



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



UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID- TLEMEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Option : Sciences Séparatives & Environnement

Thème

*Synthèse d'un liquide ionique sulfonate
& Application dans l'extraction de La(III)*

Présenté par

M^{elle} BOUHASSOUN Wassila

Soutenu le 06/06/2016

Devant les membres de jury:

Président

M^r DIDI MOHAMED Amine

Professeur à l'Université de Tlemcen

Examineurs

M^r BELKHOUCHE Nasr-Eddine

Professeur à l'Université de Tlemcen

M^r MAKHOUKHI Benamar

Professeur à l'Université de Tlemcen

Rapporteur

M^r ABDERRAHIM Omar

Professeur à l'Université de Tlemcen

Année universitaire : 2015/2016

Dédicaces

Dieu je te remercie

A mes chers parents qui ont toujours veillé sur moi

A mes chers frères et sœur

A ma petite nièce

A ma deuxième famille qui m'a hébergé durant tout mon cursus universitaire

A tous mes chers ami(e)s

A tous ceux qui me sont chers.

REMERCIEMENTS

Au terme de ce modeste mémoire, je tiens à remercier notre Dieu, qui m'a donné le courage pour arriver au bout de mes études.

Ce travail a été effectué au Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) de L'université Aboubakr Belkaid (Tlemcen), sous la direction **M^r le professeur Mohammed Amine Didi**, professeur à l'université Aboubakr Belkaid. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire et la sollicitude constante qu'il nous a témoigné lors de l'accomplissement de ce travail.

Ma gratitude s'adresse à mon encadreur **M^r Abderrahim Omar** professeur à l'université Aboubakr Belkaid (Tlemcen), je tiens à le remercier d'avoir pris en charge, avec efficacité et ténacité, le suivi de ce travail, je lui exprime ma profonde gratitude pour le soutien scientifique que m'avait accordé, mais surtout pour sa disponibilité toutes les fois que le besoin se faisait sentir, pour l'écoute consentie et la clarté de ces relations humaines.

Que messieurs les examinateurs reçoivent par ces mots, tous mes remerciements d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie, tous les enseignants du laboratoire «LTSP», pour la sympathie qu'ils nous ont témoignée pendant ces deux années d'études de master. Je vous dois une grande considération pour votre franche collaboration et votre esprit de convivialité présent dans nos relations le long de ces études.

Un grand merci à tous ceux que j'ai côtoyé de près ou de loin et que j'ai involontairement oublié.

A tous ceux que la recherche du savoir a conduits loin des leurs...je vous suis infiniment reconnaissante.

Sommaire

Introduction Générale	1
Partie Théorique	
Chapitre I : Les lanthanides	
I. Introduction	3
II. Le lanthane	4
II.1. Introduction	4
II.2. Propriétés du lanthane	4
II.3. Les minerais du lanthane	5
II.4. Utilisation du lanthane	5
II.5 Toxicité et impact sur l'environnement	5
II.5.a Effets sur la santé	5
II.5.b Effets sur l'environnement	6
Chapitre II : Techniques d'extraction	
I. Introduction	7
II. Procédés de séparation	7
III. Séparation par extraction	7
IV. Extraction liquide – liquide	8
IV.1. Généralités	8
IV.2. Définitions	9
IV.2.1. Phase aqueuse	9
IV.2.2. Solvant (Diluant)	9
IV.2.3. Raffinat	9
IV.2.4. Extrait	9
IV.2.5. Extractant	9
IV.3. Paramètres d'une extraction liquide-liquide	10
IV.3.1. Coefficient de distribution	10
IV.3.2. Rendement d'extraction	11
IV.3.3. Aspect cinétique	12
IV.4. Différents types d'extraction liquide-liquide	12
IV.4.1. Simple équilibre	12
IV.4.2. Extraction multiple	12
IV.5. Mécanismes de l'extraction liquide – liquide	13
IV.5.1. Extraction par solvatation	13
IV.5.2. Extraction par échange cationique	13
IV.5.3. Extraction par échange anionique	14
IV.5.4. Extraction par chélation	14
IV.6. Domaine d'application de l'extraction liquide - liquide	15
Chapitre III : Liquides ioniques	
I. Introduction	16
II. Généralité sur les liquides ioniques	16
II.1. Définition	16
II.2. Structure des liquides ioniques	17
II.3. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques	18
II.3.1. Stabilité thermique et point de fusion	19
II.3.2. La densité et la viscosité	19
II.3.3. Solubilité	19

II.3.4. Stabilité chimique	20
II.3.5. Toxicité et biodégradabilité	20
II.3.6. Volatilité	20
II.3.7. Propriétés spécifiques pour le traitement par extraction	20
II.4. Synthèse des liquides ioniques	21
II.4.1. Réaction de quaternisation du noyau ammonium quaternaire	21
II.4.2. Réaction d'échange de l'anion	21
II.5. Application des liquides ioniques	22
II.5.1. Applications en électrochimie	22
II.5.2. Applications en synthèse organique et en catalyse	22
II.5.3. Applications dans le domaine des procédés de séparation	23

Chapitre IV : Technique d'analyse

I. Introduction	24
II. Techniques d'analyse	24
III. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible	24
III.1. La loi de Beer– Lambert	25
III.2. Le matériel	26
III.2.1. Spectrophotomètres mono-faisceau	26
III.2.2. Spectrophotomètres à double faisceau	27
III.3. Dosage de lanthane(III) par l'Arsenazo III	28
III.3.1. Introduction	28
III.3.2. Propriétés de l'ArsenazoIII	28
III.3.3. Réactions de l'Arsenazo III	29

Partie Expérimentale

I. Introduction	30
II. Réactifs et produits utilisés	30
III. Appareils et verrerie utilisées	30
IV. Méthode d'analyse du lanthane(III)	31
V. Synthèse du liquide ionique	31
VI. Caractérisation du liquide ionique	32
VII. Préparation des solutions	32
VII.1. Préparation de la solution de lanthane à 10^{-2} M	32
VII.2. Préparation de la solution du LI à 0,5 M	32
VII.3. Préparation de la solution d'ArsenazoIII à 10^{-3} M	33
VII.4. Préparation de la solution HCl \approx 5 M	33
VII.5. Préparation de la solution Tampon à pH = 3,3	33
VIII. Dosage du La(III)	33
VIII.1. Courbe d'étalonnage	33
IX. Extraction du lanthane(III)	33
X. Etude paramétrique de l'extraction du métal de La(III)	34
X.1. Effet du temps d'agitation	34
X.2. Effet de la concentration initiale de lanthane(III)	34
X.3. Effet de la concentration initiale du liquide ionique	34
X.4. Effet de la concentration en HNO ₃ dans la phase aqueuse	34
X.5. Effet de rapport volumique entre les deux phases	35
X.6. Effet de l'ajout du sel	35
X.7. Effet de la température	35

Partie Résultats et discussion

Introduction	36
--------------	----

Chapitre I : Synthèse et caractérisation du liquide ionique	
I. Synthèse et caractérisation du liquide ionique	36
I.1. Synthèse du liquide ionique	36
I.2. Caractérisation du liquide ionique	36
I.2.1. Solubilité	36
I.2.2. Mesure de la masse volumique	37
I.2.3. Analyse par spectroscopie IRTF	37
I.2.4. Analyse thermogravimétrique	38
I.2.5. Chromatographie sur couche mince	38
Chapitre II : Extraction de lanthane(III) par le liquide ionique	
II. Extraction de lanthane(III) par le liquide ionique	40
II.1. Introduction	40
II.2. Analyse par UV-visible de La(III)	40
II.3. Etude paramétrique	41
II.3.1. Introduction	41
II.3.2. Effet du temps d'agitation	42
II.3.3. Effet de la concentration initiale du lanthane(III)	42
II.3.4. Effet de la concentration initiale en liquide ionique	43
II.3.5. Effet de l'acidité de la phase aqueuse	44
II.3.6. Effet du rapport volumique	46
II.3.7. Effet de l'ajout d'un sel	46
II.3.8. Effet de la température	47
Conclusion Générale	51
Bibliographie	52

Introduction Générale

Introduction Générale

La protection de l'environnement est devenue une des questions majeures du XXI^{ème} siècle. L'industrie chimique tente de réduire son impact environnemental en employant des procédés industriels rénovés, plus soucieux de l'écologie au sens large mais assurant malgré tous les hauts rendements auxquels 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, car ces derniers possèdent des inconvénients relatifs à leurs impacts sur l'environnement, notamment la toxicité, l'inflammabilité et la volatilité.

Les terres rares sont essentiellement présentes dans deux types de minerais: la monazite et la bastnaésite. Ils sont utilisés en catalyse, métallurgie, dans les verres et les céramiques et aussi dans certaines lampes (fluorescente,...). On trouve peu de lanthane dans la nature, car il est présent en petites quantités. Le lanthane est principalement dangereux sur le lieu de travail, car on peut alors en respirer les vapeurs et les gaz avec l'air. Ce qui peut provoquer des embolies pulmonaires, surtout lors de longues expositions. Le lanthane et les terres rares en général ont tendance à s'accumuler dans le foie lorsqu'ils sont absorbés.

Le lanthane et les terres rares en général sont rejetés dans l'environnement notamment par les industries productrices d'essence (catalyseur pour craquage, additifs).

Les techniques conventionnelles d'extraction d'ions métalliques à partir de matrices environnementales incluent divers procédés tels que la précipitation, l'échange ionique, l'adsorption, la récupération électrochimique, Ces derniers, qui sont actuellement les plus employés, peuvent être inefficaces à cause des contraintes d'ordres législatives, techniques et économiques. En effet, la technologie d'extraction par solvant se présente comme un moyen efficace pour résoudre ce souci. La technique d'Extraction Liquide-Liquide classique est largement utilisée à l'échelle industrielle, dans l'extraction et la récupération de métaux.

L'intérêt de cette présente étude est d'optimiser les paramètres expérimentaux d'extraction des ions La(III) par un extractant modifié à partir de l'Aliquat 336. Une étude de séparation de ce métal à partir d'une solution de nitrate est réalisée. Ce manuscrit comporte trois parties : La première théorique, divisée en quatre chapitres, dans laquelle on donne un aperçu sur le lanthane, les techniques d'extraction, les liquides ioniques et la technique d'analyse du lanthane en phase aqueuse. La deuxième partie, partie expérimentale, dans laquelle on décrit

le matériel, les produits chimique et les protocoles expérimentale adoptés. Dans la troisième partie sont donnés les résultats obtenus ainsi que les explications qui s'imposent. Le manuscrit comporte en plus de ces trois parties une introduction générale et une conclusion générale.

Partie Théorique

Les “terres rares”, contrairement à leur dénomination, sont des éléments assez répandus: leur concentration globale dans la croûte terrestre est de l'ordre de 0,016%, c'est-à-dire aussi élevée que celle du zinc, dix fois plus que celle du plomb, mille fois plus que celle de l'argent; l'élément le plus abondant de la famille (environ le tiers), le cérium, se situe entre le cuivre et l'étain, les deux plus rares, le thulium et le lutétium, entre le mercure et le cadmium. Mais, en raison de leur grande dispersion à la surface du globe, leur relative abondance n'a été mise en évidence que progressivement, au fur et à mesure que les méthodes de détection et d'analyse se sont perfectionnées, et que la recherche de leurs minerais s'est développée. Les minéraux de lanthanides sont très nombreux, parmi les principaux, citons les carbonates et les fluocarbonates, les phosphates (monazite) et les silicates. La production annuelle mondiale de lanthanides, exprimée en oxydes, s'est élevée, en 2000, à environ 50 000 tonnes, venant principalement des États-Unis et de Chine.

Les lanthanides sont devenus en quelques années des éléments importants par l'originalité de leurs propriétés et les applications spécifiques que l'on a pu en tirer dans les techniques de pointe (électronique, télévision, magnétisme, catalyse,).

II. Le lanthane

II.1. Introduction

Le lanthane est un métal gris-blanc appartenant à la série des lanthanides, ductile, doux et malléable, a été découvert en 1839 par Carl Gustav Mosander en Suède.

Dans les 14 éléments qui le suivent les nouveaux électrons qui s'ajoutent à la périphérie de l'atome se logent dans la couche 4f masquée par les électrons des couches plus éloignées du noyau [1]

Ceci explique que les propriétés chimiques sont invariables dans la famille des lanthanides de $Z=57$ à 71.

II.2 Propriétés du lanthane

Le lanthane s'oxyde facilement et ternit au contact de l'air, c'est l'un des éléments les plus réactifs de la série des lanthanides, réagissant avec l'eau en donnant lieu à un dégagement d'hydrogène, réagit aussi avec les oxydants et s'enflamme facilement, il est relativement répandu dans la nature, c'est le 28^{ème} élément le plus abondant.

L'ion La^{3+} est un acide dur selon la classification de Pearson des acides et des bases. Sa configuration électronique est $[\text{Xe}]5d^1 6s^2$ et sa densité est de 6,18.

II.3- Les minerais du lanthane

On trouve le lanthane avec d'autres métaux des terres rares sous forme de monazite (Ce, La, Y, Nd,.....Th) PO₄. La monazite brute contient 25% du lanthane, 50% du cérium, 15% de néodyme et 10% d'autres éléments terres rares. La bastnaésite qu'est un carbonate naturel anhydre de type (La, Ce)(CO₃)F, le xénotime, la loparite et d'autres minéraux tels que l'apatite Kola ainsi que des minerais ioniques chinois.

II.4- Utilisation du lanthane

Ces dernières vingtaines d'années, de nouvelles technologies ont été développées telles que la catalyse, la métallurgie, les industries électroniques et optiques qui ont augmenté l'utilisation du lanthane.

Ce métal possède des propriétés exceptionnelles qui le rendent largement utilisé dans des domaines variés tels que :

- Le lanthane impur est utilisé dans des alliages métalliques tels que le mischmétal, dont le lanthane est un constituant majeur, cet alliage est employé dans les pierres de briquet,
- La fabrication de certaines qualités de verres optiques qui ont des propriétés réfractrices spécifiques, d'où un indice de réfraction élevé. Ces derniers sont utilisés pour construire des lentilles et des appareils photos coûteux,
- dans des électrodes pour des intensités importantes,
- traceurs biologiques des ions Ca²⁺.
- le traitement du cancer,
- fertilisants en agriculture,
- médicament (Fosrénol) proposé pour le traitement de l'insuffisance rénale (chronic renal failure CRF),
- catalyseurs dans la synthèse organique [2].

II.5 Toxicité et impact sur l'environnement

II.5.a Effets sur la santé

Les ions La³⁺ sont absorbé à une ampleur minimale, par l'intestin humain, il est la plupart du temps dangereux et est toxique. Dans le lieu de travail, il doit être manipulé avec précaution car on peut respirer des vapeurs et des gaz avec l'air ; et ceci peut causer des embolismes de poumons particulièrement pendant l'exposition à long terme.

II.5.b Effets sur l'environnement

Le lanthane et les terres rares sont rejetés dans l'environnement par les industries productrices d'essences (catalyseurs pour craquage, additifs). Dans les milieux aquatiques [3] le lanthane endommage les membranes cellulaires des daphnies (*Daphnia*) qui sont très importantes et servent d'aliments pour les poissons, à une concentration supérieure à 57 µg/L.

L'accumulation de ce dernier dans l'environnement, dans les eaux, va augmenter sa concentration chez l'homme, les animaux et le sol.

Techniques d'extraction

I. Introduction

Dans la chimie et le génie chimique, un procédé de séparation est employé pour séparer un mélange de substances dans des produits en des constituants distincts. Les produits séparés diffèrent par leurs propriétés chimiques et/ou physiques, telles que la taille, la température d'ébullition, et autres. Un procédé de séparation est équivalent à un processus de transfert de masse. La classification des procédés de séparation peut être basée sur la nature du moyen de séparation, physique ou chimique. Le choix de la technique de la séparation dépend du pour et du contre de chacune. Les techniques physiques de séparations sont favorisées en raison de leurs faibles coûts. Les systèmes qui ne peuvent pas être séparés par des moyens purement physiques (métaux), la séparation chimique est nécessaire. Les mélanges, en général, sont des combinaisons de n'importe quels deux états ou plus : solide-solide, solide-liquide, solide-gaz, liquide-liquide, liquide-gaz, gaz-gaz, mélange de solide-liquide-gaz, etc. Selon la nature des mélanges, divers processus peuvent être utilisés pour séparer les constituants. Dans certain cas deux ou plus de ces processus sont nécessaire pour obtenir la séparation désirée.

II. Procédés de séparation

Avec le développement de la chimie dans tous les domaines (métallurgie, agroalimentaire, colorant,.....etc.) et la diversification de polluants en quantité et qualité, le développement de nouvelles méthodes plus sélectives et plus efficaces est devenu donc nécessaire. Plusieurs procédés se sont développés. Parmi les procédés les plus utilisés, on cite: l'adsorption, la centrifugation, la chromatographie, la cristallisation, la décantation, la coagulation-la floculation, la distillation, le séchage, l'électrophorèse, l'évaporation, la lixiviation, l'extraction: (liquide-liquide, solide – liquide et liquide-solide), la congélation partielle, la filtration (microfiltration, ultrafiltration, nano-filtration, osmose inverse, dialyse), la précipitation, la recristallisation, le tamisage, la sublimation ...etc. [4].

III. Séparation par extraction

L'extraction est un procédé qui permet d'obtenir une espèce chimique à partir d'une substance naturelle qui la contient. Cette technique utilise un moyen d'extraction pour séparer sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange sur la base de propriétés chimiques et/ou physiques. Le moyen d'extraction est pas ou peu miscible avec les composants principaux du mélange alors que le composé à extraire possède plus d'affinités avec le moyen

d'extraction qu'avec les composants principaux du mélange. On distingue plusieurs techniques d'extraction, les plus utilisées sont :

- Extraction solide – liquide,
- Extraction liquide – solide,
- Extraction liquide – liquide.

IV. Extraction liquide - liquide

IV.1. Généralités

L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant est une technique physico-chimique de séparation et de concentration des composés ou des éléments chimiques. Elle est basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles dont l'une est aqueuse et l'autre organique. La phase organique constituée par un ou plusieurs extractants dissous dans un diluant encore appelée solvant. Dans certains cas elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, tels que [5] :

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

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 variés comme l'hydrométallurgie, la pharmacie ou le traitement des effluents industriels... [6]. 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, ...).

Les inconvénients de l'extraction liquide-liquide sont bien connus tel que la consommation d'énorme quantités de solvants organiques potentiellement toxiques, perte de solvants organiques et extractant (dans la phase aqueuse), la lenteur de la séparation des deux phases par décantation et/ou la formation d'émulsion stable [5].

Ce travail porte sur l'extraction liquide– liquide du Lanthane(III), présent dans une phase aqueuse, en utilisant un liquide ionique soluble dans le dichlorométhane.

IV.2. Définitions

IV.2.1. Phase aqueuse

C'est la phase dans laquelle se trouve l'analyte, en général un cation métallique qu'on cherche à concentrer ou à éliminer [7].

Le mélange des deux phases, organique et aqueuse, peut parfois aboutir à la formation d'émulsions stables qui compliquent la séparation des phases et entraînent des pertes d'extractant dues à la solubilisation de celui-ci ainsi qu'à l'effet d'entraînement en phase aqueuse [7]. Pour remédier à cette éventualité, différents chercheurs ont proposé soit d'ajouter des agents chimiques qui déstabilisent l'émulsion (alcool lourds tel que l'octan-2-ol) ou d'adsorber l'extractant sur des supports solides tels que les polymères (extraction liquide – solide).

IV.2.2. Solvant (Diluant)

Souvent les extractant purs ne peuvent être utilisés seuls dans un procédé d'extraction liquide-liquide car leurs propriétés ne correspondent pas totalement ou en partie aux critères mentionnés précédemment. Dans ce cas l'utilisation d'un solvant est nécessaire.

C'est un composé qui ne doit posséder aucune affinité pour le soluté à extraire, qu'il soit non miscible dans la solution aqueuse et stabilise les propriétés physico-chimiques de la phase organique (viscosité, densité, ...). Les solvants les plus utilisés sont les hydrocarbures aliphatiques (Kérosène, Hexane....) et aromatiques (Benzène,) et leur dérivés halogénés (CH_2Cl_2 , CCl_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$,).

IV.2.3 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.

IV.2.4. Extrait

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

IV.2.5. Extractant

Composé possédant le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé organométallique soluble dans la phase organique, 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 lesquels on peut citer [8]:

- ↳ Avoir un fort coefficient de distribution vis-à-vis du soluté à extraire,
- ↳ Une faible solubilité ou pratiquement une insolubilité dans l'eau (si celle-ci représente la solution d'alimentation), 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 $3 \cdot 10^{-3}$ Pascal. Seconde, 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 inter-faciale joue un rôle important puisque elle détermine l'efficacité de la dispersion, une tension inter-faciale trop élevée est défavorable à la dispersion réciproque des phases et par conséquent à un contact efficace. Par contre une valeur trop basse de la tension inter-faciale 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, seules, les extractants peu volatil qui sont utilisés dans un appareillage ouvert,
- ↳ Un extractant de point de congélation assez bas, afin qu'il ne cristallise ni ne précipite au cours de l'extraction.

IV.3 Paramètres d'une extraction liquide-liquide

IV.3.1. Coefficient de distribution

L'extraction liquide-liquide repose sur la différence de solubilité d'un soluté dans le solvant organique et dans la phase aqueuse. En considérant les deux phases dans l'ordre extrait (organique) et raffinat (aqueux) à l'équilibre, le coefficient de distribution (ou de partage) se

définit comme un paramètre expérimental, à une température donnée, qui exprime le rapport des teneurs (massiques ou molaires), $C_{i,org}$ et $C_{i,aq}$ espèce i entre ces deux phases lorsque l'équilibre est réalisé. 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.

Soit le soluté A soluble dans l'eau, l'ajout d'une phase organique produit l'équilibre suivant :



$$\mu_{i,aq} = \mu_{i,org} \quad (2)$$

Par définition :

$$\mu_{i,aq} = \mu_{i,aq}^{\circ} + RT \log(a_{i,aq}) \quad (3)$$

et

$$\mu_{i,org} = \mu_{i,org}^{\circ} + RT \log(a_{i,org}) \quad (4)$$

A l'équilibre on a :

$$\mu_{i,aq}^{\circ} + RT \log(a_{i,aq}) = \mu_{i,org}^{\circ} + RT \log(a_{i,org}) \quad (5)$$

Avec R : constante des gaz parfaits, T : température, $a_{i,aq}$ et $a_{i,org}$: l'activité de l'espèce i dans la phase aqueuse et organique, $\mu_{i,aq}$ et $\mu_{i,org}$: potentiel chimique du soluté dans la phase aqueuse et organique.

A partir de cette égalité on peut écrire que :

$$\frac{a_{i,org}}{a_{i,aq}} = e^{\frac{\Delta\mu^{\circ}}{RT}} = P = \frac{\gamma_{i,org}}{\gamma_{i,aq}} \times \frac{C_{i,org}}{C_{i,aq}} \quad (6)$$

Le P est une constante thermodynamique d'équilibre (coefficient de partage en fonction de l'activité).

Pour des solutions trop diluées le facteur d'activité (γ) tend vers 1, donc $\frac{\gamma_{i,org}}{\gamma_{i,aq}} \rightarrow 1$ et le coefficient de partage en fonction de l'activité devient D avec l'expression suivante :

$$D = \frac{C_{i,org}}{C_{i,aq}} = \frac{C_{i,aq} \text{ (initial)} - C_{i,aq} \text{ (final)}}{C_{i,aq} \text{ (initial)}} \times \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}} \right) \quad (7)$$

IV.3.2. Rendement d'extraction

Le rendement d'une extraction (Rdt, %) est le pourcentage de la quantité totale d'un élément, initialement dans un volume (V_{aq}) de solution aqueuse, qui est passée dans un volume (V_{org}) (équation 8).

$$\text{Rdt, \%} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100\% \quad (8)$$

et comme l'absorbance est une fonction linéaire de la concentration (lois de Beer-Lambert) on peut remplacer la notion concentration par absorbance d'où l'expression du rendement devient (équation 9).

$$\text{Rdt, \%} = \left(\frac{A_i - A_f}{A_i} \right) \times 100\% \quad (9)$$

A_i et A_f sont les absorbances initiale et finale (avant et après traitement) en visible.

IV.3.3. Aspect cinétique

Conventionnellement dans l'extraction liquide-liquide, le passage d'un soluté d'une phase à une autre est considéré comme un processus de transfert de matière entre deux phases et qui dépend des étapes successives suivantes :

1. La convection et la diffusion du soluté dans tout le volume de la phase d'alimentation,
2. La diffusion à travers des films d'interface et l'interface,
3. La convection et la diffusion du soluté dans tout le volume de la phase extractante (organique).

IV.4. Différents types d'extraction liquide-liquide

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

IV.4.1. 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 désextraction ou un lavage.

IV.4.2. Extraction multiple

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

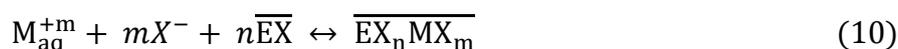
- a. Extraction discontinue : on fait subir à la phase aqueuse des extractions successives en utilisant à chaque fois une phase organique neuve.
- b. Extraction continue : elle peut être réalisée par le passage continu du solvant organique à travers la solution aqueuse immobile.
- c. Extraction chromatographique : 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.

IV.5. Mécanismes de l'extraction liquide-liquide

Suivant la nature chimique de l'extractant et la composition de la phase aqueuse, les phénomènes d'extraction peuvent être classés en quatre catégories essentielles [5]

IV.5.1. Extraction par solvation

La solvation de l'espèce à extraire par les molécules d'extractant, est due à la présence de doublets électroniques libres sur les hétéroatomes (O, N, P, S,). Le mécanisme d'extraction s'écrit de la façon suivante :



ou les formes surlignés désignent les espèces et les paramètres de la phase organique. Cette convention sera utilisée par la suite.

$\overline{\text{EX}}$: l'extractant en phase organique, M^{+m} : l'ion métallique à extraire et X^- : l'anion qui lui est associé.

La constante d'équilibre s'écrit sous la forme :

$$K = \frac{\overline{\text{EX}_n\text{MX}_m}}{[M]^{+m} \times [X^-]^m \times [\overline{\text{EX}}]^n} \text{ avec } D = \frac{\overline{\text{EX}_n\text{MX}_m}}{[M]^{+m}_{\text{aq}}} \quad (11)$$

La combinaison des deux équations donne l'expression de D:

$$K = D \times \frac{1}{[X^-]^m \times [\overline{\text{EX}}]^n} \Rightarrow D = K \times [X^-]^m \times [\overline{\text{EX}}]^n \quad (12)$$

$$\text{Log}D = m\text{Log}[X^-] + n\text{Log}[\overline{\text{EX}}] + \text{Cste} \quad (13)$$

Le coefficient stœchiométrique n de l'espèce EX peut être déterminé en portant $\text{Log}D = f(\text{Log}[Ex])$ et en gardant la concentration en métal constante.

IV.5.2. 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. Cette extraction concerne les ligands comportant une ou plusieurs fonctions acides carboxyliques lipophiles caractérisés par un groupement échangeur de proton (-COOH, -SO₃H, -SH, -PO₃H₂, ...). Tout ou une partie des protons de l'extractant (HE)_m sont échangeables avec le cation métallique M^{m+} puisque l'électro neutralité du complexe formé est assurée par la déprotonation du ligand.

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



La constante conditionnelle d'extraction reliant les diverses espèces en présence est:

$$K = \frac{[\overline{\text{ME}}_m] \times [\text{H}^+]_{\text{aq}}^m}{[\text{M}^+]_{\text{aq}} \times [\overline{\text{HE}}]^m} \quad (15)$$

Le coefficient de distribution devient dans ce cas:

$$D = \frac{[\overline{\text{ME}}_m]}{[\text{M}^+]_{\text{aq}}} = K \frac{[\overline{\text{HE}}]^m}{[\text{H}^+]_{\text{aq}}^m} \quad (16)$$

Donc

$$\text{Log}D = \text{Log}K + m\text{Log}[\overline{\text{HE}}] + m\text{pH} + \text{Cste} \quad (17)$$

Sachant que $\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}^+]$, le coefficient stoeckiométrique m de l'espèce H^+ peut être déterminé en portant $\text{Log}D = f(\text{pH})$ et en gardant la concentration de l'extractant, dans la phase organique, constante.

IV.5.3. Extraction par échange anionique

Cette extraction fait intervenir l'échange de l'anion de l'extractant contre un anion présent dans la phase aqueuse.

Ce mode d'extraction intervient avec les extractants basiques, les amines et les sels d'ammonium.

IV.5.4. Extraction par chélation

Dans ce cas, l'extractant possède un groupement fonctionnel acide proche d'un atome donneur de doublet électronique. La molécule d'extractant fonctionne à la fois comme échangeur de cation et comme solvant.

Dans un système d'extraction par chélation, l'extractant agit souvent à la fois comme un solvant et comme un échangeur de cation. Il est possible à un groupement fonctionnel acide faible ($-\text{OH}$ ou $-\text{SH}$) se trouvant au voisinage d'un groupement donneur contenant les atomes d'oxygène ou d'azote susceptibles de se coordonner avec le métal. Celui-ci est alors extrait sous forme d'un chélate métallique [10].

IV.6. Domaine d'application de l'extraction liquide - liquide

L'extraction liquide – liquide a plusieurs applications telles que [10] :

- 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 substitution à la cristallisation fractionnée (séparation tantale- niobium) 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),
- Les séparations devant être effectuées de manière automatisée dans un environnement hostile (traitements des combustibles nucléaires irradiés).

Actuellement, l'extraction liquide - liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie organique, minérale, pétrochimique, nucléaire...etc.

Liquides ioniques

I. Introduction

La protection de l'environnement est devenue une des questions majeures du XXI^{ème} siècle. L'industrie chimique tente de réduire son impact environnemental en employant des procédés industriels rénovés, plus soucieux de l'écologie au sens large mais assurant malgré tous les hauts rendements auxquels 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. Quatre stratégies de remplacement sont envisagées :

- i. la synthèse sans solvant,
- ii. la chimie dans l'eau,
- iii. les fluides supercritiques,
- iv. les liquides ioniques (LI).

Parmi ces nouvelles technologies, les liquides ioniques(LI), qui sont à la base de ce travail de mémoire, connaissent un intérêt grandissant du fait de leurs remarquables propriétés. Toutefois, les études sur ces liquides particuliers ont débuté dans les années 1960, notamment à l'Air Force Academy. Les premiers liquides ioniques étudiés avaient un lien direct avec les sels fondus à haute température traditionnels et étaient instables à l'air et à l'eau. 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'applications à tous les domaines de la chimie. D'abord étudiés pour leur potentiel en électrochimie, les LI sont aujourd'hui également utilisés en synthèse, en catalyse ainsi que pour l'extraction liquide-liquide. Le nombre croissant d'études académiques s'accompagne d'une disponibilité commerciale (Solvionic, Acros, Aldrich, Merck, Cytec) liée en partie à une maîtrise approfondie de leur synthèse [11].

II. Généralité sur les liquides ioniques

II.1. Définition

Les liquides ioniques sont des composés totalement ioniques qui possèdent un point de fusion inférieur à 100°C. Dans le cas idéal, les liquides ioniques possèdent une tension de vapeur très faible voire non mesurable, cette nature non volatile offre un avantage certain pour la séparation des produits par distillation et évite l'exposition aux vapeurs non contrôlées. Ils ont une stabilité thermique élevée et sont relativement peu coûteux et faciles à synthétiser. Ils offrent une forte solvataion car c'est un milieu non coordinant dans lequel un certain nombre de solutés organiques et inorganiques peuvent être dissous. L'ensemble de ces propriétés en font des milieux de choix pour le développement de la chimie verte [François, 2006].

II.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») [11]. 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).

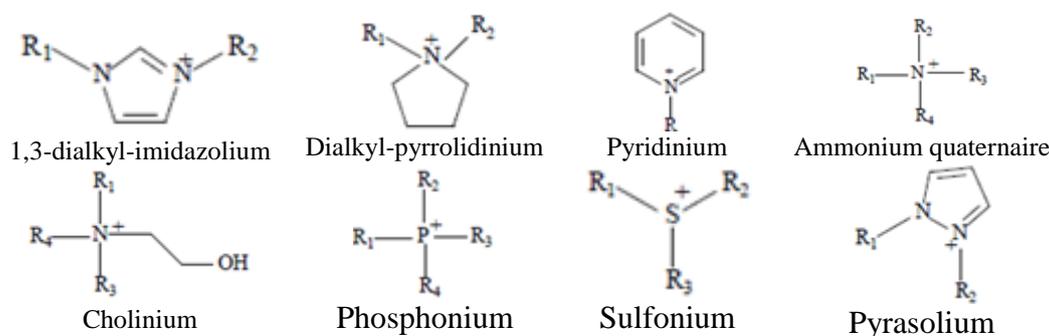


Figure 2: Structure chimique des principaux cations des LI rencontrés dans la littérature

- Les contre ions les plus couramment utilisés sont soit des anions inorganiques tels que BF_4^- , PF_6^- , Cl^- , NO_3^- , AlCl_4^- , SbF_6^- et autres soit des anions organiques (CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, CF_3CO_2^- et CH_3CO_2^- et autres). Les anions tétrafluoroborate (BF_4^-) et hexafluorophosphate (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 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 3).
- Dans la littérature, les liquides ioniques de première génération sont caractérisés par la nature de leurs anions qui sont des chloroaluminates [11]. En général, les liquides ioniques à anion-halogénure sont désignés comme étant ceux de première génération.
- 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.

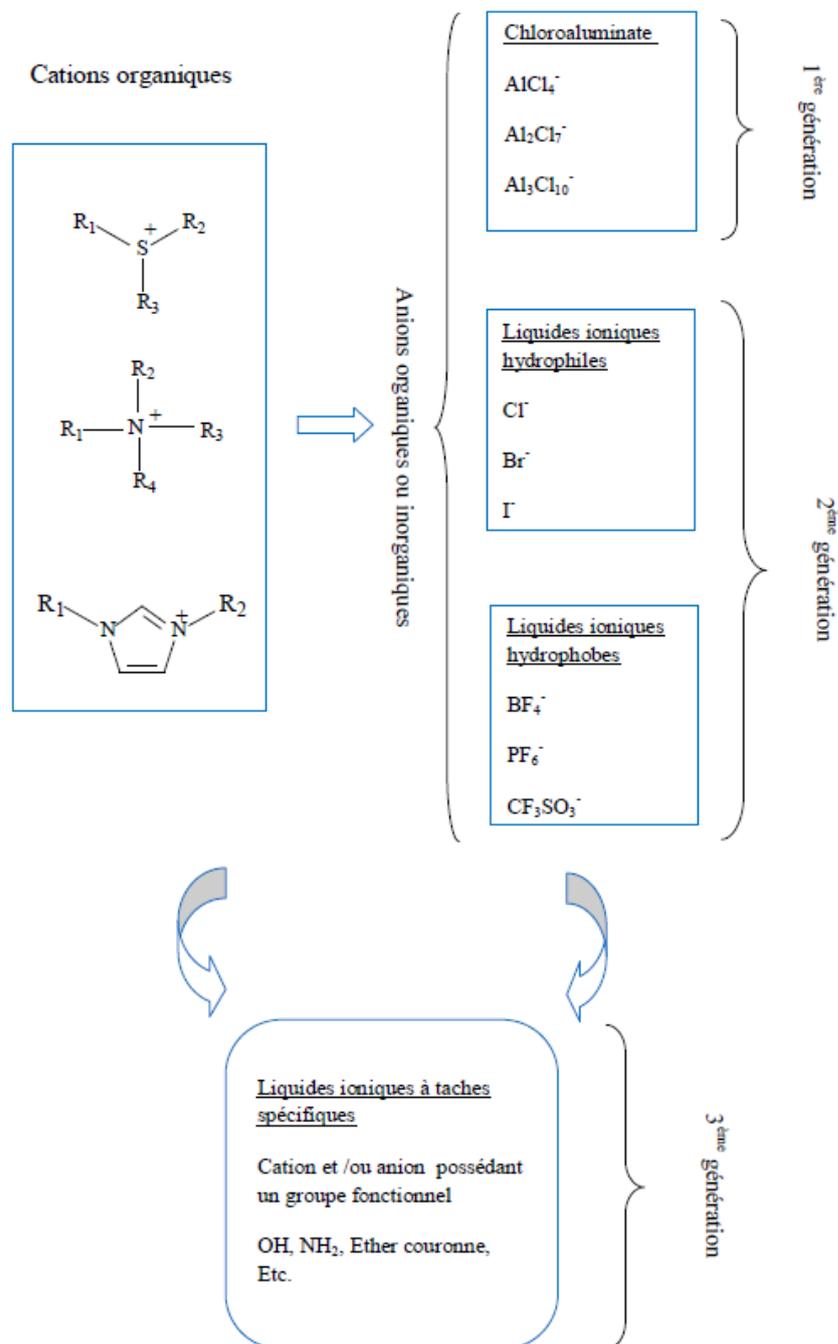


Figure 3: Différentes classes de liquides ioniques.

II.3. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques

Les liquides ioniques (LIs) se sont récemment ajoutés à la gamme des composés potentiellement utilisables en tant que solvants de réaction et présentent un grand intérêt du

fait de leurs propriétés physico-chimiques particulières. En effet, les LIs présentent des avantages évidents d'un point de vue d'ingénierie de procédés, en raison d'une grande plage de stabilité thermique et chimique, d'une conductivité élevée de la chaleur et d'une faible tension de vapeur. Certains LIs sont complètement non-volatils jusqu'à leurs températures de décomposition [typiquement au-dessus de 300°C]. Les LIs présentent ainsi un risque considérablement réduit de décharge accidentelle de vapeurs dans l'atmosphère. De plus, la possibilité d'ajuster leurs caractéristiques physicochimiques par variation de la nature de l'anion ou du cation ou en modifiant les substituants portés par le cation du LI est un atout majeur. Il faut aussi mentionner que les LIs sont capables de dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques [Gutel, 2007].

II.3.1. 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 [9]. Les LIs, 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 [9].

II.3.2. La densité et la viscosité

Les LIs sont en général denses et visqueux. Ils ont une viscosité qui peut atteindre dix fois celle des solvants organiques ordinaires. La viscosité des LIs peut également changer avec la composition moléculaire de l'anion, ainsi elle augmente quasi-linéairement avec la longueur de la chaîne alkyle du cation.

La densité des LIs est aussi fonction de la nature de l'anion. Elle est aussi une fonction décroissante de la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation, comme par exemple pour l'imidazole, La densité des LIs est aussi une fonction décroissante de la température [Aoun, 2010].

II.3.3. Solubilité

Les LIs 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.

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

II.3.4. 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_6^- , et BF_4^- , s'hydrolysent partiellement pour former de l'acide fluorhydrique (HF), composé très corrosif et toxique. Aggarwal et coll. [11].

II.3.5. Toxicité et biodégradabilité

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

Ranke et coll. [12] 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 [11].

II.3.6. Volatilité

Les liquides ioniques sont des solvants dont la pression de vapeur saturante est négligeable à température ambiante. Cela permet de les recycler facilement en distillant les autres produits directement à partir du mélange. Cependant cette pression de vapeur saturante est négligeable, et non nulle. Ainsi, dans certains cas précis, il est possible de séparer des liquides ioniques par distillation fractionnée à très faible pression et très haute température. Ces cas sont extrêmement rares et la majorité des liquides ioniques se dégradent au chauffage avant de pouvoir être distillé [P. Dunod, 2010].

II.3.7. 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 [9]. Les liquides ioniques, contrairement aux solvants organiques classiques, ont en effet de très bonnes capacités à solvater les espèces ioniques.

II.4. Synthèse des liquides ioniques

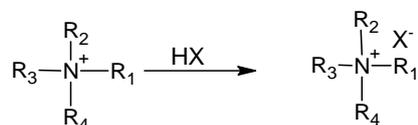
La synthèse des liquides ioniques est généralement réalisée en deux étapes :

- La première est une réaction de quaternisation afin d'obtenir le cation souhaité,
- La seconde, est 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.

II.4.1. Réaction de quaternisation du noyau ammonium quaternaire

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 ammoniums par un acide conduit directement aux sels d'ammonium désirés.



$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4 = \text{alkyl},$

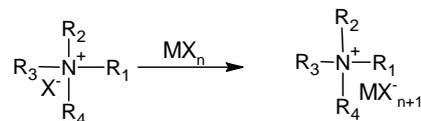
$\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3, \text{BF}_4, \text{PF}_6$

La décantation en fin de réaction permet d'éliminer l'excès de solvant et de réactifs, les sels d'ammoniums 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 [9].

II.4.2. Réaction d'échange de l'anion

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

- Le traitement d'un halogénure d'ammonium avec un acide de Lewis MX_n conduit à la formation d'un contre ion métallique [9].



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

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'ammoniums avec un autre sel inorganique [9].



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

Cette réaction conduit aux LIs 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.

II.5. 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 [9].

II.5.1. Applications en électrochimie

IONMET (New ionic Liquids solvent Technology to Transform Métal 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

II-5-2- 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 [13,14]. 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.

II.5.3. 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. Le schéma suivant donne un résumé sur les différentes applications des liquides ioniques [Revelli, 2010].

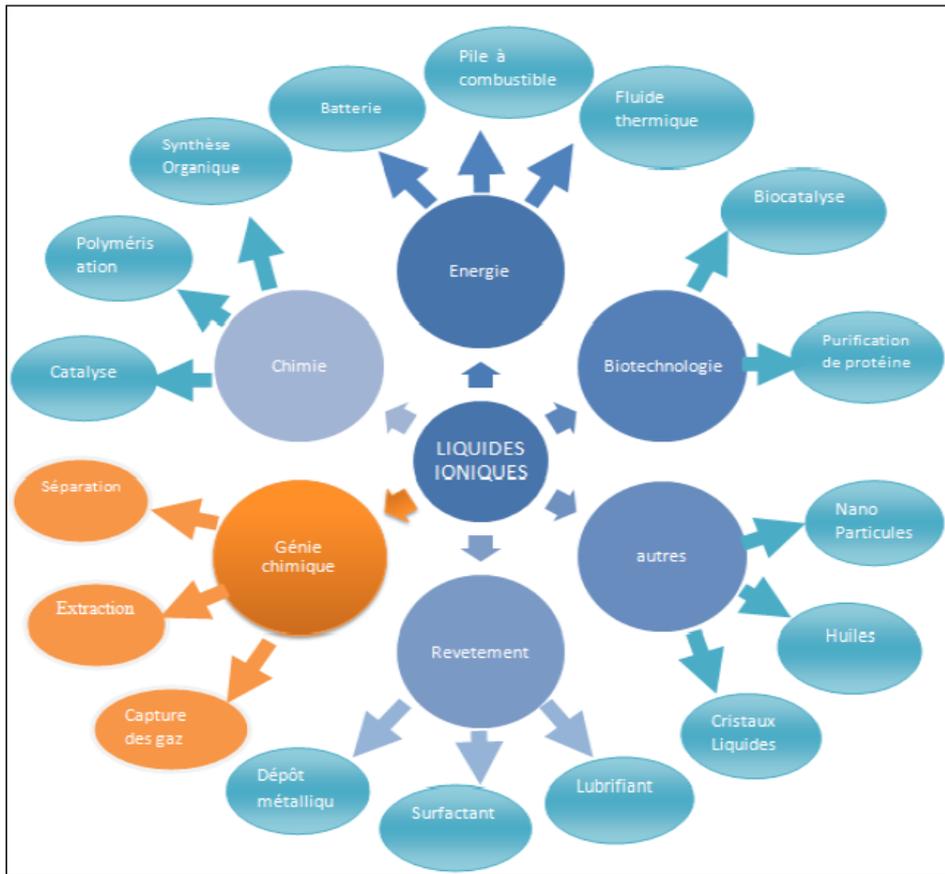


Figure4 : diverses applications des liquides ioniques

Techniques d'analyse

I. Introduction

Les métaux peuvent être analysés par des méthodes chimiques (volumétriques et gravimétriques) et/ou par des méthodes instrumentales (méthodes spectroscopiques,).

Les méthodes spectroscopiques sont des techniques d'analyse qui permettent de connaître la composition chimique beaucoup plus rapidement que les dosages classiques. Elles permettent des analyses simultanées de divers composants avec une grande rapidité, sur une faible quantité d'échantillon, récupérable si nécessaire, et avec un coût relativement faible [15].

II. Techniques d'analyse

a- Les techniques classiques les plus utilisées sont :

- ❖ Dosage par complexométrie,
- ❖ Dosage par Colorimétrie [16],
- ❖ Dosage par potentiométrie[17].

b- Les techniques modernes

Les techniques modernes les plus utilisées actuellement sont : L'UV/Visible, la spectrométrie d'émission atomique à plasma induit,(Inductively-Coupled-Plasma/Atomic-Emission-Spectrometry) (ICP/AES), la spectrométrie de masse à source plasma,(Inductively-Coupled-Plasma/Mass- Spectrometry), (ICP/MS), la spectroscopie optogalvanique, la fluorescence en four de graphite, l'analyse par activation neutronique (NAA), la voltampérométrie d'adsorption impulsionnelle à redissolution cathodique (Differential Pulse Adsorption Cathodic Stripping Voltammetry) (DPACSV), la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (SAAE), la spectrométrie d'absorption atomique à flamme (SAAF) et la Polarographie [9].

III. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible

La spectrophotométrie UV/Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre est relativement pauvre en informations sur la structure des composés moléculaires. En revanche, l'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert. La méthode s'applique non seulement aux composés qui présentent une absorption mais également aux composés dont un dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption.

Le domaine spectral concerné est subdivisé en trois plages appelées proche UV, visible et très proche IR (185 - 400; 400 - 800; 800 - 1100 nm. La plupart des spectrophotomètres commerciaux recouvrent la gamme allant de 190 à 950 nm.

III.1. La loi de Beer- Lambert

De nouvelles techniques basées sur la spectroscopie d'absorption ont commencé à se développer depuis une dizaine d'année, et subissent aujourd'hui un regain d'intérêt grâce aux riches possibilités qu'elles offrent. Elles sont basées sur une loi toute simple appelée loi de Beer-Lambert qui lie linéairement le taux d'absorption à la concentration de l'espèce absorbante. Cependant, cette linéarité est conditionnée en pratique par la résolution du spectromètre ainsi que par le produit de la concentration par la longueur d'absorption. L'écart par rapport à certaines valeurs de ces deux paramètres conduit à la déviation de la loi d'absorption par rapport à sa linéarité [18].

Si un faisceau de photon d'intensité initiale I_0 traverse une cuve de longueur L (généralement 1 cm) contenant une solution de concentration C (mol.L^{-1}), l'intensité I une fois la cuve traversée aura comme relation [9] :

$$I = I_0 e^{(-\varepsilon LC)} \quad (18)$$

ε est appelé le coefficient molaire d'absorption.

L'intensité lumineuse n'est pas toujours l'information la plus intéressante à traiter, c'est pourquoi on définit la transmittance (T), souvent exprimée en pourcentage est définie comme suit :

$$T = I/I_0 \quad (19)$$

C'est la grandeur que l'on retrouve en ordonnée des spectres IR.

On rencontre aussi l'absorbance, unité utilisée en spectrophotométrie UV-visible, définie par :

$$A = \log(I_0/I) = -\log T \quad (20)$$

L'absorbance peut donc s'écrire sous la forme :

$$A = \varepsilon \cdot L \cdot c \quad (21)$$

Où A est l'extinction, l'absorbance ou densité optique, L = épaisseur de la cuve toujours exprimé en cm, et ε est le coefficient d'extinction molaire ou d'absorption molaire, C'est une grandeur intrinsèque d'un composé dans des conditions données, dépend de la nature du corps absorbant, de la longueur d'onde, de la température et indépendant du solvant il s'exprime en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et C est la concentration de l'analyte exprimée en mol.L^{-1} .

- Si ϵ et L sont donnés, l'absorbance est en principe proportionnelle à la concentration. Deux facteurs peuvent modifier cette proportionnalité: la concentration et la sensibilité du détecteur,
- Si la solution est trop concentrée, il peut y avoir des interactions soluté-solvant voire soluté-soluté,
- La loi n'est vérifiée que dans un domaine limité de l'absorbance, entre 0 et 2,
- utilisée pour de nombreux dosages d'espèces chimiques colorés. Pour des composés incolores, il est parfois possible de préparer des complexes colorés.

A une longueur d'onde donnée, et en faisant la mesure avec des cuves de même épaisseur (L), on aura une proportionnalité entre l'absorbance mesurée et la concentration du corps absorbant.

La loi de Beer- Lambert n'est vérifiée rigoureusement que sous les conditions suivantes :

- ❖ La lumière utilisée doit être monochromatique,
- ❖ La concentration de la substance absorbante ne doit pas être trop élevée (risque d'avoir réflexion de lumière),
- ❖ Solutions sans troubles et non fluorescentes,
- ❖ La dilution ne déplace pas l'équilibre de la réaction (un échantillon coloré est un complexe et sa réaction est réversible),
- ❖ L'analyse est déterminée par comparaison à une courbe d'étalonnage déterminée expérimentalement.

On choisira toujours la longueur d'onde qui correspond à une absorption maximale. Tous les corps en solution absorbent la lumière, aussi bien que le verre des cuves. Il est donc nécessaire de déterminer cette absorption parasite par un essai à blanc dans lequel on mesure l'absorption d'une solution contenant tous les constituants sauf le corps à analyser. Les conditions d'analyse doivent être les mêmes (température, pH, manipulateur,.....).

III.2. Le matériel

III.2.1. Spectrophotomètres mono-faisceau

Il existe dans le commerce différents modèles de spectrophotomètres. Tout d'abord les spectrophotomètres de type mono-faisceau dont un schéma de principe est représenté sur la figure 5 [19].

Lorsqu'une espèce chimique est solubilisée dans un solvant et placée dans une cellule de mesure, l'absorption mesurée correspond à trois absorptions différentes :

- l'absorption due à la cellule qui peut être en verre, en quartz ou en polymère,

- l'absorption due au solvant,
- l'absorption due à l'espèce chimique dissoute.

Les deux premières absorptions ne sont pas dues à l'espèce analysée. Il faut donc les retrancher. Pour ce faire, on mesure l'absorbance de la cellule avec du solvant et on soustrait l'absorbance ainsi obtenue (le blanc) à l'absorbance mesurée avec l'espèce que l'on veut étudier. Ceci est rendu possible par l'additivité des absorbance.

Il est nécessaire de faire un blanc lorsqu'on utilise un appareil mono-faisceau.

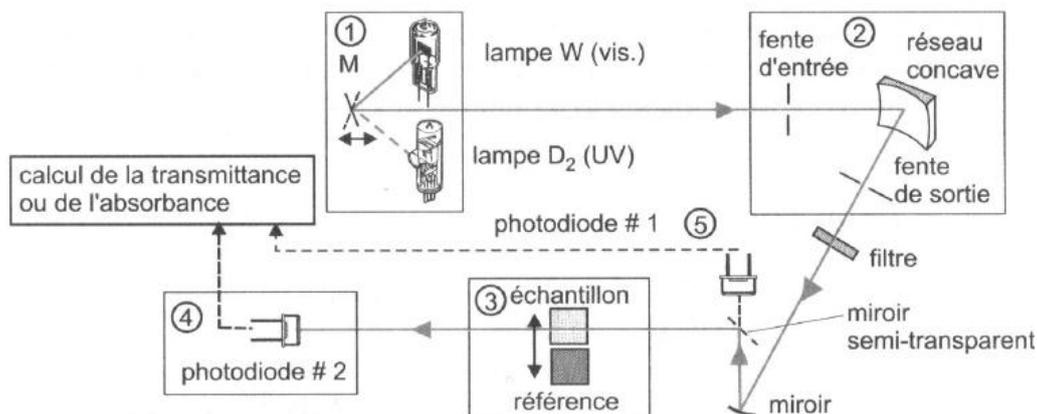


Figure 5: Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type monofaisceau à monochromateur

III.2.2. Spectrophotomètres à double faisceau

Les spectrophotomètres à double faisceau (Figure 6), avec lesquels il n'est pas nécessaire de faire des blancs ou des lignes de bases, sont les plus répandus [20]. Un faisceau traverse le compartiment échantillon et le second le compartiment référence. La soustraction du blanc est faite automatiquement par le logiciel de traitement.

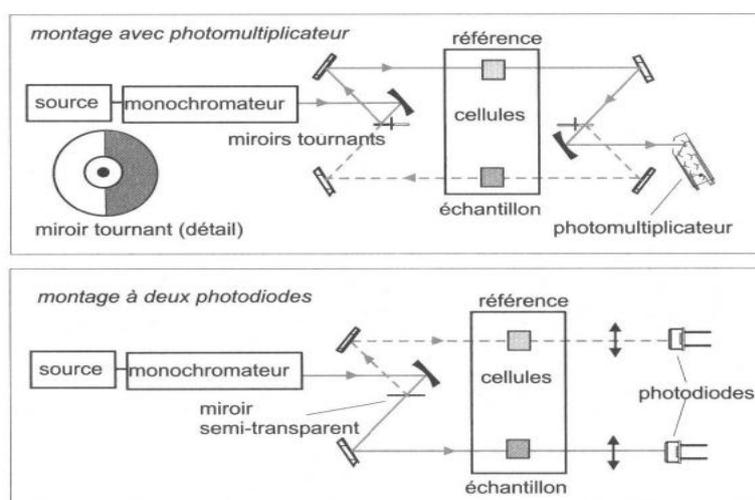


Figure 6: Représentations schématiques de spectrophotomètres de type double faisceau

III.3. Dosage de Lanthane(III) par l'ArsenazoIII

III.3.1. Introduction

Les complexes azotés basés sur l'acide chromotropique sont largement répandus comme réactifs pour la détermination photométrique de divers éléments. Particulièrement utiles et universellement applicables sont les réactifs contenant le groupe Arséneux- AsO_3H_2 . Parmi ces réactifs, en 1941 pour la première fois [19], a été synthétisé l'Arsenazo. Plusieurs analogues de l'Arsenazo ont été synthétisés; tels l'ArsenazoII qui est une double molécule d'Arsenazo et l'ArsenazoIII qui est un complexe bis-diazobasé sur l'acide chromotropique et l'acide 3 o-aminophenylarsonique et de nom systématique : Acide 1,8 dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonique acide-2,7-bis[(azo-2)-phenylarsonique]. Ce dernier est particulièrement approprié à la détermination de l'uranium, thorium, zirconium, et de quelques autres éléments par UV-Visible.

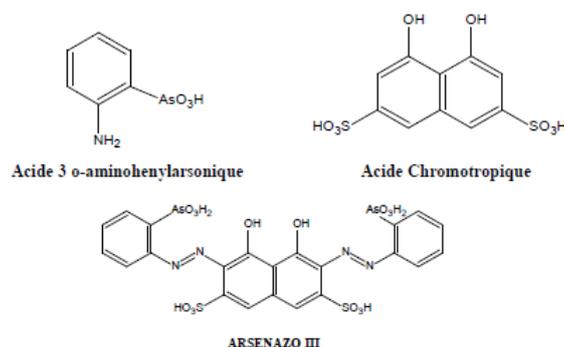


Figure 7 : Structures développées de l'ArsenazoIII

III.3.2. Propriétés de l'ArsenazoIII

L'ArsenazoIII est généralement obtenu sous la forme d'un sel cristallin di-sodique. Il a une coloration rouge foncée, soluble dans l'eau et les acides faibles; et insoluble dans les acides concentrés, les solutions saturées de chlorure de sodium, l'acétone et l'éther diéthylique. Le réactif est stable à sec, aussi bien que sous sa forme dissoute. Ses propriétés ne s'altèrent pas même lorsqu'il est stocké durant de longues années. Les agents d'oxydation (H_2O_2 , Cl_2 , Br_2) et de réduction forts (Na, S, O, Ti(III)) attaquent le réactif ; c'est pourquoi les solutions dans lesquelles des éléments doivent être dosés doivent être exempt d'agents d'oxydation et de réduction [20].

La couleur d'une solution aqueuse d'Arsenazo III dépend du pH. Elle est rosâtre ou rouge cramoisie selon la concentration, en milieu acide chlorhydrique «4 à 10N» et qui est la condition habituelle pour la détermination de la plupart des éléments. A pH = 5 et plus, la couleur devient bleue ou violette, la couleur est verte en milieu acide sulfurique concentré.

III.3.3. Réactions de l'ArsenazoIII

La réaction de l'ArsenazoIII avec certains éléments donne diverses colorations (Tableau 1). Du fait de la stabilité des complexes formés, on peut doser divers éléments dans des milieux fortement acides et en présence de sulfates, fluorures, phosphates, oxalates et autres complexes formés par les anions.

La sensibilité des colorations est d'un degré suffisamment élevé (0,01 - 0,1 µg/mL de l'élément à doser) en utilisant un spectrophotomètre. Des quantités de 0,5 µg/mL ou plus de l'élément peuvent être observées visuellement. La sensibilité est grande pour la détermination du thorium, zirconium, uranium et les éléments de terre rare; mais moins sensible pour le plomb, le bismuth, le fer, le cuivre, le calcium et le baryum.

Tableau 1: Coloration de divers complexes formés avec l'ArsenazoIII.

Elément	Condition de dosage	Couleur du complexe	Eléments interférents
réactif à blanc	HCl: 4 - 10 N	Rosâtre-cramoisie	-
Th	HCl: 0,01 - 10 N	Vert	Zr
La et les lanthanides	pH = 3 - 4	Vert	Th, Zr, U, Ca et Cu
Bi	pH = 1,5 - 4,5	Violet-bleu	Plusieurs éléments
Pb	pH = 4 - 5	Bleu	Plusieurs éléments
Fe(III)	pH = 1,5 - 3	Lilas-violet	Plusieurs éléments
Cu	pH = 4 - 5	Bleu	Plusieurs éléments
Ba	pH = 4,5 - 5	Violet-bleu	Plusieurs éléments
Ca	pH = 4 - 5	Bleu	Plusieurs éléments
Eu	pH = 2,8	Bleu	Plusieurs éléments
UO ₂ ²⁺	pH = 2,0	Bleu	Plusieurs éléments

Partie Expérimentale

Partie expérimentale

I. Introduction

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyse utilisées, on s'est intéressé à l'extraction du lanthane(III) à partir d'une solution aqueuse de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par un liquide ionique modifié. La technique d'extraction utilisée est l'extraction liquide – liquide. Le La(III) en phase aqueuse, est analysé par spectrophotométrie dans le visible.

Plusieurs tests d'extractions sont réalisés pour optimiser les conditions d'extraction du La(III) tels que :

- ↗ Le temps d'agitation nécessaire pour atteindre l'équilibre d'extraction,
- ↗ La concentration initiale en La(III),
- ↗ La concentration initiale en liquide ionique,
- ↗ L'acidité de la phase aqueuse,
- ↗ Le rapport (Q) entre le volume de la phase aqueuse et le volume de la phase organique,
- ↗ L'ajout de sels dans la phase aqueuse,
- ↗ La température.

II. Réactifs et produits utilisés

Le long de notre travail plusieurs réactifs et solvants chimiques sont utilisés :

- Nitrate de lanthane hexa-hydraté ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),
- Aliquat 336 (sigma Aldrich),
- Acide 3-amino-4-hydroxybenzene sulfonique (M : 189.19 g/mol, Fluka),
- Hydroxyde de sodium (Merck),
- Dichlorométhane (sigma Aldrich),
- Acide chlorhydrique (37%, Merck).
- Acide nitrique (69%, sigma Aldrich),
- ArsenazoIII (M = 820,34 g/mol, Merck),
- Acétate d'ammonium (Merck).

III. Appareils et verrerie utilisés

- Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible (Specord 210 plus),
- Spectromètre d'IR (Cary 630 FTIR),

- Calorimétrie différentielle à balayage DSC (SDTQ600),
- Balance analytique électronique KERN,
- pH-mètre (Adwa) muni d'une électrode en verre combinée,
- Agitateur vortex IKA,
- Plaque chauffante agitatrice avec régulateur de température IKA (Yellow Line),
- Agitateur magnétique multiposte (FALC, 08 postes),
- Micropipettes de volumes variables 5-50, 20-200, 100-1000 μl (Accumax),
- Verreries ordinaires (Bêcher, Erlenmeyer, Ampoule à décanter) et de mesure (Fiole jaugée, Pipette,.....).

IV. Méthode d'analyse du lanthane(III)

Le suivi de la concentration de l'ion lanthane(III), en phase aqueuse avant et après extraction, est réalisé par la spectrophotométrie UV/Visible en utilisant l'ArsenazoIII comme agent complexant dans une solution tampon (pH = 3,3). L'analyse suit le protocole ci-dessous :

Dans un tube à essai, on introduit :

- à l'aide d'une pipette, 2 mL d'une solution tampon (pH = 3,3),
- à l'aide d'une micropipette (20–200) μL , on ajoute 100 μL de solution lanthane à analyser,
- à l'aide d'une micropipette (20-200) μL , on ajoute 100 μL de solution d'ArsenazoIII à 10^{-3} M.

On mesure ensuite l'absorbance de la solution obtenue à $\lambda_{\text{max}} = 658$ nm.

Comme solution de référence, on a utilisé une solution qui est un mélange de 2 mL de tampon, 100 μL d'eau distillée et 100 μL d'ArsenazoIII.

V. Synthèse du liquide ionique

La modification de l'Aliquat336 par le sel sulfonique (3-Amino-4-hydroxybenzene sulfonate de sodium) a été réalisée selon le protocole suivant :

- 1- Dans un erlenmeyer de 100 mL, on solubilise 6,0289 g d'Aliquat336 (14.8456 mol) dans 30 mL de dichlorométhane,
- 2- Dans un erlenmeyer de 200 mL, On prépare le sel sulfonique par neutralisation acide base de 4,2129 g d'acide sulfonique (3-Amino-4-hydroxybenzene sulfonique acide), dissout dans 60 mL d'eau distillée, par 0,8903 g de base (NaOH) dissoute dans 20 mL d'eau distillée (mélange équimolaire),

- 3- Dans un erlenmeyer de 250 mL rodé et munit d'un réfrigérant, on mélange les deux solutions précédentes. Le mélange est porté à reflux sous une forte agitation pendant 16 heures (mélange de deux phases non miscibles).
- 4- On refroidit le mélange, on laisse décanter dans une ampoule à décanter, on sépare les deux phases, on lave la phase organique avec l'eau distillée plusieurs fois et on extrait notre liquide ionique dans le dichlorométhane. Après évaporation du dichlorométhane, le liquide ionique est laissé sécher à l'air libre.

VI. Caractérisation du liquide ionique

Afin d'identifier notre nouveau Liquide Ionique (LI), les différentes propriétés physico-chimiques suivantes ont été étudiées.

- ❖ Masse volumique,
- ❖ Test de solubilité,
- ❖ Chromatographie sur couche mince,
- ❖ Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG),
- ❖ Spectroscopie Infra-Rouge avec transformé de Fourier (IRTF).

VII. Préparation des solutions

VII.1. Préparation de la solution de Lanthane à 10^{-2} M

Dans une fiole jaugée de 100mL, on introduit 0,4330 g de nitrate de lanthane hexa hydraté ($M = 433,02$ g/mol). on ajoute un minimum d'eau distillée pour dissoudre, puis on a compléter jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillée.

Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution, dans l'eau distillée, de cette solution mère.

VII.2. Préparation de la solution du LI à 0,5 M

Dans une fiole jaugée de 20mL, on introduit 5,5689 g du LI ($M = 556,89$ g/mol). On ajoute un minimum du diluant dichlorométhane pour le dissoudre, puis on complète jusqu'au trait de jauge avec le dichlorométhane.

Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution, dans le dichlorométhane, de cette solution mère.

VII.3. Préparation de la solution d'ArsenazoIII à 10^{-3} M

Dans une fiole jaugée de 50mL, on introduit 0,04101 g d'ArsenazoIII ($M=820,34\text{g/mol}$); la dissoudre dans un minimum d'eau distillée, puis on a compléter jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillée.

VII.4. Préparation de la solution HCl \approx 5M

Dans une fiole jaugé de 50 mL, on introduit 20mL d'acide chlorhydrique (37%, $d = 1,18$) et on ajoute l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

VII.5. Préparation de la solution Tampon à pH = 3,3

Dans une fiole jaugée de 250 mL, on introduit 19,2866 g d'acétate de l'ammonium ($\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{NH}_4^+$). On ajoute 125 mL pour le dissoudre, puis on ajuste le pH à 3,3 par une solution de HCl (5M).Après on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

VIII. Dosage du La(III)

Le dosage de lanthane(III), avant et après extraction, est effectué par spectrophotométrie UV/Visible à une longueur d'onde spécifique au complexe métal-ArsenazoIII, qui est à 658 nm. Pour pouvoir convertir les absorbances mesurées en concentrations, on doit tracer une courbe d'étalonnage.

VIII.1 Courbe d'étalonnage

Pour tracer expérimentalement la courbe d'étalonnage, on mesure les absorbances de quatre solutions de La(III) à des concentrations précises. Le protocole pour les mesures d'absorbance est le suivant :

- On met dans des tubes à essais 2 mL de la solution tampon de pH=3,3,
- On ajoute 100 μL de la solution de lanthane(III),
- On ajoute 100 μL de la solution d'ArsenazoIII,
- La référence est constituée de 100 μL d'ArsenazoIII, 2 mL de tampon et 100 μL d'eau distillée.

IX. Extraction du lanthane(III)

L'extraction du lanthane à partir d'une solution aqueuse par la technique d'extraction liquide-liquide est réalisée dans des tubes de 10mL. Un volume bien déterminé de la solution de l'élément à extraire (1 mL) est mis en contact avec le même volume de la solution extractante (Extractant : LI), ceci pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre sous des conditions fixées de pH_i, ...etc. A la fin de l'extraction, les deux phases sont séparées par

décantation et des prélèvements de 100 μL de la phase aqueuse sont dosés par UV-Visible après l'ajout de 2mL de tampon de $\text{pH}=3,3$ et 100 μL d'ArsenazoIII.

Notons que toutes les expériences ont été effectuées à température ambiante (25 ± 2 °C).

X. Etude paramétrique de l'extraction du métal de La(III)

Afin de déterminer les meilleures conditions opératoires pour l'extraction du lanthane(III) par le LI, les effets de plusieurs paramètres physico-chimiques ont été étudiés.

X.1. Effet du temps d'agitation

L'étude cinétique permet la détermination du temps suffisant et nécessaire pour atteindre l'équilibre de l'extraction. L'étude est faite pour une concentration en LI égale à 0,1 M. Pour cela, on prend des tubes de 10mL dans lesquels on introduit un volume de 1 mL d'une solution de lanthane(III), puis on ajoute 1mL de l'extractant. On met les Tubes sous agitation sur un agitateur magnétique multipostes à 1200 tour par minute (tpm) pendant une durée de temps déterminée, allant de 2 à 180 minutes. A la fin du temps fixé on sépare les deux phases par décantation, et on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV/visible.

X.2. Effet de la concentration initiale de lanthane(III)

Des solutions de lanthane(III) à différentes concentrations ont été introduites dans des tubes de 10 mL auxquelles a été ajoutée une solution d'extractant (LI), puis mises sous agitation sur un agitateur magnétique multipostes durant 30 minutes. Après le temps écoulé, on sépare les deux phases par décantation, et on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV/visible.

X.3.Effet de la concentration initiale du liquide ionique

Des solutions de LI à différentes concentrations (0,5 M, 0,1 M, 0,05 M, 0,01 M, 0,005 M, 0,001 M, 0,0005 M, et 0,0001M) ont été introduites dans des tubes de 10 mL aux quelles a été ajouté un volume de la solution aqueuse de lanthane(III) à 10^{-4}M , puis mis sous agitation sur un agitateur magnétique multipostes durant 30 minutes. Après que le temps soit écoulé, on sépare les deux phases par décantation, et on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV/visible.

X.4. Effet de la concentration en HNO_3 dans la phase aqueuse

L'extraction est réalisée à partir de plusieurs solutions de métal de même concentration 10^{-4}M , mais à des concentrations en HNO_3 différentes dans la phase aqueuse. On prend des tubes dans lesquels on introduit un volume de 1 mL de solutions de lanthane(III) dont on a ajouté

une quantité déterminées d'acide nitrique et on y ajoute 1 mL de LI (0,02 M). Les deux phases sont mises sous agitation sur un agitateur magnétique multipostes durant 30 minutes. Les deux phases sont séparées par décantation, et on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV/visible.

X.5. Effet de rapport volumique entre les deux phases

Les expériences de l'effet du rapport volumique des deux phases (organique/aqueuse, Q) sur l'extraction de l'ion métallique ont été réalisées en variant soit le volume de la phase aqueuse et en gardant fixe le volume de la phase organique ou inversement. Les deux phases sont mises sous agitation sur un agitateur magnétique multipostes durant 30 minutes. Les autres conditions d'extraction ont été maintenues constantes. Les deux phases sont séparées par décantation, et on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV/visible.

X.6. Effet de l'ajout du sel

Dans chaque tube contenant 1 mL de solution de lanthane(III) de concentration 10^{-4} M et 1 mL de LI (0,02M), on y ajoute des quantités différentes de sel (KCN, NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, NaCl, KCl, Na_2SO_4) à la même concentration (0,1 M). Chaque mélange est soumis à une agitation sur un agitateur magnétique multipostes pendant 30 minutes. Après que le temps soit écoulé, les deux phases sont séparées par décantation, et on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV/visible.

X.7. Effet de la température

Pour l'étude de ce paramètre, le même procédé opératoire précédant est suivi. On met un volume de 1 mL de la solution de lanthane(III) de concentration 10^{-4} M et 1mL de LI de concentration 0,02 M, dans les mêmes conditions opératoires mais à différentes températures, en utilisant une plaque agitatrice chauffante avec régulateur de température. Les températures prises sont de 20, 25, 30, 35 ± 1 °C. Le mélange est mis sous agitation pendant 30 minutes. Après la séparation des deux phases, on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV/visible.

Partie

Résultats & discussion

Extraction du La(III) par un liquide ionique

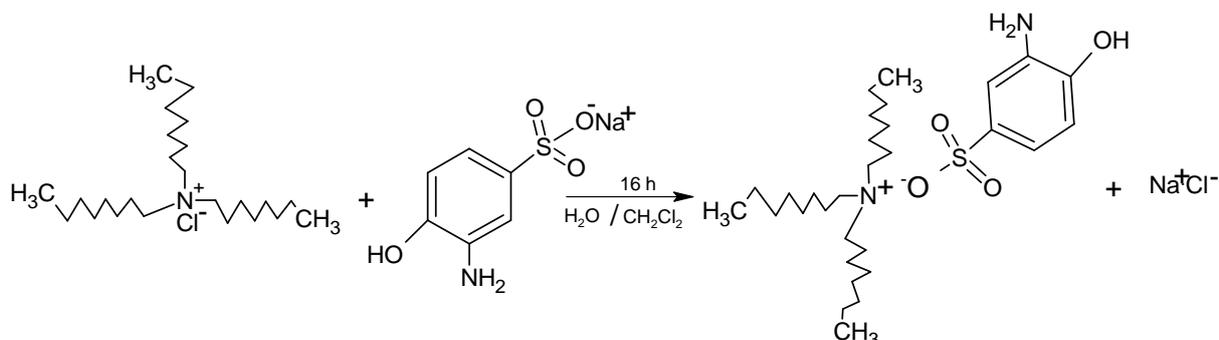
Introduction

Notre travail comporte deux parties, une première partie est consacrée à la synthèse et la caractérisation d'un nouveau liquide ionique obtenu par la modification de l'Aliquat 336. Le liquide ionique obtenu est utilisé dans une extraction liquide – liquide pour la récupération du La(III) à partir d'une phase aqueuse de nitrate de lanthane(III). L'optimisation du procédé d'extraction est réalisée par l'étude des effets de quelques paramètres physico-chimiques.

I. Synthèse et caractérisation du liquide ionique

I.1. Synthèse du liquide ionique

Le liquide ionique utilisé dans ce travail est obtenu par la modification de l'anion (Cl^-) de l'Aliquat 336 par un ion sulfonate, suivant le schéma réactionnel suivant :



A la fin du reflux, une huile visqueuse de couleur marron foncé est obtenue.

Le liquide ionique obtenu est insoluble dans l'eau d'où la possibilité de l'utiliser dans une extraction liquide – liquide avec ou sans solvant organique.

I.2. Caractérisation du liquide ionique

L'identification de notre liquide ionique modifié est faite par plusieurs techniques :

I.2.1. Solubilité

Les tests de solubilité dans plusieurs solvants ont donné les résultats résumés dans le tableau 2 suivant :

Tableau 2 : Les résultats de test de solubilité

Solvant	Eau	Ethanol	Chloroforme	Acétone	Acétate d'éthyle	Ether diéthylique	Kérosène	Benzène
LI	Ins.	Sol.	Sol.	Sol.	Sol.	Sol.	Ins.	Ins.
Aliquat 336	Ins.	Sol.	Sol.	Sol.	Sol.	Sol.	Sol.	Sol.

* Ins. : Insoluble, Sol. : Soluble

Les tests de solubilité montrent la différence entre l'Aliquat 336 et le liquide ionique synthétisé, le premier est soluble dans tous les solvants testés alors que le deuxième est insoluble dans le kérosène et le benzène. Cette insolubilité montre le caractère plus polaire que l'Aliquat 336.

I.2.2. Mesure de la masse volumique

La pesée d'un volume déterminé du liquide ionique séché nous donne la masse volumique. Expérimentalement nous avons trouvé que ce liquide ionique possède une masse volumique égale à 0,977 g/mL. La comparaison de cette valeur avec celle de l'Aliquat 336 commercial (0,884) montre que les deux produits sont différents.

I.2.3. Analyse par spectroscopie IRTF

La comparaison des trois spectres IRTF de l'Aliquat 336 seul, Acide 3-amino-4-hydroxy benzène sulfonique seul, et le liquide ionique synthétisé montre les différences et les similitudes suivantes (figure 8) :

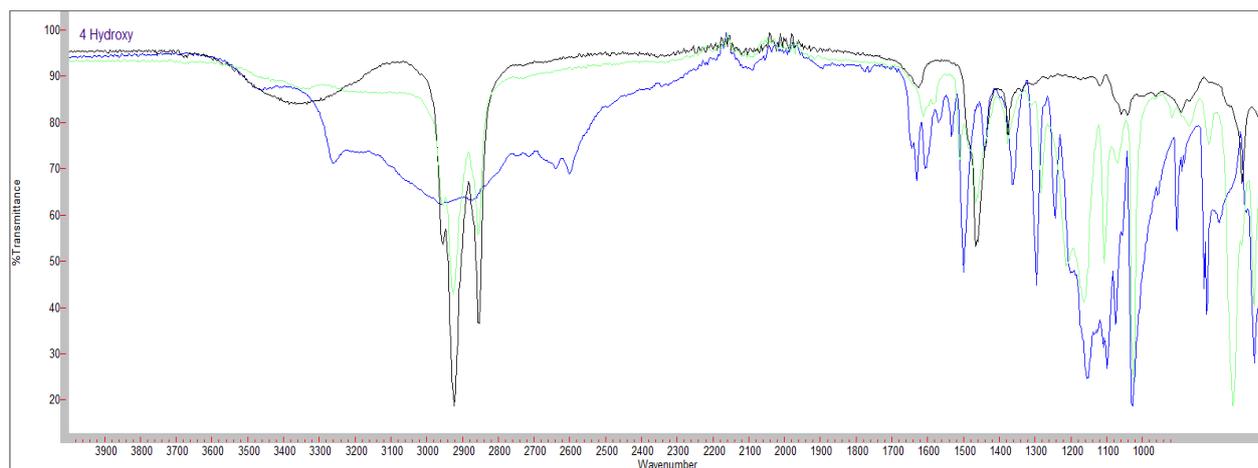


Figure 8 : Les spectres IRTF de l'Aliquat 336, de l'Acide Sulfonique, et du Liquide ionique synthétisée

Sur le spectre IRTF d'Aliquat336 (en noir), on observe deux bandes à 2920 et à 2860 cm^{-1} qu'on retrouve sur le spectre IRTF (en vert) du liquide ionique. Ces deux bandes sont attribuées aux vibrations d'élongations des groupements $-(\text{CH}_3)$.

Sur le spectre de l'acide sulfonique (en bleu), on observe l'apparition de bandes à 1610 et 1580 cm^{-1} ainsi que d'autres fortes bandes à 1150, 1110 et 1030 cm^{-1} qu'on retrouve sur le spectre IRTF (en vert) du liquide ionique. Ces bandes sont attribuées, respectivement aux vibrations d'élongations des groupements $-\text{C}=\text{O}$, $\text{S}=\text{O}$, et d'une amine tertiaire.

I.2.4. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) du liquide ionique obtenu ainsi que pour l'Aliquat 336 a donné le schéma de la figure 9. De cette figure on remarque que :

- ❖ A des températures inférieures à 200 °C, l'Aliquat 336 présente des pertes de masses moins importantes que celles du liquide ionique. Ceci peut être attribué à la présence de plus d'eau dans le liquide ionique modifié vu la présence dans sa structure de groupements hydrophiles,
- ❖ A des températures supérieures à 200 °C, le phénomène s'inverse et c'est notre liquide ionique qui se décompose moins vite,
- ❖ Cette différence de comportement indique que le liquide ionique obtenu est différent de l'Aliquat 336.

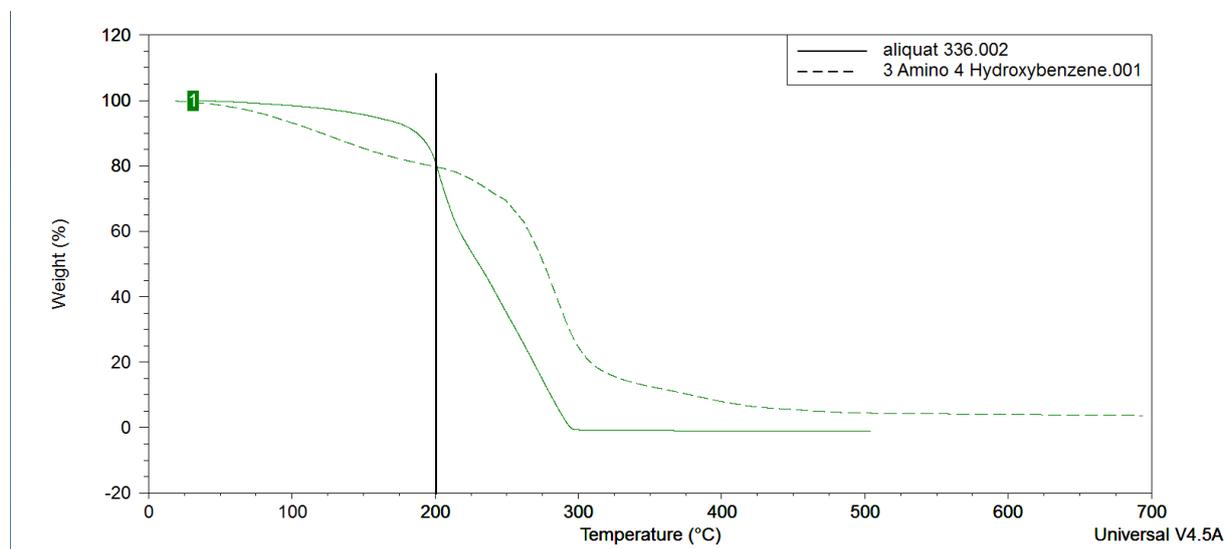


Figure 9 : Les résultats de l'ATG de l'Aliquat 336, et de LI

I.2.5. Chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince réalisée pour notre liquide ionique synthétisé et l'Aliquat 336 en utilisant le dichlorométhane comme éluant est donnée dans la figure suivant : De la figure (7), on observe que le liquide ionique synthétisé a une vitesse migration différente à celle de l'Aliquat.336.

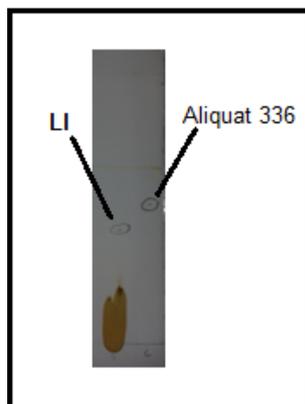


Figure 10 : Chromatographie sur couche mince de l'Aliquat 336 et du liquide ionique modifié
Pour la chromatographie réalisée, on caractérise le niveau de migration par un Rapport Frontal noté R_f défini par la relation :

$$R_f = \frac{d}{D}$$

D'où

d : c'est la hauteur de migration de la tâche de l'espèce chimique, mesuré entre la ligne de dépôt et le milieu de la tâche.

D : c'est la distance entre la ligne dépôt et le front de l'éluant.

R_f est compris entre 0 et 1, et est caractéristique du composé, du matériau, et du système d'éluant.

Après avoir mesuré les distances, on a trouvé que :

Pour l'Aliquat 336, $d = 6,0$ cm, et $D = 7,6$ cm, Donc $R_f = \frac{d}{D} = 0,7894$,

Et pour le liquide ionique synthétisé, $d = 5,0$ cm, et $D = 7,6$ cm, Donc $R_f = \frac{d}{D} = 0,6578$

La différence entre les deux rapports frontaux R_f montre que le liquide ionique synthétisé est différent de l'Aliquat 336.

II. Extraction de lanthane(III) par le liquide ionique

II.1. Introduction

Notre travail porte sur l'extraction de La(III) à partir de solution nitrée en utilisant un liquide ionique comme extractant. Le dosage du La(III) avant et après extraction est réalisé par spectrophotométrie UV/Visible en utilisant l'ArsenazoIII comme complexant.

II.2. Analyse par UV-visible de La(III)

La réaction de l'ArsenazoIII avec La(III) est très rapide pour former un complexe de couleur violet qui absorbe dans le domaine visible à $\lambda_{\max} = 658 \text{ nm}$.

Quatre solutions de La(III) de concentrations différentes ($1,0 \cdot 10^{-4}$, $5,0 \cdot 10^{-5}$, $1,0 \cdot 10^{-5}$, $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) ont été préparées pour tracer la courbe d'étalonnage. La mesure de l'absorbance de ces solutions est faite dans les conditions opératoires suivantes :

-Solution de référence : Dans la cuve en quartz de référence, on introduit la solution formée du mélange 2 mL de solution tampon (pH = 3,3), 100 μL d'eau distillée et 100 μL d'ArsenazoIII à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

-Mesure d'échantillon: Dans la cuve de mesure, on introduit la solution formée du mélange 2mL de solution tampon (pH= 3,3), 100 μL de La(III) à différentes concentrations, et 100 μL d'ArsenazoIII à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Les résultats sont donnés dans le tableau 3 et la figure 11 et 12 suivantes.

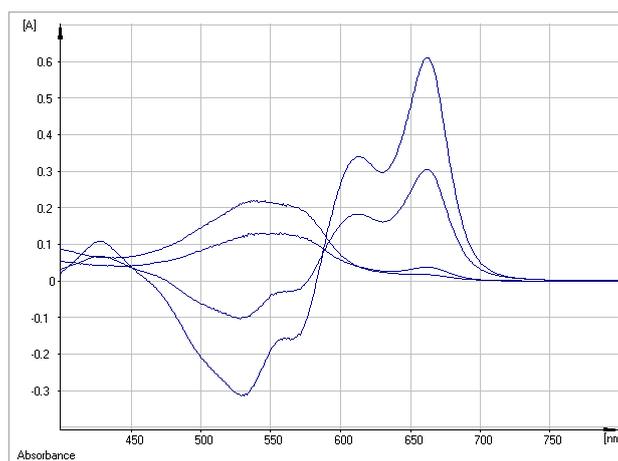


Figure 11 : Evolution de l'absorbance des solutions de Lanthane(III) à différentes concentrations

Tableau 3: Valeurs de l'absorbance des solutions de La(III), à différentes concentrations

[La ³⁺], M	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Absorbance, %	0,018	0,0395	0,3049	0,6095

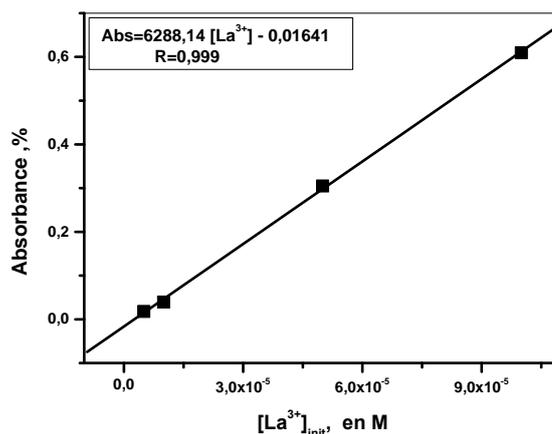


Figure 12 : Courbe donnant l'absorbance des solutions en fonction de leurs concentrations en La(III)

Dans cet intervalle de concentration la loi de Beer Lambert est vérifiée. La droite obtenue a comme expression :

$$\text{Absorbance, \%} = 6288,14 \times [\text{La}^{3+}] - 0,0164 \quad (22)$$

Avec un coefficient de corrélation(R) = 0,999

De cette expression, on peut tirer l'équation qui donne la concentration de La(III) en phase aqueuse à n'importe quelles absorbances.

$$[\text{La}^{3+}] = \frac{\text{Absorbance}(\%) - 0,0164}{6288,14} \quad \text{en M} \quad (23)$$

II.3. Etude paramétrique

II.3.1. Introduction

L'extraction du La (III) en milieu nitré, est réalisée par agitation sur un agitateur magnétique multiposte. On mélange 1mL de solution de lanthane à 1mL de l'extractant (LI) dans des conditions opératoires déterminées. L'agitation du mélange est assurée par un agitateur multiposte réglé à une vitesse d'agitation égale à 1200 tour par minute.

Afin d'optimiser les conditions opératoires de l'extraction du cation La(III) par notre liquide ionique modifié, nous avons étudié l'effet de plusieurs paramètres jugés trop influant sur le procédé d'extraction. Les paramètres physico-chimiques étudiés sont : le temps d'agitation, la concentration initiale du lanthane(III), la concentration initiale de l'extractant (LI), la concentration de l'acide HNO₃ dans la phase aqueuse, le rapport volumique entre la phase aqueuse et la phase organique, l'ajout d'un sel dans la phase aqueuse et la température.

II.3.2. Effet du temps d'agitation

L'effet du temps d'agitation des deux phases est parmi les paramètres les plus importants dans une extraction. Le temps d'extraction est le temps nécessaire et suffisant d'échange de La^{3+} entre la phase aqueuse et la phase organique. On peut le déterminer expérimentalement où des extractions « extractants-solution de La(III) » sont réalisées pendant différents temps allant de 2 jusqu'à 180 minutes. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 13.

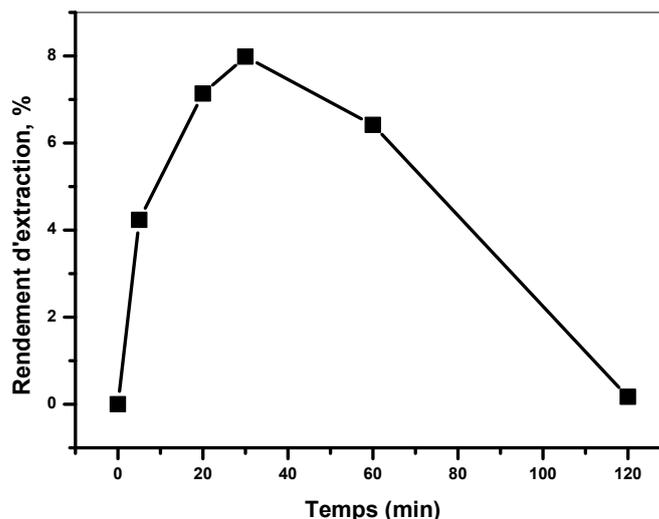


Figure 13: Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps. $[\text{La}^{3+}] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{LI}] = 0,1 \text{ M}$, $V_{\text{org}} = 1 \text{ mL}$, $V_{\text{aq}} = 1 \text{ mL}$, $\text{pH}_i = 5,0$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

La figure 13 nous permet de remarquer que le maximum de rendement d'extraction est obtenu à un temps d'agitation égal à 30 minutes, c'est ce temps d'extraction qui va être utilisé comme temps d'agitation pour les différentes extractions qui suivront, Au-delà de ce temps on remarque un début de relargage. La diminution des rendements d'extraction peut être attribuée à :

- ❖ L'instabilité des complexes LI-La(III) dans la phase organique et le retour du La(III) dans la phase aqueuse,
- ❖ L'instabilité du LI en présence de La(III) où on peut proposer le schéma suivant :



II.3.3 Effet de la concentration initiale du lanthane(III)

A fin de voir l'effet de la concentration initiale en La(III), on fait varier cette dernière et on garde les autres paramètres inchangés. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4 et la figure 14 suivante :

Tableau 4: Evolution du rendement en fonction de la concentration du La(III)

$[La^{3+}]_i$, M	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Rdt (%)	97,3	48,8	19,2	4,7	3,9

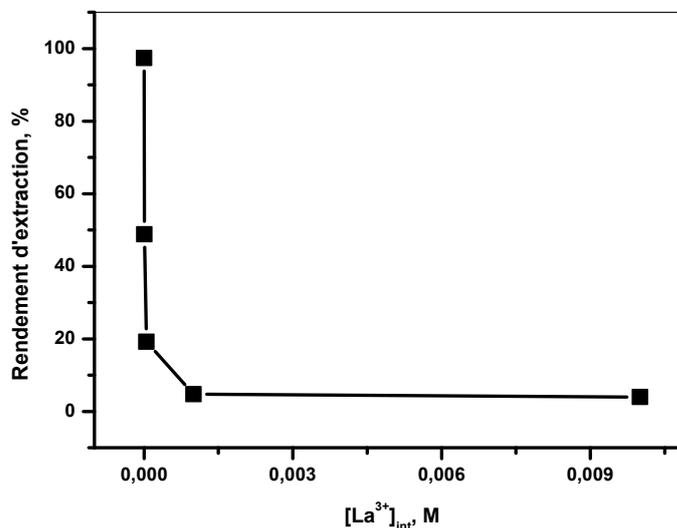


Figure 14: Effet de la concentration initiale de La(III) sur le rendement d'extraction, $[La^{3+}] = 5,0 \cdot 10^{-4}$ M, $[LI] = 0,1$ M, $V_{org} = 1$ mL, $V_{aq} = 1$ mL, $pH_i = 5,0$, $t = 30$ mn, $T = 25$ °C.

De la figure 14, on observe que le rendement d'extraction est à son maximum (97,3%) à une concentration en lanthane de $5,0 \cdot 10^{-6}$ M, au-delà de cette concentration le rendement diminue. Cette chute est due à la présence d'une quantité d'extractant insuffisante par rapport à la quantité introduite de La(III). Dans la suite de notre recherche on a fixé la concentration en lanthane(III) à $1,0 \cdot 10^{-4}$ M.

II.3.4. Effet de la concentration initiale en liquide ionique

L'effet de la concentration en LI est étudié en faisant varier sa concentration de $1,0 \cdot 10^{-4}$ à $5,0 \cdot 10^{-1}$ M; et en gardant la concentration de lanthane constante ($1,0 \cdot 10^{-4}$ M). Les résultats de cette étude sont présentés dans le tableau 5 et la figure 15 suivante :

Tableau 5 : Evolution du rendement en fonction de la concentration de l'extractant [LI]

$[LI]_i$, M	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$
Rdt (%)	38,6	42,9	45,1	46,0	41,6

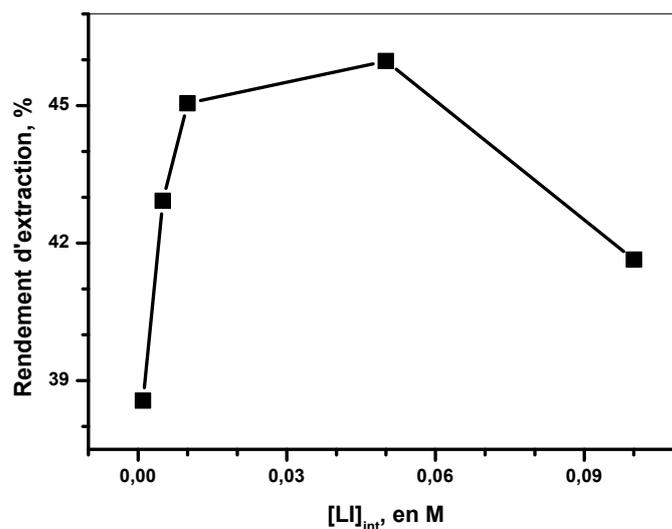


Figure 15: Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration initiale en extractant. $V_{org} = 1 \text{ mL}$, $V_{aq} = 1 \text{ mL}$, $pH_i = 5,0$, $[La^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$, $t = 30 \text{ mn}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

De la figure 15, on observe que le rendement d'extraction augmente peu avec l'augmentation de la concentration du LI. Le meilleur rendement est atteint (46%) à une concentration égale à $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ en LI et avec une concentration en lanthane égale à $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

II.3.5. Effet de l'acidité de la phase aqueuse

La concentration en acide (HNO_3) en phase aqueuse est un facteur important. L'acidité agit simultanément sur la prédominance des espèces de lanthane(III) présentes en solution aqueuse et sur les formes protonées ou ionisées de notre liquide ionique. L'étude de l'effet de la présence HNO_3 sur le rendement d'extraction du lanthane(III) a été réalisée en variant la concentration de l'acide entre 0 et $10,15 \text{ M}$ équivalent à une variation de pH théorique de 5 à 0,82. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 6 et la figure 16 suivante :

Tableau 6: Effet de la variation du $[HNO_3]$ initial de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction du La(III)

$[HNO_3], \text{ M}$	0,0	$5,16 \cdot 10^{-6}$	$5,15 \cdot 10^{-5}$	$15,5 \cdot 10^{-4}$	$14,0 \cdot 10^{-3}$	$15,0 \cdot 10^{-2}$
Rdt (%)	57,3	54,8	54,2	51,3	51,1	50,2

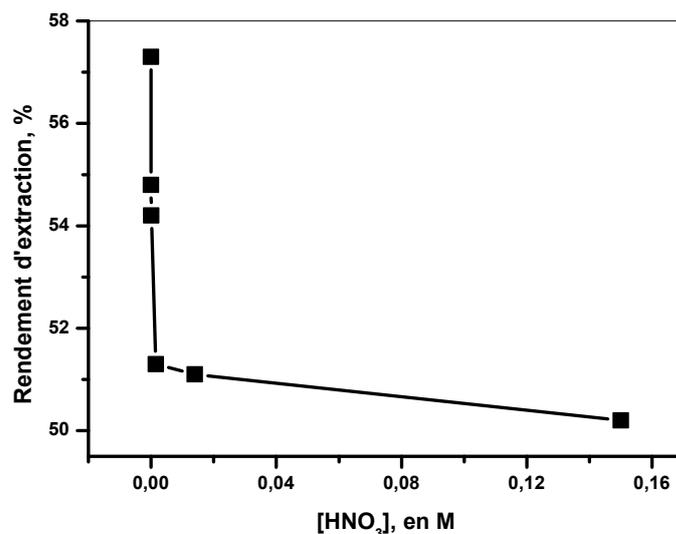


Figure 16 : Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de HNO₃ dans la phase aqueuse, [La³⁺] = 1,0 10⁻⁴ M, [LI] = 0,02 M, V_{org} = 1 mL, V_{aq} = 1 mL, t = 30 mn, T = 25 °C

La figure 16 montre que la quantité de La(III) extraite ne diminue que peu avec l'augmentation de la concentration de HNO₃. Le rendement d'extraction change de 57,3 à 50,2 lorsque la concentration en acide nitrique varie de 0 à 0,15 M.

Ce résultat peut être attribué à deux aspects :

- ❖ Comportement de l'ion lanthane en fonction de l'ajout de l'acide nitrique : Sur le diagramme de prédominance des espèces (figure 17), on remarque qu'en milieu acide le lanthane(III) se trouve exclusivement libre (La³⁺),
- ❖ Comportement de notre liquide ionique : Vu la faible diminution du rendement d'extraction en présence de l'acide nitrique, on peut dire que le liquide ionique n'est que faiblement protoné.

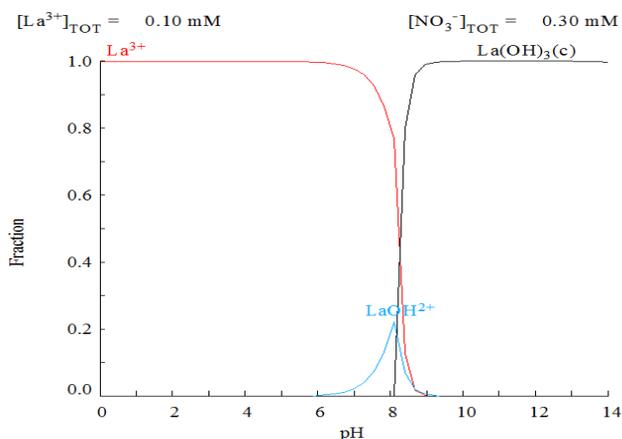


Figure 17: Diagramme de prédominance des espèces de La(III) en phase aqueuse en fonction du pH donné par le logiciel MEDUSA [La³⁺] = 10⁻⁴ M

II.3.6. Effet du rapport volumique

Le rapport entre les volumes de la phase organique et celui de la phase aqueuse (Q) est très important dans une extraction liquide – liquide. Grace à cette étude on peut limiter les quantités de solvants organiques utilisés.

Le rapport volumique est calculé selon l'expression suivante :

$$Q = \frac{V_{\text{extractant}}}{V_{\text{aqueux}}} \quad (24)$$

Les résultats de cette étude sont résumés dans le tableau 7 et présentés dans la figure 18 suivante:

Tableau 7: Résultats de l'effet du rapport Q sur le rendement d'extraction

Q	4	2	1	0,5
Rdt, %	41,8	43,8	44,3	39,3

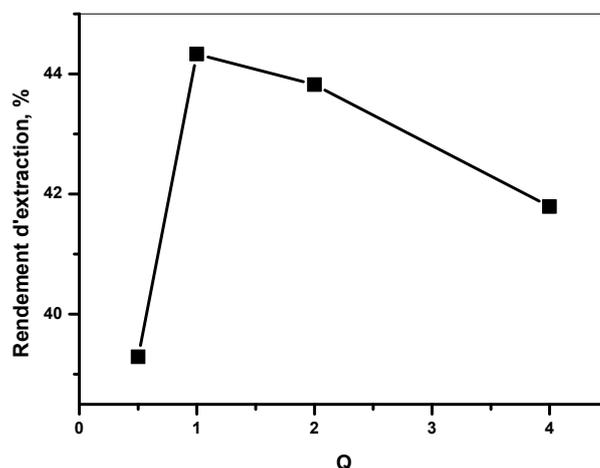


Figure 18: Evolution du rendement d'extraction de métal en fonction du rapport volumique (Org. /Aqu.), pHi = 5,0, [LI] = 0,02 M, [La³⁺] = 10⁻⁴ M, t = 30 mn, T = 25 °C.

De la figure 18, on observe que le rendement d'extraction augmente peu avec l'augmentation du rapport volumique entre la phase organique et la phase aqueuse et que le meilleur rendement est égal à 44,3 pour le rapport égal à 1.

II.3.7. Effet de l'ajout d'un sel

En général, la plupart des métaux dans la nature et dans les rejets se trouvent mélangés à d'autres composés chimiques et se trouvent sous plusieurs formes en fonction de leurs origines (minerais) ou en fonction des procédés adoptés pour leur extraction et traitement.

Nous avons essayé dans cette étude de voir l'effet de la présence de différents sels (KCN, NaNO₃, Na₂S₂O₄, NaCl, KCl, Na₂SO₄) à la même concentration (0,1 M) sur l'efficacité de l'extraction de lanthane(III).

Les résultats obtenus lors de cette étude sont représenté dans le tableau 8 et la figure 19.

Tableau 8: Résultats de l'effet de l'ajout du sel sur le rendement d'extraction

Sel	KCN	NaNO ₃	Na ₂ S ₂ O ₄	NaCl	KCl	Na ₂ SO ₄	Sans sel
Rdt, %	75,4	46,2	47,3	45,4	45,7	91,9	47,3

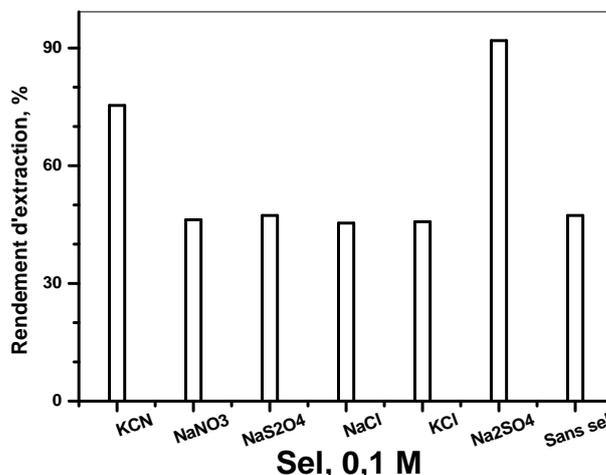


Figure 19: Variation du rendement d'extraction de La (III) en fonction de différentes quantités de sels, $V_{org} = 1$ mL, $V_{aq} = 1$ mL, $pH_i = 5,0$, $[LI] = 0,02$ M, $[La^{3+}] = 10^{-4}$ M, $t = 30$ mn, $T = 25$ °C

Les résultats de la figure 19 montrent que seul l'addition de NaSO₄ et de KCN qui améliore le rendement d'extraction. Tandis que l'ajout des sels Na₂NO₃, Na₂S₂O₄, NaCl et KCl n'influe que peu sur le rendement d'extraction.

II.3.8. Effet de la température

L'étude de l'effet de la température a été réalisée en effectuant des extractions à différentes températures (20, 25, 30 et 35 ± 1 °C).

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 9 et la figure 20 ci-dessous.

Tableau 9: Evolution du rendement d'extraction de Lanthane en fonction de la température

T, °C	25	30	35
Rdt, %	54,1	52,0	44,5

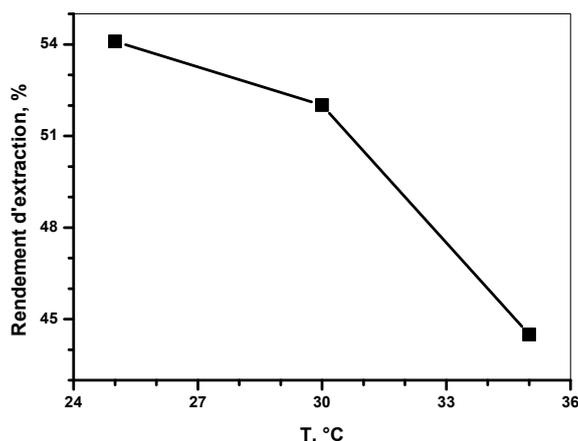


Figure 20 : Evolution du rendement d'extraction de Lanthane en fonction de la température:
 $V_{\text{org}} = 1 \text{ mL}$, $[\text{Ex}] = 0,02 \text{ M}$, $V_{\text{aq}} = 1 \text{ mL}$, $[\text{La}^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH}_i = 5,0$, $t = 30 \text{ mn}$

La courbe de la figure 20, montre qu'une augmentation de la température de l'extraction dans le domaine $[25 \text{ °C} - 35 \text{ °C}]$ fait diminuer le rendement d'extraction. Ce comportement peut être attribué à un caractère exothermique du processus d'extraction.

L'étude de l'effet de température permis aussi de déterminer les paramètres thermodynamiques de l'extraction, dans nos conditions opératoires, tels que, l'enthalpie libre (ΔH^0), l'entropie (ΔS^0) et l'enthalpie libre (variation dans la fonction de Gibbs) (ΔG^0). Ces paramètres thermodynamiques sont calculés en utilisant les équations suivantes:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (25)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (26)$$

De ces deux équations (25 et 26), on tire l'équation suivante (27), qui nous permettra de calculer ΔH^0 et ΔS^0 en traçant la courbe qui donne l'évolution de la constante K fonction de la température.

$$\ln K = -\Delta H^0/RT + \Delta S^0/R \quad (27)$$

K, T et R sont respectivement: le coefficient de partage du l'ion de Lanthane entre les deux phases à l'équilibre, la température et la constante des gaz parfait ($R = 8,314 \text{ J. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Le coefficient de partage est défini par l'expression suivante:

$$K = \frac{[\overline{\text{La}^{3+}}]}{[\text{La}^{3+}]} \quad (28)$$

$[\overline{\text{La}^{3+}}]$ et $[\text{La}^{3+}]$: sont respectivement: la concentration de Lanthane dans la phase organique et la concentration de Lanthane restante dans la phase aqueuse à l'équilibre.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 10 et la figure 21.

Tableau 10: Evolution de Ln K en fonction de (1/T)

T, °C	25	30	35
(1/T), .10 ³ K ⁻¹	3,35	3,30	3,25
Ln K	0,3273	0,2448	-0,0476

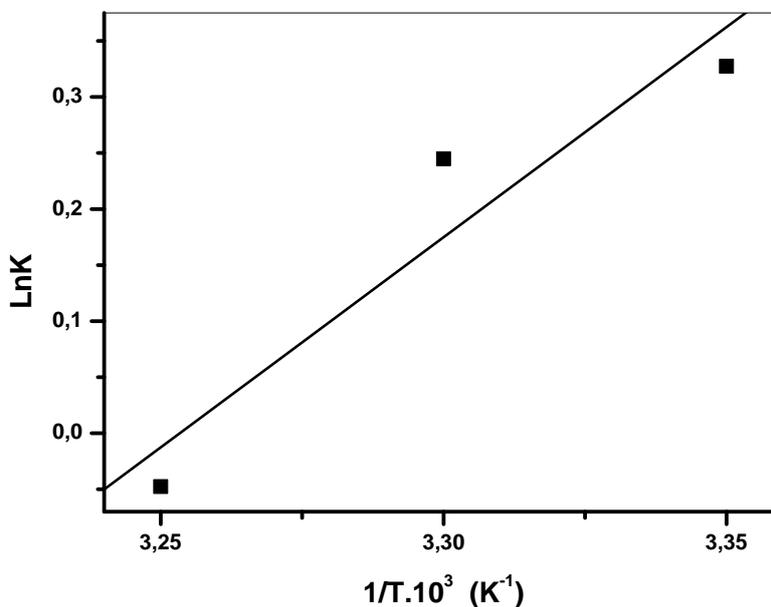


Figure 21: L'évolution de LnK en fonction de 1/T

La courbe obtenue est une droite avec un coefficient de corrélation, R = 0,951 et d'équation:

$$\text{Ln K} = \frac{(3,750 \cdot 10^3)}{T} + (-12,2011) \quad (29)$$

La comparaison entre les deux relations 27 et 29, donne:

$$\frac{\Delta S^0}{R} = (-12,2011) \rightarrow \Delta S^0 = (-12,2011) \times 8,314 = (-101,44) \text{ J/mol.K}$$

$$\frac{\Delta H^0}{R} = (-3750) \rightarrow \Delta H^0 = (-3750) \times 8,314 = (-31,177) \text{ KJ/mol}$$

Les valeurs calculées de ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 sont résumées dans le tableau 11 suivant :

Tableau 11: Evolution des paramètres thermodynamiques en fonction de la température

T, K	ΔG^0 , (KJ/mol)	ΔH^0 , (KJ/mol)	ΔS^0 , (J/mol.K)	R
298,15	(-30,244)			
303,15	(-30,751)	(-31,177)	(-101,44)	0,951
308,15	(-31,258)			

La valeur négative de l'énergie libre (ΔG^0), comme indiqué dans le tableau 11, montre la nature spontanée de l'extraction, tandis que la valeur négative de ΔH^0 montre que le processus

d'extraction est exothermique. Ce qui explique qu'une élévation de la température défavorise le procédé d'extraction (principe de Le Chatelier). La valeur négative de ΔS^0 indique la stabilité des complexes obtenus dans la phase organique.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Le travail présenté dans ce mémoire comporte deux parties, une première partie consacrée à la synthèse et la caractérisation d'un nouveau liquide ionique obtenu par la modification de l'Aliquat 336. Le liquide ionique obtenu est caractérisé par spectroscopie IRTF, par comparaison des solubilités, par mesure de la masse volumique, par chromatographie sur couche mince et par analyse thermogravimétrique. Dans la deuxième partie de ce travail, on a cherché les conditions optimales pour l'extraction du cation La(III) présent en phase aqueuse nitrate. L'optimisation du procédé de l'extraction a montré que :

- Le maximum de rendement d'extraction est obtenu à un temps d'agitation égal à 30 minutes,
- Le meilleur rendement d'extraction (97,3%) est obtenue à une concentration en lanthane égale à $5,0 \cdot 10^{-6} \text{M}$, au-delà de cette concentration le rendement diminue,
- Le rendement d'extraction augmente peu avec l'augmentation de la concentration du LI. Le meilleur rendement (46,0%) est atteint à une concentration égale à $5,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$ en LI et avec une concentration en lanthane égale à $1,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$,
- La quantité de La(III) extraite ne diminue que peu avec l'augmentation de la concentration de HNO_3 . Le rendement d'extraction change de 57,3 à 50,2 lorsque la concentration en acide nitrique varie de 0 à 0,15 M,
- le rendement d'extraction augmente peu avec l'augmentation du rapport volumique entre la phase organique et la phase aqueuse. Le meilleur rendement est égal à 44,3% pour un rapport égal à 1,
- Seule l'addition de Na_2SO_4 et de KCN qui améliore le rendement d'extraction. Tandis que l'ajout des sels NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, NaCl et KCl n'influe que peu sur le rendement d'extraction,
- Une augmentation de la température de l'extraction dans le domaine $[25 \text{ °C} - 35 \text{ °C}]$ fait diminuer le rendement d'extraction,
- Le processus d'extraction est exothermique et spontané.

Bibliographie

- [1] M'hamed Kaid, thèse de Doctorat : Synthèse D'acides Phosphoniques & Preparation de catalyseurs. Applications à la catalyse et à l'extraction du Zn(II), Cu(II) Et La(III), 2009, Université de Tlemcen, Algérie.
- [2]. Imamoto T, Lanthanides In Organic Synthesis, Academic Press, London; 1994. 80-97.
- [3] Michael J. Barry, Barry J. Meehan. The Acute and Chronic Toxicity of Lanthanum to *Daphnia Carinata* Chemosphere, 2000, 41, 1669-1674.
- [4] M.C. Quarrie-Rock; Chimie Générale, édition revue, traduction de la 3ème édition américain par Paul Depovere, 2000. 57-1174.
- [5] Mouedden Khadidja, mémoire de master : Extraction liquide-solide de l'ion cadmium par la résine Lewatit TP 208, 2014, Université de Tlemcen, Algérie.
- [6] S. Azzoug1, O. Arous, H. Kerdjoudj1, extraction liquide-liquide et transport facilité du plomb(II) et du cadmium(II) par le tributyl-phosphate et le tris-ethyl-hexyl phosphate, J. Soc. Alger. Chim., 2010.
- [7] Benyahia Kamila, mémoire de master : Extraction liquide- liquide du cadmium(II) et de l'ion uranyle par l'acide octadecylephosphonique, 2012, Université de Tlemcen, Algérie.
- [8] Bouraqadi Idrissi, thèse de doctorat : Extraction par solvant, étude et modélisation du système tributylphosphate – acides monocarboxyliques, 2006, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
- [9] Brahim Guezzen, thèse de Doctorat : Les Liquides Ioniques & Le D2EHPA/TBP dans L'extraction Liquide-Liquide de Zn(II), Cd(II) & Hg(II), 2014, Université de Tlemcen, Algérie.
- [10] El HABIRI Sid Ahmed, mémoire de master : Extraction liquide - liquide de Samarium (III) par leD2EHPA, TBP, TOP, D2EHPA/TBP & D2EHPA/TOP et du Cuivre(II) par le D2EHPA Mr P19.
- [11] Emilie Jobin, Thèse Doctorat : Extraction d'actinides et de lanthanides par des liquides ioniques, fonctionnalisés ou non, 2009, , Université de Strasbourg, France
- [12]] 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.
- [13] H. O. Bourbigou, L. Magna, Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 419, (2002), 182-183.
- [14] C. Baudequin, J. Baudoux, J. Levillain, D. Cahard, A-C. Gaumont, Ionic liquids and chirality: opportunities and challenges, *Tetrahedron : Asymmetry*, 14, (2003), 3081-3093.
- [15] D. Baylocq-Ferrier, A. Baillet-Guffroy, F. Pellerin , Méthodes d'analyse quantitative – Complexométrie, *Techniques de l'ingénieur*, PE 320.

[16] T. Bernard, D. Gérard : Électrochimie, Présentation générale; technique d'ingénieur, J1600 (1999).

[17] H. Trad, thèse de doctorat : Développement de la Technique de Spectroscopie d'Absorption UV pour l'Etude de l'Emission de NO dans la Chambre de Combustion d'un Moteur à Allumage Commandé, (2004), Ecole Polytechnique de l'Université d'Orléans, France.

[18] F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, Analyse Chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, 6ème édition ; Dunod, Paris (2004).

[19] M.A. Didi • D. Villemin, O. Abderrahim • A. Azzouz, Liquid-liquid extraction of thorium(IV) by fatty acids: a comparative study, J Radioanal Nucl Chem (2014) 299:1191–1198.

[20] Benhaddou Halima, mémoire de master : Séparation et pré-concentration du Ni(II) et du Co(II) par la technique de membrane liquide Volumique (MLV) 2014, Université de Tlemcen, Algérie.

Résumé

Ce travail comporte deux parties. Dans la première une synthèse d'un liquide ionique par substitution du Cl⁻ de l'Aliquat 336 par un ion sulfonate est réalisée. La caractérisation de ce liquide ionique est faite par spectroscopie IRTF, par comparaison des solubilités, par mesure de la masse volumique, par chromatographie sur couche mince et par analyse thermogravimétrique. Dans la deuxième partie, on a cherché les conditions optimales pour l'extraction de La(III) à partir de solutions aqueuse par le liquide ionique solubilisé dans le dichlorométhane. La concentration du La(III) dans la solution aqueuse est suivit par un spectrophotomètre UV-visible. L'extraction de La(III) nécessite environ 30 minutes. L'étude thermodynamique a montré que le processus d'extraction est exothermique et spontané.

Mots clés: Liquide ionique, Lanthane(III), extraction liquide – liquide.

Abstract

This work comport two parts. In the first, synthesis of an ionic liquid by substitution of the Cl⁻ of Aliquat 336 by a sulfonate ion is performed. The characterization of this ionic liquid is made by FTIR spectroscopy, by comparing the solubility's, by measuring the density, by thin layer chromatography and by thermo-gravimetric analysis. In the second part, we sought the optimal conditions for the extraction of La(III) from aqueous solutions by the ionic liquid dissolved in dichloromethane. The concentration of the La(III), in the aqueous solution, is followed by a UV-visible spectrophotometer. Extraction of La(III) requires about 30 minutes. The thermodynamic study showed that the extraction process is exothermic and spontaneous.

Keywords: Ionic liquid, Lanthanum(III), liquid - liquid extraction.

ملخص

هذا البحث مكون من جزأين. في الجزء الأول يتم تحضير سائل أيوني باستبدال Cl⁻ في Aliquat.336 بشوارد صلفون. توصيف هذا السائل الأيوني تم بواسطة مطيافية تحت الحمراء؛ مقارنة الذوبانية؛ قياس الكتلة الحجمية؛ كروماتوغرافيا ذات طبقة رقيقة؛ التحليل الوزني الحراري. في الجزء الثاني؛ حاولنا إيجاد الشروط المثلى لاستخلاص La(III) من محلول مائي بواسطة السائل الأيوني المذاب في CH₂Cl₂. التحليل الكمي ل La(III) في الماء تم بواسطة المطيافية في المرئي. لاحظنا أن 30 دقيقة كانت كافية للوصول إلى استخلاص أعظمي. الدراسة الحرارية الحركية أثبتت أن الاستخلاص ناشر للحرارة و لحظي.

الكلمات المفتاحية : السائل الأيوني، اللانثان(III)، استخلاص سائل - سائل.