

## 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  $[\text{MIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  و  $[\text{BIm}^+][\text{D2EHP}^-]$  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