



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : **Chimie Analytique**

Par :

**M<sup>elle</sup> GHAITRI Ferial**

**M<sup>elle</sup> SAFI Oum Dahar**

Sur le thème

---

## **Modification de l'anion de l'Aliquat 336 et application dans l'extraction du Pb(II)**

---

Soutenu publiquement le 15 juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr OUKEBDANE Khalil	Docteur	Université de Tlemcen	Président
Mr ABDERRAHIM Omar	Professeur	Université de Tlemcen	Encadrant
Mme REKKAB AMARA-Afaf	Docteur	Cu de Maghnia	Examinatrice
Mme DIDI Amel	Docteur	Université de Tlemcen	Examinatrice

*Année Universitaire : 2021 ~ 2022*



## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à la personne qui m'a donné ma vie,  
symbole de tendresse, à ma mère*

*A mon père, qui a été mon ombre durant toutes les années des  
Études, et qui a veillé tout ma vie à m'encourager, à me donner  
L'aide*

*A ma grand-mère et mes tantes à qu'elles j'ai souhaité une longue et  
heureuse vie*

*A ma sœur : ZINEB*

*A mes frères : AHMED, ABDESLAM, MORAD*

*Tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin exprimeront ici ma  
gratitude.*

*Oum Dahar SAFI*



## *Dédicace :*

*Avant tout je remercie « ALLAH » tout puissant qui m'a donné le courage, la volonté et la force pour réaliser ce rêve « Alhamdolilah »*

*Je dédie ce modeste travail*

*À mes chers parents mon père AHMED et ma mère HOUARIA pour leur patience, leur amour, leur soutien et leur encouragement.*

*À mon frère et mes sœurs.*

*À toute ma famille.*

*À mes amis et mes camarades et tous ceux qui me sont chère.*

*À mon binôme Oum Dahar pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension au long de ce projet.*

*À toute personne m'ayant aidé de près ou de loin, trouve ici l'expression de ma reconnaissance.*

*Sans oublier toutes les professeurs de mon cursus scolaire que ce soit du primaire, moyen, secondaire ou de l'enseignement supérieur.*

*Feriel GHATRI*

## *Remerciements*

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 *Mr DIDI Mohammed Amine*, 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.

Nous tenons particulièrement à remercier notre encadreur *Mr ABDERRAHIM Omar* pour toute l'aide précieuse et le soutien qu'il nous a apportés durant l'accomplissement de ce travail. Il a fait preuve de bienveillance, d'une grande disponibilité et a été une source constante de conseils qui ont rendus ce travail très enrichissant sur le plan scientifique mais aussi sur le plan humain.

Nous remercions Monsieur le docteur OUKEBDANE Khalil d'avoir accepté de présider le jury de notre mémoire de fin d'études.

Nous remercions également mesdames les docteurs DIDI Amel et REKKAB Amara d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Nous remercions aussi l'ensemble du personnels du laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) et particulièrement Mme BELDJELALI Samira d'avoir veillé à mettre à notre disposition les bonnes conditions pour terminer notre travail, pour la sympathie qu'ils nous ont témoignée et aussi pour toute l'aide qu'ils ont portée à l'accomplissement de cette mémoire.

Nos remerciements les plus sincères vont à tous nos professeurs de Master pour ces deux années. Leur accessibilité et leur sens moral ont fait que notre formation se passe dans les meilleures conditions.

Enfin, mes remerciements s'adressent à tous les personnels responsables du département de chimie.

## Abréviation

LI : liquide ionique.

Aliquat336 : Chlorure de méthyltrioctylammonium.

HX : halogénure d'acide

RMN<sup>1</sup>H : résonance magnétique nucléaire du proton

THF : tetrahydrofurane

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> : l'ion nitrate

TfO<sup>-</sup> : trifluorométhanesulfonate

NTf<sub>2</sub> : Bis(trifluorométhylsulfonyle)imide

BF<sub>4</sub><sup>-</sup> : tétrafluoroborate

PF<sub>6</sub><sup>-</sup> : hexafluorophosphate

Rdt, % : Rendement d'extraction en pourcentage.

D : facteur de distribution.

M : Métal.

S : Siemens.

A : Angström.

pm : pico-mètre.

ev : Electron-volt.

J. C : Jésus- Christ.

PAR :4-(2-pyridylazo)résorcinol.

Abs : Absorbance.

λ<sub>max</sub>: Longueur d'onde maximale (nm).

M<sup>m+</sup> : L'espèce métallique à extraire.

X<sup>-</sup> : L'anion associé à l'espèce métallique.

MX<sub>m</sub>E<sub>org</sub> : Complexe formé en phase organique entre l'extractant et le cation métallique associé à l'anion minéral.

HL : Acide organique.

ML<sub>morg</sub> : Sel organique.

[A]<sub>f org</sub> : Concentration final de soluté A présent dans la phase organique.

[A]<sub>i</sub> : Concentration initial de soluté A présent dans la phase aqueuse.

V<sub>aq</sub> : Volume de la phase aqueuse.

V<sub>org</sub> : Volume de la phase organique.

K<sub>c</sub> : Constante d'équilibre.

$\overline{[Pb^{2+}]}$  : La concentration de Pb(II) en phase organique à l'équilibre.

$[Pb^{2+}]$ : La concentration de Pb(II) en phase aqueuse à l'équilibre.

UV-vis : Rayonnement ultraviolet visible.

pH: potentiel hydrogène.

pka : constante d'équilibre d'un acide faible.

K : Température en kelvin.

R : constante des gaz parfait.

r : coefficient de corrélation.

## Table des matières

### Introduction générale

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>1. Généralité sur l'extraction .....</b>	<b>2</b>
1.1. Introduction .....	2
1.2. Procédés d'extraction .....	2
<b>2. Généralité sur l'extraction liquide-liquide .....</b>	<b>3</b>
2.1. Définition.....	3
2.2. Principe.....	3
2.3. Cinétique d'extraction .....	3
2.4. Paramètres d'extraction .....	4
2.4.1. Coefficient de distribution.....	4
2.4.2. Le rendement d'extraction .....	4
2.4.3. Facteur de séparation.....	5
2.5. Différents types d'extraction liquide-liquide.....	5
2.5.1. Extraction simple.....	5
2.5.2. Extraction répétée (successive, continue) .....	6
2.6. Classification des différents mécanismes d'extraction.....	7
2.6.1. Extraction par solvation.....	7
2.6.2. Extraction par échange de cations .....	7
2.6.3. Extraction par chélation .....	8
2.6.4. Extraction par échange d'anions .....	8
2.7. Propriété des composants de la phase organique.....	8
2.7.1. Solvant.....	8
2.7.2. Extractant .....	8
2.7.3. Diluant.....	9
2.8. Domaine d'application .....	9
2.9. Mélange d'extractants et synergie .....	9
<b>2. Généralité sur les liquides ioniques .....</b>	<b>10</b>
2.1. Introduction .....	10
2.2. Définition.....	10
2.3. Historique .....	11
2.4. Synthèse des liquides ioniques .....	12
2.4.1. Réaction de quaternisation d'un noyau ammonium.....	12

2.4.2.	Réaction d'échange de l'anion .....	13
2.5.	Propriétés physico-chimiques des LI.....	13
2.5.1.	Viscosité .....	13
2.5.2.	Densité.....	13
2.5.3.	Stabilité thermique .....	14
2.5.4.	Toxicité.....	14
2.5.5.	Solubilité dans l'eau et dans les solvants organiques.....	14
2.6.	Applications des liquides ioniques .....	15
2.7.	Purification et pureté des liquides ioniques .....	15
2.8.	Le liquide ionique étudié dans ce mémoire .....	16
2.8.1.	Aliquat 336.....	16
2.8.2.	Acide sulfamique.....	16
2.8.3.	Identification des risques.....	17
<b>Les métaux .....</b>	<b>18</b>	
<b>1. Introduction.....</b>	<b>18</b>	
<b>2. Généralités sur les métaux lourds .....</b>	<b>18</b>	
<b>3. Le Plomb .....</b>	<b>19</b>	
3.1.	Propriétés physico-chimiques.....	19
3.2.	Solubilité du plomb et de ces composés .....	21
3.3.	Spéciation du plomb .....	21
3.4.	Les oxydes du plomb.....	22
3.5.	Sources du plomb dans l'environnement.....	22
3.5.1.	Sources naturelles.....	22
3.5.2.	Sources anthropique .....	22
3.6.	Utilisation du plomb et de ces dérivés.....	22
3.7.	Procédés d'élimination et de récupération des métaux lourds .....	23
3.8.	Le devenir du plomb dans l'environnement et son impact.....	23
3.9.	Effet de plomb sur la santé .....	24
<b>Technique d'analyse.....</b>	<b>25</b>	
<b>1. Introduction.....</b>	<b>25</b>	
<b>2. Techniques d'analyse.....</b>	<b>25</b>	
2.1.	Les techniques classiques .....	25
2.2.	Les techniques modernes.....	25
<b>3. Spectrométrie UV-Visible .....</b>	<b>25</b>	

3.1.	Introduction .....	25
3.2.	Principe .....	26
3.3.	La loi de Beer-Lambert.....	27
3.4.	Validité de la loi de Beer – Lambert.....	28
3.5.	Appareillage.....	28
3.5.1.	Spectrophotomètre mono-faisceau .....	28
3.5.2.	Spectrophotomètre à double-faisceau .....	29
<b>4.</b>	<b>Généralité sur Le 4- (2-pyridylazo)resorcinol (PAR).....</b>	<b>29</b>
4.1.	Caractéristique physico-chimique du PAR.....	30
4.2.	Utilisation du PAR comme agent complexant .....	30
	<b>Partie expérimentale .....</b>	<b>32</b>
<b>1.</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>32</b>
<b>2.</b>	<b>Produits chimiques et matériels utilisés.....</b>	<b>32</b>
2.1.	Produits chimiques .....	32
2.2.	Matériels utilisés.....	33
<b>3.</b>	<b>Synthèse du liquide ionique.....</b>	<b>33</b>
<b>4.</b>	<b>Caractéristiques du liquide ionique synthétisé .....</b>	<b>34</b>
<b>5.</b>	<b>Préparation des différentes solutions.....</b>	<b>34</b>
5.1.	Préparation de la solution mère de Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	34
5.2.	Préparation de la solution tampon à pH = 9,2 .....	34
5.3.	Préparation d'une solution du 4-(2-pyridylazo) résorcinol (PAR) 10 <sup>-3</sup> M .....	35
<b>6.</b>	<b>Courbe d'étalonnage.....</b>	<b>35</b>
<b>7.</b>	<b>Procédé d'extraction .....</b>	<b>35</b>
<b>8.</b>	<b>Etude paramétrique.....</b>	<b>37</b>
8.1.	Effet du temps.....	37
8.2.	Effet de la concentration.....	37
8.3.	Effet de température .....	37
8.4.	Effet de pH.....	38
<b>9.</b>	<b>Instrument et méthode d'analyse .....</b>	<b>38</b>
9.1.	Instrument d'analyse.....	38
9.2.	Méthode d'analyse.....	38
	<b>Partie Résultats et Discussions .....</b>	<b>40</b>
<b>1.</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>40</b>
<b>2.</b>	<b>Synthèse et caractérisation du liquide ionique.....</b>	<b>40</b>

2.1. Synthèse du liquide ionique.....	40
2.2. Caractérisation du liquide ionique.....	41
<b>3. Application du LI dans l'extraction du Pb(II) .....</b>	<b>41</b>
3.1. Introduction .....	41
3.2. Analyse par UV-visible de Pb(II).....	42
<b>4. Etude paramétrique.....</b>	<b>43</b>
4.1. Introduction .....	43
4.2. Effet du temps d'agitation .....	44
4.3. Effet de la concentration.....	46
4.4. Effet de pH initial .....	47
4.4.1. Diagramme de prédominance.....	48
4.5. Effet de la température .....	49
4.5.1. Paramètres thermodynamiques .....	49
<b>Conclusion .....</b>	<b>52</b>
<b>References bibliographiques .....</b>	<b>53</b>
<b>Résumé.....</b>	<b>61</b>

*Introduction*

*Générale*

## Introduction générale

La pollution de l'environnement par les métaux lourds provoque souvent de dangereux déséquilibres écologiques. La récupération et l'élimination des métaux lourds présents dans différents rejets industriels est un processus très important et indispensable pour la sauvegarde de l'environnement. Cette opération est possible à l'aide de l'utilisation de la méthode d'extraction liquide-liquide [1].

Les avantages de l'extraction liquide-liquide résident dans sa simplicité et surtout dans ses performances élevées, son efficacité et le coût relativement bas des équipements employés [2].

Tout au long du développement de cette technologie, différents types d'agent d'extraction ont été employés. Ce sont généralement des composés organiques avec une forte capacité de coordination avec les ions métalliques [3]. L'Aliquat 336 modifié a été utilisé comme extractant dans le processus d'extraction liquide-liquide pour l'isolation et la purification du plomb en raison de ses bonnes propriétés physicochimiques.

Notre travail porte sur l'application de l'Aliquat 336 modifié dans l'extraction de cation Pb(II) d'un milieu aqueux nitré. Des tests d'extraction sont effectués dans des erlenmeyers sous agitation magnétique et en changeant quelques paramètres physico-chimiques afin d'optimiser le processus d'extraction et de vérifier l'efficacité de notre extractant modifié.

Les paramètres physico-chimiques considérés dans ce travail sont le temps d'agitation, le pH du milieu aqueux, la concentration initiale en Pb(II) en milieu aqueux et la température. De telles explorations permettent d'améliorer la capacité d'extraction de ce ligand utilisé en vers ce métal en optimisant son efficacité [4].

Outre l'introduction générale, le contenu de ce mémoire est divisé en cinq chapitres dont :

- ✚ Un premier chapitre consacré aux rappels bibliographiques sur l'extraction en générale, l'extraction liquide-liquide, et les liquides ioniques.
- ✚ Un second chapitre réservé à la partie bibliographique sur le plomb.
- ✚ Un troisième chapitre réservé à la partie bibliographique sur la technique d'analyse du Pb(II) en milieu aqueux.
- ✚ Un quatrième chapitre dans lequel on présente toute la partie expérimentale réalisée au laboratoire.

Un cinquième chapitre dans lequel on présente nos résultats expérimentaux avec la discussion et la comparaison des données analytiques obtenues avec ceux de la littérature qui se rapprochent directement à notre travail.

# *Chapitre I*

*Techniques d'Extraction*

*&*

*Liquides Ionique*

## Techniques d'Extraction & Liquides Ionique

### 1. Généralité sur l'extraction

#### 1.1.Introduction

En chimie, un processus de séparation est une technique utilisée pour isoler ou séparer certains constituants d'un mélange en plusieurs phases distincts. Les produits séparés ont des propriétés chimiques et/ou physiques spécifiques comme la taille, l'électronégativité, la température d'ébullition, etc [5].

Le processus de séparation est équivalent à un processus de transfert de masse. La classification des techniques de séparation dépend de la nature des moyens physiques ou chimiques employés. Le choix de la technique de séparation dépend des avantages et des inconvénients de chaque technique. La technique de séparation physique est privilégiée pour sa facilité. Les systèmes (métaux) qui ne peuvent pas être séparés par des techniques physiques nécessitent une séparation chimique plus complexe basé sur l'ajout de réactifs. Généralement, un mélange est une association de deux états quelconques ou plus : solide-liquide, solide-solide, solide-gaz, liquide-liquide, liquide-gaz, gaz-gaz, mélange solide-liquide-gaz, etc. Selon la nature du mélange, différentes méthodes peuvent être utilisées pour isoler les composants du mélange. La substance qu'on cherche à séparer du reste du mélange et des phases est appelée analyte. Dans certains cas, deux ou plusieurs procédés sont nécessaires pour obtenir la séparation souhaitée [5].

#### 1.2.Procédés d'extraction

Parmi les techniques, les plus évoluées et les plus utilisées, on peut citer la séparation par précipitation, par décantation, par filtration, par chromatographie, par évaporation, par distillation, par extraction : (liquide-liquide et solide-liquide), etc. [5].

L'avenir de l'extraction est un domaine étroitement lié au développement des agents extractants ou agents complexants, dont la production industrielle s'est fortement accrue et diversifiée ces dernières années [6]. Parmi les extractants liquide, on peut citer l'Aliquat 336 qui occupe une place prépondérante dans les procédés d'extraction liquide-liquide en raison de ses performances.

## 2. Généralité sur l'extraction liquide-liquide

### 2.1. Définition

Dans la seconde moitié du XX<sup>ème</sup> siècle, L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant a connu un développement considérable essentiellement avec le développement de l'industrie nucléaire [4].

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation d'espèces chimiques, qui consiste à faire passer les constituants d'un solvant vers un autre solvant (solvant d'extraction) à condition que les deux solvants ne soient pas miscibles. Dans le cas où l'espèce chimique à extraire est un sel ou un acide inorganique, la première phase est une solution aqueuse et la deuxième phase est une solution organique insoluble ou peu soluble dans l'eau [6].

### 2.2. Principe

Le principe de l'extraction liquide-liquide est de rendre soluble le sel ou l'acides inorganiques dans une phase organique en les complexant avec une molécule tensioactive. Cette molécule est constituée de deux parties : une partie hydrophile attirée par l'eau et une autre partie hydrophobe qui est repoussé par l'eau (attirée par le solvant organique) [7].

La complexation a lieu à l'interface des deux phases non miscibles. Les agents complexants sont piégés à la surface dont la partie hydrophobe reste dans la phase organique alors que la partie hydrophile passe dans la phase aqueuse dont le but d'attirer les molécules (cations + anions) de la phase aqueuse [6]. A l'équilibre il y a autant de molécule qui passe de la phase aqueuse vers la phase organique que celles qui fait le mouvement inverse : la concentration à l'interface des deux phases est constante.

Afin d'effectuer cette extraction liquide-liquide, deux opérations différentes doivent être réalisées :

- Bien mélanger les deux phases (agitation magnétique, mécanique ou par vibration).
- Séparer les deux phases par décantation (simple ou par centrifugation) [8].

### 2.3. Cinétique d'extraction

Les bases de la cinétique chimique restent valables dans le domaine de la cinétique des extractions liquide-liquide. La question du taux de la matière transférée au cours d'une extraction liquide/liquide est essentielle pour les ingénieurs chargés de la conception et du dimensionnement du réacteur d'extraction [9]. La réaction au début du transfert de soluté aura lieu, le plus souvent à l'interface biphasiques et se poursuivra jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint [10].

Ainsi, dans le cas général, la cinétique de transfert d'une espèce d'une phase aqueuse (cette dernière peut exister à l'état libre, hydraté ou complexé) vers une phase organique peut être simultanément dépendante de [11] :

- ❖ Cinétique des réactions chimiques,
- ❖ Vitesse de transport (par diffusion moléculaire convective ou par écoulement turbulent).

## 2.4. Paramètres d'extraction

### 2.4.1. Coefficient de distribution

Soit le soluté (M) partagé entre deux liquides non miscibles par différence de solubilité selon l'équation [3] :

$$M_{aq} \leftrightarrow \bar{M} \quad (1)$$

Ou  $M_{aq}$  est la concentration de notre analyte en phase aqueuse

$\bar{M}$  est la concentration de notre analyte en phase organique

Le suivi de l'efficacité de l'extraction peut se faire par le calcul de :

✚ Le coefficient de distribution (D) d'une espèce (M) entre les deux phases organique et aqueuse :

$$D = \frac{\bar{M}}{M} \quad (2)$$

### 2.4.2. Le rendement d'extraction

Le rendement d'extraction peut s'exprimer par la relation suivante [2] :

$$R(\%) = \frac{[A]_{f\ org} \times V_{org}}{[A]_i \times V_i} \times 100 \quad (3)$$

$$R(\%) = \frac{[A]_{f\ org} \times V_{org}}{[A]_{f\ aq} \times V_{aq} + [A]_{f\ org} \times V_{org}} \times 100 \quad (4)$$

$$R(\%) = 100 \times \frac{D_A}{D_A + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \quad (5)$$

$[A]_{f\ org}$  : Concentration finale de l'espèce A dans la phase organique.

$[A]_{f\ aq}$  : Concentration finale de l'espèce A dans la phase aqueuse.

$V_{org}$  : Volume de la phase organique.

$V_{aq}$  : Volume de la phase aqueuse.

$D_A$  : Facteur de distribution de l'espèce A.

Le rendement est exprimé par le rapport des concentrations car les volumes de phases aqueuse et organique sont identiques.

Sur cette équation, on remarque que le rendement d'extraction est fonction du coefficient de distribution (D) et du rapport entre le volume de la phase aqueuse et celui de la phase organique.

Dans le cas où ce rapport volumique des deux phases (aqueuse et organique) est égale à 1, l'équation s'écrit comme suit :

$$R(\%) = 100 \times \frac{D}{D + 1} \quad (6)$$

### 2.4.3. Facteur de séparation

Le facteur de séparation de deux espèces (M et N) présentes en solution ( $\alpha_{mn}$ ) est défini par le rapport des deux coefficients de distribution des deux composés comme suit [4] :

$$\alpha_{M,N} = \frac{D_M}{D_N} \quad (7)$$

## 2.5. Différents types d'extraction liquide-liquide

### 2.5.1. Extraction simple

#### Principe

L'étape initiale est une solution constituée de la substance S dissoute dans le solvant A. L'extraction de l'espèce S se fait par un autre solvant (B). Ce solvant doit satisfaire, au moins, deux critères [13]:

- Être le moins miscible avec le solvant A,
- Être meilleur solubilisant de S uniquement.

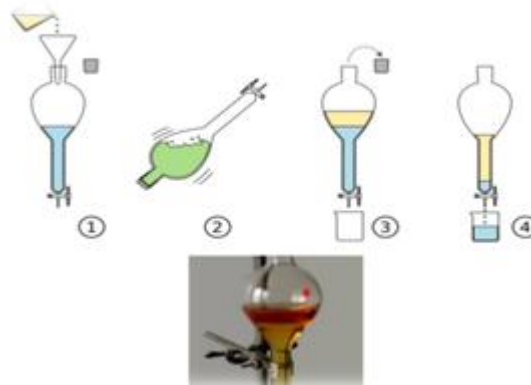
Après une forte agitation, du mélange hétérogène des deux phases, suivi par une décantation, on obtient :

- ✚ Une phase B riche en espèces S.
- ✚ Une phase A appauvrie en substance S.

Remarque : L'extraction de la substance S du solvant A vers le solvant B peut se faire en une seule étape ou en plusieurs étapes.

#### Mise en œuvre pratique

A l'échelle d'un laboratoire : On utilise des ampoules à décanter de différentes formes et tailles pour l'extraction. L'agitation peut être mécanique ou manuelle [13]



**Figure 1** : Mise en œuvre pratique d'une extraction liquide-liquide simple.

Remarque : Certains solvants (dichlorométhane, chloroforme) forment avec l'eau des émulsions à l'interface biphasique plus ou moins stable. Pour pouvoir séparer, les deux phases, on doit casser cette émulsions par :

- La modification du pH du mélange (en général, les émulsions sont plus stables en milieu alcalin),
- Par chauffage,
- Par ajout de tensioactifs (alcools lourds, ...),
- Par centrifugation.

### 2.5.2. Extraction répétée (successive, continue)

#### Principe

Ce type d'extraction est réalisée lorsque le  $K_p < 1$  c'est-à-dire les solutés sont mieux solvaté en phase aqueuse par rapport à la phase organique. L'extraction répétée ou successive se fait par la répétition de plusieurs extraction simple sur le même échantillon (solution de S) avec de nouveaux volume du solvant B. Plus le nombre de cycle d'extraction augmente plus le constituant S est retiré du solvant A. Les volumes du solvant B utilisés sont par la suite mélangé et évaporer pour récupérer notre analyte [13].

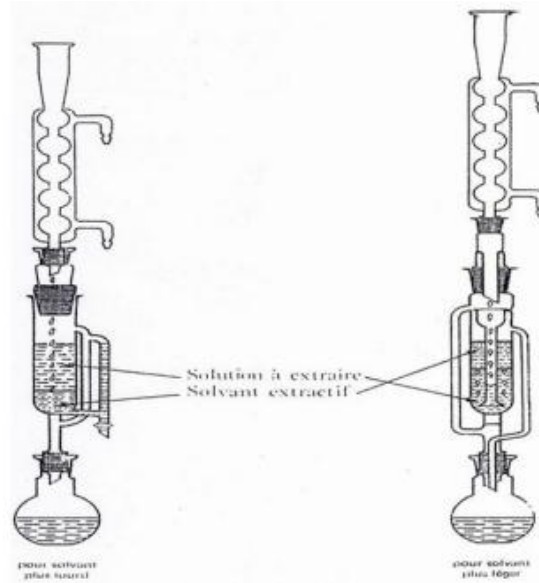
#### Mise en œuvre pratique

Dans le laboratoire

L'extraction répétée ou successive se fait dans des équipements spécifiques.

En effet, lorsque le solvant extractant passe en continu dans la solution de notre échantillon (fixe), on parle d'extraction en continue. Cette technique est utilisée lorsque le rendement d'extraction en une seule étape est faible. Dans cette technique, le cycle de distillation,

condensation et extraction est répété pendant le temps nécessaire pour atteindre un rendement d'extraction satisfaisant.

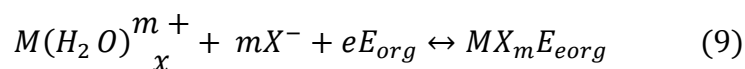
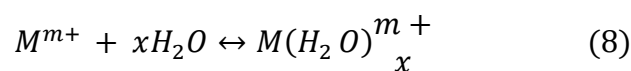


**Figure 2:** Perforateur de Jalade.

## 2.6. Classification des différents mécanismes d'extraction

### 2.6.1. Extraction par solvation

Les extractants les plus couramment employés sont des composés neutres avec un ou plusieurs atomes donneurs de doublets électroniques (hétéroatomes tels que O, N, S et P) capables de former des liaisons de coordination avec des acides de Lewis (protons ou cations métalliques). Les substances extraites sont solvatées sous forme de molécules électriquement neutres. L'équation de la réaction d'extraction du cation  $M^{m+}$  est [13] :

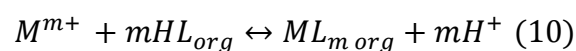


E: extractant neutre

$X^- = (Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, \text{etc})$

### 2.6.2. Extraction par échange de cations

Certains acides organiques HL, d'acidité suffisante, tels que les acides carboxyliques, les acides sulfoniques, les acides phosphoriques, ..., forment des sels organiques avec les cations métalliques solubles dans les phases organiques. L'extraction s'effectue par une simple réaction de l'acide organique avec le cation métallique de la phase aqueuse en échangeant ce dernier par un proton de l'acide comme suit [3] :

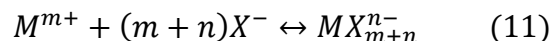


### 2.6.3. Extraction par chélation

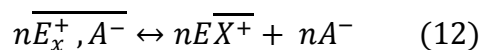
Dans un système d'extraction chélatant, la molécule d'extraction agit à la fois comme échangeur de cations et comme solvatant : c'est-à-dire qu'elle possède une fonction acide -OH ou -SH d'une part et un atome donneur d'électrons (N, O ou S). Dans ces systèmes, les ions métalliques se lient à l'agent complexant pour former un cycle à cinq ou six atomes [11].

### 2.6.4. Extraction par échange d'anions

L'extraction par échange d'anions se fait en deux étapes : la première étape, il faut que le métal forme avec l'anion minéral  $X^-$  des espèces anioniques selon la réaction [8] :



Puis, l'extraction capable d'échanger des anions selon la réaction :



## 2.7. Propriété des composants de la phase organique

### 2.7.1. Solvant

Le solvant est un composé organique liquide capable de se lier avec des solutés (métaux) miscible dans la phase organique. Il possède des propriétés physico-chimiques lui permettant de former une phase organique continue non miscible avec la phase aqueuse [4].

### 2.7.2. Extractant

Le passage efficace de l'espèce métallique de la phase aqueuse vers la phase organique est assuré par la forte interaction entre l'extractant et l'espèce métallique à extraire.

C'est un composé qui peut former des complexes organométalliques solubles dans les phases organiques avec les solutés métalliques de la phase aqueuse. Les critères de validation des bonnes propriétés extractants sont [4] :

- ✓ Relativement bon marché (moins cher),
- ✓ Ne forme pas d'émulsion stable lorsqu'il est mélangé avec la phase aqueuse,
- ✓ Faible solubilité dans la phase aqueuse,
- ✓ Possède une bonne stabilité mécanique et thermique, notamment lors d'une utilisation ou recyclage en mode continu,
- ✓ Purification facile après utilisation,
- ✓ Possède une grande capacité de charge envers le métal,
- ✓ Bonne solubilité dans les diluants aliphatiques et aromatiques.

Les extractants sont divisés en trois catégories : les échangeurs de cations, les échangeurs d'anions et les agents solvatants [14].

### 2.7.3. Diluant

C'est un composé qui n'a aucune affinité pour la substance à extraire et qui a le grand avantage de constituer une phase organique continue non miscible avec les solutions aqueuses. Par conséquent, selon la loi de Taube [8], c'est un composé qui n'affecte pas l'extraction des ions métalliques.

Il est couramment utilisé pour dissoudre les extractants, diluer les solvants et surtout stabiliser les propriétés physicochimiques de la phase organique [8].

### 2.8. Domaine d'application

L'extraction liquide-liquide est nécessaire dans multiples applications industrielles telles que la purification des solutions concentrées, la séparation, la récupération et la concentration d'éléments métalliques [6].

L'industrie nucléaire utilise très efficacement l'extraction liquide-liquide pour la séparation des produits de fission uranium-plutonium lors du traitement du minerai d'uranium, de la purification de l'uranium et du traitement des combustibles nucléaires [6].

Depuis les années 1960, on a assisté à la généralisation de cette méthode en hydrométallurgie pour la récupération des métaux comme le cuivre, le gallium, l'uranium et d'autres métaux stratégiquement importants qui sont utilisés dans les technologies les plus avancées [14]. Entre 1955 et 1965, L'évolution d'autres industries telles que le raffinage du pétrole, la pétrochimie et d'autres industries a aussi démontré l'importance et l'utilité de ce processus [13].

### 2.9. Mélange d'extractants et synergie

Selon M Taube l'effet synergique est l'augmentation du coefficient de partage du métal en utilisant un mélange des deux extractants. L'effet contraire est appelé synergie négative ou antagonisme [7].

On définit le coefficient de synergie S :

$$S = \log \frac{D_{1+2}}{D_1 + D_2} \quad (13)$$

$S < 0$  synergie négative

$S > 0$  synergie positive

$S = 0$  pas d'effet

$D_1$  : coefficient de distribution obtenue avec l'extractant 1.

$D_2$  : coefficient de distribution obtenue avec l'extractant 2.

$D_{1+2}$  : coefficient de distribution obtenue avec le mélange 1+2.

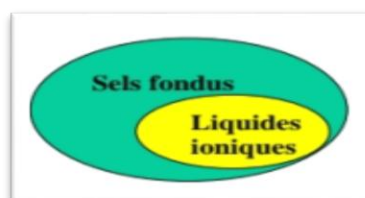
## 2. Généralité sur les liquides ioniques

### 2.1. Introduction

Les liquides ioniques sont des composés entièrement ioniques avec des points de fusion inférieurs à 100°C. Idéalement, les liquides ioniques ont des pressions de vapeur très faibles, voire non mesurables. La séparation des liquides ioniques se fait par distillation car l'exposition aux vapeurs incontrôlées est négligeable à cause de cette nature non volatile. Les liquides ioniques ont une stabilité thermique élevée et sont relativement faciles à synthétiser. Les liquides ioniques fournissent une forte solvataion car il s'agit d'un milieu non coordonnant et peut dissoudre de nombreux espèces organiques et inorganiques. Toutes ces propriétés en font des supports idéaux pour développer la chimie verte [15,16].

### 2.2. Définition

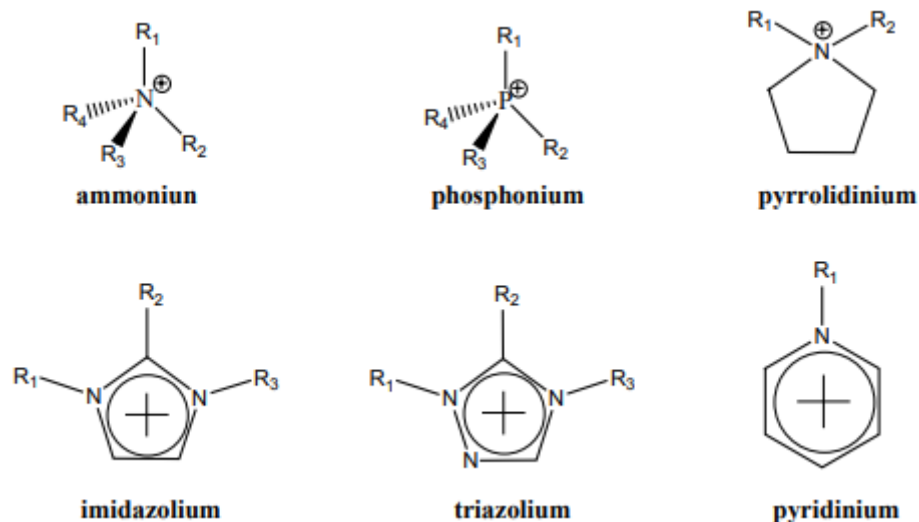
Les liquides ioniques ont plusieurs appellations telles que « sels fondus », « liquides ioniques à température ambiante » ou « sels liquides organiques » [17]. Les sels liquides diffèrent de tous les sels fondus en ce qu'ils ont un point de fusion inférieur à 100°C, mais la plupart d'entre eux sont liquides à température ambiante. Les liquides ioniques sont principalement composés de cations organiques, associés à des anions organiques ou inorganiques, et les combinaisons cation/anion possibles sont très importantes ( $>10^6$ ) et en constante évolution [18].



**Figure 3 :** les liquides ioniques, un sous ensemble des sels fondus.

Les cations les plus souvent rencontrés sont volumineux et asymétriques. Les plus anciens sont les phosphoniums, les ammoniums quaternaire tels que les tétraalkylphosphoniums, mais de nombreux LI sont basés sur des systèmes hétéroaromatiques tels que les alkylpyridiniums, les triazoliums et même les alkylpyrrolidiniums. Les plus étudiés sont les sels d'imidazolium avec différentes substitutions sur les atomes de carbone et d'azote [18].

Par ailleurs, une série de cations fonctionnalisés ont été récemment développés, surtout des cations porteurs de groupements alcool, amine ou éther, acide ou ester carboxylique, vinyle, thiol et allyle, alcyne voire nitrile. Des cations chiraux ont également été synthétisés [18].



**Figure 4 :** Cations des liquides ioniques.

Les anions utilisés sont des anions inorganiques ou organiques. C'est ces anions qui donnent la solubilité recherchée aux liquides ioniques. Les anions tétrafluoroborate ( $\text{BF}_4^-$ ) et hexafluorophosphate ( $\text{PF}_6^-$ ) sont largement utilisés, et sont à la base de nombreux sels liquides. Comme pour les anions organiques, les anions fluorés ( $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ) sont très intéressants, particulièrement en catalyse organométallique. Les dérivés d'acide sulfonique :  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$  sont également largement étudiés en raison de leur stabilité thermique et de leur faible capacité de coordination. D'autres anions aux propriétés spécifiques ont été développés récemment, comme les anions chiraux ou les anions fonctionnalisés par des nitriles, des bases de Lewis ou des hydroxyborates. Des systèmes anioniques à base d'hétéropolyanions ou de sels métalliques ont également été étudiés [18].

**Tableau 1 :** Exemple d'anions de liquide ionique

Anions inorganiques	Anions organiques
$\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ (=OTs)
$\text{BF}_4^-$ , $\text{PF}_6^-$ , $\text{SbF}_6^-$ , $\text{AsF}_6^-$	$\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ , $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$
$\text{NO}_3^-$ , $\text{ClO}_4^-$	$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ (=OTf)
$\text{Al}_x\text{Cl}_{(3x+1)}^-$ , $\text{Al}_x\text{Et}_x\text{Cl}_{(2x+1)}^-$	$\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ (=NTf <sub>2</sub> )
$\text{CuCl}_2^-$ , $\text{AuCl}_4^-$ , $\text{ZnCl}_3^-$ , $\text{SnCl}_3^-$	$\text{BR}_4^-$ , $\text{R}_3\text{BOH}^-$

### 2.3. Historique

Le premier LI a été décrit au 19<sup>ème</sup> siècle, exactement en 1888, lors de la réaction de Friedel et Crafts entre le benzène et le chlorure de méthyle catalysée par l'acide de Lewis  $\text{AlCl}_3$ . Au

cours de cette réaction, une "huile rouge" apparaît. Le professeur Jerry Atwood de l'Université du Missouri a utilisé la RMN pour déterminer la structure de l'huile. C'est le complexe intermédiaire de la réaction de Friedel et Crafts, qui est l'heptachloroaluminate [19].

En 1914 pendant la première guerre mondiale, Walden a synthétisé Le premier LI, le nitrate d'éthylammonium, avec un point de fusion de 12°C, Quarante ans plus tard, Hurley a synthétisé pour la première fois des LI : les chloroaluminates de N-alkylpyridinium. Ceux-ci étaient utilisés comme électrolytes de batterie à l'époque. À la fin des années 1970, des synthèses de LI à base de cations imidazolium ont été décrites. Cependant, les LI à base de chloroaluminate sont appelés « liquides ioniques de première génération » est très sensible à l'eau et à l'hydrolyse. En 1992, le groupe de Zawarotko a synthétisé des liquides ioniques relativement stables dans l'air et dans l'eau, notamment des liquides ioniques composés d'anions tétrafluoroborates (liquides ioniques de deuxième génération) [20].

La pression de vapeur, des liquides ioniques, est extrêmement faible par rapport à tous les solvants organiques. Les LI ouvrent de nouvelles voies dans le domaine de la synthèse organique [20].

## 2.4. Synthèse des liquides ioniques

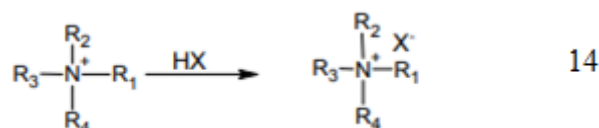
La synthèse des LI s'effectue en deux étapes [21] :

- La première est une réaction de quaternisation pour obtenir le cation désiré,
- La seconde est la réaction d'échange d'anions.

Dans la plupart des cas, la forme halogénure désirée de l'anion est disponible dans le commerce à faible coût.

### 2.4.1. Réaction de quaternisation d'un noyau ammonium

La préparation de ces cations peut être réalisée par protonation en milieu acide ou par quaternisation d'amines par des halogénures d'alcanes. Le sel d'ammonium souhaité est donné directement par La protonation d'un sel d'ammonium par un acide [21].



$$R_1, R_2, R_3, R_4 = \textit{alkyl},$$

$$X = Cl, NO_3, BF_4, PF_6$$

**Figure 5** : Formation d'un liquide ionique par protonation

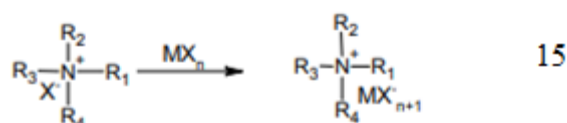
La décantation en fin de réaction élimine l'excès de solvant et de réactifs, les sels d'ammonium sont généralement plus denses que les solvants organiques, mais par précaution,

pour éliminer toute trace d'eau ou de produits volatils le produit est généralement traité sous vide avant utilisation. Les cations, une fois préparés, peuvent également être purifiés par recristallisation ou lavés avec des solvants non miscibles.

### 2.4.2. Réaction d'échange de l'anion

Les réactions d'échange des anions peuvent être réalisés soit par : traitement direct des sels d'ammonium avec des acides de Lewis ou réactions de métathèse d'anions [21].

La préparation du contre-ion métallique par traitement d'un halogénure d'ammonium avec l'acide de Lewis  $MX_n$ .



M: Al, Cu, Sn, Fe, Zn,...

**Figure 6 :** Traitement d'un halogénure d'ammonium par un acide de Lewis  $MX_n$

La réaction est relativement exothermique et doit être conduite dans des conditions anhydres.

L'anion d'un sel d'ammonium peut être échangé avec un autre sel inorganique.

Le LI provenant de cette réaction est de rendement élevé et avec une très bonne pureté.

Un grand soin doit être pris lors de l'étape de lavage du LI pour éviter la contamination du LI lors de l'échange incomplet d'halogénures [21].

## 2.5. Propriétés physico-chimiques des LI

### 2.5.1. Viscosité

Les liquides ioniques sont généralement des liquides incolores à haute viscosité. Cette propriété est déterminée par la possibilité de former des liaisons hydrogène et les forces d'interaction de type Van Der Waals. Il présente une viscosité élevée que celle des solvants moléculaires. La viscosité augmente avec la longueur de la chaîne cationique et peut être réduite en ajoutant une petite quantité de co-solvant organique ou en augmentant légèrement la température [22].

### 2.5.2. Densité

La densité de LI est également fonction de la nature de l'anion. Par exemple, elle décroît linéairement avec la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation.

Pour les imidazoles. La densité des LI est également une fonction décroissante de la température [23].

### 2.5.3. Stabilité thermique

La température maximale d'utilisation des LI est limitée par sa température de décomposition. A charpente organique constante, c'est principalement la nature du contre-anion qui détermine cette décomposition. Ainsi, l'anion produisant l'interaction intermoléculaire la plus faible induit la température de décomposition la plus élevée dans l'ordre :  $\text{PF}_6^- > \text{NTf}_2^- > \text{BF}_4^- > \text{ions halogénure}$  [15].

Inversement, les substituants alkyle ramifiés sur le cation réduisent la température de décomposition. Cela se produit généralement autour de 120 à 400 °C en raison de l'élimination du substituant alkyle en position N du squelette imidazolium [15].

Un grand nombre de LI avec des anions nucléophiles faibles présentent une excellente stabilité thermique, ce qui les rend utiles pour des applications à des températures supérieures à 250°C, et dans certains cas supérieures à 400°C dans l'air ou des atmosphères inertes. Pour des températures plus grandes que 400°C, une pression de vapeur ou une décomposition thermique importante est observée par analyse calorimétrique différentielle [15].

### 2.5.4. Toxicité

La toxicité des LI est actuellement mal connue, bien que plusieurs études aient entrepris d'évaluer leurs propriétés toxicologiques. En particulier, les sels d'imidazolium semblent être plus (éco) toxique en raison des longues chaînes alkyles. Par conséquent, dans les batteries d'ordinateurs portables le LI à base d'anions  $\text{PF}_6^-$  n'a pu pas être utilisé. En revanche, les LI sont ininflammables [18].

### 2.5.5. Solubilité dans l'eau et dans les solvants organiques

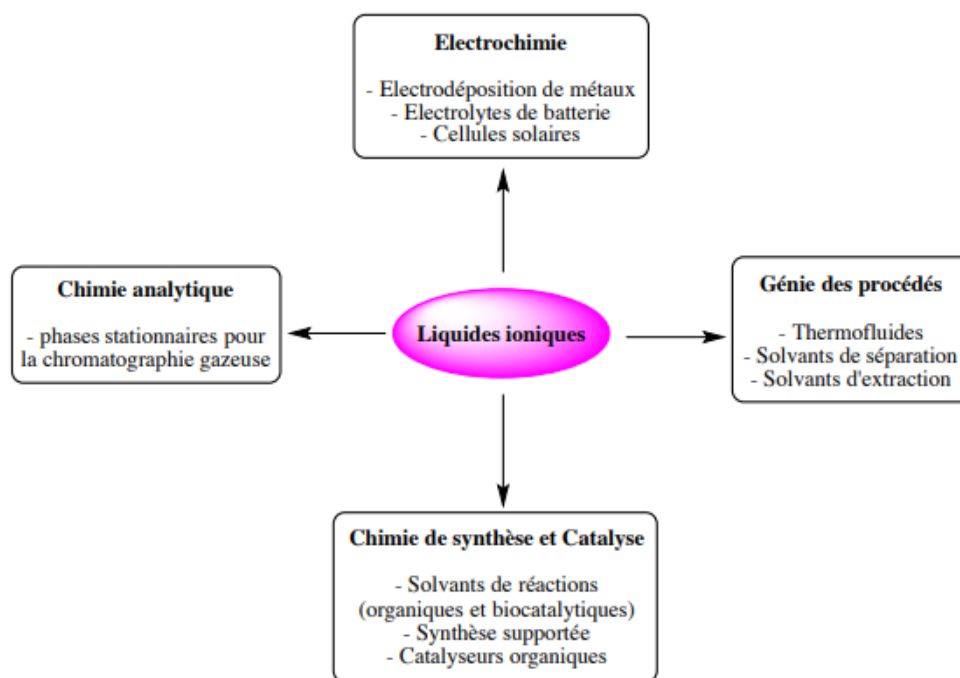
Le caractère hydrophile ou hydrophobe d'un liquide ionique dépend de la nature de l'anion et de la longueur de la chaîne alkyle greffée au cation [20].

En règle générale, les liquides ioniques sont miscibles avec les solvants organiques polaires (alcools à chaîne courte, THF, acétonitrile, dichlorométhane, acétone et chloroforme). En revanche, la plupart des liquides ioniques ne sont pas miscibles avec les alcanes, le toluène, le dioxane et l'éther diéthylique [20].

De plus, les liquides ioniques sont hygroscopiques. Ainsi, les molécules d'eau adsorbées dans les liquides ioniques sont dans un état "libre" lorsqu'elles interagissent par des liaisons hydrogène avec des anions. La force de la liaison hydrogène entre les anions et l'eau diminue dans l'ordre :  $\text{NO}_3^- > \text{TfO}^- > \text{NTf}_2^- > \text{BF}_4^- > \text{PF}_6^-$  [20].

## 2.6. Applications des liquides ioniques

Les liquides ioniques trouvent plusieurs applications dans des domaines industriels et de la recherche scientifique. L'essentiel de ces applications est résumé dans la figure suivante [20].



**Figure 7 :** Domaines d'application des liquides ioniques

## 2.7. Purification et pureté des liquides ioniques

La distillation a été employée pour séparer les impuretés volatiles présentes dans les LI. Cependant, la purification des LI dépend de la voie de synthèse et des réactifs de départ utilisés. Deetlef et Seddon ont développé une méthode de purification générale des LI à base de l'imidazolium et de pyridinium. Cette méthode consiste à dissoudre le produit brut dans l'acétonitrile, puis de laver cette phase d'acétonitrile avec de l'acétate d'éthyle. Le LI était insoluble dans l'acétonitrile. Le lavage est répété jusqu'à ce que les halogénoalcanes en excès ne soient plus détectés par spectroscopie RMN<sup>1</sup>H [24].

Les traces d'ions indésirables présentes dans les LI hydrophobes, peuvent être éliminées par un simple lavage à l'eau. Il a été démontré que des liquides ioniques de très haute pureté peuvent être obtenus par simple chauffage à reflux dans l'eau pendant 3 à 5 minutes ou à 65°C pendant 24 heures en présence de charbon actif. Bien que cette méthode soit efficace, elle reste limitée aux LI solubles dans l'eau [24].

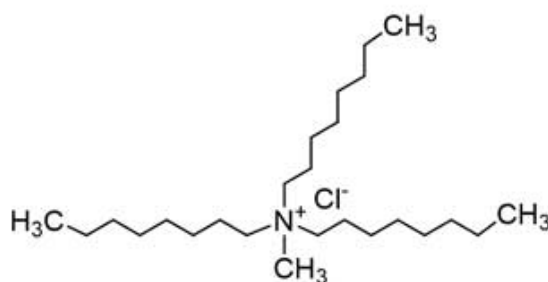
Bien que tous les solvants de réaction puissent généralement être distillés par chauffage sous vide, la majorité des LI sont particulièrement hygroscopiques. C'est pourquoi l'eau est considérée comme l'impureté la plus importante dans les LI [24].

## 2.8. Le liquide ionique étudié dans ce mémoire

Le liquide ionique que nous allons étudier est l'Aliquat 336 modifié par l'anion de l'acide sulfanilique

### 2.8.1. Aliquat 336

Ce LI est nommé aussi catalyseur de Starks. C'est le sel d'ammonium quaternaire. Il est utilisé en tant que catalyseur de transfert de phase et réactif d'extraction de métaux. Il contient un mélange de chaînes C<sub>8</sub> (octyle) et C<sub>10</sub> (décyle) dominées par C<sub>8</sub> [25].

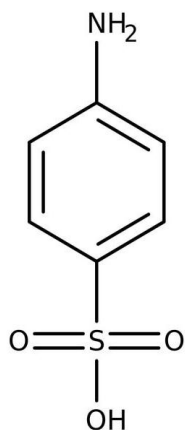


**Figure 8 :** Structure moléculaire d'Aliquat 336

### 2.8.2. Acide sulfamique

L'acide sulfamique utilisé est l'acide 4-aminobenzènesulfonique. C'est l'une des amines aromatiques sulfonées de formule moléculaire H<sub>3</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>, C'est un solide blanc cassé. C'est un zwitterion, ce qui explique son point de fusion élevé [26].

L'acide sulfamique est plus utilisées dans la production des colorants azoïques, de parfums pharmaceutiques et pesticides ,... etc



**Figure 9 :** Structure moléculaire d'acide sulfamique

**2.8.3. Identification des risques**

Cet acide faible peut induire, par contact, à des irritations de la peau, peut aussi engendrer des réactions allergiques cutanées. Il peut provoquer de grave irritation des yeux.

# *Chapitre II*

*Les*

*Métaux*

## Les métaux

### 1. Introduction

Un métal est un élément chimique, issu le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie [27]. Dans le milieu aquatique, un métal sera défini comme un élément chimique qui peut former des liaisons métalliques et perdre des électrons pour former des cations. [28]

### 2. Généralités sur les métaux lourds

Généralement, on appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels, de densité supérieure à  $5 \text{ g/cm}^3$  et tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ( $Z=11$ ) [29]. Les métaux lourds sont montrés dans le tableau 2.

Les métaux lourds, ou éléments traces (Cd, Pb, Zn, Cr, Hg, Cu, Ni, As, Se...) sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de notre environnement (air, eau, sol). Sont d'origine naturelle ou anthropique, et utilisés dans plusieurs domaines [30,31].

A l'état de trace les métaux lourds sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants, et ne présentent pas un réel danger, mais du fait de leur bioaccumulation « non dégradable », leur toxicité augmente et devient un grand problème pour l'environnement et les organismes vivants [32,33]. Ce danger n'est pas le même pour tous les métaux lourds à cause de leurs effets sur les organismes vivants, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leurs toxicités sont très variables et leur impact sur l'environnement très différent [33, 34].

Tableau 2 : Classification périodique des éléments

Bloc S												Bloc p					
H		■ Métaux lourds de densité > 5															He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Transuraniens		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr		

### 3. Le Plomb

C'est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb et de numéro atomique 82, Appartient au groupe 14 et à la période 6 du tableau périodique. C'est le plus « lourd » à des éléments stables. Il vient du latin plumbum signifiant liquide argenté. C'est un métal bleu grisâtre, très mou, très malléable et ductile [35].

On le trouve principalement dans des minerais comme la cérusite (carbonate «  $PbCO_3$  »), la galène (un sulfure «  $PbS$  ») et l'anglésite (sulfate «  $PbSO_4$  ») [36].



Figure 10 : Galène (forme naturelle cristallisée du sulfure de plomb)

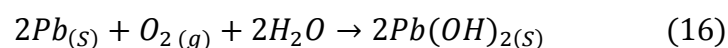
#### 3.1. Propriétés physico-chimiques

Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau 3 :** Quelques propriétés physico-chimiques de plomb.

Métal	Pb
Etat	Solide
Couleur	blanc-gris
Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 g/mol
Electronégativité de Pauling	2,33
Etats d'oxydation	4 ; 2
Masse volumique	11.35 g/cm <sup>3</sup> (20°C)
Température de fusion	327,46°C
Température d'ébullition	1749°C
Énergie de fusion	4,799 kJ/mol
Énergie de vaporisation	179,5 kJ/mol (1 atm, 1749 °C)1
Volume molaire	18,26×10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /mol
Chaleur massique	129 J/kg•K
Conductivité électrique	4,81×10 <sup>6</sup> S/m
Rayon atomique	1,8 Å
Rayon atomique (Van Der Waals)	202pm
Rayon covalent	1,46°Å
Isotopes stables	4
Configuration électronique	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
1 <sup>ère</sup> ionisation	7,41663 eV
2 <sup>ème</sup> ionisation	15,03248 eV
3 <sup>ème</sup> ionisation	31,9373 eV
4 <sup>ème</sup> ionisation	42,32 eV

Généralement la corrosion chimique de plomb est très lente, et dans les conditions normales le plomb ne réagit pas avec l'eau. Mais lorsque les particules de plomb sont mises en contact avec l'aire humide, la réactivité avec l'eau augmente, et on remarque la formation d'une fine couche d'oxyde de plomb (PbO) à la surface de métal [34]. D'autre part lorsque l'eau et l'oxygène sont tous les deux présent, le plomb métallique est converti en hydroxyde de plomb (Pb(OH)<sub>2</sub>) suivant la réaction XX:



### 3.2. Solubilité du plomb et de ces composés

Dans les conditions normale (20°C, et pression = 1bar), le plomb élémentaire ne se dissout pas dans l'eau. Généralement le plomb est associé au phosphore sous forme de phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) ou sous forme de sulfure ( $\text{S}^{2-}$ ). Sous ses formes le plomb est très insoluble et par conséquence immobilisé dans l'environnement [33].

Le plomb est fortement soluble par l'acide nitrique et les acides organiques (tels que: l'acide acétique) même chose pour l'eau si elle contient des nitrate ou des sels d'ammonium. Par contre les sels calcaires peuvent empêcher sa solubilisation. L'acide sulfurique à froid ne solubilise pas le plomb [34].

### 3.3. Spéciation du plomb

Dans la phase aqueuse, le plomb peut exister sous forme d'ion libre ( $\text{Pb}^{2+}$ ) comme il peut former des complexe avec des ligands tel que : sulfate, carbonate, fluorure, nitrate et chlorure. Aussi, on peut le trouver sous plusieurs forme hydroxylées ( $\text{Pb}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ ) [33, 37].

Dans les eaux naturelles, la concentration de plomb est souvent très faible de l'ordre ( $10^{-9}$ ,  $10^{-8}$  M). Comme pour l'ensemble des éléments chimiques, sa spéciation en phase aqueuse est contrôlée par les trois paramètres qui sont le pH de la phase aqueuse, le potentiel redox des couples impliqués et par le type et la concentration des agents complexant présents dans la solution. Le plomb à un caractère basique, c'est pour ça qu'il ne s'hydrolyse qu'à des pH neutres ou alcalins [34]. La figure suivante donne la distribution et la nature des espèces aqueuses du plomb(II) en fonction du pH du milieu.

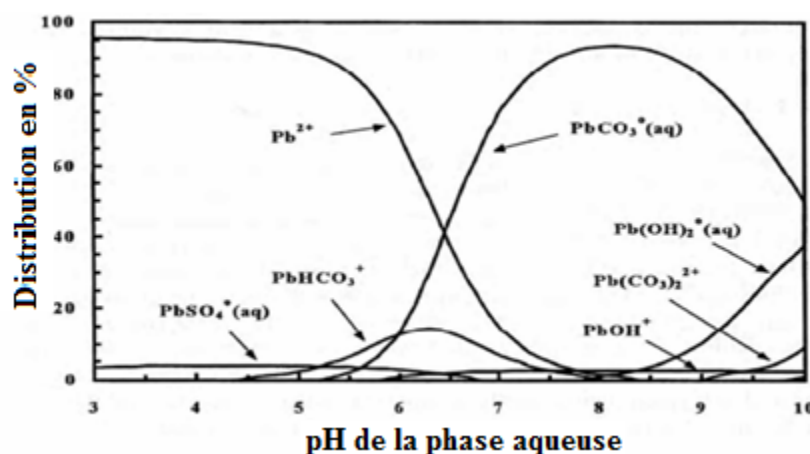


Figure 11 : Distribution des espèces aqueuses du plomb(II) en fonction du pH

### 3.4. Les oxydes du plomb

Dans la littérature une grande attention a été donnée aux oxydes dont les formules stœchiométriques sont :  $PbO$ ,  $Pb_3O_4$  et  $PbO_2$  [38].

L'oxyde de plomb  $PbO$ , est une poudre cristalline obtenue par chauffage du plomb en présence d'air. Il présente deux polymorphes : le litharge (la variété quadratique) ou  $\alpha$ - $PbO$  (rouge) et le massicot (variété orthorhombique) ou  $\beta$ - $PbO$  (jaune). Lorsque l'oxyde de plomb est exposé à l'air à environ 500 °C il y a la formation de minium  $Pb_3O_4$  et quand le minium entre en contact avec l'acide sulfurique, il est converti en sulfate de plomb  $PbSO_4$  et le dioxyde de plomb  $PbO_2$ . Le dioxyde de plomb existe sous deux formes : forme orthorhombiques appelées  $\alpha$ - $PbO_2$  et forme tétragonale appelée  $\beta$ - $PbO_2$  [38].

### 3.5. Sources du plomb dans l'environnement

#### 3.5.1. Sources naturelles

Le plomb existe dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère. Dans l'air, les émissions de plomb proviennent des poussières volcaniques transportées par le vent. D'autres processus naturels, tels que la dégradation et l'érosion des sols et les incendies de forêt, contribuent de manière significative à la libération de plomb. Dans le milieu marin, il se produit principalement par l'apport atmosphérique et le lessivage des zones urbanisées. Mais en général, ces processus naturels entraînent rarement à des concentrations élevées de plomb dans l'environnement [39].

#### 3.5.2. Sources anthropique

Les émissions du Plomb sont généralement anthropiques. Elles proviennent de [39] :

- Déchets industriels et incinération des déchets.
- Transport routier (les voitures surtout camions).
- Les raffineries de pétrole.
- Les cimenteries.
- La métallurgie.
- Industries chimiques (fabrication des accumulateurs).
- Activités minières.

### 3.6. Utilisation du plomb et de ces dérivés

Le plomb est l'un des métaux les plus anciennement connus, relativement abondant dans la croûte terrestre, on le trouve dans des pigments recouvrant des tombes ou dépouilles préhistoriques (40.000 ans avant J.C) [36].

- le plomb était utilisé dans l'antiquité pour la fabrication des cosmétique et les peintures blanche, où le blanc de plomb « céruse », nom commun donnée à le carbonate de plomb s'est imposé comme l'élément essentielle pour la préparation de la peinture blanche et utilisée dans toutes les peintures qui recouvrent les bâtiments, les navires et les automobile plus tard, il est aussi utilisé pour la fabrication des papiers peints, des toiles cirées et des tissus [40].
- Avec le développement de nouvelles technologies ainsi que la prise en compte des problèmes environnementaux et de santé publique causés par le plomb, l'utilisation du plomb dans certaines applications a été progressivement arrêtée (additifs pour carburants, emballages de pesticides, câbles et conduites d'eau). La céruse a été définitivement interdite en France et en Europe après l'adoption de la directive européenne en 1992 [40].

Actuellement et à cause de ses propriétés spécifiques, densité élevée, bas point de fusion, résistance à la corrosion et de sa malléabilité, le plomb est utilisé dans une large gamme d'application, notamment pour la production des accumulateurs et des batteries, fabrication de peinture, comme additif pour les carburants, dans les céramique, dans divers alliage [35,41].

De même, il est utilisé dans les développements modernes et technologies tels que la radioprotection dans le domaine de l'imagerie médicale, la radiothérapie, la technologie nucléaire utilisée à des fins médicales et militaires [35].

### **3.7. Procédés d'élimination et de récupération des métaux lourds**

Le traitement des flux de déchets solides a une importance à la fois économique et écologique. Pour cette raison, la capacité d'éliminer sélectivement les métaux précieux et toxiques des déchets est importante dans le monde moderne [42]. Au cours de ces dernières années, de nombreuses technologies ont été développées pour la décontamination des effluents chargés en métaux lourds. Ces techniques comprennent l'extraction liquide-liquide, l'adsorption, la cémentation, les procédés membranaires, la précipitation chimique, la coagulation-floculation et l'échange ioniques [43, 44].

### **3.8. Le devenir du plomb dans l'environnement et son impact**

Les particules de plomb libéré dans l'atmosphère provenant des rejets industriels et de l'utilisation des carburants au plomb, sont une source majeure de pollution environnementale parce que ces particules peuvent parcourir des distances considérables dans l'air « surtout les particules légers ». Une partie de ce plomb retombe sur terre lorsqu'il pleut, et une fois le

plomb est déposé sur le sol et sur les plantes ainsi que dans les eaux de surface, il peut s'introduire dans la chaîne alimentaire [33].

Le plomb et ces dérivés peuvent aussi contaminer l'eau, suite à des effluents industriels ou des transferts entre les différents compartiments de l'environnement (sols contaminés, sédiment atmosphérique, épandage de boues de station d'épuration), et puisque Le plomb est un métal peu mobile, il a donc tendance à s'accumuler dans les organismes aquatiques, qui peuvent souffrir d'empoisonnement au plomb [33].

### 3.9. Effet de plomb sur la santé

Chez l'homme, le plomb est principalement absorbé par voie digestive et par voie pulmonaire à travers l'ingestion d'aliments ou d'eau contaminés ainsi que par l'inhalation de poussières pouvant contenir du plomb [45].

Après absorption pulmonaire ou digestive, le plomb passe dans le sang et, il est distribué principalement vers les os ainsi que le système nerveux central et périphérique, le foie ou les reins, et cela conduit à des :

- Troubles digestifs,
- Lésions tubulaires,
- Atteintes hépatiques,
- Atteintes cardio-vasculaires,
- Lésions au niveau du système nerveux central où il est responsable de troubles comportementaux et une diminution des capacités fonctionnelles pendant l'enfance mais également plus tard au cours de la vie,
- Diminution de la fertilité,
- Mortalité chez les fœtus,
- Avortements spontanés,
- Pouvoirs mutagènes et cancérogènes. [35, 45]

*Chapitre III*

*Technique*

*D'analyse*

## Technique d'analyse

### 1. Introduction

Le plomb comme d'autres 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 analytiques qui permettent de connaître la composition chimique beaucoup plus rapidement que les dosages classiques. Elles permettent d'analyser divers composants simultanées et très rapidement, sur une faible quantité d'échantillon, récupérable si nécessaire, et avec un coût relativement faible [46].

### 2. Techniques d'analyse

#### 2.1. Les techniques classiques

Les techniques classiques les plus utilisées sont : dosage par colorimétrie, dosage par complexométrie et dosage par potentiométrie [21].

#### 2.2. Les techniques modernes

Les techniques modernes les plus utilisées actuellement sont [31] :

- Spectroscopie UV-visible.
- SAAE: spectrométrie d'absorption atomique électrothermique.
- SAAF: spectrométrie d'absorption atomique à flamme.
- ICP/MS: spectrométrie de masse à source plasma.
- ICP/AES: spectrométrie d'émission atomique à plasma induit.
- Spectroscopie optogalvanique.
- DPACSV: voltampérométrie d'adsorption impulsionnelle à redissolution cathodique.
- NAA: analyse par activation neutronique.

Dans ce travail, la technique d'analyse utilisée est la spectrométrie UV-visible.

### 3. Spectrométrie UV-Visible

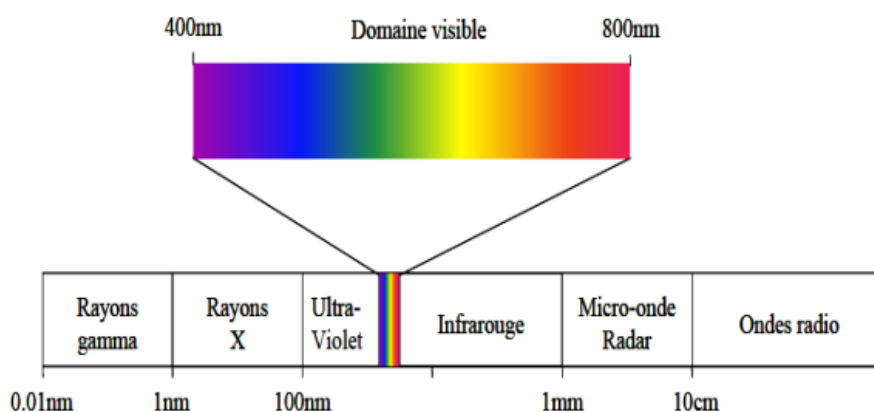
#### 3.1. Introduction

La spectrophotométrie UV-Visible, est une méthode analytique quantitative basée 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 concernant la structure des composés. Tandis que, l'absorbance des composés dans le proche UV ainsi que dans le visible est exploité en analyse quantitative par l'application de la loi de Beer-Lambert. Cette Méthode est applicable pour

les composés qui présentent une absorption dans ce domaine et aussi aux composés dont un dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption [47].

Le domaine spectral concerné est subdivisé en trois zones appelées proche UV, visible et très proche IR (185 - 400; 400 - 800; 800 - 1100 nm).

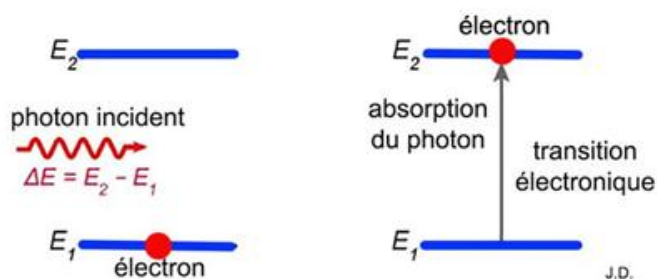
La plupart des spectrophotomètres commerciaux recouvrent la gamme allant de 190 à 950 nm [47].



**Figure 12 :** Le spectre électromagnétique.

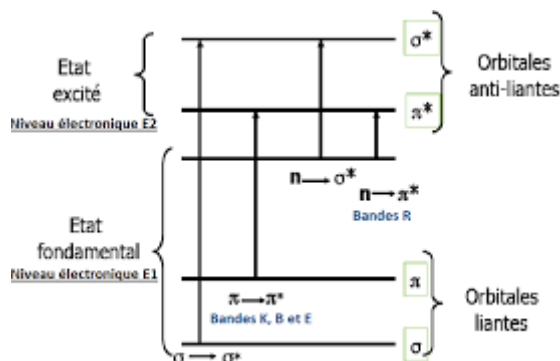
### 3.2. Principe

Lorsque la matière absorbe une énergie "photon lumineux" cette énergie est traduite par une transition électronique correspondant au passage d'un électron d'une orbitale moléculaire occupée (état fondamental), vers une orbitale moléculaire vide (état excité) [48].



**Figure 13 :** Schéma représentatif d'une transition électronique.

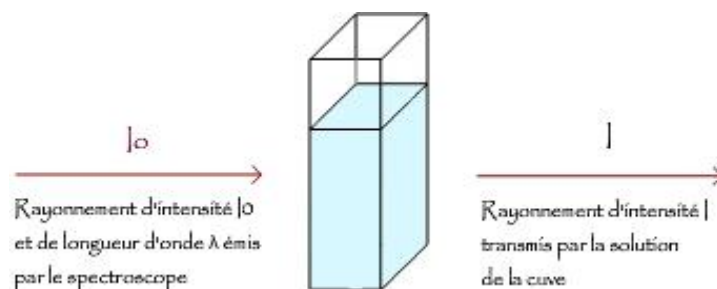
Les transitions électroniques ne se font qu'après formation de différents types d'orbitales moléculaires:  $\sigma$  et  $\sigma^*$  (combinaison linéaire des orbitales atomiques s ou pz),  $\pi$  et  $\pi^*$  (combinaison linéaire des orbitales atomiques px et py) et n (paire d'électrons non liants localisés sur des hétéroatomes) [49]. Les principales transitions électronique sont montrés dans la fige XX.



**Figure 14 :** les principales transitions électroniques.

### 3.3. La loi de Beer-Lambert

Lorsque une lumière monochromatique traversant une solution de concentration  $C$  contenue dans une cuve d'épaisseur  $L$ . Une partie de ce rayonnement sera absorbée et une partie sera transmise par l'échantillon [50].



**Figure 15 :** Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV- visible

Beer, Lambert et Bouguer ont étudié les relations qui existent entre  $I_0$  et  $I$  :

L'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle [50]:

$$I = I_0 e^{-KLC} \quad (17)$$

\* $I_0$  : intensité lumineuse incidente.

\* $I$  : intensité transmise (l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution).

\* $L$  : épaisseur de la cuve (distance traversée par la lumière) (en cm).

\* $C$  est la concentration de soluté (mol/L).

\* $K$  est une constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire sous la forme :

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{KLC}{2.3} = \xi LC \quad (18)$$

\* $\log\left(\frac{I_0}{I}\right)$  est appelé absorbance  $A$  (sans unité)

\*  $\frac{I}{I_0} = T$  est la transmission

\* $\xi$  est le coefficient d'absorption molaire : caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si  $C$  est en mol/l,  $\xi$  est en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

On obtient donc la relation connue sous le nom de loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log T = \xi LC \quad (19)$$

D'après la loi de Beer-Lambert,  $\xi$  est indépendant de la concentration. Dans le cas des solutions, il dépend du corps dissous, de la température, de la longueur d'onde, et il est indépendant du solvant [31].

### 3.4. Validité de la loi de Beer – Lambert

La relation de proportionnalité de Beer-Lambert n'est vérifiée que sous les conditions suivantes [51] :

- ✓ La lumière doit être monochromatique.
- ✓ La concentration de l'espèce à analyser ne doit pas être trop élevée (risque d'avoir réflexion de lumière).
- ✓ Solutions sans troubles (homogènes) et non fluorescentes.

La dilution ne doit pas déplacer l'équilibre de la réaction (un échantillon coloré est un complexe et sa réaction est réversible) [51].

L'analyse est déterminée par comparaison à une courbe d'étalonnage déterminée expérimentalement [51].

On choisira toujours une longueur d'onde correspond à une absorption maximale. Tous les corps en solution absorbent la lumière, même le verre des cuves. Donc il faut déterminer ces absorptions parasites 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 (pH, température, manipulateur, ..) [51].

### 3.5. Appareillage

Il existe deux types de spectrophotomètre :

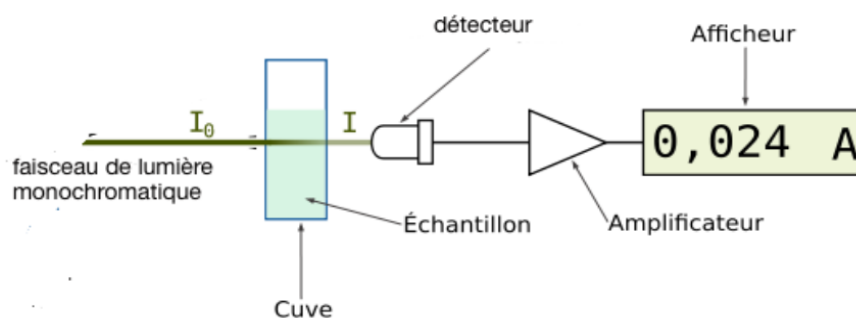
#### 3.5.1. Spectrophotomètre mono-faisceau

Lorsqu'une espèce chimique est solubilisée dans un solvant et placée dans une cellule de mesure, l'absorbance mesurée correspond à trois absorbances différentes [21]:

- ❖ l'absorbance due à la cellule qui peut être en verre, en quartz ou en polymère.
- ❖ l'absorbance due au solvant.
- ❖ l'absorbance due à l'espèce chimique dissoute.

Les deux premières absorbances ne sont pas dues à l'espèce analysée. Ils doivent être supprimés. Pour faire ça, on mesure l'absorbance de la cellule avec du solvant et on soustrait l'absorbance obtenue (le blanc) à l'absorbance mesurée avec l'espèce que l'on veut étudier. Ceci est réalisé grâce à l'additivité de l'absorbance.

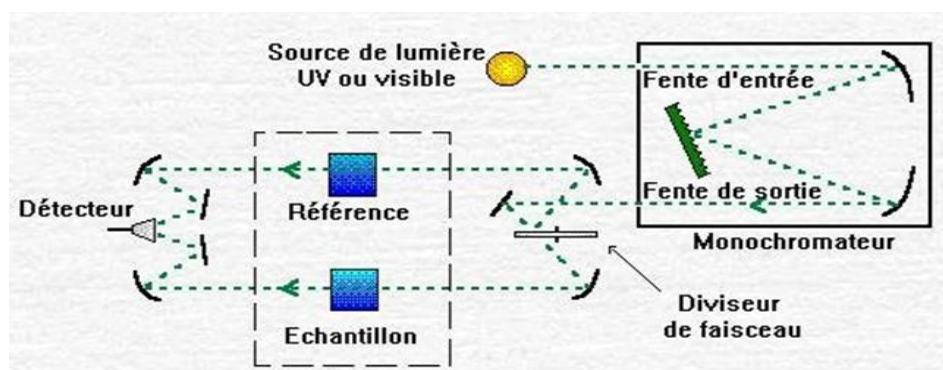
Il est nécessaire de faire un blanc lors de l'utilisation d'un appareil mono-faisceau.



**Figure 16 :** Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type mono faisceau à monochromateur.

### 3.5.2. Spectrophotomètre à double-faisceau

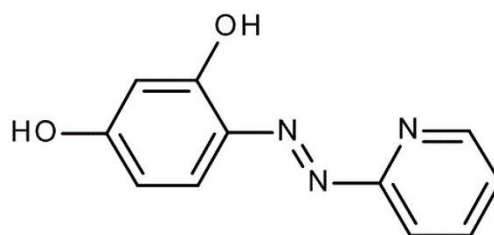
Ce type de spectrophotomètre est le plus répandu, car ne nécessite pas de faire des blancs ou des lignes de bases, et la soustraction du blanc est faite automatiquement par un logiciel du traitement. Composés de deux faisceaux, l'un traverse le compartiment de l'échantillon et l'autre le compartiment référence (solvant et autres additifs) [48].



**Figure 17 :** Représentations schématiques d'un spectrophotomètre type double faisceau.

## 4. Généralité sur Le 4- (2-pyridylazo)resorcinol (PAR)

Le 4- (2-pyridylazo)resorcinol autrement dit le PAR est un agent complexant colorimétrique qui a été utilisé comme indicateur de titrage et réactif colorimétrique pour divers métaux. Sa structure semi développée est montrée dans la figure 18 suivante :



**Figure 18** : La formule semi développée de 4-(2-pyridylazo)resorcinol.

#### 4.1. Caractéristique physico-chimique du PAR

L'essentielle des propriétés du complexant 4-(2-pyridylazo)resorcinol sont résumé dans le tableau suivant :

**Tableau 4** : Quelques propriétés physico-chimique du PAR

Formule chimique	$C_{11}H_9N_3O_2$
Etat physique	Poudre
Couleur	Orange
Masse moléculaire	215,21g/mol
Température de fusion	192-202 °C
Température d'ébullition	355,48 °C
Température de stockage	Ambiante
Indice de réfraction	1,4930
Densité	1,2579

Le PAR est partiellement soluble dans l'eau et légèrement soluble dans l'éthanol, par contre il est insoluble dans l'éther et les solvants de faible polarité. Il est classifié comme un produit irritant, il peut provoquer une irritation cutanée et une sévère irritation des yeux en cas de contact. Il peut aussi irriter les voies respiratoires par inhalation.

#### 4.2. Utilisation du PAR comme agent complexant

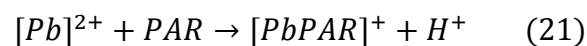
Le PAR présente plusieurs caractéristiques rendant ce dernier très utilisé comme agent chromogénique telles que :

- ✚ la présence de plusieurs fonctions chélatantes « groupe d'azote hétérocyclique, groupe azoïque et groupe hydroxyles »,
- ✚ une complexation contrôlée par le pH,
- ✚ une grande stabilité des complexes formés,
- ✚ une complexation applicable sur une large gamme de métaux de transition.

Tous les réactions de complexation des métaux avec le PAR dépend du pH du milieu parce que le PAR c'est un complexant amphotère. Dans un milieu acide, les protons sont attirés par la pyridine (base de Lewis), alors qu'en milieu basique, la dissociation des groupements hydroxydes est très favorisée [34, 51].

Pour La stœchiométrie des complexes Métal-PAR a été rapportée comme 1:1 ou 1:2 par divers auteurs. Le chercheur Lwamoto a étudié les propriétés acido-basiques du PAR et la formation de chélates avec plusieurs métaux de transition et de plomb. Lwamoto a indiqué que le  $\text{Fe}^{3+}$ , le  $\text{Co}^{2+}$  et le  $\text{Ni}^{2+}$  forment des complexes avec le PAR dans un rapport 1:2 à pH=4, tandis que le  $\text{Cu}^{2+}$ , le  $\text{Zn}^{2+}$ , le  $\text{Cd}^{2+}$ , le  $\text{Hg}^{2+}$  et le  $\text{Pb}^{2+}$  forment des complexes type 1:1 à pH=10 [52].

Le PAR réagit avec le Pb(II) dans les milieux ammoniacales faibles rapidement pour former un complexe stable de couleur orange, qui absorbe dans le domaine du visible avec ( $\lambda_{max} = 520 \text{ nm}$ ) [34, 39].



*Chapitre IV*

*Partie*

*Expérimentale*

## Partie expérimentale

### 1. Introduction

Cette section est dédiée à la description de toutes les expériences réalisées et les travaux effectués pour mener à bien ce travail.

La technique d'extraction utilisée est une extraction liquide-liquide. Dans cette étude on est intéressé à l'extraction du cation métallique plomb(II) à partir d'une solution aqueuse de nitrate de plomb  $[Pb(NO_3)_2]$  par un liquide ionique synthétisé au labo de recherche, l'Aliquat 336-sulfanilique.

La teneur en plomb dans la phase aqueuse a été analysée par spectrophotométrie UV-Visible.

Ce travail est divisé en deux parties :

- ❖ La synthèse du liquide ionique l'Aliquat 336-sulfanilique.
- ❖ Application du liquide ionique synthétisé dans l'extraction de l'ion de plomb(II).

Plusieurs expériences d'extraction ont été réalisées pour étudier l'effet des paramètres suivants sur l'extraction du plomb(II) :

- ❖ Effet du temps d'agitation du mélange,
- ❖ Effet de la concentration initiale du plomb,
- ❖ Effet de la température,
- ❖ Effet du pH de la phase aqueuse.

### 2. Produits chimiques et matériels utilisés

#### 2.1. Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés, dans ce travail, sont :

- Eau distillée.
- Acide sulfanilique ( $NH_2C_6H_4SO_3H$ ). Merck.
- Aliquat 336 ( $(C_8H_{17})_3CH_3N^+Cl^-$ ). Sigma-Aldrich.
- Hydroxyde de sodium (NaOH). Merck.
- Dichlorométhane ( $CH_2Cl_2$ ). Prolabo.
- Sel nitrate de plomb(II) ( $Pb(NO_3)_2$ ). Sigma-Aldrich.
- Chlorure d'ammonium ( $NH_4Cl$ ). Sigma-Aldrich.
- Chlorure d'hydrogène, 37%. (HCl). Prolabo.
- Solution d'hydroxyde d'ammoniaque, 27% ( $(NH_4OH)$ ). Sigma-Aldrich.
- Solution 4-(2-pyridylazo) résorcinol (PAR). Sigma-Aldrich.

## 2.2. Matériels utilisés

- Les pesées sont faites sur une balance analytique, type OHAUS de précision 0,1 mg.
- agitatrice magnétique multiposte type KIKA-WERKE.
- L'effet de la température est étudié sur un agitateur magnétique type YELLOW LINE doté d'un régulateur de température.
- Les mesures de pH sont effectuées par un pH mètre type Adwa.
- Les volumes sont prélevés par des micropipettes (50-100  $\mu$ l et 100-1000  $\mu$ l)

En plus de la verrerie ordinaires (pissette, erlenmeyers, béchers, ...) et verreries de mesure (pipettes graduées, fioles jaugées,...).

## 3. Synthèse du liquide ionique

Dans un erlenmeyer de capacité égale à 500 mL est préparé le liquide ionique modifié.

Dans la première étape et dans un bécher de 250 ml, on préparer une solution saturée d'acide sulfanilique ( $M=173.2$  g/mol,  $pK_a=3,21$ ),. On dissout à la saturation une quantité d'acide sulfanilique dans un volume de 150 ml d'eau distillée. Dans notre travail, nous avons besoin d'avoir des anions sulfanilique, donc nous ajoutant une solution de NaOH à l'aide d'une pipette afin d'obtenir une solution légèrement basique ( $pH = 8,0$ ).

Deuxièmes, dans un autre bêcher on introduit une masse =12.1g d'Aliquat 336 ( $M=404.16$  g/mol) puis on ajoute un volume de 300 ml de dichlorométhane ( $CH_2Cl_2$ ) pour solubiliser entièrement l'Aliquat 336.

Finalement, on mélange les deux solutions dans un erlenmeyer de 500 mL. Le mélange est porté à reflux et agitation magnétique forte pendant un temps de contact maximal (72 heures).Au cours du reflux la couleur du mélange a viré de l'incolore vers la jaune pale.

Après le refroidissement du mélange on le laisse reposé dans une ampoule à décanté, et lorsque les deux phases sont bien distincte on sépare les deux liquides et on obtient :

- Une phase organique enrichie en Aliquate 336-sulfanilique.
- Une phase aqueuse enrichie en ions  $Cl^-$ .



**Figure 19,20** : Les étapes de synthèse du liquide ionique modifiée.

#### 4. Caractéristiques du liquide ionique synthétisé

Après la synthèse de notre liquide ionique, l'Aliquat 336-sulfanilique, on a étudié ces paramètres physico-chimiques suivants :

La viscosité de notre liquide ionique

L'eau de lavage de l'Aliquat modifié ne donne pas de précipité avec une solution de nitrate d'argent ce qui montre bien que les ions chlorure ont été remplacés par l'ion de l'acide sulfanilique.

#### 5. Préparation des différentes solutions

##### 5.1. Préparation de la solution mère de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Dans une fiole jaugée de 50 mL, ajouter une masse  $m = 0,1660$  g de nitrate de plomb, la dissoudre dans un minimum d'eau distillée, transvaser dans la fiole jaugée et compléter jusqu'au trait de jauge, avec l'eau distillée, pour que la concentration soit de  $10^{-2}$  M.

Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution, dans l'eau distillée, d'un volume calculé cette solution mère en utilisant la relation de dilution suivante :

$$C_i V_i = C_f V_f \quad (22)$$

##### 5.2. Préparation de la solution tampon à $\text{pH} = 9,2$

Mettre une quantité égale à 5,2048 g de chlorure d'ammonium dans un bécher de 100 mL avec un volume d'eau distillée. Par l'ajout d'une solution d'ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), on fait augmenter le pH jusqu'à la valeur 9,2.

### 5.3. Préparation d'une solution du 4-(2-pyridylazo) résorcinol (PAR) $10^{-3}$ M

Dans une fiole jaugée de 200 mL, on introduit une masse égale à 0,0430 g de 4-(2-pyridylazo) résorcinol (PAR). On ajoute une quantité d'éthanol pour solubiliser le composé organique. Puis le volume est complété, avec de l'éthanol, jusqu'au trait de jauge.

### 6. Courbe d'étalonnage

Pour tracer expérimentalement la courbe d'étalonnage, on a mesurés les absorbances des quatre solutions de nitrates de plomb à différentes concentrations. La méthode de mesure des absorbances est la suivante :

Dans un tube à essai, on introduit :

A l'aide d'une pipette, 3 ml d'une solution tampon à pH=9.2

A l'aide d'une micropipette, 50  $\mu$ l de solution de plomb à analyser.

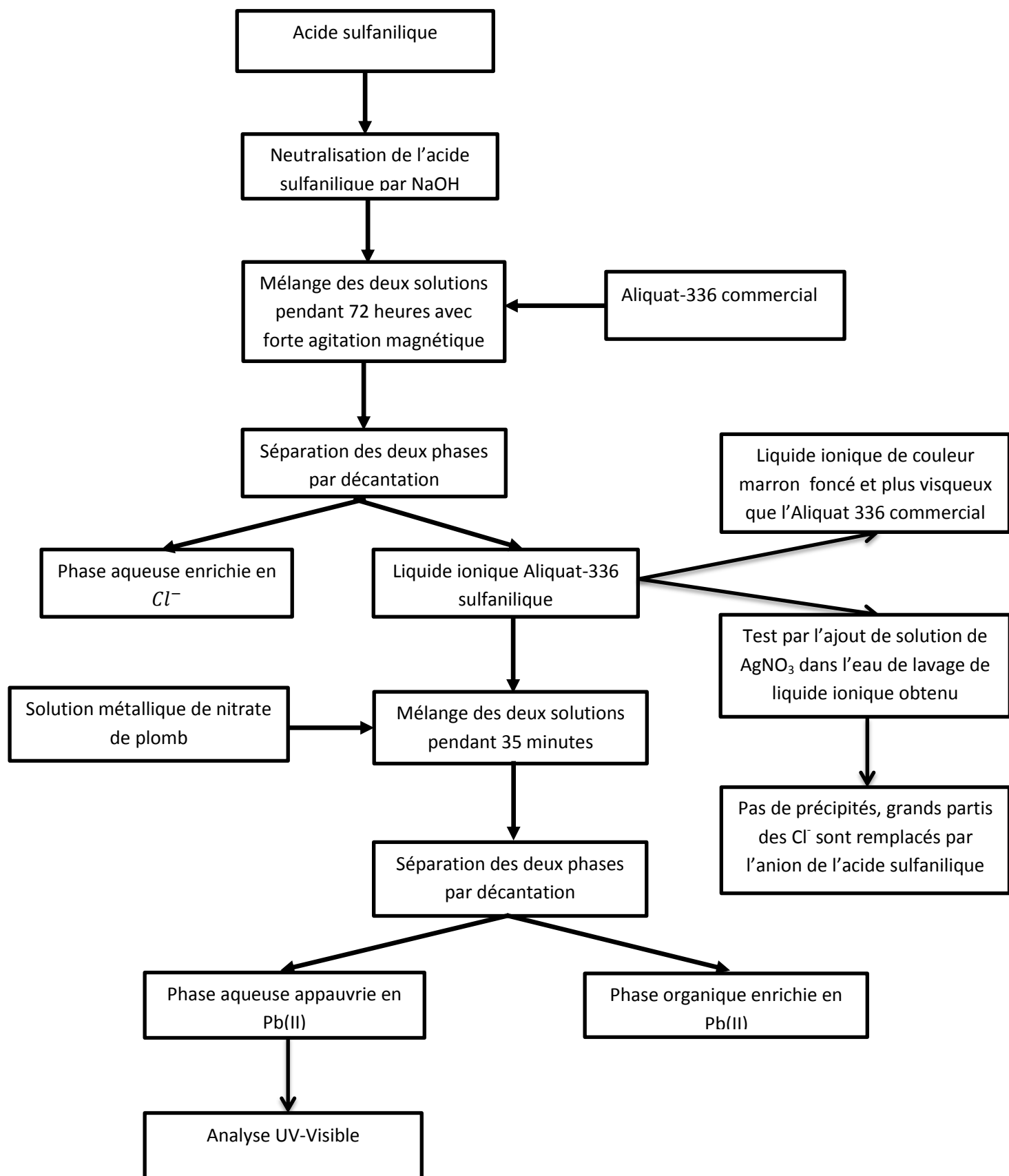
A l'aide d'une micropipette, 100  $\mu$ l de solution de PAR.

Pour la référence, on introduit dans un tube à essai l'eau distillé.

### 7. Procédé d'extraction

L'extraction liquide-liquide du cation métallique Pb(II) a été réalisée dans des erlenmeyers. Un volume de la solution de l'élément à extraire est mis en contact avec un volume de la solution d'extractant (Aliquat 336-sulfanilique), durant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Mais à chaque fois l'une des conditions (concentration initiale en plomb, pH, température, temps) seront variées.

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.



**Figure 21** : Schéma représentatif de la synthèse du notre liquide ionique et son application dans l'extraction liquide-liquide du Pb(II)

## 8. Etude paramétrique

### 8.1. Effet du temps

On prélève un volume de 5 ml de la phase aqueuse et un volume de 5 ml de la phase organique. Les deux volumes sont placés dans un erlenmeyer et mis sous une forte agitation magnétique. L'agitation est assurée par un agitateur magnétique multiposte, figure 22, pendant une durée définie, allant de 2 à 60 minutes au bout du temps fixé, les deux phases sont séparées par décantation. La quantité de métal restante dans la phase aqueuse a été mesurée par analyse spectrophotométrie UV-Visible.



Figure 22 : Agitation de mélange à différents temps

### 8.2. Effet de la concentration

Des solutions diluées de différentes concentrations ( $2 \cdot 10^{-4}$ ,  $3 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $7 \cdot 10^{-4}$ ,  $8 \cdot 10^{-4}$ ) ont été préparées à partir de la solution mère à  $10^{-2}M$ . Un volume de 5 mL, de chaque concentration, a été prélevé et mélangé avec 5 mL de l'extractant dans un erlenmeyer, ce mélange a été agité pendant 35 minutes à l'aide d'un agitateur multi-postes, puis la solution a été transférée dans un tube rodé et avec un bouchon lorsque les deux phases sont visiblement différentes on sépare les deux liquides et on détermine la concentration du plomb en phase aqueuse par spectrophotométrie UV-visible.

### 8.3. Effet de température

Pour l'étude de ce paramètre, le même mode opératoire a été suivi. On introduit 5 ml de LI et 5 ml de la solution de plomb(II) ( $5 \cdot 10^{-4}M$ ) dans un erlenmeyer dans les mêmes conditions opératoires mais à des températures différentes. Les températures appliquées sont (292.15, 301.15, 308.15 K). Le mélange a été agité vigoureusement pendant 35 minutes sur une plaque chauffante et agitatrice munie d'un régulateur de température. Les deux phases du mélange ont ensuite été séparées par décantation et la quantité de métal restante dans la phase aqueuse est analysée par UV-Visible.



**Figure 23 :** Agitation du mélange avec chauffage à différentes température

#### 8.4. Effet de pH

Dans trois erlenmeyers, nous avons combiné 5 ml de la phase aqueuse de Pb(II) ( $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ) et 5 mL de solution de LI, dans les mêmes conditions opératoires, mais à des valeurs de pH différentes.

Dans le premier erlenmeyer nous ajoutons deux gouttes d'acide pour acidifier à  $\text{pH} = 2,5$ .

Dans le deuxième erlenmeyer, nous ajoutons deux gouttes de solution de base NaOH pour augmenter le pH à  $\text{pH} = 9,8$ .

Dans le troisième erlenmeyer, on ajoute rien et on mesure le pH de la solution de Pb(II) ( $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ),  $\text{pH} = 5,4$

Lorsque les deux phases sont complètement séparées dans les ampoules de décantation, on les sépare et la quantité de métal restant dans la phase aqueuse est mesurée par UV-Visible.

### 9. Instrument et méthode d'analyse

#### 9.1. Instrument d'analyse

Les mesures spectrophotométriques ont été effectués à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau de type « Analytik Jena SPECORD 210 plus » en employant des cuves en quartz de trajet optique égale à 1 cm. L'appareil est relié à un microordinateur. Le logiciel Win-ASPECT PLUS permet l'enregistrement, la visualisation des spectres et le traitement des résultats.

#### 9.2. Méthode d'analyse

Les concentrations de Pb(II), dans la phase aqueuse avant et après extraction, ont été suivies par spectrophotométrie UV-Vis à une longueur d'onde spécifique au complexe PAR-métal (510 nm). L'analyse suit le protocole suivant :

Dans un tube à essai, on introduit :

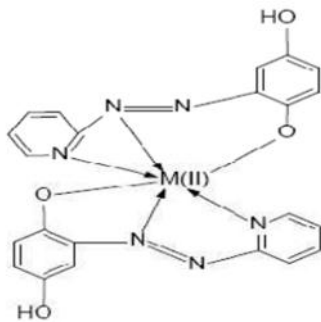
A l'aide d'une pipette, 3 ml d'une solution tampon à  $\text{pH} = 9.2$

A l'aide d'une micropipette, 50  $\mu\text{l}$  de solution de plomb à analyser.

A l'aide d'une micropipette, 100  $\mu\text{l}$  de solution de PAR.

Pour la référence, on introduit dans un tube à essai l'eau distillé.

La structure du complexe formé (PAR-métal) de couleur orange est donnée dans la figure suivante où M(II) indique Pb(II) :



**Figure 24** : Structure du complexe (PAR-métal) de type 1:2.

*Chapitre V :*

*Résultats et*

*Discussions*

## Partie Résultats et Discussions

### 1. Introduction

Notre travail porte sur l'étude de l'extraction de Pb(II) à partir d'une solution aqueuse de sel  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  par un nouveau liquide ionique synthétisé au sein de notre laboratoire. Et pour ce là on a devisé le travail en 2 partie :

- ❖ Synthèse du nouveau liquide ionique par une modification d'un liquide ionique commercial (l'Aliquat 336).
- ❖ Application de ce nouveau liquide ionique dans l'extraction de Pb(II), et l'optimisation des conditions opératoires par l'étude des effets de quelques paramètres physico-chimiques.

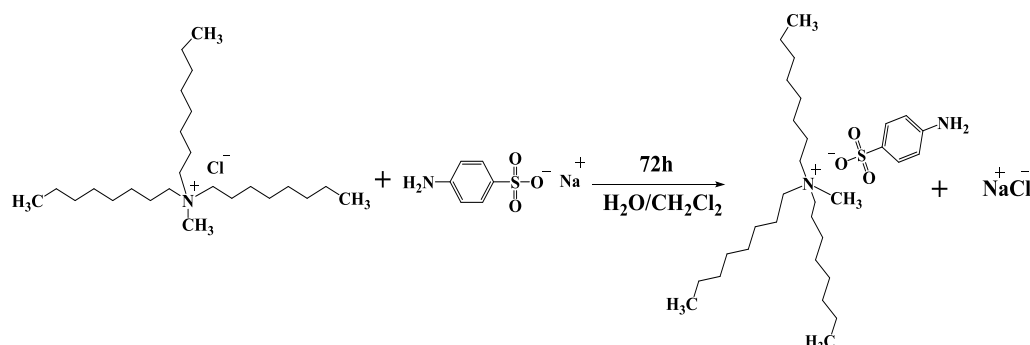
### 2. Synthèse et caractérisation du liquide ionique

#### 2.1. Synthèse du liquide ionique

Pour l'extraction de plomb(II) on a synthétisé un liquide ionique modifier obtenu par la substitution de l'anion chlorure  $\text{Cl}^-$  de l'Aliquat 336 commercial par l'anion sulfanilique selon la figure 25. La réaction exige la préparation des deux solutions suivantes :

- Une solution aqueuse de l'anion sulfanilique préparée par la solubilisation jusqu'à saturation de l'acide sulfanilique dans l'eau distillé suivit par sa neutralisation par une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH).
- Une solution organique de l'Aliquat 336 solubilisée dans le dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Le mélange, des deux solutions, est porté au reflux pendant 72 heures. Au cours de ce reflux on remarque que la couleur du mélange varie de l'incolore vers le jaune pale. Après refroidissement du mélange on fait la décantation dans une ampoule à décanté, puis on sépare les deux phases et on récupère la phase organique qui contient notre liquide ionique (Aliquat 336-sulfanilique).



**Figure25** : Schéma représentatif de la synthèse du nouveau liquide ionique

Le liquide ionique obtenu (Aliquat336-sulfanilique) est un composé visqueux de couleur marron foncé, de masse molaire égale  $540.8866 \text{ g.mol}^{-1}$ .

## 2.2. Caractérisation du liquide ionique

L'identification et la caractérisation de notre liquide ionique est réalisée par constatations simples qu'on a fait au cours de la synthèse.

- Le changement de couleur qui montre qu'il y a changement dans la structure du liquide ionique,
- L'écoulement, sur les parois d'un tube à essai, est plus lent avec notre liquide ionique modifié. Ce résultat en accord avec le comportement des produits visqueux, plus la masse molaire augmente et plus la viscosité augmente et ici on a remplacé un anion ( $\text{Cl}^-$ ) de masse molaire égale à  $35,5 \text{ g/mol}$  par anion plus lourd, l'ion sulfanilique de masse molaire  $172,16 \text{ g/mol}$ .
- Une solution aqueuse de lavage de notre liquide ionique, ne donne pas de précipité blanc qui noircit en contact avec la lumière lorsqu'on lui ajoute quelques gouttes de solution aqueuse de nitrate d'argent. Ce résultat montre que la grande partie des ions  $\text{Cl}^-$  ont été déjà remplacé par l'anion de l'acide sulfanilique.

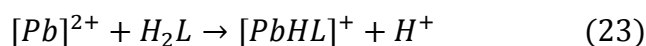
## 3. Application du LI dans l'extraction du Pb(II)

### 3.1. Introduction

Dans cette deuxième partie du travail, on essaye de voir l'efficacité de ce liquide ionique dans l'extraction des ions Plomb(II) et on cherche à optimiser les conditions d'extraction (temps d'agitation, concentration en Pb(II) en phase aqueuse, température, pH de la phase aqueuse). Le dosage du Pb(II) avant et après extraction est réalisé par spectrophotométrie UV/Visible en utilisant le PAR (4-(2-pyridylazo)resorcinol) comme complexant.

### 3.2. Analyse par UV-visible de Pb(II)

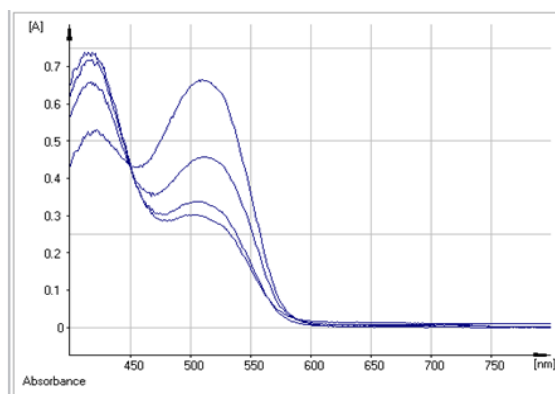
La réaction entre les ions de plomb(II) et le 4-(2-pyridylazo)resorcinol est très rapide et donne la formation de l'ion complexe 4-(2-pyridylazo)resorcinolate de plomb(II) en solution. Le complexe est très stable à pH= 9,2 (pH de la solution tampon utilisée). Le complexe est de couleur orange et qui absorbe dans le domaine visible à  $\lambda_{\max} = 510$  nm. La réaction de formation du complexe de Pb(II) avec le PAR est donnée ci-dessous :



Quatre solutions de Pb(II) de concentrations différentes ( $1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $2,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $5,0 \cdot 10^{-4}$  et  $8,0 \cdot 10^{-4}$  M) ont été préparé pour tracer la courbe d'étalonnage. La mesure de l'absorbance de ces solutions est faite dans les conditions suivantes :

- ✚ Solution de référence : Dans la cuve en quartz de référence, on introduit uniquement l'eau distillée.
- ✚ Mesure d'échantillon: Dans la cuve de mesure, on introduit la solution formée du mélange : 3mL de la solution tampon (pH= 9,2), 50  $\mu$ L de la solution Pb(II) à différentes concentrations et 100  $\mu$ L de solution d PAR à  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M.

Les résultats obtenus sont donnés dans la figure 26 et résumés dans le tableau 5.

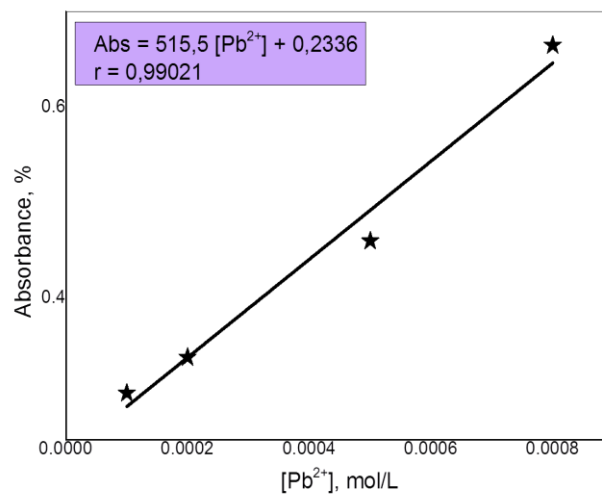


**Figure 26** : Evolution de l'absorbance des solutions de Pb(II), à différentes concentrations, en présence d'une solution de PAR

**Tableau5** : les absorbances des solutions de Pb(II), à différentes concentrations, en présence d'une solution de PAR

[Pb <sup>2+</sup> ], mol.L <sup>-1</sup>	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$
Absorbance	0,2991	0,3366	0,4590	0,6645

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 27 qui donne l'absorbance d'une solution de Pb(II) en fonction de sa concentration.



**Figure 27 :** Evolution de l'absorbance des solutions de Pb(II) en présence d'une solution de PAR

La courbe d'étalonnage correspondante au dosage du Plomb(II) est une droite dans le domaine de concentration étudié, avec un coefficient de corrélation affiché  $r = 0,990$ . Donc, dans ce domaine d'absorbance, on peut constater que la loi de Beer-Lambert est vérifiée.

L'équation de cette droite est de la forme :

$$Abs = 515,5[Pb^{2+}] + 0.2336 \quad (25)$$

De cette équation, on peut tirer la relation qui donne directement la concentration de plomb(II) en fonction de l'absorbance. Cette relation sera utilisée dans la suite de notre travail pour déterminer n'importe quelle concentration située dans l'intervalle  $[1,0 \cdot 10^{-4} - 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}]$  après mesure de son absorbance.

$$[Pb^{2+}] = \frac{(Abs - 0,2336)}{515,5} \quad (26)$$

#### 4. Etude paramétrique

##### 4.1. Introduction

L'extraction du Pb(II), à partir d'une solution de nitrate de plomb  $Pb(NO_3)_2$ , est réalisée par une extraction liquide – liquide, en utilisant l'Aliquat 336-sulfanilique comme extractant. Cette extraction est faite dans des erlenmayer avec bouchon ou on mélange de 5mL de solution de plomb (phase aqueuse) avec 5mL de liquide ionique modifiée dans le

dichlorométhane (phase organique). L'homogénéisation des mélanges est réalisée par une agitation magnétique, après l'agitation on sépare les deux phases dans une ampoule à décanter. Afin d'optimiser les conditions d'extraction du Pb(II), l'effet de plusieurs facteurs expérimentaux est étudié. Les facteurs considérés dans ce travail sont: L'effet du temps d'agitation, l'effet de la concentration initiale en Pb(II), l'effet de la température et l'effet de pH de la phase aqueuse.

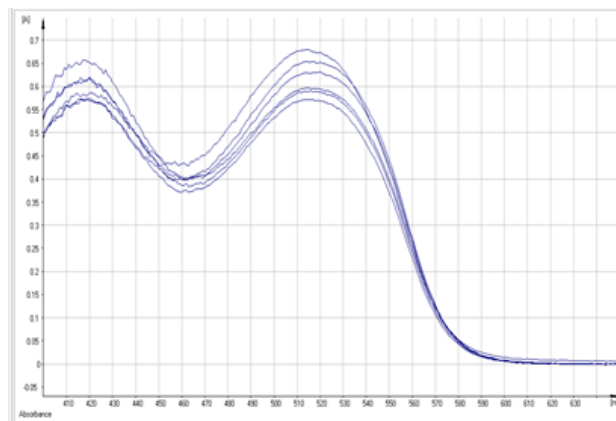
L'évolution de l'extraction est quantifiée par le calcul du rendement de l'extraction en utilisant la formule 27 suivante:

$$\text{Rendement, \%} = \frac{\text{concentration initiale de Pb(II)} - \text{la concentration finale de Pb(II)}}{\text{concentration initiale de Pb(II)}} * 100 \quad (27)$$

#### 4.2. Effet du temps d'agitation

L'effet du temps d'agitation il permet de donner le temps nécessaire et suffisant pour atteindre le maximum d'extraction. Plusieurs mélanges de phase organique avec la phase aqueuse sont préparés et soumis à des agitations magnétiques pendant des durées de temps différentes et déterminées (5, 10, 15, 20, 30 et 60 minutes). Après séparation des deux phases par décanter, la quantité de Plomb(II) restante en phase aqueuse est déterminée par dosage spectrophotométrie UV-Visible.

Les résultats de spectrophotomètre sont donnés dans la figure 28 et résumés dans le tableau 6.



**Figure 28** : Evolution de l'absorbance des solutions de Pb(II), à différents temps, en présence d'une solution de PAR.

**Tableau 6** : Les absorbances des solutions de Pb(II), à différents temps, en présence d'une solution de PAR

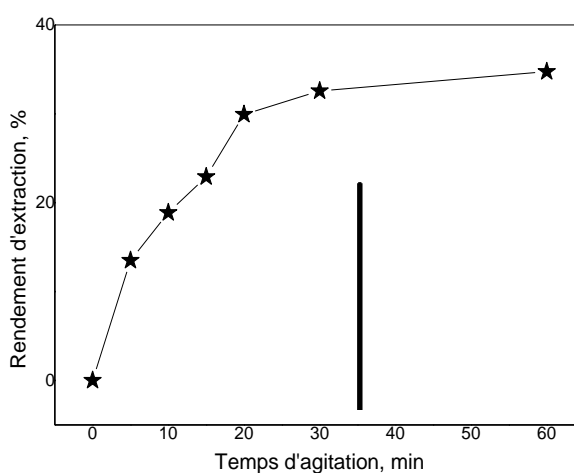
Temps (min)	0	5	10	15	20	30	60
Absorbance	0,7491	0,6795	0,6518	0,6310	0,5948	0,5812	0,5700

Après calculs, la courbe qui donne la variation du rendement d'extraction en fonction de temps d'agitation est tracée (tableau 7, figure 29). La détermination du temps d'équilibre est faite par projection sur l'axe d'abscisse « le temps » lorsque le rendement reste constant.

**Tableau 7** : Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation

Temps (min)	5	10	15	20	30	60
Rendement(%)	13,5	18,9	22,9	29,9	32,6	34,7

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 29 qui donne l'évolution de l'absorbance d'une solution de Pb(II) en fonction du temps d'agitation.



**Figure 29** : Evolution de rendement d'extraction de Pb(II) en fonction du temps d'agitation,  $V_{org}=5,0$  mL;  $V_{aq}=5,0$  mL;  $pH=5,4$  ;  $[Pb^{2+}]=5,0.10^{-4}M$  ;  $T=19$  °C

On observant la figure 29, on remarque que l'évolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation passe par deux étapes (deux paliers). La première étape de  $t = 0$  à  $t = 35$  min, le rendement d'extraction augmente rapidement de 0,0 à 33,0 %. Dans la deuxième étape, de  $t = 35$  à  $t = 60$  min, le rendement d'extraction n'augmente que de façon négligeable de 33,0 à 34,8 %, ce qui montre qu'on a atteint le maximum d'extraction et tous les sites du liquide ionique sont occupés.

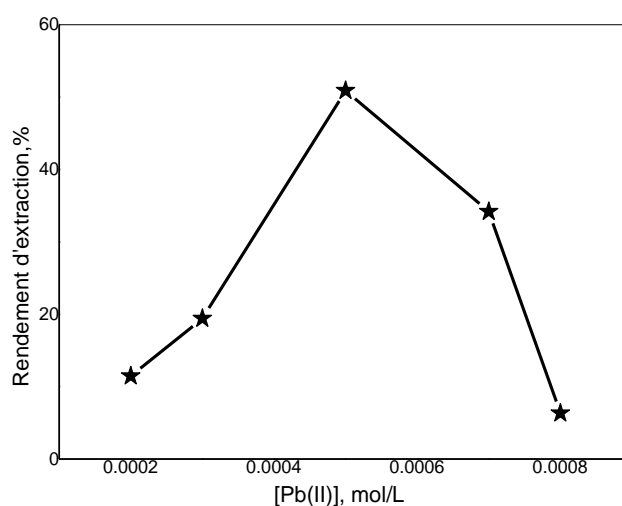
Donc le temps d'agitation suffisant pour atteindre l'équilibre est 35 minutes.

**4.3. Effet de la concentration**

Afin d'étudier l'effet de la concentration initiale en ions de Pb(II) sur son extraction par le liquide ionique synthétisé, plusieurs expériences ont été menées, en faisant varier la concentration initiale du métal Pb(II) de  $2 \cdot 10^{-4}$  à  $8 \cdot 10^{-4}$  M, en gardant tous les autres paramètres constants (concentration de l'extractant, temps d'agitation, température et pH de la phase aqueuse). Les résultats de cette étude sont présentés dans la figure 30.

**Tableau 8 :** Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration initiale en plomb(II)

Rendement, %	11,4	19,4	50,9	34,2	6,4
[Pb(II)], M	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$



**Figure 30 :** Evolution de rendement d'extraction en fonction de concentration initiale des ions de plomb(II),  $V_{org}=5,0$  mL;  $V_{aq} =5,0$  mL; pH=5,4 ; t = 35 min ; T=19 °C

D'après la courbe, on remarque que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration de Pb(II) dans l'intervalle de concentration  $[2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}]$  mol/l. Le rendement est à son maximum à 50.9% à une concentration de  $5 \cdot 10^{-4}$  M au-delà de cette concentration le rendement diminue. Cette diminution est due à la saturation de la phase organique en ion complexe métallique LI-Pb(II) et la non disponibilité des sites complexants supplémentaire.

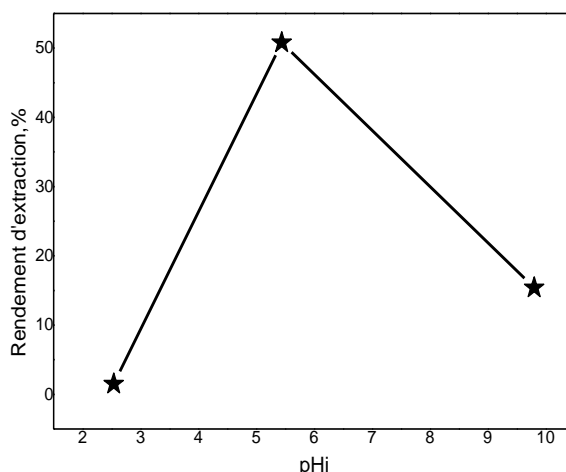
**Remarque :** il est inutile de travailler à une concentration supérieure  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l.

**4.4. Effet de pH initial**

Le pH initial en phase aqueuse est un facteur important. Le pH initial agit sur la forme protonée ou ionisée de l'extractant et sur la prédominance des espèces de plomb qui existe dans la phase aqueuse. L'étude de l'effet de pH initial sur le rendement d'extraction de plomb en phase aqueuse a été réalisée en variant le pH initial 2,5 ; 5,4 ; 9,8. Les résultats trouvés sont illustré dans la figure 31.

**Tableau 9** : Evolution du rendement d'extraction en fonction de pH initial

Rendement, %	1,5	50,8	15,4
pH	2,5	5,4	9,8



**Figure 31** : Evolution de rendement d'extraction de Pb(II) en fonction de pH de la phase aqueuse,  $V_{org}=5,0$  mL;  $V_{aq}=5,0$  mL;  $pH=5,4$ ;  $[Pb^{2+}]=5,0.10^{-4}M$ ;  $t = 35$  min;  $T=19$  °C

De la figure 31 on remarque que dans le milieu de pH acide le rendement d'extraction des ions de plomb (II) de la phase la phase aqueuse est faible car :

Dans un milieu acide, les hétéro-atomes solvatants de l'anion sulfanilique (O, S et N) du liquide ionique peuvent être protonés. Ainsi les sites complexants du LI vont être bloqués et le rendement d'extraction diminuera.

La protonation de l'acide sulfanilique du liquide ionique (les sites actifs) lui confère une charge positive ce qui vas créer une répulsion électrostatique entre les ions Pb(II) et l'extractant.

Le rendement d'extraction est à son maximum à 50,8 % à  $pH = 5,4$ . Au-delà de ce pH le rendement diminue.

4.4.1. Diagramme de prédominance

D'après le logiciel CHEAQS et MEDUSA, nous avons déterminé les espèces de Pb(II) prédominante, présente avec les nitrates comme contre-ion en fonction du pH.

Le plomb se présente sous sa forme libre  $Pb^{2+}$  dans les milieux aqueux légèrement acides (voire neutre). Tous dépendent de la concentration de l'ion métallique et la nature du contre ion associé au plomb (II).

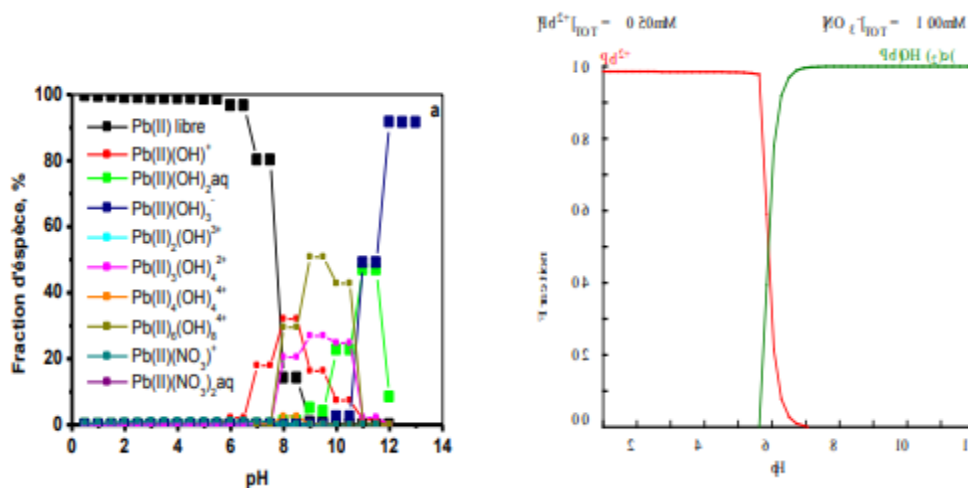


Figure 32 : fraction d'espèces du plomb(II) en fonction de pH, donné par CHEAQS et MEDUSA.  $[Pb(II)] = 0,5 \cdot 10^{-3} M$

Les résultats de la prédominance des espèces du plomb(II) présente avec les nitrates comme contre ion en fonction du pH sont donnés par les logiciels semi-empiriques : CHEAQS Pro.3 (Chemical Equilibria in Aquatic Systems) et MEDUSA\_32.2009 (Make Equilibrium diagrams Using Sophisticated Algorithms).

D'après le logiciel CHEAQS l'espèce majoritaire est le Pb(II). Il apparaît à 99,54% présent dans une solution de nitrate de plomb(II) de concentration égale à  $0,5 \cdot 10^{-3} M$ , à  $pH = 5,5$ . La fraction de plomb(II) libre disparaît complètement à un pH basique ( $pH = 9$ ), donnant lieu à des phénomènes de précipitation. Le logiciel CHEAQS indique la présence de d'autres espèces du Pb(II). Le complexe  $Pb_6(OH)_8^{4+}$  apparaît à des pH compris entre 7,5 et 11. Donc le logiciel CHEAQS indique la présence de d'autres complexes nitrés et d'hydroxylés.

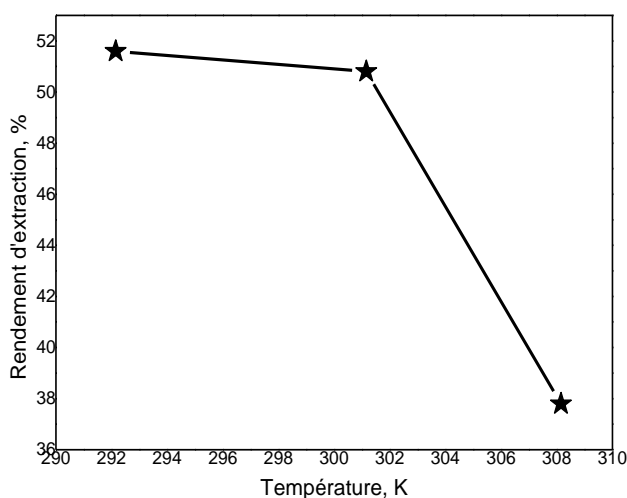
Le même phénomène est observé avec le logiciel MEDUSA alors que l'espèce majoritaire est le Pb(II). Il apparaît à 99% jusqu'à  $pH = 5,5$ . Au-delà du  $pH = 6$  les ions Pb (II) précipitent sous forme de  $Pb(OH)_2$ .

### 4.5. Effet de la température

L'étude de l'effet de température a été réalisée en effectuant des extractions à trois différentes températures : extractions aux différentes températures : 292, 301, 308 K Les résultats de cette étude sont présentés dans la figure 33.

**Tableau 10** : Evolution du rendement d'extraction de Pb(II) en fonction de la température

Rendement, %	51,6	50,8	37,8
Température, K	292,15	301,15	308,15



**Figure 33** : Evolution de rendement d'extraction de Pb(II) en fonction de la température

$V_{org}=5,0$  mL;  $V_{aq} =5,0$  mL; pH=5,4;  $[Pb^{2+}]=5,0.10^{-4}$ M; t = 35 min.

De la figure 33, on remarque que l'augmentation de la température dans l'intervalle [292 - 308], fait diminuer le rendement d'extraction ou il passe de 51,6 à 37,8 %. Ce phénomène est expliqué par le caractère exothermique du processus d'extraction.

Au vu de la décroissance de la courbe, il est préférable de travailler à la température ambiante. En effet, l'augmentation de la température ne favorise pas l'extraction du plomb par l'Aliquat 336-sulfanilique.

#### 4.5.1. Paramètres thermodynamiques

L'étude de l'effet de la température permet de déterminer les paramètres thermodynamiques de l'extraction, dans les conditions opératoires tels que : l'enthalpie ( $\Delta H$ ), l'entropie ( $\Delta S$ ) et l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ).

L'effet de la température sur l'extraction de Pb(II) a été étudié pour T=292.15K, 301.15K, 308.15K respectivement. Différents paramètres thermodynamiques ont été calculés en employant l'équation de VAN'T HOFF sous la forme [22] :

$$\ln K_C = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (28)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_C \quad (29)$$

Où ( $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta G^0$ , T et R sont l'enthalpie standard, l'entropie standard, l'enthalpie standard (fonction de Gibbs), la température en Kelvin et la constante des gaz parfait respectivement. Les valeurs de la constante d'équilibre ( $K_C$ ), ont été calculées à chaque température en utilisant la relation 30 [22]

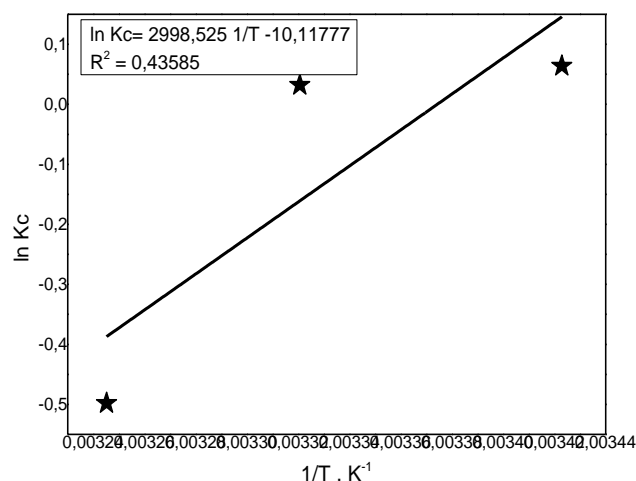
$$K_C = \frac{[Pb^{2+}]_{org}}{[Pb^{2+}]_{aq}} \quad (30)$$

$[Pb^{2+}]_{org}$ : La concentration de Pb(II) en phase organique à l'équilibre.

$[Pb^{2+}]_{aq}$ : La concentration de Pb(II) en phase aqueuse à l'équilibre.

**Tableau 11** : les valeurs de variation de  $\ln K_C$  en fonction de  $1/T$

$\ln K_C$	0,06402	0,032	-0,49805
$1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$	0,00342	0,00332	0,00325



**Figure 34** : Variation de  $\ln K_C$  en fonction de  $1/T$

$V_{org}=5,0 \text{ mL}$ ;  $V_{aq}=5,0 \text{ mL}$ ;  $pH=5,4$ ;  $[Pb^{2+}]_{org}=5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $t = 35 \text{ min}$ ;  $T=19 \text{ }^\circ\text{C}$

La courbe obtenue est une droite d'équation :

$$\ln K_c = \frac{2998.525}{T} - 10.11777 \quad (31)$$

Et de coefficient de corrélation :  $r = 0,662$

De l'équation (28) et l'équation (31) on tire les valeurs des paramètres thermodynamiques ( $\Delta H^0, \Delta S^0, \Delta G^0$ ), les résultats sont données dans le tableau ci-dessous :

$$\frac{\Delta S^0}{R} = -10.11777 \Rightarrow \Delta S^0 = -10.11777 * 8.314 = -84.12 \frac{J}{mol} \cdot K$$

$$\frac{\Delta H^0}{RT} = -\frac{2998.525}{T}$$

$$\frac{\Delta H^0}{R} = -2998.525 \Rightarrow \Delta H^0 = -2998.525 * 8.314 = -24929.74 J/mol.$$

**Tableau 12** : les différentes valeurs des paramètres thermodynamiques :

Paramètres thermodynamiques	$\Delta H, (J/mol)$	$\Delta S, J/mol.K$	$\Delta G(J/mol)$		
			292	301	308
Résultats	- 24929,74	- 84,12	-354,34	402,73	991,56

**D'après ces résultats on peut conclure que**

De la droite, ( $\ln K_c$  en fonction de  $1/T$ ) de coefficient de corrélation égale à  $r = 0,661$ , on tire la pente le point d'intersection avec l'axe OY et on calcule les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta H, \Delta S, \Delta G$ .

La valeur négative de  $\Delta H$  indique que le processus d'extraction est exothermique. Ce qui montre qu'une élévation de température défavorise le processus d'extraction (principe de le CHATELIER).

La valeur négative de  $\Delta S$  indique la stabilité des complexes obtenus dans la phase organique.

La valeur négative de  $\Delta G$  (pour les température 19 °C (solution 1)) indique que le processus de l'extraction est spontané.

La valeur positive de  $\Delta G$  (pour les solutions 2 et 3) indique que la nature impossible du processus d'extraction.

*Conclusion*

## Conclusion

---

### Conclusion

Dans ce travail, nous avons présenté une étude sur l'extraction liquide-liquide du Plomb(II) à partir d'une solution aqueuse de nitrate de plomb  $Pb(NO_3)_2$  par un liquide ionique synthétisé au sein de notre laboratoire. On a divisé le travail en 2 parties, une première partie consacrée à la synthèse et la caractérisation du nouveau liquide ionique obtenu par modification de l'anion d'Aliquat336 commercial, le liquide ionique obtenu est caractérisé par sa couleur, comparaison de sa viscosité par la viscosité de l'Aliquat 336 et un lavage par une solution de nitrate d'argent. Et dans la deuxième partie on a appliqué ce liquide ionique dans l'extraction de Pb(II).

L'objectif principal de ce travail est de voir l'efficacité de ce nouveau liquide ionique dans l'extraction de Pb(II) et d'optimiser leur condition d'extraction. Les résultats expérimentales à montrer que :

- Le temps d'agitation suffisant pour atteindre l'équilibre d'extraction est 35 minutes.
- Le meilleur rendement d'extraction (55.80%) est obtenu à une concentration de Pb(II) égal  $5,0 \cdot 10^{-4}$  M, au-delà de cette concentration le rendement diminue.
- Les valeurs optimales de pH est dans le milieu neutre légèrement acide, par contre dans un milieu acide ou basique l'extraction de plomb(II) est défavorisé.
- L'augmentation de température du mélange dans l'extraction de 19 °C à 35 °C fait diminuer le rendement d'extraction.
- Le processus d'extraction est exothermique et spontané.

## References bibliographiques

- [1]: Omar Abderrahim, Mohamed Amine DiDi, Bernard Moreau, Didier Villemin (2007), Selective separation of metals by a new sorbent, the polyethylene imine methylen phosphonic acid (Peimpa), scientific study and research, 1582-540X.
- [2]: Bertrand Braibant (2017), Synthèse et étude de systèmes fluorés pour l'extraction liquide-liquide de métaux stratégiques, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier.
- [3]: Aidi Amel (2013), étude thermodynamique de l'extraction des métaux de transition par le Salicylidèneaniline, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider- Biskra.
- [4]: Afaf Amara (2015), extractions du samarium (III), cadmium(II) et mercure(II). Aspects cinétiques et thermodynamiques. Optimisation des procédés, Thèse de doctorat, Université Abou-Bakr Belkaid-Tlemcen.
- [5]: MC. Quarrie. Rock (2000), 3<sup>ème</sup> édition, Paul Depovere.
- [6]: DIDI Mohamed Amine (2017), Edition: n°5731.
- [7]: Fatima Ghebghoub (2012), effet de diluant sur l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique, Thèse de doctorat, université Mohamed Khider- Biskra.
- [8]: Nesr-eddine Belkhouche, extraction liquide-liquide et par membrane liquide supportée des métaux lourds par des extractants organophosphorés synthétisés sous irradiation micro-ondes: étude de l'effet synergique, Thèse de Doctorat, Université Abou-Bakr Belkaid-Tlemcen.
- [9]: Jean Pierre Simonin (2005), Cinétique d'extraction liquide-liquide, L'actualité chimique, 285-286.
- [10]: Axcel Vansteene (2018), Extraction liquide-liquide réactive en microsystèmes à écoulement segmenté, Thèse de doctorat, Université de sorbonne.
- [11]: Valérie Toulemonde (1995), cinétique d'extraction liquide-liquide du nitrate d'uranyle et des nitrates d'actinides (III) et de lanthanides (III) par des extractants fonction amide, Thèse de doctorat, Université PARIS VI.

- [12] : Emuri Abe, Stanilas Grassin Delye, Jean Claude Alvarez (2010), liquid-liquid extraction : Theory, application and difficulties, *Ann Toxicol Anal*, 22(2) : 51-59.
- [13] : AIT Hamikahina (2012), chélation de Cu(II) par une stéaroyl-isoxazolone (HPSI) dans un système liquide-liquide, mémoire de magister en chimie, Université d'Oran.
- [14] : Kateryna Omelchuk (2018), Etude physicochimique de nouveaux agents d'extraction pour la récupération du cobalt, du nickel et du manganèse en milieu chlorure par extraction liquide-liquide, Thèse de doctorat, Université de Paris.
- [15] : Hocine Sifaoui (2008), étude des propriétés thermodynamiques des mélanges à multicomposants présentant de fortes interactions (les liquides ioniques), Thèse de doctorat, Université Houari Boumedienne-Alger.
- [16] : Mohamed Amine DIDI, Omar Abderrahim (2016), 1-methylimideazolium di (2-ethylhexyl) phosphate as ionic liquid in Dysprosium extraction from nitrate medium, *Ultra Chemistry Vol. 12(2)*,19-28.
- [17] : Bachir Aoun (2010), Liquides ioniques : structure et dynamique, Thèse de doctorat, Université d'Orléans.
- [18] : Thibaut Gutel (2007), Les liquides ioniques, leur utilisation et leur rôle comme solvants de réaction catalytique, thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1.
- [19] : Jérémy Rebiere (2012), dissolution de la matière lignocellulosique dans les liquides ioniques, Mémoire de master, Université du Québec à trois-rivières.
- [20] : Lucie Bouchardy (2016), Elaboration de liquides ioniques (chiraux) réversibles et applications en catalyse organique et en glycochimie. Carbènes N-hétérocycliques chiraux : synthèse et application dans la réaction d'addition conjuguée, Thèse de doctorat, Université Paris -Sud.
- [21] : Wassila Bouhassoun (2016), synthèse d'un liquide ionique sulfonate et application dans l'extraction du La (III), Mémoire de master, Université Abou-Bakr Belkaid-Tlemcen.
- [22] Ramesh L. Gardas, Joas A.P. Coutinho (2008), a group contribution method for viscosity estimation of ionic liquids, *Fluid Phase Equilibria* 266. 195-201.

[23] Ramesh L. Gardas, Henrique F. Costa, Mara G. Freire, Pedro J. Carvalho, Isabel M. Marrucho, Isabel M. A. Fonseca, Abel G. M. Ferreira, and Joas A. P. Coutinho (2008), Densities and derived thermodynamic properties of imidazolium-, pyridinium-, pyrrolidinium, and piperidinium-based ionic liquids, *J. Chem. Eng.* 53, 805-811.

[24] : Asmaa Bouyahya (2018), Utilisations originales d'un LI : catalyseur et support pour la préparation de polymères biodégradables et composant d'une phase stationnaire séparative à base d'une  $\beta$ -cyclodextrine et d'un polymère ionique, Thèse de doctorat, Université de Rouen Normandie.

[25]: Rajasimman, M, Sangeetha, R, Karthik, P (2009), Statistical optimization of process parameters for the extraction of chromium (VI) from pharmaceutical wastewater by emulsion liquid membrane. *Chemical Engineering Journal*, 2-3.

[26]: JunjianZheng, Kaili Yan, Zhichao Wu, Mingxian Liu et Zhiwei Wang (2018), élimination efficace de l'acide sulfanilique de l'eau à l'aide d'une membrane composite électrochimique  $\text{RuO}_2 - \text{TiO}_2 @ \text{Ti/PVDF}$  à base pression.

[27] : Chahrazad Amrane (2018), Analyse et traitement des métaux lourds des rejets industriels : développement de méthodes chimiques électrochimiques et membranaires, Thèse de doctorat, Université Elhadj Lakhdar – Batna 1.

[28] : Thomas Lacoue-Labarthe (2007), Incorporation des métaux dans les œufs de la seiche commune *Sepia officinalis* et effets potentiels sur les fonctions digestives et immunitaires, Thèse de doctorat : Université de La Rochelle.

[29] : Debiche Yassine (2014), Etude des éléments traces métalliques persistants dans les boues des stations d'épuration a boues activées, Mémoire de master, Ecole nationale supérieure d'hydraulique -Arbaoui Abdellah- Blida.

[30] : Ihssan Belbachir (2018), Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds, Thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid-Tlemcen.

[31] : Khadidja Mouedden (2014), Extraction liquide-solide de l'ion cadmium par la résine Lewatit TP 208, Mémoire de master, Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen.

- [32]: Omar Abderrahim, Esmâ Benaïssa, and Mohamed Amine Didi (2015), Extraction of lead(II) and cadmium(II) by cross linked polystyrenethiourea, 4(7), 343-349 Eur. Chem. Bull.
- [33] : Hafida. Boulkrah (2008), Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbant, Mémoire de magister, Université 20 août 1955-Skikda.
- [34] : Fatima Ghezri (2014), Etude de la sorption du plomb (II) par la résine Lewatit TP 214, Mémoire de master, Université Abou-bekr Belkaid – Tlemcen.
- [35] : Hayet Hakim (2014), Extraction liquide-liquide de Pb(II) et de Cu(II) par amine quaternaire, Mémoire de master, Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen.
- [36]: Robert Garnier (2005), Toxicité du plomb et de ses dérivés, 1762-5858.
- [37] : Meriem Fodil (2016), Influence des différents paramètres sur l'extraction liquide-liquide et le transport du plomb(II) à travers les membranes d'affinité, 2016, Mémoire de master, Université Mouloud Mammeri– Tizi-Ouzou.
- [38]: Latifa Rahmani(2019), Etude électrochimique du comportement des phases PbOx (x=1,33 à x=1,55) en milieu aqueux, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas – setif1.
- [39] : Asma Benaïssa (2017), Optimisation des conditions opératoires de l'extraction de La(III), Cd(II) et Pb(II) par les résines Lewatit TP 207, 214 et 260, Thèse de doctorat, Université Abou-bekr Belkaid – Tlemcen.
- [40] : Tony Musu (2021), Revue d'histoire de la protection sociale numéro 14, Blanc de plomb. Histoire d'un poison légal, ISBN : 978-272462-43-59.
- [41]: Matías Miguel Salvarredy Aranguren 2008, Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique, Thèse de Doctorat l'Université Toulouse III - Paul Sabatier
- [42] : Omar Abderrahim, Mohamed Amine Didi, Bernard Moreau, Didier Villemin (2007) Selective separation of metals by a new sorbent, the polyethylene iminemethylenephosphonicacid (peimpa) ISSN 1582-540X.

[43]: Karima Si Larbi et Fatima Zohra Djeddi (2018), Analyse de la cinétique des réactions de cémentation électrochimique du cuivre et de l'argent par le zinc (plaque et poudre), Mémoire de master, Université Akli Mouhand Oulhadj – Bouira.

[44] : Houria Bendiaf, Omar Abderrahim, Didier Villemin, Mohamed Amine Didi (2017) Studies on the feasibility of using a novel phosphonate resin for the separation of U(VI), La(III) and Pr(III) from aqueous solutions,312:587–597.

[45] : Farid Tennah (2018), Conception d'une nouvelle électrode modifiée a base de composite graphite-maghnite en vue de la détection des métaux lourds a l'état de traces (plomb et cadmium), thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas –Setif1.

[46] : Bendiaf Houria (2014), Adsorption du Thorium(IV) par la Bentonite sodique et la bentonite sodique fonctionnalisée par la maghémite, Mémoire de master, Université Abou-Bakr Belkaid-Tlemcen.

[47] :Yasmin Benmansour (2016), Synthèse d'un liquide ionique ascorbate & Application dans l'extraction de La(III), Mémoire de master, Université Abou-Bakr Belkaid-Tlemcen.

[48] : Imène Berzaim et Asma. Yahiaoui (2018), Etude Comparative De Deux Liquides Ioniques (Aliquat336 [Cl] et Aliquat336 [SCN]) Dans L'extraction Liquide-Liquide Du Colorant « Orange De Téton », Mémoire de master, Université Abou-Bakr Belkaid-Tlemcen.

[49] : Saley lawan mahaman missibahou (2013), développement et validation d'une méthode de dosage du diclorofinac sodique par UV-visible : essais de contamination par des adsorbant naturels, thèse de doctorat, Université Mohammed V- Soussi – Rebat.

[50] : Ikram Amar Bensaber et Sarra. Bellifa (2018), Utilisation des liquides ioniques d'ammonium Aliquat336 [Cl] et Aliquat336 [SCN] dans l'extraction par point trouble de colorant textile « Orange de Téton », Mémoire de master, Université Abou-Bekr Belkaid-Tlemcen.

[51] :Kamila Benyahia (2012), Extraction liquide-liquide du cadmium(2) et de l'ion l'uranyle par l'acide octadecylephosphonique, Mémoire de master, Université Abou-Bekr Belkaid-Tlemcen.

[52]: Spencer Steinberg, ORCID, Vernon Hodge and Luis Becerra-Hernande (2020), Investigation of the Interaction of Gadolinium with Several Organic Ligands and Humic Acid by Ligand Competition Using 4-(2-Pyridylazo)-Resorcinol (PAR), *Environments*, 7(9), 1-15.

## Résumé

Après avoir découvert les dangers de la pollution par les métaux lourds sur l'environnement et la santé publique, les chercheurs ont développé de nombreuses méthodes pour la décontamination des effluents chargés en métaux, l'un de ces techniques les plus utilisées est l'extraction liquide-liquide. L'objectif de ce travail est l'application de cette technique pour l'extraction de plomb(II) en utilisant le liquide ionique « l'Aliquat 336-sulfanilique » synthétisé comme extractant. La caractérisation de ce liquide ionique est déterminée par sa couleur, comparaison de sa viscosité à celle de l'Aliquat 336 commercial et testé par un lavage avec une solution de nitrate d'argent. Pour la détermination des conditions optimales d'extraction, différents paramètres ont été étudiés : le temps d'agitation, l'effet du pH, l'effet de concentration initial du plomb et l'effet de la température. Les résultats ont montré que l'extraction du plomb nécessite un temps d'agitation égale à 35 min. L'étude thermodynamique indique que le processus d'extraction est exothermique et spontané.

**Mots clés :** plomb (II), extraction liquide-liquide, liquide ionique.

## Abstract

After discovering the dangers of heavy metal pollution on the environment and public health, researchers have developed many methods for the decontamination of metal-laden effluents; one of these most widely used techniques is the extraction liquid-liquid. The aim of this work is the application of this technique for the extraction of lead(II) using the ionic liquid "Aliquat 336-sulfanilic" synthesized as an extractant. The characterization of this ionic liquid is determined by its color, comparison of its viscosity with that of commercial Aliquat 336 and tested by washing with a solution of silver nitrate. To determine the optimal extraction conditions, different parameters were studied: the stirring time, the effect of pH, the effect of initial concentration of lead and the effect of temperature. The results showed that the extraction of lead requires a stirring time equal to 35 min. The thermodynamic study indicates that the extraction process is exothermic and spontaneous.

**Keywords:** lead (II), liquid-liquid extraction, ionic liquid.

## ملخص

بعد اكتشاف مخاطر التلوث بالمعادن الثقيلة على البيئة والصحة العامة، طور الباحثون العديد من الطرق لتطهير النفايات السائلة المحملة بالمعادن، ومن بين هذه التقنيات الأكثر استخدامًا تقنية الاستخلاص سائل-سائل. الهدف من هذا العمل هو تطبيق هذه التقنية لاستخراج الرصاص (II) باستخدام السائل الأيوني "Aliquat 336-سلفانيليك" كمستخلص. تم تحديد خصائص هذا السائل الأيوني من خلال لونه، مقارنة لزوجته بلزوجة Aliquat 336 التجاري واختباره عن طريق غسله بمحلول من نترات الفضة. ولتحديد ظروف الاستخراج المثلى تمت دراسة عوامل مختلفة: زمن المزج، تأثير عامل الحموضة، تأثير التركيز المولي الأولي لأيون الرصاص وتأثير درجة الحرارة. أظهرت النتائج أن زمن المزج اللازم لاستخلاص الرصاص هو 35 دقيقة. كما أشارت الديناميكية الحرارية إلى أن عملية الاستخراج طاردة للحرارة وتلقائية.

**الكلمات المفتاحية:** السائل الأيوني، الرصاص (II)، استخلاص سائل-سائل.