler le rendement d'extraction, car le rendement passe de 41,84 à 81,48 %. D'autre par l'augmentation de la concentration en extractant influe peu sur le rendement d'extraction à une valeur maximale de [KSCN]. Ainsi l'interaction de [LI] sur la force ionique est plus significative à une valeur minimale de [KSCN]. L'interaction est aussi remarquable entre le pHi et la force ionique (**Figure 96 (c)**). Si on travaille à pHi = 2, l'augmentation de la force ionique influe d'une manière importante sur le rendement d'extraction, car le rendement passe de 34,57 à 76,30 %. Avec un pHi maximal, l'efficacité d'extraction est aussi sensible à la force ionique. Pour extraire le maximum de cadmium, il faut travailler à des valeurs maximales de [KSCN] et de pHi (R = 91,77%).

### III.12. Conclusions

L'application des liquides ioniques de type ammonium dans l'extraction du Cd(II) en milieu nitrate a montré que:

L'optimisation du temps de contact, montre que 30 min est suffisante pour atteindre l'équilibre d'extraction.

Le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation du rapport molaire (Q).

L'analyse des pentes par le tracé de  $\text{Log } D = f(\text{Log } [\text{LI}])$ , montre que la stoechiométrie entre l'extractant et le métal est de 1/1, 3/2 et 2/1 pour  $(\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+ \text{Cl}^-)$ ,  $(\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+ \text{SCN}^-)$  et  $(\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+ \text{H}_2\text{PO}_4^-)$  respectivement.

L'effet de la force ionique par l'ajout de KSCN ou  $\text{NaNO}_3$ , favorise de manière importante l'extraction du cadmium jusqu'à saturation.

Les grandeurs thermodynamiques de l'équilibre d'extraction ont montré le caractère endothermique de l'extraction de l'ion cadmium par le  $(\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+ \text{Cl}^-)$  et exothermique pour les deux autres liquides ioniques.

La récupération totale du Cd(II) est possible avec une solution d'acide nitrique 50 mM.

L'étude paramétrique basée sur la méthodologie des plans d'expériences, nous permet de prévoir l'effet des principaux paramètres  $X_1$ ([LI]),  $X_2$ (pHi),  $X_3$ ([KSCN]) sur le rendement d'extraction du Cd(II) par le liquide ionique ( $R_3CH_3N^+ SCN^-$ ). A l'aide de cette méthodologie, on a optimisé le procédé par le modèle mathématique suivant:

$$R (\%) = 66,50 + 4,84 X_1 + 11,06 X_2 + 17,54 X_3 - 1,55 X_1X_2 - 2,28 X_1X_3 - 3,33 X_2X_3 - 0,38 X_1X_2X_3$$



### III.13. Références

- [1] Z. Shiri-Yekta, A. A. Zamani, & M. R. Yaftian, Amelioration of extraction–separation efficiency of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions with bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid in the presence of a water-soluble N4-type Schiff base ligand, *J. Sep. Purif. Technol.*, 66, (2009), 98-103.
- [2] A. Mellah, , & D. Benachour, The solvent extraction of zinc and cadmium from phosphoric acid solution by di-2-ethyl hexyl phosphoric acid in kerosene diluents, *J. Chem. Eng. Process.*, 45, (2006), 684-690.
- [3] N. Miralles, A. M. Sastre, M. Aguilar, & M. Cox, Solvent extraction of zinc (II) by organophosphorus acids compounds from perchlorate solutions, *Solvent Extr. Ion Exc.*, 10 (1), (1992), 51-68.
- [4] W. G. Balwin, E. Bock, A. Chow, H.D. Gesser, The acid extraction of zinc, *Hydrometallurgy*, 5, (1980), 213–225.
- [5] Y. Mareus, A. S. Kertes, Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Extraction of Compound Formation, Wiley-Interscience A. Division of John Wiley and Sons Ltd., London, (1985).
- [6] J. A. Golding, C.D. Barclay, Equilibrium characteristics for the extraction of cobalt and nickel into di (2-ethylhexyl) phosphoric acid, *Can. J. Chem. Eng.* 66, (1988), 970–979.
- [7] T. Sato, The extraction of indium (III), lanthanum (III) and bismuth (III) from sulphuric acid solutions by di (2-ethylhexyl) phosphoric acid, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37, (1975), 1485-1488.
- [8] I. Katsutoshi, B. Yashinari, Y. Kazuharu, Solvent extraction equilibrium of zinc with acidic organophosphorus compounds from aqueous solutions, *Solvent Extr. Ion Exch.* 6 (3), (1988), 381-392.
- [9] T. Sato, K.Sato, Liquid–liquid extraction of zinc from aqueous solutions by acid organophosphorus compounds, *Hydrometallurgy*, 30, (1992), 367-383
- [10] E. K. Alamdari, D. Moradkhani, D. Darvish, M. Askari, , & D. Behnian, Synergistic effect of MEHPA on co-extraction of zinc and cadmium with DEHPA, *J. Miner. Eng.*, 17, (2004), 89-92.
- [11] M. B. Mansur, M. J. Slater, & E.C. Biscaia , Equilibrium analysis of the reactive liquid–liquid test system ZnSO<sub>4</sub>/D2EHPA/*n*-heptane. *J. Hydrometallurgy*, 63, (2002), 117-126.
- [12] C. I. Sainz-Diaz, H. Klocker, R. Marr, H.-J. Bart, New approach in the modeling of the extraction equilibrium of zinc with bis-(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *J. Hydrometallurgy*, 42, (1996), 1-11.
- [13] D. Haghshenas Fatmehsari, D. Darvishi, S. Etemadi, A.R. Eivazi Hollagh, E. Keshavarz Alamdari, , & A. A. Salardini, Interaction between TBP and D2EHPA during Zn, Cd, Mn, Cu, Co and Ni solvent extraction: A thermodynamic and empirical approach. *J. Hydrometallurgy*, 98, (2009), 143-147.

- [14] M. Krea, H. Khalaf, Liquid-liquid extraction of uranium and Lanthanide From Phosphoric Acid Using A Synergistic DOPP-TOPO Mixture. *J. Hydrometallurgy*, 58, (2000), 215-225.
- [15] V. Kumar, M. Kumar, M. Kumar Jha, J. Jeong, J. Lee, Solvent extraction of cadmium from sulfate solution with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid diluted in kerosene, *Hydrometallurgy*; 96, (2009), 230-234.
- [16] F. Asrafi, A. Feyzbakhsh, N. Entezari Heravi., Solvent Extraction of Cadmium (II) from Sulfate Medium by Bis(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid in Toluene, *International Journal of ChemTech Research*, 1, (2009), 420-425.
- [17] Y. S. Thakar, S. M. Khopkar, D. D. Malkhede, Highly selective liquid-liquid extraction of cadmium (II) with hexaacetato calyx (6)arene. *Indian Journal of Chemical Technology*; 19, (2012), 231-238.
- [18] 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/>
- [19] A. Leo, C. Hansch,; D. Elkins, Partition Coefficients and Their Uses. *Chem. Rev.*, 71, (1971), 525-616.
- [20] B. Nechab, D. Villemin, Use of a New Hydrophilic Phosphine: DPPP.A.Rapid and Efficient Heck Reaction in Aqueous Medium Under Microwave Irradiation. *J. Chem. Res. (S)*, (2000), 429-431.
- [21] V. N. Viswanadhan, A.K. Ghose, G.N. Revankar, R.K. Robins, Atomic Physicochemical Parameters for the Three Dimensional Structure Directed Quantitative Structure Relationships 4. Additional Parameters for Hydrophobic and Dispersive Interactions. *J. Chem. Inf. Comput. Sc.*, 29, (1989), 163-172.
- [22] E. Psillakis, N. Kalogerakis, Application of solvent microextraction to the analysis of nitroaromatic explosives in water samples, *Journal of Chromatography A*, 907, (2001), 211-219.
- [23] A. Imyim, S. Deechangvipart, T. Tuntulani, Liquid Extraction of Zinc and Nickel Ions Using a Cryptand-like Calix[4]-arene Derivative, *J. Sci. Res*, 30, (2005), 41-49.
- [24] T. Sato, T. Nakamura, The complexes formed in the divalent transition metal– sulphuric acid-di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid extraction systems cobalt(II), nickel(II) and copper (II) complexes, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 34, (1972), 3721-3730.
- [25] D. Barkat, Z. Derriche, Synergistic Solvent Extraction of Zinc(II) and Cadmium(II) from Sulfate Medium by a Mixture of 1 - Phenyl - 3 - Methyl - 4 - Benzoylpyrazol - 5 - One and Methyl - Isobutyl Ketone, *Turk J Chem.*, 25, (2001), 381-389.
- [26] N. Belkhouche, M. A. Didi, R. Romero, J. A. Jonsson, D. Villemin., Study of new organophosphorus derivatives carriers on the selective recovery of M (II) and M (III) metals, using supported liquid membrane extraction, *Journal of Membrane Science*, 284, (2006), 398-405.
- [27] B. Ramachandra Reddy, D. Neela Priya, J. Rajesh Kumar, Solvent extraction of cadmium (II) from sulphate solutions using TOPS 99, PC 88A, Cyanex 272 and their mixtures. *Hydrometallurgy*, 74, (2004), 277-283.

- [28] CHEAQS Program for calculating chemical equilibria in aquatic systems, RIVM, Bilthoven, The Netherlands, (2004), (<http://home.tiscali.nl/cheaqs>).
- [29] A. Ozcan, E. Mine Oncu, A. Safa Ozcan, Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite, *Journal of colloids and surfaces*, 277, (2006), 90-97.
- [30] N. Belkhouche, M.A. Didi, D. Villemin, Separation of nickel and copper by solvent extraction using Di-2 ethylhexylphosphoric acid-based synergistic mixture; *Solvent Extraction & Ion Exchange*, 23, (2005), 677-693.
- [31] D. Kogelnig, A. Stojanovic, M. Galanski, M. Groessler, F. Jirsa, R. Krachler, B. K. Keppler, Greener synthesis of new ammonium ionic liquids and their potential as extracting agents, *Tetrahedron Letters*, 49, (2008), 2782-2785.
- [32] T. J. Bell, Y. Ikeda, Efficient extraction of Rh(III) from nitric acid medium using a hydrophobic ionic liquid, *Dalton Trans.*, 41, (2012), 4303-4305.
- [33] J. Castillo, M. T. Coll, A. Fortuny, P. N. Donoso, R. Sepúlveda, A. M. Sastre, Cu (II) extraction using quaternary ammonium and quaternary phosphonium based ionic liquid, *Hydrometallurgy*, 141, (2014), 89-96.
- [34] B. Wionczyk, W. Apostoluk, Solvent extraction of Cr (III) from alkaline media with quaternary ammonium compounds. Part II, *Hydrometallurgy*, 72, (2004), 195-203.
- [35] A. Rout, K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, Ionic liquid extractants in molecular diluents: Extraction behavior of europium (III) in quaternary ammonium-based ionic liquids, *Separation and Purification Technology*, 95, (2012), 26-31.
- [36] F. G. Seeley and D.T. Crouse, Extraction of Metals from Chloride Solutions and Amines, *J. Chem. Eng. Data*, 11, (1966), 424-429.
- [37] W. J. Maeck, G.L. Booman, M.E. Kussy and J.E. Rein, Extraction of the Elements as Quaternary (Propyl, Butyl, and Hexyl) Amine Complexes, *Anal. Chem.*, 33, (1961), 1775-1780.
- [38] S. Mishra, S. Mohanty and V. Chakravorty, Liquid-liquid-extraction of uranium(VI) by the mixtures of Aliquat-336 and alamine-304 PC88A from Aq-HCl media, *Radiochimica Acta.*, 69, (1995), 195-196.
- [39] R. K. Mishra, P. C. Rout, K. Sarangi, K.C. Nathsarma, Solvent extraction of Fe(III) from the chloride leach liquor of low grade iron ore tailings using Aliquat 336, *Hydrometallurgy*, 108, (2011), 93-99.
- [40] Y. A. El-Nadi, Influence of alcohols on the extraction of cerium (IV) by Aliquat-336 in kerosene, *Int. J. Miner. Process.* 82, (2007), 14-22.
- [41] A. Rout, K.A. Venkatesan, T.G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao, Ionic liquid extractants in molecular diluents: Extraction behavior of europium (III) in quaternary ammonium-based ionic liquids, *Separation and Purification Technology*, 95, (2012), 26-31.
- [42] H. Daud and R. W. Cattal, The extraction of mercury (II) from potassium iodide solution and the extraction of copper (II), zinc(II) and cadmium(II) from hydrochloric acid solutions by Aliquat 336 dissolved in chloroform, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, (1981), 779-785.

- [43] B. Wassink, D. Dreisinger, J. Howard, Solvent extraction separation of zinc and cadmium from nickel and cobalt using Aliquat 336, a strong base anion exchanger, in the chloride and thiocyanate forms, *Hydrometallurgy*, 57, (2000), 235-252.
- [44] A. A. Nayl, Extraction and separation of Co(II) and Ni(II) from acidic sulfate solutions using Aliquat 336, *Journal of Hazardous Materials*, 173, (2010), 223-230.
- [45] G. Sado, M. Christine Sado, Les plans d'expériences de l'expérimentation à l'assurance qualité, Nouvelle édition, AFNOR 2000.
- [46] J. Goupy, «Introduction aux Plans d'expériences». Dunod. Paris. , (2001), 303.
- [47] R. Bodo, K. Ahmanache, R. Hausler, A. Azzouz, Optimized extraction of total proteic mass from water hyacinth dry leaves *J. Environ. Eng. Sci.*, 3, (2004), 529-536.

## CONCLUSION GENERALE

Ce travail, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution d'eaux par les métaux lourds, a eu pour objectif d'une recherche d'extractants performants (commercialisés ou à synthétiser) susceptibles d'extraire les métaux. La performance d'un extractant correspond à sa capacité d'extraire sélectivement, vite et bien. L'idée générique est donc de chercher à améliorer les performances d'un extractant prometteur existant après un examen approfondi de ses limitations et une compréhension fine de ses mécanismes d'extraction. A cet effet, les extractants organophosphorés et en particulier, l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) et l'amine quaternaire (Aliquat 336) semblent présenter le meilleur profil.

Notre étude expérimentale, basée sur la technique d'extraction liquide-liquide, a eu pour objectif de tester les performances des liquides ioniques synthétisés à base de D2EHPA ou Aliquat 336 et d'en déduire leurs conditions optimales d'extraction.

La première partie de cette étude a été consacrée à l'extraction liquide-liquide du zinc (II) en milieu acétate par le D2EHPA seul et le mélange (D2EHPA+TBP). Les résultats ont montré que:

La variation du rapport molaire de 0,2 à 20 conduit à une augmentation de rendement d'extraction d'ion métallique (83,53%) pour 50 mM de D2EHPA. L'efficacité d'extraction augmente avec l'augmentation du pH d'équilibre de la phase aqueuse. Dans la gamme de pH (2,8 à 4,5), l'extraction est régie par la réaction d'échange de cations, dans lequel les protons sont échangés. L'étude de la réaction de complexation par la méthode des pentes a montré que l'espèce formé est de nature  $Zn(CH_3COO)_2$ . Un effet d'antagoniste a été observé par l'ajout l'acide acétique, par contre l'addition de l'acétate de sodium fait augmenter le rendement d'extraction. Ainsi, les coefficients de synergie diminuent avec l'augmentation du rapport molaire D2EHPA/TBP dans le cas de l'étude de l'extraction du Zn(II) par le mélange (D2EHPA+TBP).

Dans la deuxième partie, nous avons procédé à la synthèse organique de deux liquides ioniques de type imidazolium: le phosphate de 1-butyl-imidazolium di (2-éthylhexyl) symbolisé par ([BIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]), synthétisé à partir du 1-Butylimidazole et D2EHPA et le phosphate de 1-méthyl-imidazolium di (2-éthylhexyl) symbolisé par ([MIm<sup>+</sup>][D2EHP<sup>-</sup>]) ,

synthétisé à partir du 1-Méthylimidazole et D2EHPA . Après purification par distillation, les produits de synthèse présentent un degré de pureté de 98 %. Sa caractérisation a été faite par différentes techniques: RMN et IR.

Plusieurs paramètres ont été optimisés, afin de comparer les performances d'extraction de ces deux liquides ioniques vis-à-vis du cadmium(II) en milieu iodure et du mercure(II) en milieu chlorure.

Les résultats de suivi de l'évolution de rendement d'extraction, dans différentes conditions, ont montré que  $[\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  est plus performant que  $[\text{BIm}^+][\text{D2EHP}^-]$ . Une extraction quantitative de cadmium (II) a été atteinte dans la 1<sup>ère</sup> minute avec 5 mM de  $[\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  dilué dans le chloroforme à pH 6,6. Le rendement d'extraction augmente avec la concentration de liquide ionique et l'analyse des pentes par le tracé de  $\text{Log } D = f(\text{Log } [\text{LI}])$ , montre que la stœchiométrie entre l'extractant et le métal est de 5/1 et 3/2 pour  $[\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  et  $[\text{BIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  respectivement. La variation du rapport volumique de 1 à 6 conduit à une diminution du pourcentage d'extraction du Cd(II) de 98,16 à 10,09 % et 26,19 à 2,4% pour  $[\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  et  $[\text{BIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  respectivement. Le pH initial de la phase aqueuse a un effet déterminant sur l'augmentation du rendement d'extraction.

L'étude de l'effet de la force ionique par l'ajout de NaCl et  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , a montré que l'extraction du Cd (II) avec  $[\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  est évidemment affectée par la force ionique et le rendement d'extraction diminue fortement avec l'augmentation du rapport massique de  $\text{Na}^+ / \text{Cd}^{2+}$ . Cette diminution est liée à l'abaissement progressif des taux d'espèces de  $\text{Cd}^{2+}$  libres et  $\text{CdI}^+$  de 77,60 à 28,34% et de 20,88 à 4,81% respectivement. L'addition d'iodure de potassium à un rapport de masse de 0,1 à 2,0 conduit à une diminution significative de l'efficacité d'extraction. D'autre part, l'ajout de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  dans la phase aqueuse augmente le rendement d'extraction du Cd (II). Pour le système ( $[\text{BIm}^+][\text{D2EHP}^-]$ ), l'ajout de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ou KI dans la phase aqueuse fait augmenter fortement le rendement d'extraction du Cd(II).

Dans le cas de l'extraction du Hg(II), l'ajout d'acétate de sodium, pour un rapport massique  $\text{Na}^+/\text{Hg}^{2+}$  compris entre 0,1 et 1,0 contribue fortement à l'augmentation du rendement d'extraction (R=100%). Cette augmentation est en relation avec la diminution des pourcentages des espèces de  $\text{HgCl}_{2\text{aq}}$  et  $\text{HgClOH}_{\text{aq}}$  et à l'augmentation de l'espèce  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_4^{2-}$ .

Dans la troisième partie, nous avons procédé à la synthèse organique de deux liquides ioniques de type ammonium: Le thiocyanate trioctylmethyl ammonium, symbolisé par ( $\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+ \text{SCN}^-$ ), synthétisé à partir d'Aliquat 336 et  $\text{NH}_4\text{SCN}$  et l'hydrogénophosphate

trioctylméthyl ammonium, symbolisé par  $(R_3CH_3N^+ H_2PO_4^-)$ , synthétisé à partir d'Aliquat 336 et  $NaH_2PO_4$ .

L'application des liquides ioniques synthétisés:  $(R_3CH_3N^+ SCN^-)$  et  $(R_3CH_3N^+ H_2PO_4^-)$  ainsi que l'Aliquat 336  $(R_3CH_3N^+ Cl^-)$  dans l'extraction liquide-liquide du Cd(II) en milieu nitrate utilisant le dichlorométhane comme solvant a montré que:

Le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation du rapport molaire (Q). L'analyse des pentes par le tracé de  $\text{Log } D = f(\text{Log } [LI])$ , montre que la stœchiométrie entre l'extractant et le métal est de 1/1, 3/2 et 2/1 pour  $(R_3CH_3N^+ Cl^-)$ ,  $(R_3CH_3N^+ SCN^-)$  et  $(R_3CH_3N^+ H_2PO_4^-)$  respectivement.

L'effet de la force ionique par l'ajout de KSCN ou  $NaNO_3$ , favorise de manière importante l'extraction du cadmium (II) jusqu'à saturation. L'augmentation de la concentration de KSCN de 0 à 100 mM, dans les conditions expérimentales optimisées, entraîne une augmentation du rendement d'extraction de 57,50 % à 94,94 %. Cette augmentation est accompagnée par une élévation remarquable des taux de  $Cd(SCN)_3^-$  de 0 à 80,52 % et  $Cd(SCN)_4^{2-}$  de 0 à 16,14 %. Avec le sel  $NaNO_3$ , l'efficacité d'extraction est accompagnée d'une augmentation du taux des molécules  $CdNO_3^+$  et la diminution relative des ions de  $Cd^{2+}$  libre.

L'étude thermodynamique des équilibres d'extraction a montré le caractère endothermique de l'élimination de l'ion cadmium par le  $(R_3CH_3N^+ Cl^-)$  et exothermique pour les deux autres liquides ioniques.

L'étude sur la dés extraction nous montre que la récupération totale du Cd(II) à partir des solutions organiques saturées est possible avec une solution d'acide nitrique 500 mM.

Afin de mieux observer l'influence des facteurs étudiés sur le rendement de l'extraction ainsi que leurs effets combinés; une étude paramétrique basée sur la méthodologie des plans d'expériences, nous permet de prévoir l'effet des principaux paramètres  $X_1([LI])$ ,  $X_2(pHi)$ ,  $X_3([KSCN])$  sur le rendement d'extraction du Cd(II) par le liquide ionique  $(R_3CH_3N^+ SCN^-)$ . A l'aide de cette méthodologie, on a optimisé le procédé par le modèle mathématique suivant:

$$R (\%) = 66,50 + 4,84 X_1 + 11,06 X_2 + 17,54 X_3 - 1,55 X_1X_2 - 2,28 X_1X_3 - 3,33 X_2X_3 - 0,38 X_1X_2X_3$$

## Résumé

Ce travail, basé sur la technique d'extraction liquide-liquide, a eu pour objectif d'étudier les performances de liquides ioniques synthétisés à partir de l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) et ceux synthétisés à partir du sel d'ammonium quaternaire (Aliquat 336). Les conditions optimales de l'extraction d'ions métalliques sont quantifiées. L'extraction liquide-liquide du zinc (II) en milieu acétate par le D2EHPA seul et le mélange (D2EHPA+TBP) a été réalisée. La nature de l'espèce extraite a été déterminée par la méthode d'analyse des pentes et le complexe formé dans la phase organique est de formule  $(\text{ZnCH}_3\text{COO})\text{R.HR}$ . Aussi, les coefficients de synergie diminuent avec l'augmentation du rapport molaire D2EHPA/TBP. Les liquides ioniques de type imidazolium, à savoir le  $[\text{BIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  et le  $[\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-]$ , ont été synthétisés et caractérisés par spectroscopies RMN et FTIR.

Les résultats de rendement d'extraction du Cd(II) en milieu iodure et du Hg(II) en milieu chlorure, dans différentes conditions, ont montré que le  $[\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  est plus performant que le  $[\text{BIm}^+][\text{D2EHP}^-]$ . Une extraction quantitative de Cd(II) a été atteinte dès la 1<sup>ère</sup> minute avec 5 mM de  $[\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  dilué dans le chloroforme à pH 6,6. La stœchiométrie entre l'extractant et le métal est de 5/1 et 3/2 pour  $[\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  et  $[\text{BIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  respectivement.

L'extraction par solvant du Cd(II) en milieu nitrate a été étudiée en utilisant des liquides ioniques de type ammonium quaternaire de différentes formes ioniques: chlorure ( $\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+\text{Cl}^-$ ), thiocyanate ( $\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+\text{SCN}^-$ ) et hydrogénophosphate ( $\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), diluées dans le dichlorométhane. L'effet de la force ionique par l'ajout de KSCN ou  $\text{NaNO}_3$ , favorise de manière importante l'extraction de Cd(II) jusqu'à saturation. L'efficacité d'extraction est selon l'ordre croissant suivant:  $(\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}_2\text{PO}_4^-) > (\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+\text{SCN}^-) > (\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+\text{Cl}^-)$ .

**Mots Clés:** Métaux lourds, Extraction liquide-liquide, liquide ionique, D2EHPA, Aliquat 336.

## Abstract

This work based on liquid-liquid extraction technique, was aimed to study the performance of ionic liquids synthesized from on the di (2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) and those synthesized from quaternary ammonium salt (Aliquat 336). The optimal conditions for the extraction of metal ions were quantified. The liquid-liquid extraction of zinc (II) in acetate medium by D2EHPA and the mixture (D2EHPA + TBP) was performed. The nature of the extracted species was investigated by the slope analysis method, and the complex formed in the organic phase was found to have the composition  $(\text{ZnCH}_3\text{COO})\text{R.HR}$ . Thus synergy coefficients decrease with increasing molar ratio of D2EHPA/TBP.

The imidazolium ionic liquids, namely  $[\text{BIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  and  $[\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  were synthesized and characterized by NMR and FTIR spectroscopy. The results of extraction yield of Cd (II) in iodide medium and Hg(II) in chloride medium under different conditions showed that  $[\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  perform more than  $[\text{BIm}^+][\text{D2EHP}^-]$ . Quantitative extraction of cadmium (II) was reached at the first minute with 5 mM of  $[\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  diluted in chloroform at pH 6,6. The stoichiometry between the metal and the extractant was of 5/1 and 3/2 for  $[\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  and  $[\text{BIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  respectively.

The solvent extraction of cadmium (II) from nitrate medium were studied using quaternary ammonium ionic liquid Aliquat 336 in either the chloride ( $\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+\text{Cl}^-$ ), thiocyanate ( $\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+\text{SCN}^-$ ) or hydrogénophosphate ( $\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) forms, diluted in dichloromethane. The effect of the ionic strength by the addition of KSCN or  $\text{NaNO}_3$  significantly facilitates the extraction of the cadmium (II) until saturation. The efficiency of the extraction is in the following ascending order:  $(\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}_2\text{PO}_4^-) > (\text{R}_3\text{NCH}_3^+\text{SCN}^-) > (\text{R}_3\text{NCH}_3^+\text{Cl}^-)$ .

**Key words:** Heavy metals, liquid-liquid extraction, ionic liquid, D2EHPA, Aliquat 336

## ملخص

الهدف من هذا العمل القائم على تقنية استخلاص السائل-السائل، هو اختبار أداء السوائل الأيونية التي تم تركيبها بواسطة حمض ثنائي(2-إثيل هكسيل) فوسفوريك (D2EHPA) وكذلك ملح الأمونيوم الرباعي (Aliquat 336). الظروف المثلى من أجل استخلاص الأيونات المعدنية قد تم تقييمها. تم إجراء استخلاص السائل-السائل للزئبق (II) في وسط خلطات باستعمال D2EHPA والخليط (D2EHPA + TBP). أظهرت الدراسة بطريقة الميل تشكل المركب  $(\text{ZnCH}_3\text{COO})\text{R.HR}$  في الوسط العضوي. كذلك لوحظ انخفاض معامل التآزر مع زيادة النسب المولية D2EHPA/TBP. السوائل الأيونية من فئة إمدزوليوم  $[\text{BIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  و  $[\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  تم تركيبها وتمييزها بالتحليل الطيفي RMN و FTIR. في ظل ظروف مختلفة، أظهرت نتائج الاستخلاص لكل من الكاديوم (II) في وسط يودييد و الزئبق (II) في وسط كلوريد، أن  $[\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  أكثر أداء من  $[\text{BIm}^+][\text{D2EHP}^-]$ . كما تم التوصل إلى الاستخلاص الكلي ل Cd (II) عند الدقيقة الأولى ب 5 ملي مول من  $[\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  المخفف في الكلوروفورم في درجة الحموضة 6,6. الستكيومتري بين المعدن والمستخلص هو 5/1 و 3/2 لكل من  $[\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  و  $[\text{BIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  على التوالي.

درس استخلاص Cd(II) في وسط نترات باستخدام السوائل الأيونية من فئة الأمونيوم الرباعية ذات اشكال ايونية مختلفة: كلوريد ( $\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+\text{Cl}^-$ ) ، ثيوسيانات ( $\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+\text{SCN}^-$ ) و هيدروجين فوسفات ( $\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) مخففة في ثنائي كلورو ميثان. اتبنت الدراسة ان تأثير القوة الأيونية من خلال إضافة KSCN أو  $\text{NaNO}_3$ ، يسهل إلى حد كبير من استخلاص Cd(II) حتى التشبع. كفاءة الاستخلاص في ترتيب تصاعدي كالتالي:  $(\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}_2\text{PO}_4^-) > (\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+\text{SCN}^-) > (\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+\text{Cl}^-)$ .

**الكلمات المفتاحية:** المعادن الثقيلة، الاستخلاص سائل- سائل، السوائل الأيونية، Aliquat 336، D2EHPA