



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



UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID- TLEMCEM

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Option : Sciences Séparatives & Environnement

Thème

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

Présenté par

M^{elle} BENMANSOUR Yasmine

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

Au nom de Dieu, le clément, le très miséricordieux

Mes vifs remerciements s'adressent

A ma très chère mère,

Qui m'a comblée de son soutien et m'a voué un amour inconditionnel. Elle est pour moi un exemple de courage et de sacrifice continu...

A mon très cher père,

Que cet humble travail lui témoigne mon affection, mon éternel attachement et qu'il me voue sa continuelle bénédiction.

A mon fiancé qui a su me rendre le sourire dans les moments les plus délicats.

Les mots me manquent pour exprimer ma profonde reconnaissance à ma sœur pour son précieux soutien et encouragement.

A mes chers frères,

Qui ont toujours été présents pour moi

J'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et ami(e)s, qui m'ont toujours soutenue et encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire.

Ainsi qu'à l'ensemble des enseignants qui ont contribué à ma formation.

Mes remerciements vont enfin à toute personne qui a contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail...

Remerciements

Je tiens à rendre grâce à DIEU qui m'a donné la force et les capacités pour réaliser ce travail, et à exprimer ma profonde et sincère gratitude à tous ceux qui, de près ou de loin, ont œuvré pour la réalisation de ce manuscrit.

Ce travail a été effectué au Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) de L'université Abou Bakr Belkaid Tlemcen, sous la direction de M^r le professeur **Mohammed Amine Didi**, professeur à l'université Abou Bakr 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 et de nous avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Mes remerciements s'adressent aussi à mon encadreur M^r **Abderrahim Omar** Professeur à l'université Abou Bakr 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 qui 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 mes examinateurs reçoivent par ces mots, tous mes remerciements pour avoir accepté de juger ce travail. Je vous prie de croire à ma très respectueuse reconnaissance pour l'intérêt que vous avez bien voulu porter à ce travail, qu'ils trouvent ici mon profond respect.

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.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I	
Aspects théoriques sur le lanthane	
I- Introduction	2
II. Historique	2
III. Propriétés du lanthane	2
IV. Les minerais du lanthane	2
V. La coordination du lanthane	3
VI. Utilisation du lanthane	3
VII. Toxicité et impact sur l'environnement	4
VII.1 Effets sur la santé	4
VII.2 Effets sur l'environnement	4
VIII. Séparation des terres rares	4
IX. Terres rares et économie	5
Chapitre II	
Liquides ioniques & Extraction liquide - liquide	
I. Introduction	6
II. Généralités sur les liquides ioniques	7
II.1. Historique	7
II.2. Structure des liquides ioniques	8
II.3. Nomenclature des liquides ioniques	9
III. Propriétés physicochimiques des liquides ioniques	9
III.1. Point de fusion	10
III.2. Stabilité thermique	10
III.3. Densité	11
III.4. Viscosité	11
III.5. Solubilité	12
a- Solubilité dans l'eau	12
b- Solubilité dans les solvants organiques	13
III.6. Stabilité chimique	14
III.7. Toxicité et biodégradabilité	14
III.8. Volatilité	15
III.9. Domaine liquide et surfusion	15
III.10. Propriétés spécifiques pour le traitement par extraction	15
IV. SYNTHESE DES LIQUIDES IONIQUES	16
IV.1. Réaction de quaternisation du noyau imidazole	16
IV.2. Réaction d'échange de l'anion	17
IV.3. Purification et pureté des LI	17
V. Liquides ioniques et extraction	18
V.1. Chromatographie en phase gazeuse	18
V.2. Chromatographie en phase liquide	18
V.3. Liquide ionique et extraction liquide- liquide	18
V.4. Extraction liquide-liquide de métaux par les liquides ioniques	19
V.5. Processus d'extraction liquide-liquide de métaux par les liquides ioniques	21
V.5.a. Les extractions par échange de cations	21
V.5.b. Les extractions par échange d'anions	22
V.5.c. Les extractions non compensées ou par paires d'ions	22
VI. Les diverses applications des liquides ioniques	22

Chapitre III

Techniques d'analyse

I Introduction	24
II. Techniques d'analyse	24
a- Les techniques classiques les plus utilisées sont:	24
b- Les techniques modernes	24
III. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible	24
III.1 Spectroscopie d'Absorption UV/Visible, Fondements théoriques et Application	24
III.1.1. La loi de Beer Lambert	25
III.1.2. Le matériel	27
III.1.2.a. Spectrophotomètres à double faisceau	27
III.2. Dosage du lanthane (III) par l'ArzénazoIII	27
III.2.1. Propriétés de l'ArzénazoIII	28
III.2.2. Réactions de complexation de avec l'ArzénazoIII	28
III.2.2.a Effet du pH sur la complexation	28

CHAPITRE IV

Partie expérimentale

I- Introduction	30
II- Réactifs et produits utilisés	30
III- Instruments et appareils de mesure	31
IV- Synthèse du liquide ionique Aliquat 336-Ascorbate	32
V- Préparation des solutions	33
1- Préparation de la solution mère de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$	33
2. Préparation d'une solution mère du liquide ionique	33
3. Préparation d'une solution d'ArzénazoIII	34
4. Préparation d'un solution tampon à $\text{pH} = 3,28$	34
VI- Procédé d'extraction	34
VII- Méthode d'analyse	34
VIII- Etude paramétrique	35
1. Effet du temps d'agitation	35
2. Effet de la concentration initiale du Lanthane	35
3. Effet de la concentration initiale de l'extractant (LI)	35
4. Effet de l'ajout d'acide nitrique	35
5. Effet de l'ajout de différents sels	36
6. Effet de la température	36
7. Effet du rapport volumique aqueux/organique	36

CHAPITRE V

Résultats & Discussion

I- Synthèse et caractérisation du liquide ionique	37
1- Synthèse du liquide ionique	37
2- Caractérisation du liquide ionique	38
a- La spectrométrie infrarouge	38
b- L'analyse thermogravimétrique ATG	39
c- La chromatographie sur couche mince CCM	39
d- Solubilité dans différents solvants	40
II- Application du LI dans l'extraction du La(III)	41
1- Introduction	41
2- Dosage par spectrophotométrie UV/Visible de l'ion lanthane	41
3- Extraction du lanthane(III) par le LI	43
a. Effet du temps d'agitation	43

b. Effet de la concentration du la (III)	44
c. Effet de la concentration de l'extractant	46
d. Effet du rapport molaire extractant/lanthane	48
e. Effet de l'ajout de l'acide nitrique à la phase aqueuse	49
f. Effet du rapport volumique aqueux/organique	51
g. Effet de l'ajout de sels	52
h. Effet de la température	53
e. Paramètres thermodynamique	53
Conclusion générale	56
Bibliographie	57

Abréviations

Aliquat336: Chlorure de méthyltrioctylammonium,
LI: Liquide ionique,
IRTF: la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier,
CCM: chromatographie sur couche mince,
ATG: analyse thermogravimétrique,
[La³⁺]: Concentración de lanthane,
[La³⁺]: Concentration du lanthane dans la phase organique,
[La³⁺]Concentration du lanthane restante dans la phase aqueuse à l'équilibre,
cP: centipoise,
V_{aq}: volume de solution aqueuse,
V_{org}: volume de solution organique,
R_f: rapport frontal,
Az: Arsenazo(III),
Ext: extractant,
Rdt: rendement d'extraction,
A_i: Absorbance initiale,
A_f: Absorbance finale,
D: coefficient de distribution
I₀: intensité de la lumière initiale,
I: intensité de la lumière,
L: épaisseur de la cuve (1cm),
ε: coefficient molaire d'absorption (dm³, mol⁻¹, cm⁻¹),
C: concentration de la solution (mol.L⁻¹),
T: transmittance(%),
λ_{max}: longueur d'onde maximale (nm),
Q: rapport molaire,
ΔH°: L'enthalpie standard,
ΔS°: L'entropie standard,
ΔG°: L'enthalpie libre standard,,
T: la température,
R: constante des gazes parfaits,
R: Coefficient de corrélation,

Introduction Générale

Introduction Générale

La similitude des propriétés chimiques des terres rares rend difficile leur séparation. Le lanthane, terre rare, possède des propriétés exceptionnelles qui le rendent largement utilisé dans des domaines variés tels que : traceurs biologiques des ions Ca^{2+} , le traitement du cancer, fertilisants en agriculture, additif dans des alliages, la fabrication de certaines qualités de verres optiques, catalyseur en synthèse organique, le stockage de l'hydrogène et autres. Parmi les procédés les plus utilisés pour son extraction, l'extraction liquide - liquide reste la méthode la plus efficace pour sa concentration et sa purification à partir de son minerai ou des eaux usées industrielles, dans lesquelles sa concentration peut être importante.

L'inconvénient majeur de cette technique, est la perte de solvant organique par évaporation, ce qui peut avoir un impact aussi bien sur l'environnement que sur la santé. Ainsi, des méthodes d'extraction plus «vertes» doivent être mises en place. Les liquides ioniques constituent une alternative potentielle à l'utilisation des solvants organiques usuels.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'extraction liquide - liquide du cation métallique La(III) par un liquide ionique synthétisé (Aliquat 336 – ascorbate de sodium).

Dans la première partie (partie théorique), des généralités sur les procédés de séparation en insistant surtout sur l'extraction liquide – liquide par les liquides ioniques, un aperçu sur le lanthane, et sur la technique adoptée pour suivre quantitativement le changement dans la concentration du métal traité sont données

Dans la deuxième partie (partie expérimentale) nous présentons les protocoles expérimentaux suivis pour mener à bien ce travail de laboratoire ainsi que le matériel et réactifs utilisés. La dernière partie (partie résultats et discussion) est consacrée à la présentation des résultats obtenus ainsi qu'aux discussions qui s'imposent. En plus d'une introduction générale une conclusion générale clôture ce mémoire.

Partie Théorique

CHAPITRE I

Aspects théoriques sur le lanthane

I- Introduction

Le lanthane est un élément chimique, de symbole La et de numéro atomique 57. Le lanthane a donné son nom à la famille des lanthanides qui font partie des terres rares. Son nom dérive du mot grec « lanthanein », ce qui signifie « cacher » : le lanthane est resté longtemps caché dans l'oxyde de cérium.

À température ambiante le lanthane est un métal gris argent, malléable, ductile, assez mou pour être coupé au couteau.

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.

Ceci explique que les propriétés chimiques sont invariables dans la famille des lanthanides, du lanthane (Z=57) au lutécium (Z=71). [1]

II. Historique

Le lanthane a été découvert dans la « terre » d'oxyde obtenue par Johan Gadolin et Anders Gustaf Ekeberg à partir de la gadolinite et de l'euxénite. Le lanthane sous forme d'oxyde a été isolé en 1839 par Carl Gustaf Mosander en Suède. En 1923, on a préparé pour la première fois du lanthane métallique raisonnablement pur [2].

III. Propriétés du lanthane

Ce métal 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. Il 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 $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$, sa densité est de 6.18.

IV. Les minerais du lanthane

On trouve le lanthane avec d'autres métaux des terres rares sous forme de monazite (Ce, La, Y, Nd,.....Th) PO_4 . La monazite brute contient 25% du lanthane, 50% du cérium, 15% de néodyme et 10% d'autres éléments terres rares. La bastnaésite qui est un carbonate naturel

anhydre de type $(La,Ce)(CO_3)F$, le xénotime, la loparite et d'autres minéraux tels que l'apatite Kola ainsi que des minerais ioniques chinois

V. La coordination du lanthane

Il y a une quarantaine d'années, très peu était connu au sujet des complexes des lanthanides. Par analogie avec les métaux du bloc d, il a été souvent supposé que les lanthanides adoptent généralement un nombre de coordination six. On sait maintenant que ce n'est pas le cas, car ces éléments présentent plusieurs nombres de coordinations (8, 9, 10 et 12).

VI. 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.

- 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.
- On trouve aussi l'une des principales applications du lanthane en optique, dans 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.
- Les ions La^{3+} ont été employés comme traceurs biologiques des ions Ca^{2+} .
- Les isotopes radioactifs de ce métal ont été testés pour le traitement du cancer.
- On a découvert que les composés du lanthane sont de bons fertilisants et ont été largement utilisés en agriculture.
- Dernièrement une application des composés du lanthane dans la synthèse organique, ils sont utilisés comme catalyseurs grâce à leurs propriétés intrinsèques et leur réactivité importante.
- Le lanthane n'a aucun rôle biologique connu, ce dernier n'est pas absorbé oralement, mais une fois injecté son élimination est très lente. Quelques chlorures de terres rares, tel que le chlorure de lanthane sont connus pour avoir des propriétés d'anticoagulant.
- Un nouveau médicament $LaCl_3$ (Fosrénol) a été proposé pour le traitement de l'insuffisance rénale (chronic renal failure CRF) [1].

- Le carbonate de lanthane $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ ingéré sous forme de comprimés croquables est utilisé comme chélateur de phosphates afin de contrôler l'hyperphosphatémie chez les patients hémodialysés pour prévenir l'ostéodystrophie rénale.
- Allié au tungstène, on l'utilise sous forme de baguettes cylindriques comme électrode émissive pour les torches de soudage TiG ou les torches de soudage plasma. L'alliage tungstène - oxyde de lanthane permet d'accroître l'intensité admissible, de faciliter l'amorçage de l'arc et de limiter au maximum la dégradation de l'électrode lors du soudage.
- Il est utilisé pour des alliages magnétiques, dans des composés supraconducteurs, comme composant des phosphores des tubes cathodiques, comme « dopant » dans les cristaux pour lasers, comme composé fluorescent (phosphate de lanthane LaPO_4) étudié pour les marquages antifraude.
- Le stockage de l'hydrogène : l'alliage LaNi_5 sous forme de mousse, en absorbe 400 fois son propre volume.
- Catalyseur pour moteur à essence : Le LaPbMnO_3 appliqué sur l'oxyde de lanthane est un bon catalyseur, plus économique que le platine et le palladium actuellement utilisés [2].

VII. Toxicité et impact sur l'environnement

VII.1 Effets sur la santé

Les ions La^{3+} sont absorbés à une ampleur minimale, par l'intestin humain, il est la plupart du temps dangereux et 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.

VII.2 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, le lanthane endommage les membranes des cellulaires des daphnies (*Daphnia*) qui sont très importantes et servent d'aliments pour les poissons ; à une concentration supérieure à $57 \mu\text{g/l}$.

L'accumulation de ce dernier dans l'environnement, dans les eaux, va augmenter sa concentration chez l'homme, les animaux et le sol. [1]

VIII. Séparation des terres rares

La similitude des propriétés chimiques rend difficile les séparations des terres rares. La société Rhodia, qui fut le N° 1 mondial dans la séparation des sels de terres rares. Elle utilise un procédé continu d'extraction par solvants, la monazite est attaquée par la soude concentrée à 180 °C en autoclave, le phosphate tri-sodique formé est éliminé dans les eaux de lavage. Les hydroxydes sont alors mis en solution par l'acide nitrique. Entrent alors en jeu les batteries d'extraction liquide - liquide avec divers solvants dont le phosphate de tributyle, les sels d'ammonium quaternaire, des acides carboxyliques. Ce sont d'abord les nitrates de thorium et d'uranyle qui sont séparés et stockés en décharges protégées. Puis le lanthane est extrait, le cérium et le «didyme» composé de Nd et de Pr qui seront séparés ensuite (pendant longtemps le didyme fut considéré comme une terre rare pure qui montre la proximité des propriétés du néodyme et du praséodyme), suivent le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, puis l'ensemble des autres terres rares, l'yttrium étant obtenu en fin d'extraction. Le génie des procédés de telles séparations est assez remarquable, car près de 1 500 étages de mélangeurs-décanteurs sont nécessaires. Les terres rares sont livrées sous forme d'oxydes ou de sel.

IX. Terres rares et économie

Face à ces applications multiples qui ont explosé depuis 2000, les prix ont évidemment flambé. La production mondiale est d'environ 130 000 t, dont la Chine en assurait 95% en 2009. Depuis, elle a imposé des quotas d'exportation passant de 60 000 t en 2004 à moins de 30 000 t en 2010, avec des taxes dissuasives. A titre d'exemple le prix d'un kilogramme de néodyme ou de dysprosium a augmenté de 100 % durant la période allant de 2003 à 2010. [3].

CHAPITRE II

Liquides ioniques & Extraction liquide - liquide

I. Introduction

La protection de l'environnement est devenue une des questions majeures du XXIème 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 tout les hauts rendements auxquels nous sommes habitués.

Dans les méthodes classiques de séparations, l'utilisation des solvants organiques est parfois une source significative de pollution; et depuis quelques années, 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 [4] :

- la synthèse sans solvant
- la chimie dans l'eau
- les fluides supercritiques et
- les liquides ioniques (LI)

Ces derniers sont apparus comme une nouvelle classe de solvants alternatifs aux SOV (solvants organiques volatils) dans le contexte de la « chimie verte » et du développement durable. Ces liquides connaissent un intérêt grandissant du fait de leurs remarquables propriétés telles que :

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

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

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

II. Généralités sur les liquides ioniques

II.1. Historique

Le nombre de publications portant sur les liquides ioniques a augmenté de façon quasi exponentielle (Figure 1). L'engouement que suscite ces produits, sortis de l'ombre depuis les années 70 va plus loin que la simple curiosité scientifique. Ces sels ont la particularité d'être à l'état liquide à température ambiante. De fait, ils constituent une nouvelle classe de solvants dont les propriétés intéressent de plus en plus les industriels.

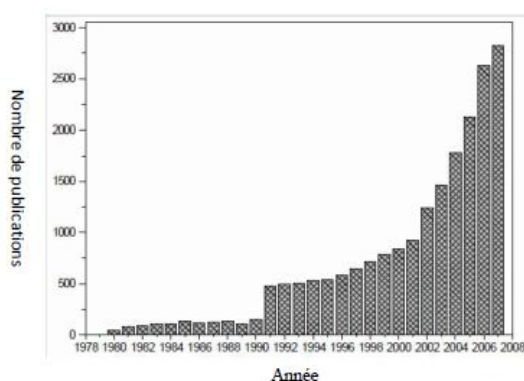
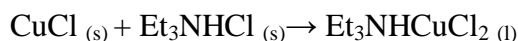


Figure 1: Croissance mondiale en nombre des publications sur les liquides ioniques

Le premier liquide ionique a été rapporté il y a presque un siècle par Walden (1914), qui a protoné l'éthylamine avec de l'acide nitrique pour conduire au nitrate d'éthylammonium (EtNH_3^+ , NO_3^-), qui a un point de fusion de 14 °C. Un programme sera lancé pour développer ce type de composé dans des applications comme les liquides de propulsion des fusils marins et de l'artillerie navale et débouchera sur la découverte de nitrates plus complexes et la prise de nombreux brevets.

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



Ce n'est qu'à la fin des années 70 que des liquides ioniques composés d'anions comme les chloroaluminates ou de cations tels que les alkylphosphoniums furent synthétisés. Ils représentent la « première génération » de liquides ioniques, basés sur le contre ion AlCl_4^- ou Al_2Cl_7^- , mais comportent un inconvénient majeur du fait de ne pas être stables à l'air. Depuis, de nombreux développements ont permis de résoudre ce point sensible de la stabilité

chimique des LI, ce qui a permis d'élargir leur champ d'application à tous les domaines de la chimie.

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

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

D'autres liquides ioniques basés sur des anions plus hydrophobes tels que PF_6^- , trifluorométhanesulfonate (CF_3SO_3^-), bis (trifluorométhanesulfonyl)amide $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]$ et tris(trifluorométhanesulfonyl)méthide $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-]$ ont été développés. Ces liquides ioniques ont reçu une attention intense, non seulement en raison de leur faible réactivité avec l'eau, mais aussi pour leurs larges fenêtres de stabilité électrochimique.

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

Beaucoup de travaux ont été effectués récemment afin d'estimer leur toxicité. Certaines questions importantes telles que le cycle de vie d'un liquide ionique: la pureté, la stabilité, la biodégradabilité et la régénération ont été intensément étudiées. De plus en plus, les liquides ioniques devenant disponibles dans le commerce, montrent les perspectives prometteuses dans des applications diverses comprenant la catalyse, la science des matériaux, et la technologie de séparation, etc... [5].

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»). 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.

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^- , ext...soient des anions organiques (CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, CF_3CO_2^- et CH_3CO_2^- etc...). 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 liquides ioniques à base d'imidazolium (Figures 2 & 3) ont de fortes stabilités thermiques ($> 400^\circ\text{C}$) et de faibles points de fusion, qui sont dues principalement à l'inefficacité de l'arrangement résultant du désordre de la position des cations dans leur structure cristalline [5].

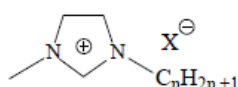
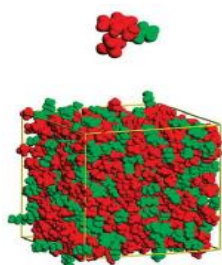


Figure 2: Structure des liquides ioniques à motif 1-alkyl-3-méthylimidazolium



*Les zones en rouge représentent les zones chargées (cation imidazolium et anion PF_6^-) et celle en vert la chaîne latérale hexyl apolaire.

Figure 3: Représentation du liquide ionique 1-hexyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate

II.3. Nomenclature des liquides ioniques

La nomenclature des liquides ioniques varie énormément en fonction des communautés auxquels les articles s'adressent. Par exemple pour 1-butyl-3-méthylimidazolium thiocyanate on trouve l'abréviation [BMIM] [SCN], d'autres utilisent le nombre de carbones portés par les différentes chaînes alkyles suivant ou précédant l'abréviation du cœur du cation : [C₄MIM] [SCN], donc il est malheureusement fréquent d'observer plusieurs noms pour le même composé [6].

III. Propriétés physicochimiques des liquides ioniques

Les liquides ioniques présentent un certain nombre de propriétés physico-chimiques qui font d'eux une classe de solvants très convoitée: leur facilité de préparation, leur haute stabilité thermique (qui les placent avantageusement en solvant de choix pour les réactions à haute température) ainsi qu'une pression de vapeur saturante négligeable qui les rend non

inflammables. Cela présente l'inconvénient d'empêcher une purification par distillation, mais en revanche il est possible de séparer rapidement les produits de réactions du solvant par cette même opération de distillation.

Les propriétés des LI sont principalement liées à leur possibilité d'agir en tant que donneur ou accepteur de liaison d'hydrogène. Les interactions de Van Der Waals sont un des paramètres important qui dépendent fortement du type d'anion mis en jeu. On peut ainsi noter que les liquides ioniques ayant un anion tétrafluoroborate (BF_4^-) ont une viscosité plus faible que ceux possédant un contre ion hexafluorophosphate (PF_6^-) [5].

III.1. Point de fusion

La température de fusion est influencée par la répartition des charges sur les ions, la formation éventuelle de liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de Van Der Waals. Il est néanmoins difficile d'établir des corrélations précises entre la structure du liquide ionique et le point de fusion dans la mesure où de nombreux points de fusion de liquides ioniques issus de la littérature sont déterminés avec une incertitude importante. Ceci est en partie dû à l'existence d'un phénomène de surfusion, mis en évidence par Ngo et collaborateurs sur de nombreux liquides ioniques contenant le cation imidazolium. Quelques tendances sont néanmoins observées : plus l'asymétrie du cation est importante, plus la valeur du point de fusion diminue. A titre d'exemple, l'allongement de la chaîne carbonée des substituants alkyles du cation imidazolium conduit à la diminution du point de fusion.

L'effet de la nature de l'anion sur la température de fusion est plus difficile à expliquer. On note toutefois qu'avec les liquides ioniques de type alkyimidazolium associé aux anions triflates (TFO^-) ou bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (NTf_2^-), les faibles valeurs des points de fusion sont attribuées à une importante délocalisation des charges sur l'anion et à une faible interaction par liaisons hydrogène [7].

III.2. Stabilité thermique

Les liquides ioniques de type alkyimidazolium présentent la séquence de température de décomposition en fonction de l'anion associé suivante :



Les stabilités thermiques des liquides ioniques sont relativement élevées. En effet, il est possible de les chauffer, pour la plupart, jusqu'à 200 – 250 °C sans observer de dégradation du liquide ionique.

III.3. Densité

La majorité des liquides ioniques ont une densité supérieure à celle de l'eau, généralement comprise entre 1 et 1.6 g.cm⁻³. Dans le cas des liquides ioniques de type alkyimidazolium, la densité diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente. L'addition d'un troisième substituant sur le cation imidazolium provoque également une diminution de la densité. Pour un cation donné, la densité augmente avec l'augmentation de la masse molaire de l'anion [7].

III.4. Viscosité

Les liquides ioniques sont généralement plus visqueux que les solvants organiques conventionnels. Les valeurs de viscosité des liquides ioniques de type 1,3-dialkyimidazolium à température ambiante vont de 40 à 1000 mPa.s. A titre de comparaison, à 25 °C, l'eau, l'éthylène glycol et le glycérol ont des viscosités respectives de 0.89, 16,1 et 934 mPa.s (1 mPa.s = 1 cP).

La viscosité des liquides ioniques est principalement due à leur capacité à former des liaisons hydrogène et à la force des interactions de Van Der Waals. Ainsi, l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée d'un substituant alkyl induit une augmentation de la viscosité due à l'augmentation des interactions intermoléculaires attractives de Van Der Waals. Pour un cation donné, la viscosité est d'autant plus faible que la charge de l'anion est délocalisée; elle diminue dans le sens $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{NTF}_2^-$ [7].

D'autre part, l'augmentation des interactions de Van Der Waals entraîne la diminution des interactions Coulombiennes provoquant ainsi la diminution de la fluidité (l'inverse de la viscosité).

Des propriétés physiques pour quelques liquides ioniques, à température ambiante, sont récapitulées dans le tableau 1[5].

Tableau 1: Propriétés physiques de quelques liquides ioniques, à température ambiante

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

III.5. Solubilité

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

a- Solubilité dans l'eau

Les LI à base d'imidazolium sont généralement hygroscopiques mais ils peuvent être soit totalement miscibles avec l'eau (LI hydrophile) soit partiellement (LI hydrophobe). Ce comportement est principalement gouverné par la nature de l'anion qui forme des liaisons hydrogène avec l'eau. Des travaux, pour prévoir la solubilité mutuelle des liquides ioniques et l'eau, ont été suggérés par Seddon et col.; les sels de 1,3-Dialkylimidazolium avec des anions d'halogénure, d'éthanoate, de nitrate et de trifluoroacétate sont en général complètement miscibles à l'eau. Les sels formés avec les anions d'hexafluorophosphate et de bis

(trifluorométhylsulfonyl) imide sont généralement non-miscibles à l'eau, alors que les sels formés avec le tétrafluoroborate et le trifluorométhylsulfonate ont une solubilité à l'eau qui change jusqu'à la non-miscibilité selon la longueur des chaînes alkyls du cation.

Une collection utile de données de solubilité pour les liquides ioniques dans l'eau a été préparée par Ranke et col. Des données représentatives pour la solubilité mutuelle des liquides ioniques avec l'eau et à température ambiante sont récapitulées dans le tableau 2 [5].

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

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

b-Solubilité dans les solvants organiques

De manière générale, plus un solvant organique est polaire, plus il dissout le liquide ionique. Les liquides ioniques sont donc miscibles dans les alcools à courte chaîne, l'acétone, le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle et l'acétonitrile. La nature de l'anion peut accentuer ou non la miscibilité du liquide ionique dans les solvants apolaires tels que les alcanes, le dioxane, le toluène ou l'éther.

Cette étude bibliographique sur les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques nous montre que ces composés possèdent des propriétés intéressantes, modulables par l'association judicieuse du synthon cationique et de l'anion. Ainsi, ces liquides ioniques peuvent être utilisés dans de nombreux domaines, comme le montre la figure 4 suivante, et plus particulièrement dans l'extraction liquide - liquide et le recyclage des radionucléides [7].

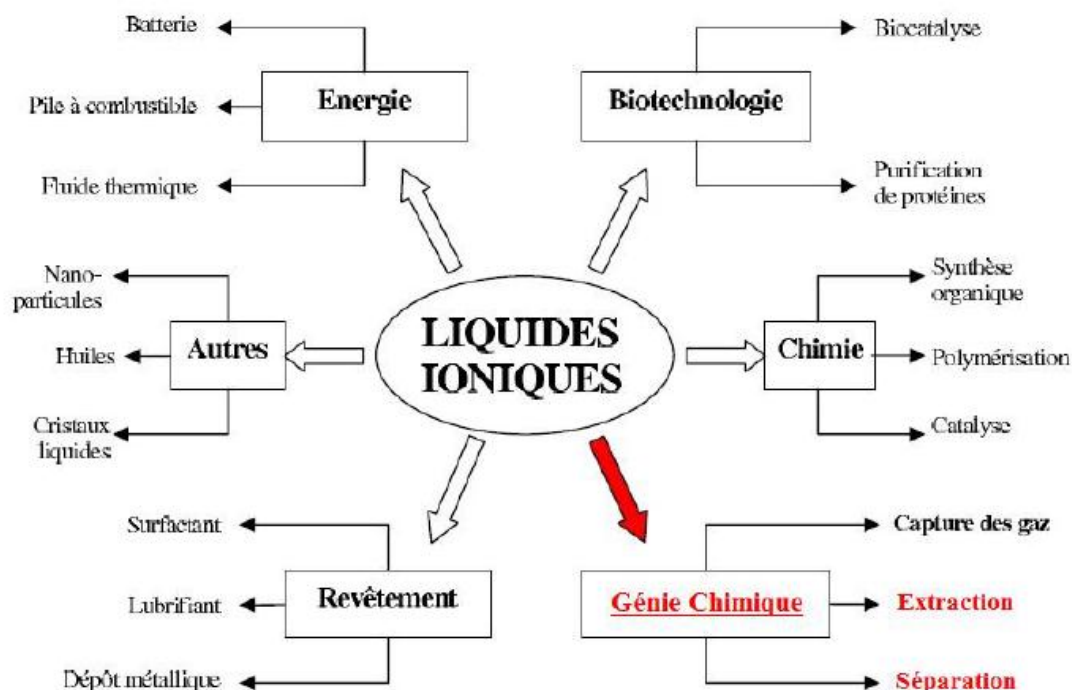


Figure 4 : Domaines d'utilisation des Liquides Ioniques

III.6. 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. ont aussi souligné que les liquides ioniques de type imidazolium qui portent un proton en position β (entre les deux azotes) se déprotonent en milieu basique pour donner un carbène instable [5].

III.7. Toxicité et biodégradabilité

Les liquides ioniques sont souvent présentés comme des solvants de la chimie verte. Jusqu'à aujourd'hui la toxicité des LI est mal connue, bien que des études aient été menées afin d'établir leurs propriétés toxicologiques. Thuy Pham et collaborateurs ont répertorié une

grande partie des études toxicologiques menées sur les liquides ioniques. Il en ressort plusieurs conclusions tels que :

- La toxicité des liquides ioniques augmente avec leur caractère non biodégradable. Pour les liquides ioniques de type alkyimidazolium il a été démontré que la toxicité de ces composés croît avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle.
- D'une manière générale, l'introduction d'une chaîne polaire réduit leur toxicité tout en augmentant leur biodégradabilité.
- Pour les composés aromatiques, la biodégradabilité diminue avec le nombre d'atomes d'azote présent dans le cycle. Dans ces conditions, les cations pyridiniums sont davantage biodégradables que les cations imidazoliums.
- L'anion a un effet moindre sur la toxicité du liquide ionique avec toutefois une exception dans le cas des anions NTF_2^- qui possèdent un impact toxicologique significatif sur l'environnement [7].

III.8. Volatilité

Les liquides ioniques sont des solvants dont la pression de vapeur saturante est négligeable à température ambiante mais non nulle. Cela permet de les recycler facilement en distillant les autres produits directement à partir du mélange. 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 [6].

III.9. Domaine liquide et surfusion

Ils sont liquides sur une large gamme de températures; l'écart entre le point de fusion et le point d'ébullition du liquide ionique est en général très grand ce qui fait d'eux des composés non-volatils ou possédant une pression de vapeur saturante très faible. Ils auront ainsi un impact moindre que les solvants organiques volatils sur l'environnement mais aussi sur la santé des utilisateurs puisque, en théorie, ces derniers ne pourront pas en respirer les vapeurs. De plus puisqu'ils sont stables thermiquement et chimiquement, les risques d'explosion et/ou d'incendie sont faibles [6].

III.10. 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.

Les liquides ioniques, contrairement aux solvants organiques classiques, ont en effet de très bonnes capacités à solvater les espèces ioniques [5].

IV. SYNTHÈSE DES LIQUIDES IONIQUES

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

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

IV.1. Réaction de quaternarisation du noyau imidazole

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

La protonation des imidazoles par un acide conduit directement aux sels d'imidazoliums désirés.

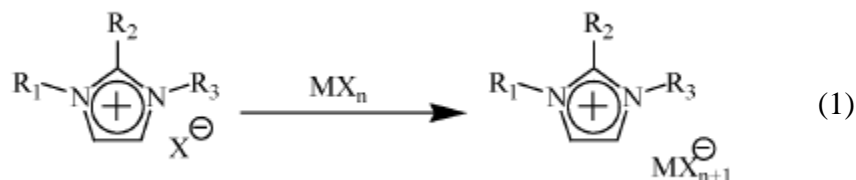
La substitution nucléophile d'halogénures d'alcanes par les imidazoles conduit avec de bons rendements aux halogénures d'imidazoliums correspondants. Cette méthode a l'avantage d'utiliser des réactifs commerciaux et bon marché mais nécessite souvent la distillation des réactifs et des temps de réaction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

La réactivité des halogénures d'alcanes croît dans l'ordre : $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, les fluorures ne pouvant être préparés de cette manière. La réaction de quaternarisation d'amine par des triflates ou des tosylates est également possible du fait de la présence d'un très bon groupe partant et peut être réalisée à température ambiante. Ces réactions peuvent être effectuées sans solvant mais dans tous les cas, cette étape est réalisée sous atmosphère inerte du fait du caractère extrêmement hygroscopique voire hydrolysable des réactifs et des produits.

IV.2. Réaction d'échange de l'anion

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

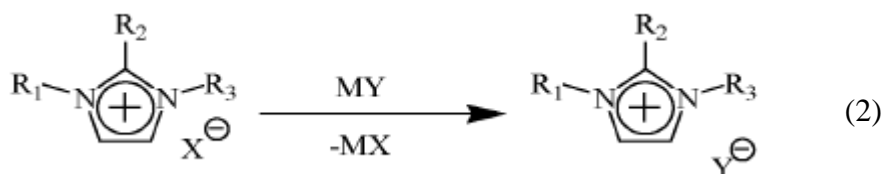
Le traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis MX_n conduit à la formation d'un contre ion métallique.



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

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

Il est possible de réaliser l'échange de l'anion des sels d'imidazoliums avec un autre sel inorganique.



$MY = LiNTf_2, NaOTf, NaPF_6, NaBF_4$

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

IV.3. Purification et pureté des LI

La pureté des LI est un paramètre important pour la plupart des applications car la présence d'impuretés peut gravement affecter les propriétés physico-chimiques des LI. Comme les LI sont très peu volatils, la purification par distillation n'est pas envisageable excepté dans des conditions sévères. La purification par chromatographie est également délicate dans la mesure où les LI ont tendance à s'absorber sur les phases stationnaires. Par conséquent, un grand soin doit être apporté lors de la synthèse des LI afin de limiter tant que possible les impuretés présentes dans le produit final notamment les traces d'eau, d'halogénures et d'imidazole de départ.

Il est possible de mesurer la quantité d'eau présente dans les LI par dosage Karl- Fischer, par spectroscopie infra-rouge, par spectroscopie UV ou par spectrométrie de masse. La détection

de traces d'halogénures est généralement réalisée par un test au nitrate d'argent mais ces impuretés peuvent être quantifiées par analyse élémentaire, par chromatographie ionique, ou par électrophorèse capillaire. La présence d'imidazole de départ peut être détectée par un test colorimétrique au chlorure de cuivre(II) [5].

V. Liquides ioniques et extraction

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, on a tenté de mettre en évidence l'intérêt des liquides ioniques dans le domaine des procédés d'analyse, et plus particulièrement dans les sciences séparatives : la chromatographie en phase gazeuse et liquide et l'extraction liquide – liquide.

V.1. Chromatographie en phase gazeuse

Les propriétés des liquides ioniques telles que leur non-volatilité, leur bonne solubilité, leur polarité, leur viscosité élevée et leur non-inflammabilité, ont fait de ces composés des candidats de choix dans la recherche de nouvelles phases stationnaires pour la chromatographie en phase gazeuse. Les liquides ioniques présentent un intérêt double en tant que phase stationnaire, de par leur ambivalence. Certains liquides ioniques peuvent se comporter comme une phase apolaire et permettre la séparation de molécules faiblement polaires, et d'autres permettent la séparation des composés polaires.

V.2. Chromatographie en phase liquide

Les liquides ioniques peuvent aussi être utilisés pour la chromatographie en phase liquide, aussi bien en tant que phase stationnaire qu'en tant que phase mobile. Néanmoins, leur viscosité importante peut constituer un frein à leur utilisation. Il est généralement nécessaire de travailler à température élevée ou d'ajouter un co-solvant afin de réduire la viscosité à un niveau acceptable.

V.3. Liquide ionique et extraction liquide- liquide

Champs d'application de l'extraction liquide - liquide aux liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des solvants constitués de zones polaires et apolaires. Les propriétés de solvation qui en découlent permettent de solubiliser un grand nombre d'espèces aussi bien hydrophobes (molécules organiques neutres) que polaires (eau, ions, etc.). Pour cette raison, les liquides ioniques sont qualifiés de solvants néotériques. A titre

d'exemples, quelques champs d'application des liquides ioniques dans le domaine de l'extraction liquide-liquide sont donnés ci-dessous.

- Extraction des alcools pour la synthèse de biocarburant,
- Extraction de composés aromatiques des vapeurs issues des procédés de raffinage,
- Désulfuration des carburants,
- Extraction liquide-liquide de métaux par les liquides ioniques

L'utilisation des liquides ioniques pour le traitement des déchets nucléaires a été proposée par Visser et Rogers. Ces chercheurs ont montré qu'en remplaçant le dodécane par des liquides ioniques comme phase réceptrice pour l'extraction d'éléments f (Pu^{4+} , Th^{4+} , Am^{3+} et UO_2^{2+}) en présence de CMPO (oxyde d'octyl(phényl)-N,N-diisobutylcarbamoyleméthylphosphine) et de TBP (Tri-Butyl Phosphate), les coefficients de distribution sont multipliés d'un facteur 100 à 1000. Des études EXAFS ont montré que la stoechiométrie du complexe extrait $[\text{UO}_2(\text{CMPO})(\text{NO}_3)]^+$, différente de celle rencontrée en extraction classique $[\text{UO}_2(\text{CMPO})(\text{NO}_3)_2]$, suggère un mécanisme d'extraction dépendant de l'hydrophobicité du cation du liquide ionique. Les complexes des cations UO_2^{2+} , Am^{3+} , Nd^{3+} et Eu^{3+} extraits dans le $[\text{Dmim}][\text{NTF}_2]$ (Dmim : 1-décyl-3-méthylimidazolium) sont identiques à ceux extraits dans le dodécane, indiquant cette fois un mécanisme d'extraction classique. Un autre exemple concerne l'utilisation d'éthers-couronnes pour extraire le cation Cs^+ vers la phase liquide ionique [7].

V.4. Extraction liquide-liquide de métaux par les liquides ioniques

L'extraction liquide - liquide est une méthode efficace pour la séparation des ions métalliques des eaux usées industrielles, dans lesquelles les concentrations en métal peuvent être importantes. L'inconvénient majeur de cette technique, est la perte de solvant organique par évaporation, ce qui peut avoir un impact aussi bien sur l'environnement que sur la santé. Ainsi, des méthodes d'extractions plus «vertes» doivent être mises en place. Les liquides ioniques constituent une alternative potentielle à l'utilisation des solvants organiques usuels. Les liquides ioniques conventionnels sont constitués d'entités avec un faible pouvoir chélatants. Ces composés présentent en général des capacités d'extraction relativement peu élevées vis-à-vis des ions métalliques et ne montrent pas d'avantages significatifs par rapport aux solvants organiques en termes de rendement d'extraction. Ceci est dû à la forte tendance des ions métalliques à rester solvatés dans la phase aqueuse plutôt que de migrer dans un solvant hydrophobe. Pour augmenter les rendements d'extraction, une des stratégies explorées

consiste à introduire dans le système (eau/liquide ionique) un agent chélatant présentant une affinité plus importante pour la phase liquide ionique que pour la phase aqueuse.

Les premières études ont porté sur l'extraction liquide-liquide de métaux alcalins et alcalino-terreux en milieu liquide ionique et en présence de ligands éther-couronnes. Les liquides ioniques utilisés sont de types dialkylimidazolium. Ces systèmes peuvent à l'heure actuelle être considérés comme des systèmes modèles, car ils ont permis d'avoir des informations sur les mécanismes et processus d'extraction et sur l'influence de la présence d'ions communs ou l'hydrophobicité du liquide ionique. D'autres agents complexants couramment utilisés dans des solvants organiques ont été également testés en milieu liquide ionique. On peut citer l'utilisation de ligands de type calixarènes, le TOPO (oxyde de trioctylphosphine), l'Aliquat 336 (chlorure de *N*-méthyl-*N,N*-dioctyloctane-1-ammonium), l'oxyde d'octyl(phényl)-*N,N*-diisobutylcarbamoylméthyl phosphine (CMPO) pour l'extraction des actinides et lanthanides et le tributylphosphate (TPB), connu pour sa sélectivité envers l'uranium et le plutonium ainsi que pour sa bonne tenue à l'hydrolyse et à la radiolyse. On peut également citer le 1-(pyridylazo)-2-naphtol (PAN) et le 1-(thiazolylazo)-2-naphtol (TAN) pour l'extraction des ions Na^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} et Fe^{3+} .

Des associations d'agents extractants peuvent être envisagées pour augmenter l'affinité du métal pour la phase liquide ionique et la sélectivité de cette dernière. Visser et collaborateurs ont montré que l'extraction de l'américium, du plutonium, du thorium et de l'uranyle par le CMPO seul, ou par un mélange CMPO/TBP, dans le liquide ionique C_4MImPF_6 présentent des coefficients de distribution nettement plus élevés que dans le dodécane. Nakashima et collaborateurs ont également observé cette tendance avec les lanthanides (cérium, europium et yttrium).

Un des verrous scientifiques actuels à l'utilisation des liquides ioniques pour l'extraction liquide-liquide réside dans la difficulté de récupération des cations métalliques du liquide ionique. Il faut souligner qu'en présence de complexants ionisables, les coefficients d'extraction sont fortement dépendants du pH. Ceci permet d'ajuster ce paramètre pour, non seulement favoriser l'extraction, mais également pour récupérer les cations du milieu liquide ionique.

Le tableau suivant résume quelques exemples d'utilisation de complexants acides ou anioniques avec les liquides ioniques [7].

Tableau 3 : Systèmes d'extraction d'ions métalliques combinant un complexant acide ou anionique et un liquide ionique

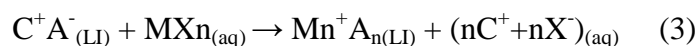
Ion(s) métallique(s)	Complexant(s)	Liquide(s) ionique(s)
Métaux de transition	PAN, TAN, halogénures, pseudo halogénures	C _n mimPF ₆
Cu ²⁺	Dithizone, 8-hydroxyquinoline, PAN	C ₄ mimPF ₆
Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Pb ²⁺	Dithizone	C ₄ mimPF ₆
Ln ³⁺	Htta (2-thénoyltrifluoroacétone)	C ₄ mimNTf ₂
Cations métalliques divalents	Htta	C _n mimPF ₆
UO ₂ ²⁺ , Ln ³⁺ , Am ³⁺	HDEHP (acide phosphorique de di-(2-éthylhexyl)), Cyanex 272 (acide phosphorique de bis(2,4,4-triméthylpentyl))	C ₁₀ mimNTf ₂
Y ³⁺	Cyanex 923 (mélange d'oxydes de trialkylphosphines)	C ₈ mimPF ₆

V.5. Processus d'extraction liquide-liquide de métaux par les liquides ioniques

L'extraction (et donc le transfert) d'un soluté d'une phase source à une phase réceptrice peut nécessiter ou non un transfert réciproque de matière. Dans le cas d'une extraction avec échange de matière (principalement d'ions), le transfert du soluté s'accompagne soit du transfert d'une nouvelle espèce de la phase réceptrice vers la phase source, soit de l'enrichissement de la phase source en une espèce déjà présente. Dans le cas d'une extraction non compensée, seul le transfert d'une molécule ou d'un agrégat d'ions globalement neutre a lieu lors de l'extraction du soluté. Ces deux grands types d'extraction peuvent être subdivisés en une classification plus fine, suivant la charge de l'espèce échangée.

V.5.a. Les extractions par échange de cations

Dans ce type d'extraction, le cation métallique (ou son complexe formé) de la phase aqueuse est échangé contre un cation du liquide ionique. On décrit cette extraction dans le cas d'un cation métallique par l'équation suivante :



L'échange cationique implique ainsi un transfert de matière (organique ou inorganique) vers la phase aqueuse. Ainsi, pour des raisons environnementales, ce type d'extraction sera à éviter afin de réduire le relargage de matière, potentiellement polluante, vers la phase aqueuse.

V.5.b. Les extractions par échange d'anions

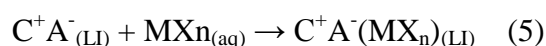
Ce type d'extraction consiste en l'échange d'un anion du liquide ionique avec un anion de la phase aqueuse. Plus généralement, dans le cadre d'extraction de cations métalliques, il s'agira d'un complexe anionique du métal (un tétrachloroanion par exemple). L'équation suivante décrit ce processus d'échange anionique :



De la même manière que pour l'échange cationique, l'extraction par échange d'anion implique un transfert de matière vers la phase aqueuse. Ainsi, ce mécanisme sera à éviter pour les mêmes raisons environnementales que précédemment.

V.5.c. Les extractions non compensées ou par paires d'ions

Dans le cadre de l'extraction de métaux, l'extraction par paires d'ions consiste à extraire le cation métallique et son contre anion. Ainsi, aucun échange de matière ne se fait entre les deux phases. Ce type d'extraction donne lieu à l'équilibre suivant :



C'est le type d'extraction qu'on a notamment lors de l'extraction par une phase organique n'induisant aucune charge.

Parmi ces trois mécanismes d'extraction, le plus intéressant, du point de vue environnemental, est l'extraction par paires d'ions. En effet, ce mode n'implique pas de transfert de matière vers la phase aqueuse, et donc aucun rejet non désiré. Ainsi, il est important dans le cadre des travaux effectués de privilégier ce mécanisme d'extraction [7].

VI. Les diverses applications des liquides ioniques

Les LI sont devenus largement utilisés dans des domaines allant de l'industrie chimique à l'alimentaire. Citons leurs rôles comme solvants dans des catalyses variées, dans le domaine d'électrochimie comme un électrolyte dans les batteries, comme solvant dans les procédés de polymérisation, et comme matériaux pour dissoudre les pulpes de banane gelées aussi dans la technologie des bioénergies et les biocatalyses, ils sont aussi attractifs pour des processus gazeux (capture de gaz CO₂).

La figure 5 représente les diverses applications des LI.

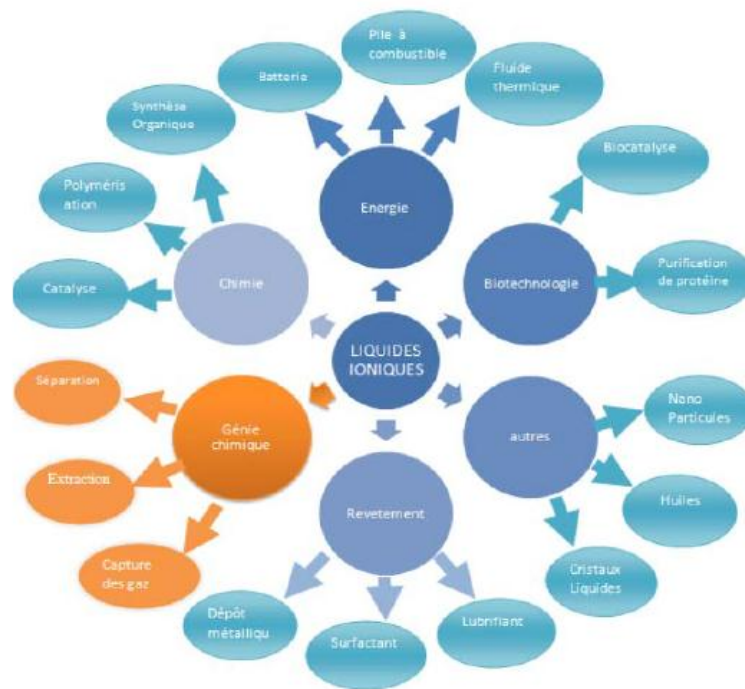


Figure 5 : Diverses applications des liquides ioniques.

Les liquides ioniques (LIs) jouent un rôle de plus en plus important dans la science de séparation comme des solvants alternatifs. Dans ce compte, l'application de LIs dans tous les domaines de séparation comprenant l'extraction liquide-liquide, la distillation extractive, etc... [6].

CHAPITRE III

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 [8]

II. Techniques d'analyse

a- Les techniques classiques les plus utilisées sont:

- ❖ Dosage par complexométrie,
- ❖ Dosage par colorimétrie,
- ❖ Dosage par potentiométrie.

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

III.1 Spectroscopie d'Absorption UV/Visible, Fondements théoriques et Application

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; figure. 6. La plupart des spectrophotomètres commerciaux recouvrent la gamme allant de 190 à 950 nm.

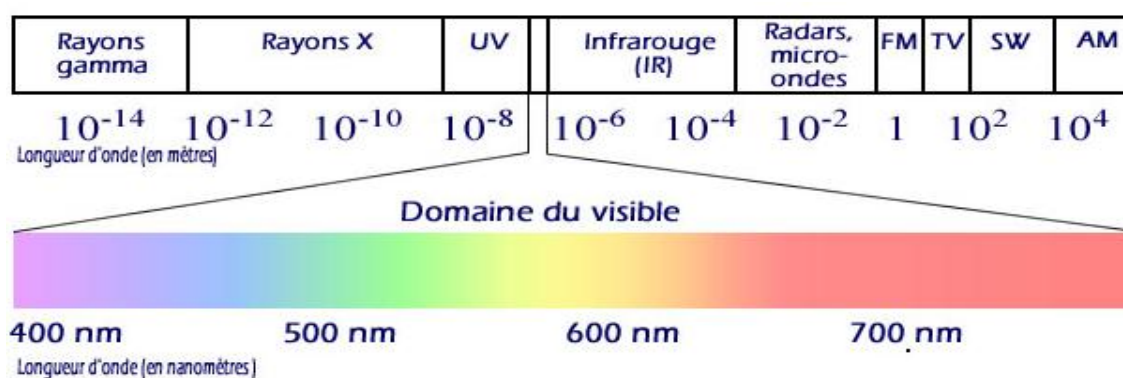


Figure 6: Le spectre électromagnétique

III.1.1. La loi de Beer Lambert

De nouvelles techniques basées sur la spectroscopie d'absorption ont commencé à se développer depuis une dizaine d'années, 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.

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 [10]:

$$I = I_0 e^{-\epsilon LC} \quad (6)$$

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 suite:

$$T = I/I_0 \quad (7)$$

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:

$$A = \log(I_0/I) = -\log T \quad (8)$$

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

$$A = \epsilon \cdot L \cdot c \quad (9)$$

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 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ et C est la concentration de l'analyte exprimée en $mol \cdot L^{-1}$.

- 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.1.2. Le matériel

Il existe dans le commerce différents modèles de spectrophotomètres. Tout d'abord les spectrophotomètres de type mono-faisceau et actuellement les spectrophotomètres de type double-faisceau [11]

III.1.2.a. Spectrophotomètres à double faisceau

Les spectrophotomètres à double faisceau (figure 7), avec lesquels il n'est pas nécessaire de faire des blancs ou des lignes de bases, sont les plus répandus [11]. Un faisceau traverse le compartiment échantillon et le second le compartiment référence. La soustraction du blanc est faite automatiquement par le logiciel de traitement.

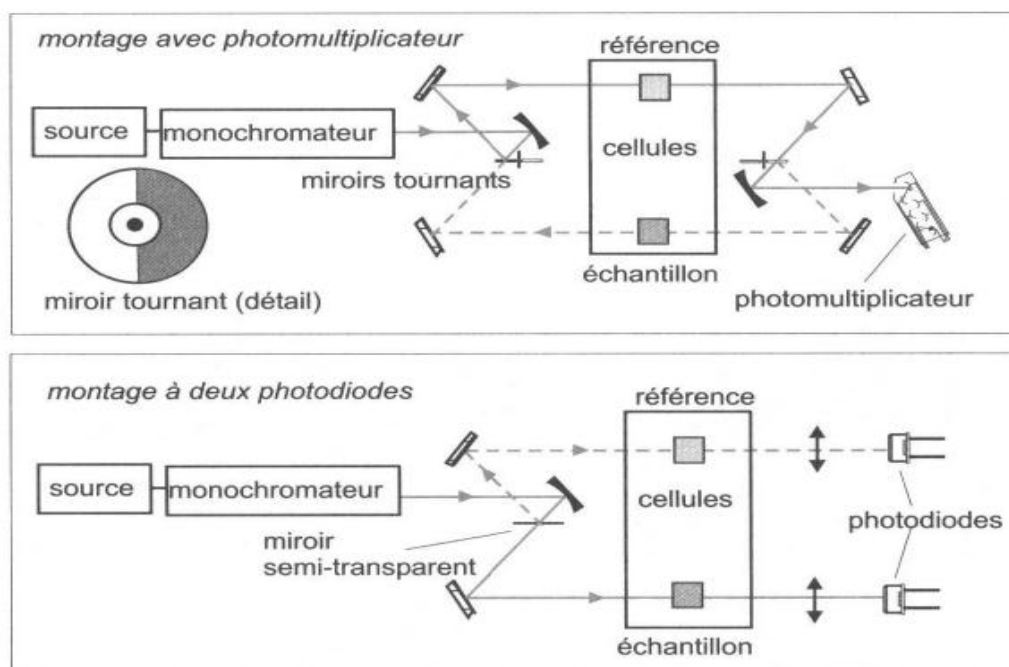


Figure 7: Représentations schématiques de spectrophotomètres de type double faisceau

III.2. Dosage du lanthane (III) par l'ArzénazoIII

Les complexes azotés dérivés de l'acide chromotrope sont largement répandus comme réactifs pour la détermination photométrique de divers éléments. Particulièrement utiles et universellement applicables sont les réactifs contenant le groupe arsénieux ($-\text{AsO}_3\text{H}_2$). Parmi ces réactifs, en 1941, a été synthétisé l'ArzénazoIII (figure 8). Plusieurs analogues de l'ArzénazoIII ont été synthétisés; tels l'ArzénazoII qui est une double molécule d'ArzénazoIII et l'ArzénazoIII qui est un complexe bis-diazo basé sur l'acide chromotrope et l'acide 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 [12].

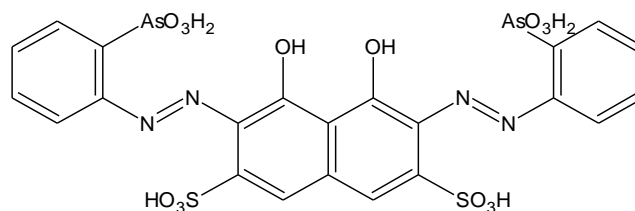


Figure 8: Structure de l'Arzénazo(III)

L'avantage de l'utilisation de l'ArzénazoIII réside dans la grande stabilité de ses complexes et sa possibilité de détecter plusieurs éléments. Sa bonne réactivité réside dans la complexation des métaux à des pH spécifiques, d'où son utilisation sélective. Il est soluble dans l'eau et les acides minéraux dilués.

Donc l'arzénazo III est visé être un réactif par excellence pour la détermination du lanthane par spectrophotométrie UV/Visible.

III.2.1. Propriétés de l'ArzénazoIII

L'ArzénazoIII est généralement obtenu sous la forme d'un sel cristallin disodique. 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 (H₂O₂, Cl₂, Br₂) 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.

La couleur d'une solution aqueuse d'ArzénazoIII dépend du pH. Elle est rosâtre ou rouge cramoisie selon la concentration, en milieu acide chlorhydrique 4 à 10 N 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 [12].

III.2.2. Réactions de complexation de avec l'ArzénazoIII

III.2.2.a Effet du pH sur la complexation

La réaction de l'Arzénazo(III) avec certains éléments donne diverses colorations (tableau 4). Du fait de leurs stabilités en fonction du pH, les complexes formés peuvent être dosé par UV-Visible. La sensibilité des colorations est d'un degré suffisamment élevé (0,01 - 0,1 µg/ml de l'élément à doser). 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 baryum.

Tableau 4: Coloration de divers complexes formés avec l'ArzénazoIII

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 ^I
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

CHAPITRE IV

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 à partir d'une solution aqueuse de $\{\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ par un liquide ionique synthétisé au sein de notre laboratoire, Aliquat 336-ascorbate. La technique d'extraction utilisée est l'extraction liquide – liquide discontinue (in batch). Le lanthane(III) en phase aqueuse est analysé par spectrophotométrie UV/Visible.

Ce travail comporte deux parties :

- ❖ La synthèse du liquide ionique Aliquat 336 - ascorbate et son identification par spectroscopie IR.
- ❖ Application du liquide ionique synthétisé dans la sorption du La(III). Plusieurs tests d'extractions sont réalisés pour optimiser le procédé d'extraction en fonction des paramètres suivant :
 - Le temps d'agitation nécessaire pour atteindre l'équilibre d'extraction,
 - La concentration initiale du Lanthane(III) en phase aqueuse,
 - La concentration initiale du liquide ionique (extractant) en phase organique,
 - Le rapport volumique (Q) entre la phase aqueuse (solution de La(III)) et la phase organique (extractant),
 - Le volume de HNO_3 ajouté (l'acidité de la phase aqueuse),
 - L'ajout de différents sels en phase aqueuse,
 - La température.

II- Réactifs et produits utilisés

Les réactifs et les solvants utilisés dans les différentes étapes de cette étude sont:

- Aliquat 336, ($\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{NCl}$), Aldrich Chemistry,
- Acide ascorbique (L (+)) ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), Merck,
- Hydroxyde de sodium (NaOH), 80%, Fluka,
- Dichlorométhane (CH_2Cl_2), $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich,
- Méthanol technique (CH_3OH), Merck
- Acétone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich,

- Hexane (C₆H₁₄), Biochem Chemopharma,
- Acétate d'éthyle (CH₃COOC₂H₅), SIGMA-ALDRICH,
- Éther diéthylique (C₂H₅)₂O), SIGMA-ALDRICH,
- Kérosène, SIGMA-ALDRICH,
- Benzène (C₆H₆), SIGMA-ALDRICH,
- Ethanol technique (C₂H₆O), 96%, SIGMA-ALDRICH,
- Chloroforme (CHCl₃), 90.0-99.4%, SIGMA-ALDRICH,
- Nitrate de Lanthane {La(NO₃)₃.6H₂O}, (M: 433.02 g.mol⁻¹), Merck
- Solution tampon à pH=3.28, Fluka
- Acide chlorhydrique (HCl), 36.5-38 %, Fluka
- Acide nitrique (HNO₃), ≥ 69%, Fluka
- Acétate d'ammonium (C₂H₃O₂NH₄), Fluka
- ArsenazoIII disodium, (M= 820.34 g/mol), Merck,
- Acide 3-Amino-4-hydroxybenzene sulfonique (C₆H₇NO₄S), 85-95%, (M=198.19 g/mol), Fluka,
- Acide 3-Aminobenzene sulfonique (C₆H₇NO₃S), 97%, Aldrich Chemistry,
- Acide citrique.1 H₂O, M=250.14 g/mol, Merck,
- Salicylate de sodium (C₇H₅NaO₃), M=160.11 g/mol, Merck,
- Cyanure de potassium (KCN), Merck,
- Sulfate de sodium (Na₂SO₄), Merck,
- Chlorure de sodium (NaCl), Merck,
- Dithionite de sodium (Na₂S₂O₄), Merck,
- Nitrate de sodium (NaNO₃), Merck,
- Chlorure de potassium (KCl), 99.5%, Merck,

III- Instruments et appareils de mesure

Les appareils et les instruments utilisés dans ce travail sont :

- Spectrophotomètre UV-Visible de marque SPECORD 210 PLUS,
- Spectrophotomètre IRTF de marque Agilent technologies Cary 360,
- Analyseur Simultané DSC & TGA Q600 muni d'un générateur de gaz azote F-DGSI,
- Agitateur magnétique multiposte avec un régulateur de température (KIKA-WERKE),
- Plaque chauffante et agitatrice, VELP SCIENTIFICA,
- Plaque chauffante et agitatrice munie d'un régulateur de température (Kika-Werke TC 2),
- Rotavapor (BUCHI R-200),

- pH-mètre muni d'une électrode en verre combinée HANNA,
- Agitateur vortex, IKA (GENIUS 3),
- Balance analytique électronique, OHAUS,
- Propipettes (ISOLAB),
- Micropipettes de volumes variables 5-.50, 20 - 200 et 100 - 1000 μ l (Accumax),
- Verreries ordinaires (bêchers, erlenmeyers, Ampoule à décanter, réfrigérants, tubes à essais avec bouchons) et de mesure (pipettes, éprouvettes, fioles jaugées,

IV- Synthèse du liquide ionique Aliquat 336-Ascorbate

Afin de synthétiser le liquide ionique et qui par la suite était notre extractant, une modification de l'Aliquat 336 (Tricaprylylmethylammonium chloride ou Trioctylmethylammonium chloride) a eu lieu, pour cela on a suivi le protocole expérimental détaillé ci-dessous :

On a pesé une masse $m = 3,9156$ g d'acide ascorbique, nous l'avons solubilisé dans un volume d'eau distillée $V = 20$ ml. Une masse $m = 6,0055$ g d'Aliquat 336 est diluée dans le méthanol ($V = 5$ ml). Une masse $m = 0,8892$ g d'hydroxyde de sodium est solubilisée dans un minimum d'eau distillée. Dans une 1^{ère} étape, on a mélangé la solution de l'acide ascorbique avec la solution de la base (NaOH) afin d'obtenir le sel d'ascorbate de sodium. Dans la 2^{ème} étape, dans un erlenmeyer rodé de 200 mL, on introduit la solution de l'Aliquat 336 puis celle de d'ascorbate de sodium préparée. On a fait le calcul pour avoir un rapport molaire Aliquat 336/ d'ascorbate de sodium =3. Une fois l'agitation lancée, on a remarqué l'apparition de l'Aliquat 336 qui est insoluble dans l'eau. Pour avoir une solution homogène on a rajouté à ce mélange 55 ml de méthanol, le rapport méthanol/eau est devenu égale 3/1. Le mélange est porté à reflux pendant 8 heures. Au cours du reflux la couleur du mélange à viré de l'incolore vers le jaune pâle.

Après le refroidissement du mélange, on a évaporé le maximum de solvant pour récupérer le produit insoluble dans l'eau. La purification du liquide ionique est réalisée par une succession (3 fois) d'extraction liquide-liquide dans le dichlorométhane (15 mL) et dans des ampoules à décanter. Notre liquide ionique est récupéré dans le dichlorométhane après 30 minutes de décantation. Après évaporation du dichlorométhane, on a récupéré un produit visqueux de couleur marron.

L'identification et la caractérisation de ce liquide ionique est réalisée par :

- ✓ Des tests de solubilité avec différents solvants,
- ✓ Une chromatographie sur couche mince (CCM),
- ✓ Le calcul de la masse volumique,

- ✓ Une comparaison entre les trois spectres infrarouge de l'Aliquat 336, Acide Ascorbique et le liquide ionique
- ✓ Une comparaison entre les comportements de l'Aliquat 336 et le liquide ionique en fonction d'un chauffage sous un courant d'azote (ATG).

Remarque

Durant notre travail expérimental, nous avons aussi synthétisé trois autres liquides ioniques avec la même procédure décrite ci-dessus, le tableau suivant résume les quantités de réactifs utilisés et les conditions opératoires.

Tableau 5: Réactifs, quantités de réactifs utilisés et conditions opératoires pour la synthèse de quelques liquides ioniques

Réactifs, masse (g)	NaOH, g	Aliquat 336, g	Solvants	Conditions expérimentales
Acide 3-Aminobenzene sulfonique, 1,2833	0,2964	2,000	H ₂ O/ CH ₃ OH	16 h de reflux, Forte agitation
Acide 3-Amino-4-hydroxybenzene sulfonique, 1,4001	0,2964	2,000	H ₂ O/ CH ₃ OH	16 h de reflux, Forte agitation
Acide citrique, 1,4236	0,2964	2,000	H ₂ O	8 h de reflux, Agitation moyenne
Salicylate de sodium, 2,377	-	2,000	CH ₃ OH	8 h de reflux, Agitation moyenne

Pour ces extractants synthétisés, on s'est aussi intéressé à faire pour chaque liquide ionique:

- ❖ Des tests de solubilité avec différents solvants,
- ❖ Une chromatographie sur couche mince (CCM) afin de les comparer.

V- Préparation des solutions

1- Préparation de la solution mère de La(NO₃)₃

Dans une fiole jaugée de 100 mL, introduire 0,4330 g de nitrate de lanthane hexa hydraté (La(NO₃)₃.6H₂O, M: 433,02 g/mol), la dissoudre entièrement dans un minimum d'eau distillée, puis compléter au trait de jauge avec l'eau distillée pour avoir une solution de concentration 1,0 10⁻² M.

Les solutions de concentration inférieure sont obtenues par des dilutions appropriées de cette solution mère.

2. Préparation d'une solution mère du liquide ionique

Dans un bécher, on introduit une masse m = 4,5785 g (M = 543,8311 g/mol), la solubiliser dans un minimum de dichlorométhane, on verse ce mélange dans une fiole jaugée de 20 mL et on complète jusqu'au trait de jauge pour avoir une solution de concentration 0,4 M.

Les solutions de concentration inférieure sont obtenues par des dilutions appropriées de cette solution mère.

3. Préparation d'une solution d'ArzénazoIII

Dans une fiole jaugée de 20 mL, introduire la masse 0,0164 g d'ArzénazoIII disodique ($M = 820,34 \text{ g/mol}$), la dissoudre dans un minimum d'eau distillée, puis compléter jusqu'au trait de jauge pour avoir une solution de concentration $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

4. Préparation d'un solution tampon à pH = 3,28

Dans un bécher, on introduit 19,2866 g d'acétate d'ammonium, la dissoudre dans 125 mL d'eau distillée, on agite vigoureusement et on verse dessus de l'acide chlorhydrique $\approx 5 \text{ M}$ goutte à goutte jusqu'à avoir le pH désiré.

VI- Procédé d'extraction

L'extraction liquide-liquide du lanthane est réalisée dans des tubes à essais rodés et avec bouchons. 1 mL de la solution de La(III) à extraire est mélangé avec 1 mL de la solution du liquide ionique (Aliquat 336-ascorbate), le tout est soumis à une forte agitation pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, sous des conditions fixées d'acidité initiale dans la phase aqueuse, rapport volumique aqueux/organique, concentration initiale en métal dans la phase aqueuse, concentration du liquide ionique dans la phase organique. A la fin de l'extraction, les deux phases liquides, sont séparées par décantation et la teneur en métal dans la phase aqueuse est analysée par spectrophotométrie UV-Visible.

VII- Méthode d'analyse

Le suivi de la concentration du La(III) en phase aqueuse avant et après extraction est réalisé par la spectrophotométrie UV/Visible à une longueur d'onde spécifique au complexe La(III)-ArzénazoIII, qui est de 658 nm. L'analyse suit le protocole ci-dessous:

Dans un tube à essai, on introduit,

- A l'aide d'une pipette, 2 mL d'une solution tampon de pH = 3,28,
- A l'aide d'une micro-pipette, 100 μL de solution de lanthane à analyser,
- A l'aide d'une micropipette, 100 μL de la solution d'ArzénazoIII.

Pour la référence, on introduit dans un tube à essai les mêmes quantités des solutions d'ArzénazoIII et de tampon (pH = 3,28) mais en remplaçant la solution de lanthane par de l'eau distillée.

VIII- Etude paramétrique

Afin de déterminer les meilleures conditions pour l'extraction du lanthane(III) par le liquide ionique, différents paramètres ont été étudiés.

1. Effet du temps d'agitation

L'étude cinétique permet la détermination du temps suffisant et nécessaire pour atteindre l'équilibre d'extraction. L'étude est faite sur une concentration en liquide ionique égale à $8,4 \cdot 10^{-2}$ M. L'agitation est assurée par un agitateur magnétique multipostes (agitation maximale = 10) 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.

2. Effet de la concentration initiale du Lanthane

Des solutions de lanthane à différentes concentrations ont été introduites dans les tubes à essais auxquelles a été ajouté 1 mL de la solution de l'extractant ($8,4 \cdot 10^{-2}$ M), puis mises sous forte agitation sur un agitateur magnétique multipostes durant 30 minutes. Après les deux phases sont séparées par décantation, et on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV/visible.

3. Effet de la concentration initiale de l'extractant (LI)

Des solutions du liquide ionique à différentes concentrations ($0,20$, $0,15$, $0,08$, $0,06$, $0,02$, $1,0 \cdot 10^{-2}$, $1,0 \cdot 10^{-3}$ et $5,0 \cdot 10^{-4}$ M) ont été introduites dans les tubes à essais auxquelles a été ajouté 1mL de la solution aqueuse du lanthane $5,0 \cdot 10^{-4}$ M, puis mises sous forte agitation sur un agitateur magnétique multipostes durant 30 minutes. Après, les deux phases sont séparées par décantation, et on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV/visible.

4. Effet de l'ajout d'acide nitrique

L'extraction est réalisée à partir de plusieurs solutions de métal de même concentration, mais avec des concentrations d'acide nitrique différentes. On prend les tubes à essais dans lesquels on introduit 1mL de la solution de lanthane ($5,0 \cdot 10^{-4}$ M), on y ajoute 100 μ L de l'une des solutions d'acide nitrique ($10,31$; $1,5 \cdot 10^{-1}$; $7,0 \cdot 10^{-2}$; $1,4 \cdot 10^{-2}$; $1,54 \cdot 10^{-3}$; $7,73 \cdot 10^{-4}$; $5,5 \cdot 10^{-5}$ et $5,16 \cdot 10^{-6}$ M), puis 1 mL de la solution du liquide ionique ($2,0 \cdot 10^{-2}$ M). Les deux phases sont mises sous une forte 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.

5. Effet de l'ajout de différents sels

Dans chaque tube à essais contenant 1 mL d'une solution de La(III) de concentration ($5,0 \cdot 10^{-4}$ M) et 1 mL de la solution d'extractant ($2,0 \cdot 10^{-2}$ M), on ajoute une quantité d'un sel afin d'avoir une concentration finale en sel égale à 0,1 M. Les sels utilisés sont : NaCl, KCl, KCN, NaSO₄, Na₂SO₄ et NaNO₃.

Chaque mélange est soumis à une forte agitation sur un agitateur magnétique multipostes pendant 30 min. Après ce temps, les deux phases sont séparées par décantation, et on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV/visible.

6. Effet de la température

Pour l'étude de ce paramètre, le même procédé opératoire précédant est suivi. On met un volume de 1 mL du liquide ionique ($2,0 \cdot 10^{-2}$ M) et 1 mL de la solution de lanthane ($5,0 \cdot 10^{-4}$ M), dans les mêmes conditions opératoires mais à différentes températures, en utilisant une plaque chauffante et agitatrice munie d'un régulateur de température. Les températures imposées sont 293, 298 et 303, $308 \pm 0,5$ K. Le mélange est mis sous une forte agitation pendant 30 minutes. Après la séparation des deux phases, on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV/visible.

7. Effet du rapport volumique aqueux/organique

L'étude du rapport volumique phase aqueuse/phase organique permet la détermination du rapport adéquat pour atteindre une bonne extraction (une bonne diffusion des deux espèces La(II) et liquide ionique sans formation d'émulsion stable). Pour cela, on prend des tubes à essais dans lesquels on introduit des volumes différents de la phase organique où la concentration du liquide ionique est égale à $2,0 \cdot 10^{-2}$ M), avec des volumes différents de la solution du lanthane ($5,0 \cdot 10^{-4}$ M). Les rapports imposés sont : 1/1, 1/2, 1/3, 1/4, 2/1, 3/1 et 4/1. Les mélanges sont mis sous une forte 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 & discussions

CHAPITRE V

Résultats & Discussion

Le sujet de mon mémoire consiste à optimiser quelques conditions opératoires afin d'extraire le cation La(III) à partir d'une phase aqueuse de nitrate. Le travail expérimental comporte deux parties :

- ❖ Synthèse d'un liquide ionique par la substitution de l'anion (Cl^-) d'un liquide ionique commercial (Aliquat-336) par un anion organique (ascorbate).
- ❖ Application du liquide ionique modifié dans une extraction liquide-liquide du cation La(III) à partir d'une phase aqueuse de nitrate et optimisation des conditions opératoires.

I- Synthèse et caractérisation du liquide ionique

1- Synthèse du liquide ionique

La synthèse du liquide ionique est réalisée en portant à reflux pendant 8 heures, selon le schéma 1, deux solutions formées de :

Une masse $m_1 = 3,9156$ g d'acide ascorbique solubilisée dans d'eau distillée en présence d'une masse $m_2 = 0,8892$ g d'hydroxyde de sodium.

Une masse $m_3 = 6,0055$ g d'Aliquat 336 solubilisée dans le méthanol technique.

On a remarqué qu'au cours du reflux la couleur du mélange a viré de l'incolore vers le jaune pâle. Après le refroidissement du mélange, on a évaporé le maximum de solvant pour récupérer le produit insoluble dans l'eau. La purification du liquide ionique est réalisée par une succession (3 fois) d'extraction liquide-liquide dans le dichlorométhane (15 mL) et dans des ampoules à décanter. Après évaporation du dichlorométhane, on a récupéré un produit visqueux de couleur marron.

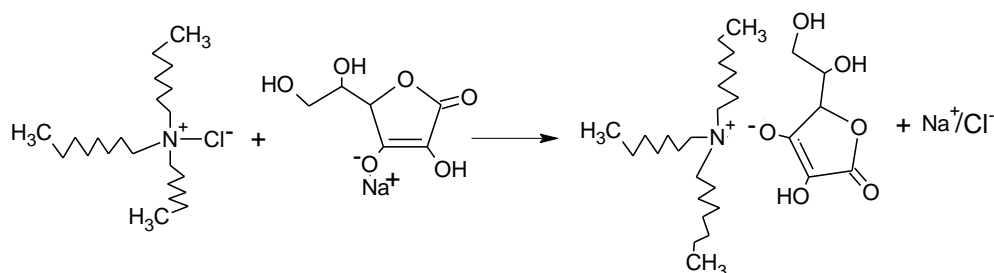


Schéma 1 : Protocole de la synthèse du liquide ionique

Le liquide ionique obtenu (Aliquat 336-Ascorbate) est un composé visqueux de couleur miel, très soluble dans la majorité des solvants organiques. De masse molaire calculée égale à

543.8311 g.mol⁻¹, d'une densité de 0.9539 g.cm⁻³, légèrement supérieure à celle de l'Aliquat 336 (0,884 g.cm⁻³) et d'une température de fusion inférieure à la température ambiante (22 °C).

2- Caractérisation du liquide ionique

L'identification et la caractérisation de ce liquide ionique est réalisée par :

- ✓ La comparaison entre les trois spectres dans l'infrarouge de l'Aliquat 336, Acide Ascorbique et le liquide ionique obtenu,
- ✓ La comparaison entre les comportements de l'Aliquat 336 et le liquide ionique en fonction d'un chauffage sous un courant d'azote (ATG),
- ✓ Une chromatographie sur couche mince (CCM),
- ✓ Le calcul de la masse volumique,
- ✓ Des tests de solubilité avec différents solvants.

a- La spectrométrie infrarouge

Les spectres IRTF sont réalisés pour les trois composés importants, l'Aliquat 336, l'acide ascorbique et le liquide ionique synthétisé à leur état naturel et sans ajout d'additifs. Les spectres sont donnés superposés dans la figure 9 suivante :

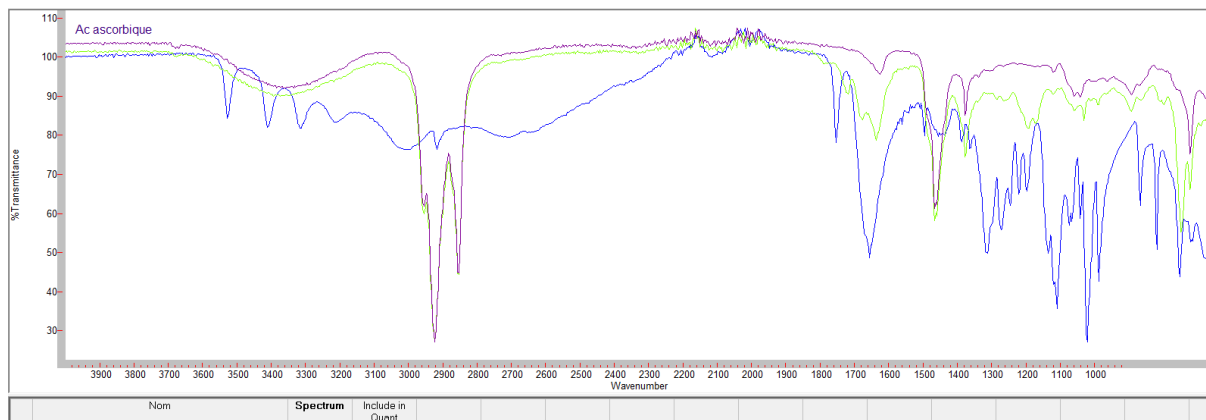


Figure 9: Les spectres de l'Aliquat 336, de l'acide ascorbique et du liquide ionique synthétisé

- ❖ Mauve : Aliquat 336
- ❖ Vert : Liquide ionique synthétisé
- ❖ Bleu : Acide ascorbique

On remarque sur la figure 9

- ❖ La présence des deux bandes entre 1670 et 1700 cm⁻¹ caractéristique de la liaison C=O (ester), et celle entre 1730 et 1750 cm⁻¹ caractéristique de la liaison C-O (ester) sur les deux spectres de l'acide ascorbique et du liquide ionique obtenu montre la présence du groupement ascorbate dans la structure de notre liquide ionique.

- ❖ L'apparition des bandes à 2925 cm^{-1} caractéristique de la liaison C-H (dans CH_2 de l'Aliquat 336) et à 2960 cm^{-1} caractéristique de la liaison C-H (dans CH_3 de l'Aliquat 336) dans le spectre du liquide ionique. Ceci est une preuve de la présence du groupement Aliquat 336 dans le liquide ionique.

On peut conclure que notre liquide ionique est un mélange de l'aliquat336 et de l'acide ascorbique.

b- L'analyse thermogravimétrique ATG

Les spectres ATG sont réalisés pour les deux composés les plus importants, l'Aliquat 336 et le liquide ionique synthétisé à leur état naturel et sans ajout d'additifs. Les spectres sont donnés superposés dans la figure 10 suivante :

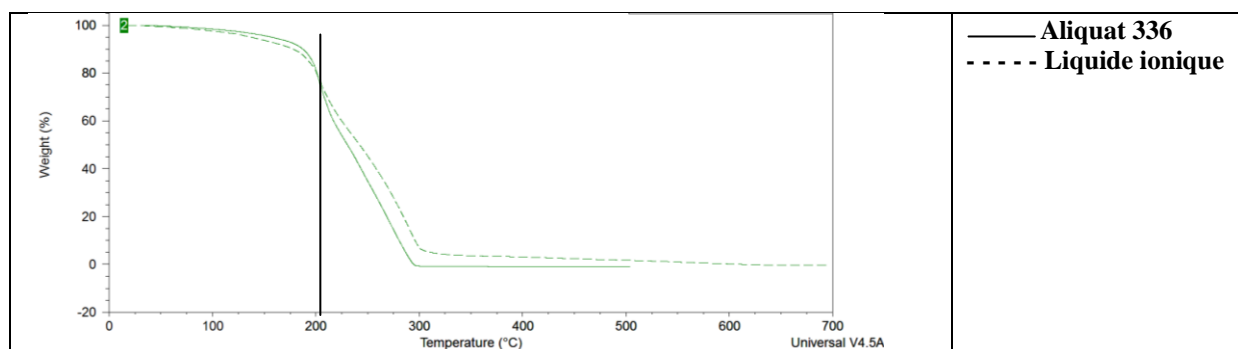


Figure 10 : Les spectres de l'Aliquat 336 et du liquide ionique synthétisé

On remarque de la figure 10 que :

- ❖ Dans l'intervalle de température Ambiante $<T < 206\text{ °C}$, l'Aliquat 336 est plus stable que notre liquide ionique,
- ❖ A $T > 206\text{ °C}$ c'est le liquide ionique qui devient plus stable (moins de perte de masse),
- ❖ Cette différence de comportement apporte une preuve supplémentaire de la formation de notre liquide ionique.

c- La chromatographie sur couche mince CCM

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 11 suivante :

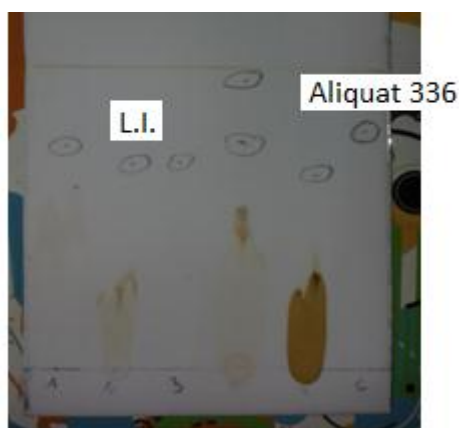


Figure 11: La plaque de CCM qui montre les différents déplacements

De la figure 11, on remarque que le liquide ionique synthétisé a une vitesse de migration différente et moins importante que celle de l'Aliquat 336.

Pour la chromatographie réalisée, on caractérise le niveau de migration par son rapport frontal ou facteur de rétention noté R_f , défini par la relation :

$$R_f = \frac{d}{D} \quad (10)$$

où :

- d est la hauteur de migration de la tache de l'espèce chimique, mesurée entre la ligne de dépôt et le milieu de la tache.
- D est la distance entre la ligne de dépôt et le front de l'éluant.

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

Après avoir mesuré les distances, on trouve :

- Pour l'Aliquat 336, $d = 6,0$ cm et $D = 7,6$ cm, donc $R_f = d/D = 6,0/7,6 = 0,7894$,
- Et pour le liquide ionique synthétisé, $d = 5,3$ cm et $D = 7,6$ cm, donc $R_f = d/D = 5,3/7,6 = 0,6973$.

Donc, la chromatographie sur couche mince sert de procédé dynamique de séparation permettant des échanges continus par déplacement automatique d'une phase par rapport à une autre.

d- Solubilité dans différents solvants

L'étude de la solubilité de notre liquide ionique dans différents solvants disponibles a donné le tableau suivant

Tableau 6 : Solubilité des liquides ioniques synthétisés dans différents solvants

Réactifs	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	CHCl ₃	CH ₃ COCH ₃	C ₆ H ₁₄	CH ₃ COOC ₂ H ₅	(C ₂ H ₅) ₂ O	Kérosène	C ₆ H ₆
LI	Ins.	Sol.	Sol.	Sol.	Sol.	Ins.	Sol.	Sol.	Sol.	Sol.
Aliquat 336	Ins.	Sol.	Sol.	Sol.	Sol.	Sol.	Sol.	Sol.	Sol.	Sol.

Ins. : Insoluble

Sol. : Soluble

De ce tableau, on remarque que contrairement à l'Aliquat 336 qui est soluble dans tous les solvants testés, à part l'eau, notre liquide ionique est insoluble dans l'eau et dans le solvant le plus apolaire (hexane).

II- Application du LI dans l'extraction du La(III)

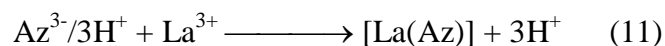
1- Introduction

Dans cette deuxième partie de notre travail, on essaye de voir l'efficacité de ce LI dans l'extraction des ions lanthane (III) à partir de solutions diluées. Le suivi de la concentration du La(III) en phase aqueuse avant et après extraction est réalisé par spectrophotométrie UV/Visible en utilisant comme complexant l'Arzénazo III, méthode très sensible.

2- Dosage par spectrophotométrie UV/Visible de l'ion lanthane

L'ajout d'une solution d'ArzénazoIII sur une solution de lanthane(III) donne un complexe bleu-verdâtre d'arzeniate de lanthane(III) (1 :1) en solution. Le complexe est très stable à un pH \approx 3.28 (mélange acide chlorhydrique et acétate d'ammonium). Ce complexe qui absorbe dans le domaine visible à $\lambda_{\max} = 658$ nm [12].

La réaction de formation du complexe de lanthane avec l'ArzénazoIII est donnée ci-dessous.



La mesure de l'absorbance des solutions de lanthane de concentrations 1.10^{-4} , 5.10^{-5} , 1.10^{-5} , 5.10^{-6} mol.L⁻¹ dans les conditions suivantes:

➤ Mise à zéro : Dans les deux cuves en quartz de 1 mL (référence et mesure) avec une résolution de 0,2 nm, on introduit la solution formée du mélange de 2,0 mL de solution tampon (3,28) et 100 μ L d'eau distillée et 100 μ L de solution d'ArzénazoIII.

➤ Mesure échantillon: Dans la cuve de référence, on introduit la solution formée du mélange 2,0 mL de solution tampon (3,28), 100 μ L H₂O et 100 μ L d'ArzénazoIII. Dans la cuve mesure, on introduit la solution formée du mélange 2,0 mL de solution tampon (3,28) et

100 μL de la solution de lanthane et 100 μL d'ArzénazoIII soit avant extraction ou après. les résultats sont donnés dans la figure 12 et résumés dans le tableau 7.

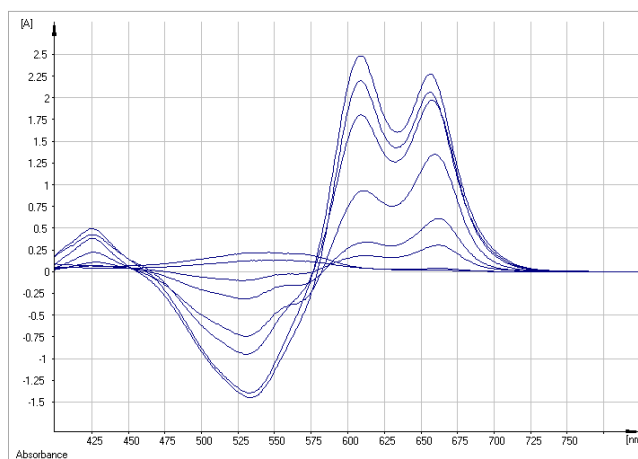


Figure 12: Evolution de l'absorbance des solutions de lanthane, à différentes concentrations, en présence d'une solution d'ArzénazoIII

Tableau 7: Valeurs de l'absorbance des solutions de lanthane(III), à différentes concentrations, en présence d'une solution d'ArzénazoIII

$[\text{La}^{3+}]$, mol.L ⁻¹	$1,0 \cdot 10^{-04}$	$5,0 \cdot 10^{-05}$	$1,0 \cdot 10^{-05}$	$5,0 \cdot 10^{-06}$
Absorbance, %	0,6095	0,3049	0,0395	0,0180

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 13 qui donne l'absorbance d'une solution de lanthane en fonction de sa concentration.

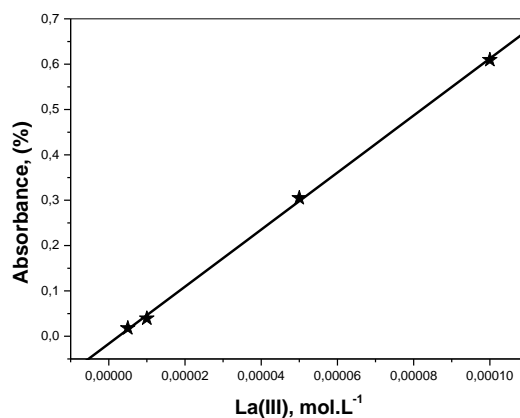


Figure 13: Evolution de l'absorbance des solutions de lanthane en présence d'une solution d'ArzénazoIII

La courbe est une droite de coefficient de corrélation, $R = 0,9997$ dans le domaine de concentration choisi, et où la loi de Beer-Lambert est respectée.

La droite a pour équation:

$$\text{Absorbance, \%} = 6288,14178 \times [\text{La}^{3+}] - 0,01641 \quad (12)$$

De cette équation, on tire la relation qui donne la concentration en fonction de l'absorbance. Cette relation sera utilisée dans la suite de notre travail pour déterminer la concentration en lanthane ayant l'absorbance.

$$[\text{La}^{3+}] = \frac{\text{Absorbance (\%)} + 0.01641}{6288.14178}, \text{ mol. L}^{-1} \quad (13)$$

3- Extraction du lanthane(III) par le LI

L'extraction du La(III), à partir d'une solution de nitrate de lanthane $\text{LaN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, est réalisée par une extraction liquide – liquide. L'extractant est le liquide ionique synthétisé au sein du laboratoire. L'homogénéisation des mélanges, dans des tubes à essai avec bouchons de 10 mL, est faite par agitation magnétique. Le mélange extractant/solvant (dichlorométhane)/La(III) en phase aqueuse, après agitation donne deux phases bien séparées. A fin d'optimiser les conditions d'extraction du La(III), l'effet de plusieurs facteurs expérimentaux est étudié. Les facteurs considérés dans ce travail sont: L'effet de la durée d'agitation, l'effet de la concentration initiale en La(III) et en extractant, l'effet de la température, l'effet de l'ajout d'acide nitrique et de différents sels ainsi que l'effet du rapport volumique (aqueux/organique).

L'évolution de l'extraction est quantifiée par le calcul du rendement de l'extraction en utilisant la formule 14 suivante:

$$\text{Rdt, \%} = \frac{\text{Concentration initiale en La(III)} - \text{Concentration finale en La(III)}}{\text{Concentration initiale en La(III)}} * 100\% \quad (14)$$

a. Effet du temps d'agitation

Le temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre d'échange du La(III) entre la phase aqueuse et la phase organique est déterminé expérimentalement. Plusieurs mélanges de phase organique (extractant + solvant) et de phase aqueuse (eau + La(III)) sont soumis à des agitations magnétiques pendant des durées de temps différentes et déterminées (2, 5, 10, 30, et 120 minutes). Après séparation des deux phases par décantation, la quantité de La(III) restante en phase aqueuse est déterminée par dosage spectrophotométrie UV-Visible. Après calculs, la

courbe qui donne la variation du rendement d'extraction en fonction de la durée d'agitation est tracée (tableau 8, figure 14). Le temps d'équilibre est le temps à partir duquel le rendement d'extraction reste constant.

Tableau 8 : Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation

Temps, mn	0	2	5	10	30	120
Rdt, (%)	0	68,9	83,5	87,9	89,5	90,2

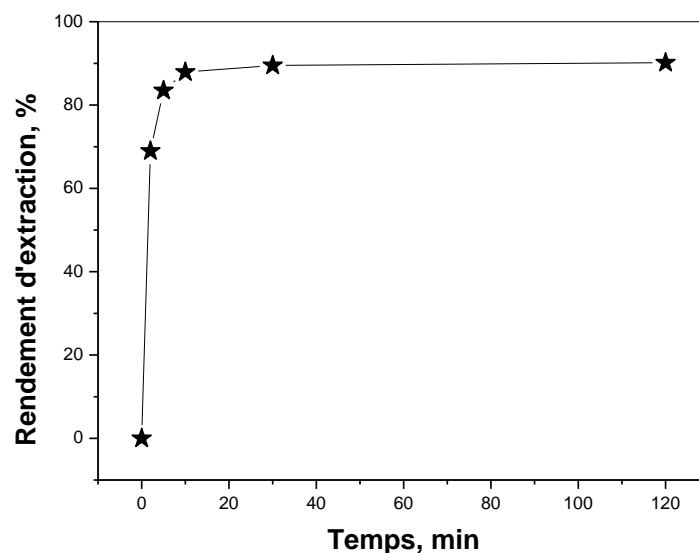


Figure 14 : Evolution du rendement d'extraction en fonction de la variation du temps d'agitation, $V_{\text{org}}=1,0$ mL, $V_{\text{aq}}=1,0$ mL, $\text{pH} = 5,1$, $[\text{La}^{3+}] = 5,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹, $[\text{EX}] = 8,4 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹, $T = 22$ °C

De la figure 14, on remarque que la courbe de la cinétique à la concentration de lanthane égale à $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ peut être divisée en deux paliers:

- ❖ Le 1^{er} palier de $t = 0$ à $t = 10$ mn, le rendement d'extraction augmente rapidement de 0,0 à 87,9%,
- ❖ Le 2^{ème} palier de $t = 10$ à $t = 120$ mn, le rendement d'extraction augmente doucement de 87,9% à 90,2%,

De la courbe, on remarque que 30 minutes d'agitation est le temps suffisant pour atteindre l'équilibre.

b. Effet de la concentration du la (III)

Pour voir l'effet de la concentration initiale en La(III), on fait varier la concentration initiale en La(III) dans la phase aqueuse en gardant constants tous les autres paramètres

(concentration de l'extractant dans la phase organique, pH, temps d'agitation,). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 9 et la figure 15 suivante:

Tableau 9: Evolution du rendement en fonction de la concentration du La(III)

$[\text{La}^{3+}]$, mol.L ⁻¹	0,00005	0,00010	0,00050	0,00100
Rdt (%)	33,6	71,5	74,3	68,1

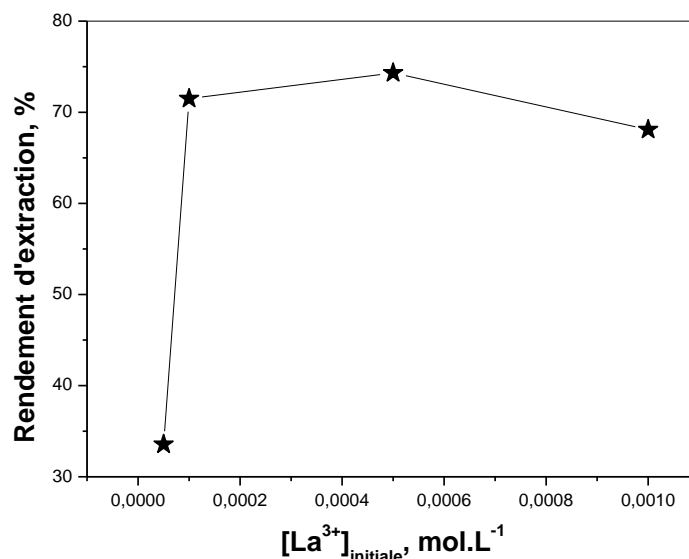


Figure 15: Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration initiale en La(III), $V_{\text{org}}=1,0$ mL, $V_{\text{aq}}=1,0$ mL, pH=5,1, $[\text{EX}]=8,4 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹, $t=30$ mn ; $T=22$ °C

On remarque dans la figure 15 que le rendement d'extraction augmente de 33,6 à 74,3 % dans le premier intervalle de concentration de lanthane $0,05 \cdot 10^{-3}$ à $0,5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹, puis il diminue. Dans ces conditions opératoires, il est donc inutile de dépasser la concentration de $0,5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

Afin de pouvoir écrire l'équation à l'équilibre, on trace la courbe qui donne la variation du logarithme népérien du coefficient de distribution (D) en fonction du logarithme népérien de la concentration du lanthane(III) en phase aqueuse et à l'équilibre. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 10 ainsi que dans la Figure 16 suivante.

Tableau 10: Evolution du coefficient de distribution D en fonction de la concentration du lanthane(III) en phase aqueuse

Ln D	0,85	2,01	2,37
$-\text{Ln} [\text{La}^{3+}]$	10,42	9,74	9,37

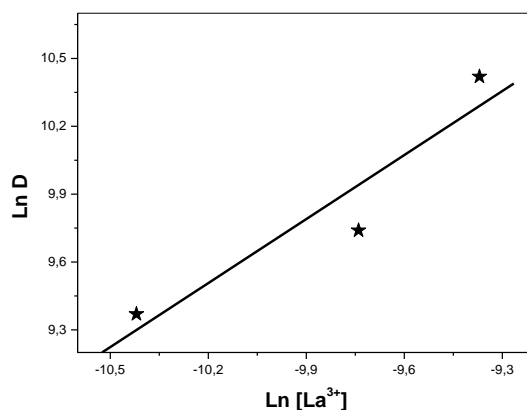


Figure 16 : Evolution du $\text{Ln} D$ en fonction de $\text{Ln} [\text{La}^{3+}]_{\text{initiale}}$, $V_{\text{org}}=1,0 \text{ mL}$, $V_{\text{aq}}=1,0 \text{ mL}$, $\text{pH}=5,1$, $[\text{EX}]= 8,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $t = 30 \text{ mn}$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$

La droite de la figure 16 à comme équation l'expression suivante :

$$\text{Ln} D = 0,94353 \times \text{Ln} [\text{La}^{3+}] + 19,13082$$

Avec un coefficient de corrélation $R = 0,943$.

Dans le domaine de concentration de La(III) [$1,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$]. Les valeurs de D sont calculées comme suit :

$$D = \frac{[\text{La}^{3+}]_{\text{org}}}{[\text{La}^{3+}]_{\text{aq}}} \quad (15)$$

D'après la valeur de la pente qui égale à ≈ 1 . On peut conclure que le lanthane(III) participe dans l'équilibre avec une stœchiométrie égale à 1.

c. Effet de la concentration de l'extractant

L'effet de la concentration de l'extractant (LI) dans la phase organique est étudié en faisant varier la concentration de l'extractant dans la phase organique de $5,0 \cdot 10^{-4}$ à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ et en gardant constants tous les autres paramètres (concentration de l'extractant dans la phase organique, pH, temps d'agitation,).

Les résultats de cette étude sont présentés dans le tableau 11 et la figure 17 suivante:

Tableau 11: Evolution du rendement en fonction de la concentration de l'extractant

[Ext], mol.L^{-1}	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$
Rdt, (%)	1,2	7,7	34,6	60,9	65,6	79,8	89,3	92,0

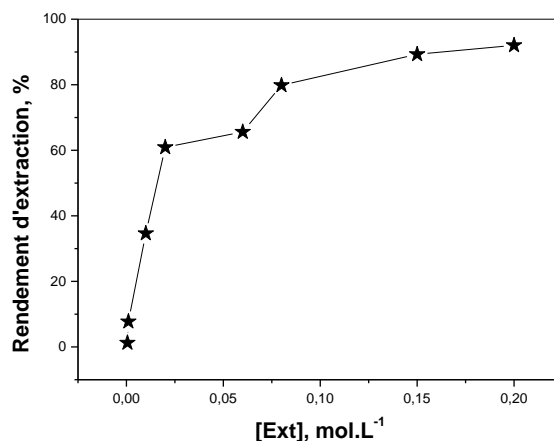


Figure 17 : Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration initiale en extractant, $V_{org}=1,0$ mL, $V_{aq}=1,0$ mL, $pH=5,1$, $[La^{3+}]=5,0.10^{-4}$ mol.L⁻¹, $t=30$ mn, $T=22$ °C

De la figure 17, on observe que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration du liquide ionique dans la phase organique, le meilleur rendement est atteint (92,0%) à une concentration égale à $2,0.10^{-1}$ mol.L⁻¹ avec une concentration en lanthane égale à $5,0.10^{-4}$ mol.L⁻¹. On remarque que la courbe trouvée peut être divisée en deux paliers :

- Lorsque la concentration en liquide ionique varie de $5,0.10^{-4}$ à $2,0.10^{-2}$, le rendement d'extraction augmente rapidement de 1,2 à 60,9%. Ce dernier rendement correspond à un rapport molaire LI/La(III) = 40.
- Lorsque la concentration en liquide ionique varie de $2,0.10^{-2}$ à $2,0.10^{-1}$, le rendement d'extraction augmente légèrement de 60,9 à 92,0%.

Pour l'étude des effets des autres paramètres, la concentration en liquide ionique est fixée à $2,0.10^{-2}$ mol.L⁻¹.

Afin de pouvoir écrire l'équation à l'équilibre, on trace la courbe qui donne la variation du logarithme népérien du coefficient de distribution (D) en fonction du logarithme népérien de la concentration du liquide ionique en phase organique. Les résultats de cette étude sont présentés dans le tableau 12 et la figure 18 suivante:

Tableau 12: Evolution du coefficient de distribution D en fonction de la concentration du liquide ionique

Ln D	0,13	0,25	0,79
-Ln [Ext]	7,60	6,91	4,61

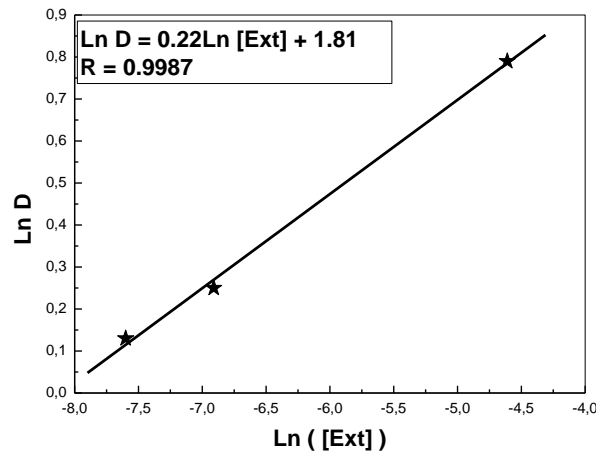


Figure 18 : Evolution du LnD en fonction de Ln[LI] du LI, $V_{\text{org}}=1,0$ mL, $V_{\text{aq}}=1,0$ mL, pH = 5,1, $[\text{La}^{3+}] = 5,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹, t = 30 mn, T = 22 °C

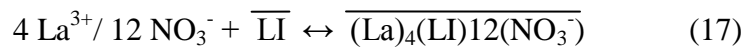
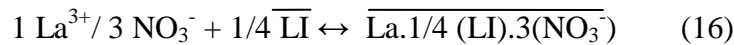
La droite de la figure 18 à comme équation l'expression suivante :

$$\text{Ln D} = 0,22427 \times \text{Ln [Ext]} + 1,81937$$

Avec un coefficient de corrélation R = 0,999.

D'après la valeur de la pente qui égale à 0,22. On peut conclure que le liquide ionique participe dans l'équilibre d'extraction avec un coefficient stœchiométrique égale à 1/4.

De l'étude de l'effet de la concentration en La(III) et de l'effet de la concentration en liquide ionique, l'équilibre global de l'extraction peut être formulé par l'équation 17 suivante :



d. Effet du rapport molaire extractant/lanthane

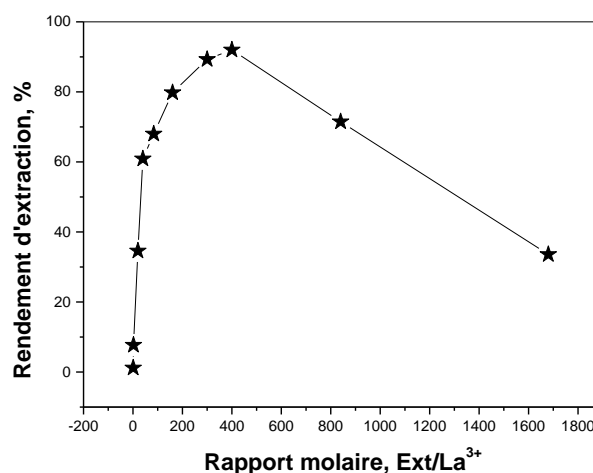
Après avoir étudié les deux effets de la concentration de l'extractant ainsi que la concentration du lanthane sur l'évolution du rendement d'extraction, on peut hybrider les deux effets dans l'effet du rapport molaire, entre le LI et le La(III), calculé selon l'expression suivante:

$$Q = \frac{\text{nombre de mol d'extractant}}{\text{nombre de mol de La(III)}} = \frac{(C \times V)_{\text{extractant}}}{(C \times V)_{\text{aqueux}}} \quad (18)$$

Les résultats sont résumés dans le tableau 13 et présentés dans la figure 19 suivante:

Tableau 13: Résultats de l'effet du rapport molaire Q sur le rendement d'extraction

Q	1	2	20	40	84	160	300	400	840	1680
Rdt, %	1,20	7,70	34,6	60,9	68,0	79,8	89,3	92,0	71,5	33,6

**Figure 19:** Evolution du rendement d'extraction du La(III) en fonction de rapport molaire Ext/La^{3+} , $V_{org}=1,0$ mL, $V_{aq}=1,0$ mL, $pH=5,1$, $t=30$ mn, $T=22$ °C

De la figure 19, on note que le meilleur rendement est obtenu pour un rapport molaire $Ext/La(III)$ égale à 400.

e. Effet de l'ajout de l'acide nitrique à la phase aqueuse

L'acidité de la phase aqueuse est un facteur important au cours de n'importe quel type d'extraction. Le pH agit simultanément sur la prédominance des espèces de La(III) présentes en solution aqueuse et sur la forme protonée ou ionisée de notre extractant (LI). L'étude de l'ajout de l'acide nitrique sur le rendement de l'extraction du La(III) est réalisée en variant la concentration de l'acide dans la phase aqueuse entre 0 et $0,07$ mol.L⁻¹.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 14 et la figure 20 suivante:

Tableau 14: Effet de la variation de la concentration initiale de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction du La(III)

$[HNO_3]$, mol.L ⁻¹	0,00	$5,16 \cdot 10^{-6}$	$7,73 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-3}$	0,014	0,07
Rdt, (%)	82,8	78,1	89,2	82,8	27,7	0,5

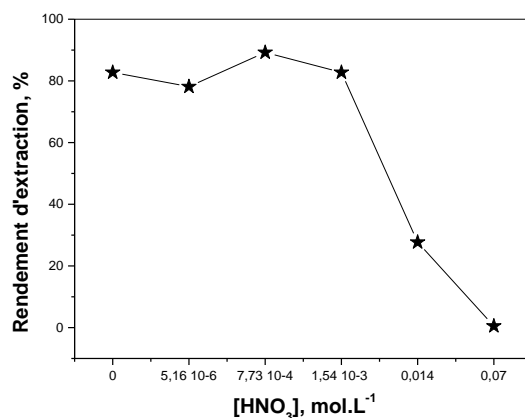


Figure 20: Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'acide nitrique dans phase aqueuse, $V_{\text{org}} = 1,0 \text{ mL}$, $V_{\text{aq}} = 1,0 \text{ mL}$, $t = 30 \text{ mn}$, $[\text{La}^{3+}] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{EX}] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

De la figure 20, on remarque que le rendement d'extraction du La(III) diminue lorsque la concentration de l'acide nitrique dépasse $7,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. A des concentrations inférieures, le rendement change peu. Ce résultat peut être attribué soit au comportement du La(III) ou au comportement du liquide ionique en présence de plus d'acide nitrique.

La spéciation des espèces de lanthane (La^{3+}) en phase aqueuse en fonction de l'acidité est donnée dans la figure 21 suivante:

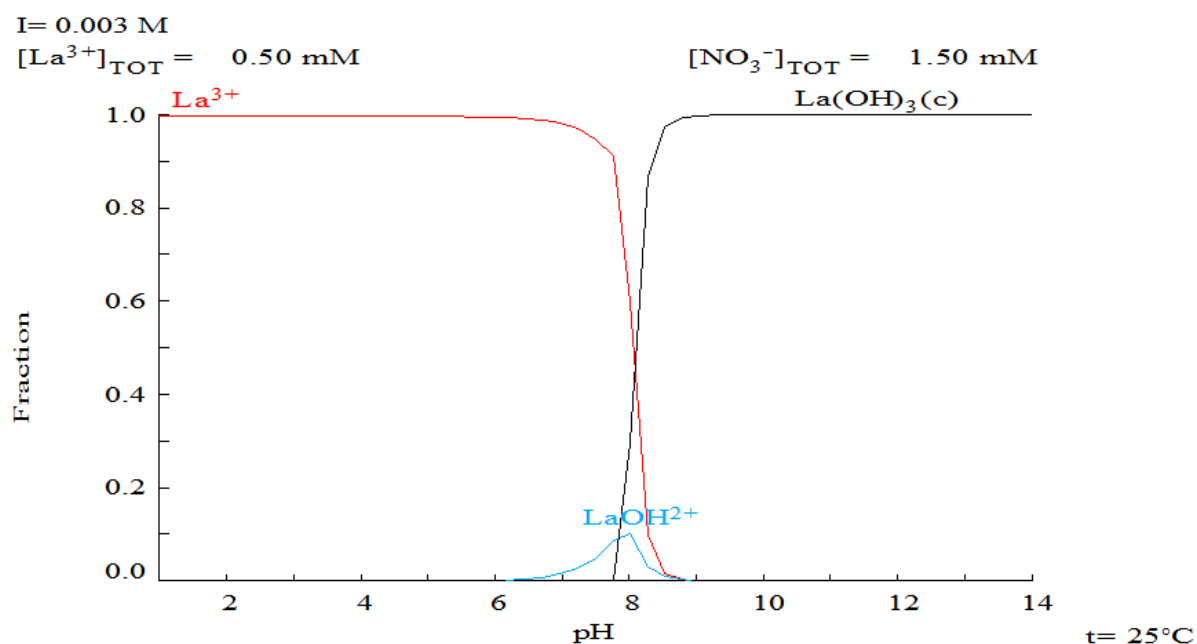


Figure 21: Diagramme de prédominance des espèces de La(III) en phase aqueuse en fonction du pH donné par le logiciel MEDUSA

De la figure 21, on remarque que le lanthane se trouve à 100% comme cation libre (La^{3+}) dans un milieu acide (présence de l'acide fort HNO_3), donc l'ajout de l'acide agit exclusivement sur le comportement du LI et l'évolution du rendement d'extraction peut être attribuée à :

- Dans un milieu acide, les atomes d'oxygène de l'anion (ascorbate) du LI peuvent être protonés. Ainsi les sites complexants du liquide ionique vont être bloqués et le rendement d'extraction chutera.
- La protonation des sites actifs du liquide ionique lui confère une charge positive qui rendra l'approche des cations La(III) difficile (répulsion électrostatique).

f. Effet du rapport volumique aqueux/organique

Le rapport du volume de la phase aqueuse et le volume de la phase organique est très important dans une extraction liquide – liquide. C'est ce facteur qui agit sur l'apparition ou non d'émulsion et c'est grâce à cette étude qu'on peut limiter les quantités de solvant organiques utilisées.

Les résultats de cette étude sont résumés dans le tableau 15 et présentés dans la figure 22 suivante:

Tableau 15: Résultats de l'effet du rapport volumique sur le rendement d'extraction

$V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$	0,25	0,33	0,50	1,00	2,00
Rdt, %	76,9	75,2	63,7	45,0	34,0

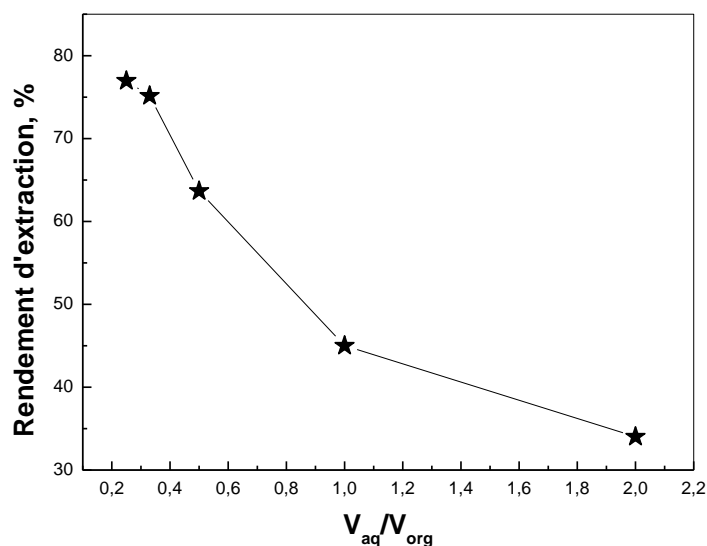


Figure 22: Effet du rapport volumique sur le rendement d'extraction du La(III) par le LI. $[\text{Ex}] = 2,0 \cdot 10^{-02}$ mol/L, $[\text{La}^{3+}] = 5,0 \cdot 10^{-04}$ mol/L, $\text{pH}=5.1$, $t=30$ mn, $T = 22$ °C.

Les résultats présentés dans la figure 22 montrent la variation du rendement d'extraction avec le rapport volumique des deux phases aqueuse et organique. Les résultats montrent qu'un rapport volumique V_{aq}/V_{org} égal à 0,25, correspond au meilleur rendement d'extraction (76,9%).

g. Effet de l'ajout de sels

Afin d'étudier l'effet de la présence de sels, en phase aqueuse, sur l'efficacité de l'extraction du Lanthane(III) nous avons ajouté des quantités mesurées de différents sels dans la phase aqueuse et nous avons fait notre extraction. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 16 et dans la figure 23.

Tableau 16: Evolution du rendement d'extraction en fonction de différents sels en phase aqueuse

Sels	Sans ajout	KCN	Na ₂ SO ₄	NaCl	Na ₂ S ₂ O ₄	NaNO ₃	KCl
Rdt, %	66,3	75,4	75,7	89,9	90,6	91,1	95,7

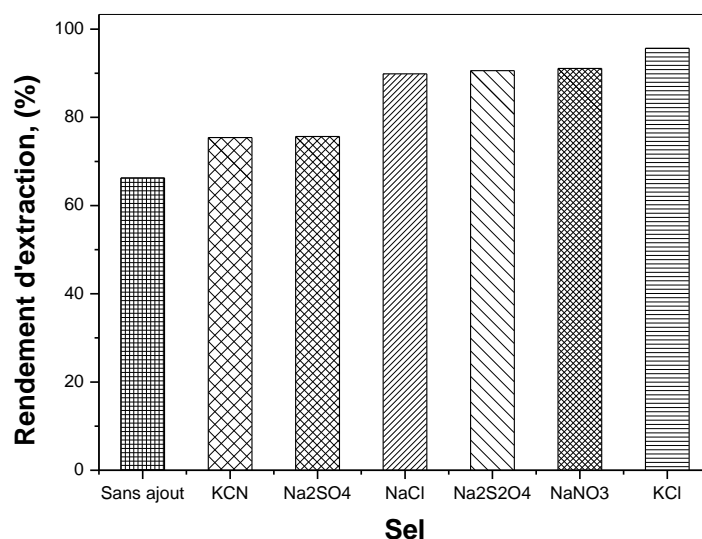


Figure 23: Evolution du rendement d'extraction du La(III) en présence de différents sels, $V_{org} = 1,0$ ml, $V_{aq} = 1,0$ ml, $[Ex] = 2,0 \cdot 10^{-02}$ mol.L⁻¹, $[La^{3+}] = 5,0 \cdot 10^{-04}$ mol/L, $[Sel] = 1,0 \cdot 10^{-01}$ mol.L⁻¹, pH=5.1, t = 30 mn, T = 22 °C.

D'après la figure 23, on remarque que l'ajout d'un sel a un effet positif sur l'extraction du La(III). L'apport positif des sels choisis diffère d'un sel à un autre et on peut classer ces sels par effet positif croissant comme suit :

KCN (75,5%) < Na₂SO₄ (75,7%) < NaCl (89,9%) < Na₂S₂O₄ (90,6%) < NaNO₃ (91,1%) < KCl (95,7%)

h. Effet de la température

L'effet de la température sur l'extraction du lanthane(III) a été étudié à quatre températures différentes : (20, 25, 30 et 35) \pm 0.5 °C. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 17 et dans la figure 24.

Tableau 17: Evolution du rendement d'extraction de l'uranyle en fonction de la température

T, °K	293	298	303	308
Rdt, (%)	77,7	83,9	85,4	86,1

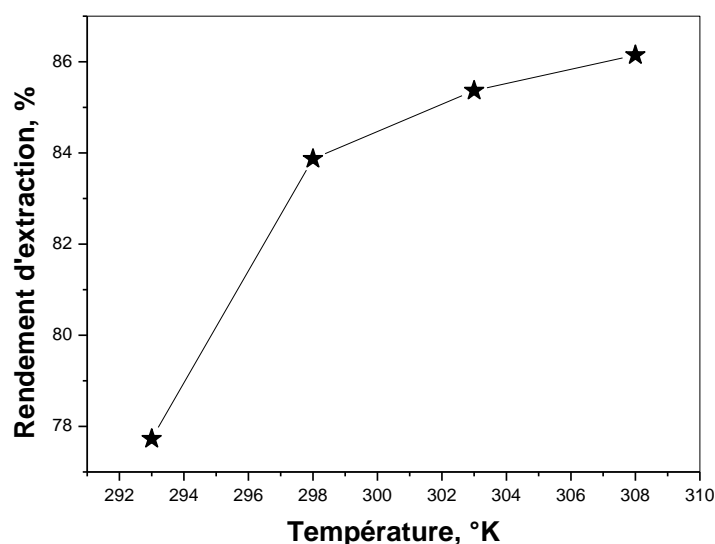


Figure 24: Evolution du rendement d'extraction du La(III) en fonction de la température, $V_{\text{org}} = 1,0$ ml, $V_{\text{aq}} = 1,0$ ml, $[\text{Ex}] = 2,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L, $[\text{La}^{3+}] = 5,0 \cdot 10^{-4}$ M, pH=5,1, t = 30 mn.

La courbe de la figure 24, montre qu'une augmentation de la température de l'extraction dans le domaine [20 °C – 35 °C] fait augmenter le rendement d'extraction. Ce résultat prédit un processus endothermique pour l'extraction.

e. Paramètres thermodynamique

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

$$\Delta G^\circ = -RT \ln D \quad (19)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (20)$$

De ces deux équations (19 et 20), on tire l'équation suivante (21), qui nous permettra de calculer ΔH° et ΔS° en traçant la courbe qui donne l'évolution de la constante D fonction de la température.

$$\ln D = -\Delta H^{\circ}/RT + \Delta S^{\circ}/R \quad (21)$$

D, T et R sont respectivement: le coefficient de partage du l'ion La^{3+} entre les deux phases à l'équilibre, la température et la constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

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

$$D = \frac{\overline{[\text{La}^{3+}]}}{[\text{La}^{3+}]} \quad (22)$$

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

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 18 et la figure 25.

Tableau 18: Evolution de Ln K en fonction de (1/T)

T, °C	20	25	30	35
(1/T), K	0,003411	0,003354	0,003298	0,003245
LnK	2,32281	2,42952	2,52798	2,58267

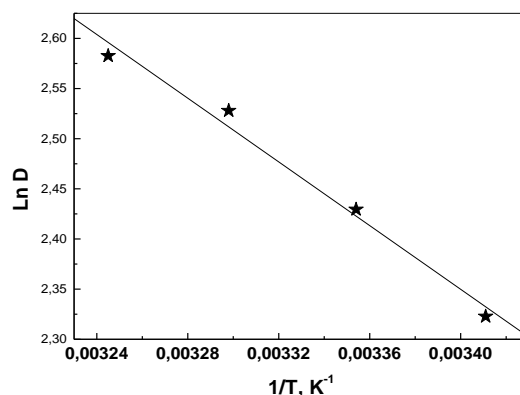


Figure. 25: L'évolution de LnD en fonction de la température

La courbe obtenue est une droite avec un coefficient de corrélation, $R = 0,9926$ et d'équation:

$$\ln D = -\frac{1588,06477}{T} + 7,74923 \quad (23)$$

La comparaison entre les deux relations 21 et 23, donne:

$$\frac{\Delta S^0}{R} = 7,74923 \Rightarrow \Delta S^0 = 7,74923 \times 8,314 = 64.42 \text{ J/mol.K}$$

$$\frac{\Delta H^0}{R} = 1588,06477 \Rightarrow \Delta H^0 = 1588,06477 \times 8,314 = 13,20 \text{ KJ/mol}$$

Les valeurs calculées de ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 sont résumées dans le tableau 19 suivant:

Tableau 19: 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
293	-5,675	13,20	64.42	0,993
398	-5,997			
303	-6,319			
308	-6,641			

De ce tableau on peut conclure que :

- ❖ Le processus d'extraction est endothermique ($\Delta H^0 > 0$). L'énergie nécessaire est communiquée au système grâce à l'agitation,
- ❖ L'augmentation de l'entropie ($\Delta S^0 > 0$) montre la formation de plus d'espèces instables dans le milieu de l'extraction,
- ❖ Le processus d'extraction est spontané ($\Delta G^0 < 0$) et favorisé par le chauffage car on remarque que ΔG^0 décroît lorsque la température augmente.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le travail réalisé se divise en deux parties. Dans la première partie, on a synthétisé un nouveau liquide ionique par la substitution du Cl^- de l'Aliquat 336 par l'anion ascorbate. Le liquide ionique obtenu a été caractérisé par spectroscopie IRTF, par comparaison de solubilité, par analyse thermogravimétrique et par chromatographie couche mince.

Dans la deuxième partie, on a appliqué ce liquide ionique dans l'extraction du cation La(III) à partir d'une phase aqueuse de nitrate. L'optimisation du procédé d'extraction a montré que :

- 30 minutes d'agitation est le temps suffisant pour atteindre l'équilibre d'extraction,
- Le rendement d'extraction augmente de 33,6 à 74,3 % lorsque la concentration de lanthane varie de $0,05 \cdot 10^{-3}$ à $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, puis il diminue
- D'après la valeur de la pente qui égale à ≈ 1 . On peut conclure que le lanthane(III) participe dans l'équilibre avec une stœchiométrie égale à 1.
- Le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration du liquide ionique dans la phase organique, le meilleur rendement est atteint (92,0%) à une concentration égale à $2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ avec une concentration en lanthane égale à $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Le rendement d'extraction du La(III) diminue lorsque la concentration de l'acide nitrique dépasse $7,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. A des concentrations inférieures, le rendement d'extraction ne change que peu.
- un rapport volumique $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$ égal à 0,25, correspond au meilleur rendement d'extraction (76,9%).
- L'ajout des sels KCN, Na_2SO_4 , NaCl, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, NaNO_3 et KCl, à la concentration 0,1 M, a un effet positif sur l'extraction du La(III) . L'apport positif des sels diffère d'un sel à un autre suivant le classement :
 $\text{KCN (75,5\%)} < \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ (75,7\%)} < \text{NaCl (89,9\%)} < \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \text{ (90,6\%)} < \text{NaNO}_3 \text{ (91,1\%)}$
- L'augmentation de la température de l'extraction dans le domaine [20 °C – 35 °C] fait augmenter le rendement d'extraction.
- Le processus d'extraction est endothermique ($\Delta H^0 > 0$).
- Le processus d'extraction est spontané ($\Delta G^0 < 0$) et favorisé par le chauffage.

Références bibliographiques

- [1]: M. Kaid, Thèse de doctorat : Synthèse d'acides phosphoniques & préparation de catalyseurs. Application à la catalyse et à l'extraction du Zn(II), Cu(II) et La(III), 2009 ; Université de Tlemcen, Algérie.
- [2]: B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán et S. Alvarez, « Covalent radii revisited », *Dalton Transactions*, 2008, p. 2832 - 2838 (DOI10.1039/b801115j)
- [3]: Lanthanides-Société chimique de France
- [4]: E. Jobin, Thèse de doctorat: Extraction d'actinides et de lanthanides par des liquides ioniques, fonctionnalisés ou non, 2009, Université de Strasbourg, France
- [5]: B. Guezzen, Thèse de doctorat: Les liquides ioniques & le D₂EHPA/TBP dans l'exaction liquide – liquide de Zn(II), Cd(II) & Hg(II); 2014, Université de Tlemcen, Algérie.
- [6]: T. Zaiz, Mémoire de master académique: Etude comparative de l'utilisation des liquides ioniques et solvants organiques pour l'extraction des composés aromatiques, 2014, Université d'Oran, Algérie.
- [7]: A. Messadi, Thèse de doctorat: Coordination du Cu(II) et Ni(II) avec un ligand polydenté azoté et Synthèse de liquides ioniques dérivés de la bétaïne : Application à l'extraction liquide-liquide de métaux, 2013, Université de Reims champagne-ardenne, France.
- [8]: D. Baylocq-Ferrier, Arlette Baillet-Guffroy, Fernand Pellerin. Méthodes d'analyse quantitative – Complexométrie, Techniques de l'ingénieur;PE 320.
- [9]: O. Abderrahim, Thèse de doctorat: Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de D2EHPA/TOPO et par l'acide polyethyleniminemethylene phosphonique, 2006, Université de Tlemcen, Algérie.
- [10]: 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, à l'Ecole Polytechnique de l'Université d'Orléans, France

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

[12]: A. Kadous, Thèse de doctorat: Extraction de l'ion Uranyle par procédés d'extractions Solide- Liquide & membrane liquide supportée, 2011, Université de Tlemcen, Algérie.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction de La(III) par la technique d'extraction Liquide-Liquide en utilisant un liquide ionique modifié de l'Aliquat 336. La caractérisation du liquide ionique est faite par spectroscopie IRTF, test de solubilité, masse volumique, chromatographie couche mince et analyse thermogravimétrique. Les conditions optimales d'extraction de La(III) ont été déterminé par l'étude de l'influence des paramètres; temps d'agitation, concentration initiale en ion La(III), concentration en LI, rapport volumique, acidité de la phase aqueuse, ajout de sel et température. Les paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) calculés indiquent que le processus d'extraction est endothermique et spontané.

Mots clés: Lanthane(III), extraction liquide-liquide, Liquide ionique, paramètres thermodynamique.

Abstract

This work focuses on the study of extraction of La(III) by the liquid-liquid extraction technique using an ionic liquid modified from Aliquat 336. The characterization of this ionic liquid was made by FTIR spectroscopy, test solubility, density, thin layer chromatography and TGA. The optimum extraction conditions of La(III) were determined by studying the influence of stirring time, initial ion concentration of La (III), IL concentration, volume ratio, acidity of the aqueous phase , adding salt and temperature. The calculated thermodynamic parameters (ΔH , ΔS , and ΔG) indicate that the extraction process is endothermic and spontaneous.

Keywords: Lanthanum (III), liquid-liquid extraction, Ionic liquid, thermodynamic parameters

ملخص

يركز هذا العمل على دراسة استخلاص La(III) بواسطة تقنية الاستخلاص سائل - سائل باستخدام سائل أيوني ناتج عن تعديل Aliquat 336. توصيف السائل الأيوني كان باستعمال طيف FTIR، اختبار الذوبان، والكثافة، كروماتوغرافيا طبقة رقيقة و TGA. تم تحديد أفضل شروط استخراج La(III) من خلال دراسة عدة عوامل: تأثير وقت المزج، التركيز المولي ل La(III)، تركيز LI، نسبة الحجم والحموضة في الوسط المائي، إضافة أملاح ودرجة الحرارة. العوامل الحراردينامكية (ΔH , ΔS , ΔG) المحسوبة تشير إلى أن عملية الاستخلاص ماصة للحرارة وعفوية.

الكلمات المفتاحية: اللنتان (III) استخلاص سائل- سائل، سائل أيوني، العوامل الحراردينامكية.