

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

Université Dr. Moulay Tahar-SAIDA-
Faculté des sciences et de la technologie
Département de Chimie



Mémoire de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme master en science de la matière
Option : Chimie inorganique et environnement

Thème :

**SYNTHESE D'UN LIQUIDE IONIQUE « LE
TRIOCTYLMETHYLAMMONIUM THIOCYANATE » A BASE
D'ALIQUAT 336
APPLICATION A L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU
CADMIUM (II) EN MILIEU NITRATE**

Présenté par :

- M^r BOUCIF Noureddine
- M^r DJEBBARI Belkacem

Soutenu le 02 / 07 / 2013 devant le jury composé de :

M ^r M.Kaid	Président	Maitre de conférences A à l'UV de Saida
M ^r B. Madjahed	Examineur	Maitre assistant A à l'UV de Saida
M ^{me} F. Zaoui	Examinatrice	Maitre de conférences A à l'UV de Saida
M ^r B. Guezzen	Rapporteur	Maitre assistant A à l'UV de Saida

2012/2013

Remerciement

Nous voudrions remercier ALLAH qui nous a donné le courage et la patience pour faire ce modeste travail.

Nous exprimons notre gratitude à notre encadreur, a monsieur GEUZZEN BRAHIM, pour sa confiance qu'il nous a témoigné, et pour tous les conseils et les idées qu'il nous a partagés.

Nos remerciements les plus vifs s'adressent aussi au monsieur le président de jury Mr KAID M'HAMMED et les membres de jury (Mr B. Madjahed, Mme F. Zaoui) d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre travail.

Ensuite, nous remercions l'ensemble de nos collègues et nos amis .

Nous pensons n'avoir oubliés personne, c'est l'essentiel !!

Finalement, nos remerciements sont aussi adressés à tous nos professeurs qui ont participé à notre formation, ainsi à toutes les personnes qui nous ont aidés, de près et de loin.

NOUREDDINE et BELKACEM

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À mes chers parents, à ce qui sont ma raison d'être et ont offre toute leur vie pour moi, par leur sacrifices pour mon bonheur et la réussite dans mes études.

À mes frères : Mounir, Anoir, Salah elddine.

À mes chères sœurs

*À mes amis : Ali, Abdkader, Sofiane,
Sakina, Nawal, Rania, Fatima, Nadjet*

Asma, Rawia, Slamet

,amina, faysal, Khadidja, Mahasin, Laaraje, Amel.

À toutes les familles : Djebbari, Naima , Manseur, belfoddile ;

À mon binôme «BOUCIF NOUREDDINNE» et sa famille.

À toute ma promotion 2012-2013 sans exception.

DJEBBARI Belkacem

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à mon très cher père «MOHAMMED».

À la plus chère à mon cœur Ma mère «MHAYA» pour son amour, a ses sacrifices et le dévouement pour mon bonheur ce que devient aujourd'hui.

À mes frères : ABD EL KADER et HAITHEM.

À ma sœur : HABIBA, MANEL, DJIHAD et IMANE .

À mon très cher grand-mère : MHAYA, et toute la famille BOUCIF.

À mes amis : Amine, Abdelbaste, Slimane, Sis, Hamza, Chawi, Omar, Ali, Abdkader, Sofiane, Sakina, Nawal, Rania, Fatima, Asma, Amel, Rawia, Slamet, Adel, Mourad, Rafik, Amina, Khadidja, Mahasin, Laaraje,

À toutes les familles : BOUCIF, WLED ZIAD BLOQUE ;

À tous les habitants de mon village El abiodh sidi cheikh.

À mon binôme «DJEBBARI BELKACEM» et sa famille.

À toute ma promotion 2012-2013 sans exception.

BOUCIF NOUREDDINE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

PARTIE THEIORIQUE

Chapitre I : Généralités sur l'extraction liquide-liquide

Introduction.....	3
I. DEFINITIONS.....	3
I.1 Procédé d'extraction.....	3
I.2 Déséxtraction.....	3
I.3 L'extractant.....	3
I.4 Solvant (diluant).....	4
I.5 Raffinat.....	5
I.6 Extrait.....	5
II. PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE.....	5
III. PARAMETRES D'UNE EXTRACTION LIQUIDE – LIQUIDE.....	6
III.1 Coefficient de distribution.....	6
III.2 Rendement ou efficacité de l'extraction.....	7
IV. DIFFERENTS TYPES D'EXTRACTION LIQUIDE- LIQUIDE.....	7
IV.1. Simple équilibre.....	8
IV.2. Extraction multiple.....	8
V. CLASSIFICATION ET MECANISME DES SYSTEMES D'EXTRACTION.....	8
V.1. Extraction par solvataion.....	8
V.2. Extraction par échange cationique.....	9
V. 3. Extraction par échange d'anion.....	9
V. 4. Extraction par chélation.....	9
VI. APPLICATION DE L'EXTRACTION LIQUIDE - LIQUIDE.....	9

Chapitre II : Aperçu général sur les liquides ioniques

Introduction.....	11
I. HISTORIQUE DES LIQUIDES IONIQUES.....	11
II. EXEMPLES D'IONS CONSTITUANT LES LIQUIDES IONIQUES.....	13
III. PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES LIQUIDES IONIQUES.....	13
III.1 Stabilité thermique et point de fusion.....	13
III.2 Densité et Viscosité.....	13

III.3 Solubilité.....	14
a- Solubilité dans l'eau.....	15
b-Solubilité dans les solvants organiques.....	16
III.4 Propriétés spécifiques pour le traitement de déchets par extraction.....	16
IV. DOMAINES D'APPLICATIONS DES LIQUIDES IONIQUES	16
V. SYNTHÈSE ET PURIFICATION	17
V.1 Les voies de synthèses.....	17
V.2 Commercialisation des liquides ioniques.....	18
VI. APERÇU SUR LES AMINES QUATERNAIRES	18
Introduction.....	18
VI.1. Propriétés	18
VI.2 Ions ammonium quaternaires dans les réactions par transfert de phase	19
VII. ALIQUAT336.....	19
VII.1 Structure et propriétés.....	19
VII.2 Applications.....	20

Chapitre III : Aspect théorique sur le cadmium

Introduction.....	22
I. GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS	22
II. ASPECT THEORIQUE SUR LE CADMIUM	22
II.1 Définition.....	22
II.2 Histoire	23
II.3 Propriétés	23
II.3.1 Propriétés physiques.....	23
II.3.2 Propriétés chimiques	24
II.3.3 Propriétés biologiques.....	24
II.4 Utilisation	24
II.5 Impact sur l'environnement.....	25
II.6 Impact sur la sante.....	25
III. TECHNIQUES D'ANALYSE DE CADMIUM	26
Introduction.....	26
III.1 Techniques d'analyse	26
III.1.1 Les techniques classiques	26
III.1.2 Les techniques modernes.....	26
III.2 Dosage par spectrophotométrie uv/visible	27
III.2.1 Spectroscopie d'Absorption UV/Visible, Fondements théoriques et Application	27

III.2.2 La loi de Beer Lambert	28
III.2.3 Dosage du cadmium (II) par le PAR.....	30
III.2.3.1 Le complexant 4-(2-pyridylazo) resorcinol.....	30

PARTIE EXPERIMENTAL

Introduction.....	32
I. REACTIFS ET MATERIELS UTILISES	32
I.1 Réactifs.....	32
I.2 Appareils et instruments utilisés	33
II. METHODE D'EXPERIMENTATION	33
II.1 Synthèse, purification et caractérisation de $(R_3CH_3N^+ SCN^-)$	33
II.1.1 Réaction de synthèse	34
II.1.2 Mode opératoire.....	34
II.1.3 Analyse spectroscopique	34
II.2 Préparation des solutions	34
II.2.1 Préparation de la solution mère de $CdNO_3 \cdot 4H_2O$ ($10^{-2}M$)	34
II.2.2 Préparation de la solution mère du trioctylméthyl ammonium chlorure $R_3NCH_3^+ Cl^-$ ($10^{-1}M$).....	35
II.2.3 Préparation de la solution mère du trioctylméthyl ammonium thiocyanate $R_3CH_3N^+ SCN^-$ ($10^{-1}M$).....	35
II.2.4 Préparation de la solution de PAR $10^{-3} M$	35
II.3 Procédé d'extraction.....	35
II.3.1 Méthode d'analyse du cadmium	35
II.3.1.1 Procédure de dosage.....	35
II.3.1.2 Courbe d'étalonnage.....	36
II.4 Optimisation des paramètres d'extraction	36
• Le temps d'agitation	36
• pH initial de la phase aqueuse.....	36
• Effet de la concentration en extractant	36
• Effet de rapport molaire Q	37
• Effet de la force ionique.....	37
• Effet de la température.....	37
• Effet de HNO_3 sur la récupération du Cd(II) à partir de la phase organique (déextraction).....	37
II.5 Optimisation des paramètres de l'extraction du Cd(II) par $R_3CH_3N^+ SCN^-$ utilisant la méthodologie des plans d'expériences	37

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

I. CARACTERISATION DU LIQUIDE IONIQUE : LE TRIOCTYLMETHYL AMMONIUM THIOCYANATE ($R_3CH_3N^+ SCN^-$)	39
I.1 Présentation du ($R_3CH_3N^+ SCN^-$).....	39
I.2 Analyse spectroscopique.....	39
II. ETABLISSEMENT DE LA COURBE D'ETALONNAGE	40
III. ETUDE DE L'EXTRACTION DU CADMIUM (II) PAR LE TRIOCTYLMETHYL AMMONIUM CHLORURE ($R_3NCH_3^+ CL^-$) et le TRIOCTYLMETHYL AMMONIUM THIOCYANATE ($R_3NCH_3^+ SCN^-$) 43	
III.1 Cinétique d'extraction.....	43
• Effet du temps de contact.....	43
III.2 Effet du pH initial de la phase aqueuse.....	45
III.3 Effet de la concentration en extractant.....	46
III.4 Effet du rapport molaire Q	50
III.5 Effet de la force ionique.....	52
III.5.1 Effet de l'ajout de $KSCN$	53
III.5.2 Effet de l'ajout de $NaNO_3$	56
III.6 Récapitulatif des extractions de $Cd(II)$ dans les différents milieux.....	59
III.7 Etude thermodynamique.....	61
III.7.1 Effet de la température.....	61
III.7.2 Détermination des paramètres thermodynamique.....	63
III.8 Effet de HNO_3 sur la récupération du cadmium (étude de la déextraction).....	65
IV. ETUDE PARAMETRIQUE DE L'EXTRACTION DU CADMIUM (II) PAR LE TRIOCTYLMETHYL AMMONIUM THIOCYANATE ($R_3CH_3N^+ SCN^-$) A L'AIDE D'UN PLAN D'EXPERIENCE	67
IV.1 Modèle de calcul.....	68
IV.2 Test de student.....	70
Conclusion générale	

Liste des figures

LISTE DES FIGURES

PARTIE THEORIQUE

Chapiter I : Généralité Sur l'extraction Liquide-Liquide

Figure 1 : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide.....6

Chapiter II : Les Liquides Ioniques

Figure 2: Exemples d'ions formant les liquides ioniques, où Ri correspond à une chaîne alkyle. ... 12

Figure 3 : Principales voies de synthèses des liquides ioniques. 17

Figure 4 : Représentation d'une réaction par transfert de phase 19

Figure 5 : Structure du l'Aliquat336 20

Chapitre III : Aspect Théorique Sur Le Cadmium

Figure 6: Domaine spectral des rayonnements électromagnétique..... 28

Figure 7: Représentation schématique d'un spectrophotomètre UV-VISIBLE.....30

Figure 8: Structure développée du complexant PAR.....31

Résultat Et Interprétation

Figure 1 : Structure chimique du produit de synthèse 39

Figure 2 : Spectre IR du $(R_3NCH_3^+ Cl^-)$ 40

Figure 3 : Spectre IR du $(R_3NCH_3^+ SCN^-)$ 40

Figure 4 : Bande d'absorption visible du complexe Cd(II)-PAR. 41

Figure 5 : Courbe d'étalonnage 42

Figure 6 : Evolution du rendement d'extraction du Cd(II) par $(R_3NCH_3^+ Cl^-)$ et $(R_3NCH_3^+ SCN^-)$ à deux différentes concentrations, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3} M$, $pHi = 6.21$, $T = 20^\circ C$ 44

Figure 7 : Evolution du rendement d'extraction du Cd(II) par les deux différentes formes de liquide ionique de concentration $5.10^{-2} M$, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3} M$, $pHi = 6.21$, $T = 20^\circ C$ 45

Figure 8 : Effet du pH initial sur le rendement d'extraction du Cd(II) par les deux extractants
 $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3} M$, $[Extractant] = 5.10^{-2} M$, $T = 20^\circ C$ 46

Figure 9 : Effet de la concentration de liquide ionique sur le rendement d'extraction du cadmium.
 $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3} M$, $pHi = 6,21$, $T = 20^\circ C$ 47

Figure 10 : Evolution du rendement d'extraction du Cd(II) et du pH d'équilibre de la phase aqueuse en fonction de la concentration du $R_3NCH_3^+ Cl^-$. $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3} M$, $pHi = 6,21$, $T = 20^\circ C$ 48

Figure 11 : Evolution du rendement d'extraction du Cd(II) et du pH d'équilibre de la phase aqueuse en fonction de la concentration du $R_3NCH_3^+ SCN^-$. $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3}M$, $pHi = 6,21$, $T = 20^\circ C$	49
Figure 12 : Evolution de Log D en fonction de Log $[R_3NCH_3^+ X^-]$ $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3}M$, $pHi = 6,21$, $T = 20^\circ C$	50
Figure 13 : Effet du rapport molaire sur le rendement d'extraction du Cd(II) par le $R_3NCH_3^+ Cl^-$. $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3}M$, $T = 20^\circ C$	51
Figure 14 : Effet du rapport molaire sur le rendement d'extraction du Cd(II) par le $R_3NCH_3^+ SCN^-$. $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3}M$, $T = 20^\circ C$	52
Figure 15 : Evolution des rendements d'extraction du Cd(II) en fonction de la concentration de $(R_3NCH_3^+ Cl^-)$ à différentes doses de KSCN. $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3}M$, $T = 20^\circ C$	54
Figure 16 : Evolution des rendements d'extraction du Cd(II) par $(R_3NCH_3^+ Cl^-)$ en fonction de la concentration du sel (KSCN). $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3}M$, $T = 20^\circ C$	54
Figure 17 : Evolution des rendements d'extraction du Cd(II) en fonction de la concentration de $(R_3NCH_3^+ SCN^-)$ à différentes doses de KSCN	55
Figure 18 : Evolution des rendements d'extraction du Cd(II) par $(R_3NCH_3^+ SCN^-)$ en fonction de la concentration du sel (KSCN). $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3}M$, $T = 20^\circ C$	56
Figure 19 : Evolution des rendements d'extraction du Cd(II) en fonction de la concentration de $(R_3NCH_3^+ Cl^-)$ à différentes doses de $NaNO_3$. $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3}M$, $T = 20^\circ C$	58
Figure 20 : Evolution des rendements d'extraction du Cd(II) en fonction de la concentration de $(R_3NCH_3^+ SCN^-)$ à différentes doses de $NaNO_3$. $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3}M$, $T = 20^\circ C$	59
Figure 21 : Effet de la concentration de $(R_3NCH_3^+ Cl^-)$ sur le rendement d'extraction du Cd(II) dans différents milieux. $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3}M$, $T = 20^\circ C$	60
Figure 22 Effet de la concentration de $(R_3NCH_3^+ SCN^-)$ sur le rendement d'extraction du Cd(II) dans différents milieux. $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3}M$, $T = 20^\circ C$	60
Figure 23 Effet de la température sur le rendement d'extraction du Cd(II) par $(R_3NCH_3^+ Cl^-)$ $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3}M$, $pHi = 6.21$	62
Figure 24 : Evolution de Ln Kc en fonction de $1/T$ $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3}M$, $pHi = 6.21$	62
Figure 25 : Evolution de Ln Kc en fonction de $1/T$ $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3}M$, $pHi = 6.21$	64
Figure 26 : Evolution de Ln Kc en fonction de $1/T$, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3}M$, $pHi = 6.21$	65
Figure 27 : Effet de HNO_3 sur la récupération du Cd(II) à partir d'une solution saturée de la phase organique. $V_{aq}/V_{org} = 1$. $T = 20^\circ C$	66
Figure 28 : Surfaces de la réponse R, $X_3 = 0$, b) $X_2 = 0$, c) $X_1 = 0$	72

Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX

PARTIE THEIORIQUE

Tableau 1 : <i>Propriétés physiques de quelques liquides ioniques (25°C sauf indication contraire) ...</i>	14
Tableau 2 : <i>Solubilité mutuelle de l'eau et des liquides ioniques à 25 °C.....</i>	15
Tableau 3 : <i>Propriétés physico-chimique de l'Aliquat336.....</i>	20
Tableau 4: <i>Informations générales sur le PAR.....</i>	30

PARTIE EXPERIMENTALE

Tableau 1 : <i>Les facteurs étudiés et leurs domaines de variation.....</i>	37
Tableau 2 <i>Conditions opératoires étudiés au plan d'expériences dans l'extraction du Cd(II) par $R_3CH_3N^+ SCN^-$.....</i>	38

Tableau 1 : <i>Absorbances des solutions de Cd(II)-PAR en fonction de leurs concentrations.....</i>	42
Tableau 2 : <i>Résultats de l'effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction de Cd(II).....</i>	44
Tableau 3 : <i>Résultats de l'effet du pH initial de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction du cadmium.....</i>	46
Tableau 4 : <i>Résultats de l'effet de la concentration en extractant sur le rendement d'extraction et le coefficient de distribution du cadmium.....</i>	47

Resultats Et Interpretations

Tableau 5 : <i>Résultats de l'effet du rapport Q sur le rendement d'extraction.....</i>	51
Tableau 6 : <i>Résultats du rendement d'extraction du Cd(II) par ($R_3NCH_3^+ Cl^-$) à la présence de KSCN.....</i>	53
Tableau 7 : <i>Résultats du rendement d'extraction du Cd(II) par ($R_3NCH_3^+ SCN^-$) à la présence de KSCN.....</i>	55
Tableau 8 : <i>Résultats du rendement d'extraction du Cd(II) par ($R_3NCH_3^+ Cl^-$) à la présence de $NaNO_3$.....</i>	57
Tableau 9 : <i>Résultats du rendement d'extraction du Cd(II) par ($R_3NCH_3^+ SCN^-$) à la présence de $NaNO_3$.....</i>	57
Tableau 10 : <i>Résultats des rendements d'extraction du cadmium par le ($R_3NCH_3^+ Cl^-$) et le ($R_3NCH_3^+ SCN^-$) en fonction de la température($X = Cl^-$ ou SCN^-)......</i>	61
Tableau 11 : <i>Paramètres thermodynamiques.....</i>	64
Tableau 12 : <i>Effet de concentration de HNO_3 sur le rendement de récupération du cadmium.....</i>	66

Tableau 13 : Résultats des rendements d'extraction du cadmium (II) par le liquide ionique ($R_3CH_3N^+$ SCN).	68
Tableau 14 : Les valeurs des réponses correspondantes aux 8 expériences.....	69
Tableau 15 Rendement d'extraction dans les conditions de l'expérience du milieu.....	70

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique.

Actuellement, un grand nombre de techniques de traitement des eaux usées, domestiques ou industrielles, sont utilisées. Elles diffèrent les unes des autres et incluent, par exemple, l'extraction liquide-liquide, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'adsorption, la solubilisation, ... etc.

Parmi ces techniques, l'extraction liquide-liquide sur laquelle repose cette étude, a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées contenant des métaux lourds comme le cadmium, le plomb et le zinc.

Les liquides ioniques ont fait l'objet d'un grand intérêt pour leur utilisation comme solvants alternatifs aux solvants organiques classiques. Ils sont notamment considérés comme des extractants prometteurs dans la technique de l'extraction liquide-liquide. Les sels d'ammoniums quaternaire, pourrait être des matériaux extractant alternatifs à la fois économiques et moins polluants. Ce sont des liquides ioniques à grandes capacités d'extraction dues à leur grande efficacité de rétention des ions métalliques.

L'objectif principale de cette étude est d'étudier le pouvoir d'extraction du cadmium (II) en milieu nitrate par le trioctylméthyl ammonium chlorure « Aliquat336 » et le trioctylméthyl ammonium thiocyanate, synthétisé au laboratoire. Cette étude a été réalisée dans le but de déterminer les meilleures conditions d'extraction en faisant varier différents paramètres physico-chimiques. Ainsi et à l'aide d'une méthodologie des plans d'expériences nous cherchons à trouver un modèle mathématique qui décrit notre étude expérimentale.

Ce présent travail est divisé en trois grandes parties :

- Une étude bibliographique, qui comporte trois chapitres:
 - Généralité sur l'extraction liquide-liquide
 - Aperçu général sur les liquides ioniques
 - Aspect théorique sur le cadmium
- La deuxième partie est consacrée à la description des procédures expérimentales et des moyens utilisés dans l'ensemble des expériences effectuées.

- La dernière partie est réservée à la présentation des résultats obtenus et leurs interprétations.

L'étude est finalisée par une conclusion générale où l'on essayera de mettre en évidence les principaux résultats obtenus.

PARTIE THEORIQUE

Chapitre 1

Généralités sur l'extraction liquide-liquide

Introduction

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

I. DEFINITIONS

I.1 Procédé d'extraction

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

I.2 Déséxtraction

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

I.3 L'extractant

Composé possédant le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé organométallique soluble dans la phase organique [1] Le choix de l'extractant pour un procédé d'extraction liquide - liquide constitue une étape cruciale pour réaliser une extraction efficace. Généralement il est déterminé suite à un compromis entre des considérations technico-économiques et propriétés physico-chimiques, cependant il est impératif que l'extractant présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquels on peut citer [2]:

- Avoir un fort coefficient de distribution vis-à-vis du soluté à extraire,
- Une faible solubilité ou pratiquement une insolubilité dans l'eau, ceci dans le but de minimiser la perte en extractant dans la phase raffinat et éviter que l'opération se transforme en un simple transfert de pollution,
- Une différence de masses volumiques de l'ordre de 10% entre les phases en présence (organique et aqueuse) est requise. Ceci dans le but d'assurer une décantation aisée. Souvent, un deuxième élément est introduit dans la phase organique (diluant) afin d'en modifier la masse volumique de l'extractant (en l'augmentant ou en l'abaissant suivant son rapport à la masse volumique de l'eau),
- Une viscosité faible moins que $3 \cdot 10^{-3}$ Pascal. Seconde, la valeur de cette dernière conditionne la quantité d'énergie qu'il faudra fournir au système (agitation, pompes...) pour assurer une dispersion des phases favorable au transfert de matière,
- La tension interfaciale joue un rôle important puisque elle détermine l'efficacité de la dispersion, une tension interfaciale trop élevée est défavorable à la dispersion réciproque des phases et par conséquent à un contact efficace. Par contre une valeur trop basse de la tension interfaciale conduit à la formation d'émulsion stable : la décantation devient alors quasiment impossible,
- Une stabilité physico-chimique, l'extractant ne devra pas se dégrader sous l'effet d'une oxydation, d'une augmentation de la température ou de pH, il ne devra pas non plus participer à des réactions non réversibles avec les solutés,
- Pour la mise en oeuvre du procédé, la toxicité, l'inflammabilité et la volatilité doivent être pris en considération. L'extractant utilisé doit être non toxique et non corrosif et pour éviter des pertes importantes, seules, les extractants peu volatil qui sont utilisés dans un appareillage ouvert,

I.4 Solvant (diluant)

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

Il présente des propriétés physico-chimiques lui permettant de former une phase organique continue, non miscible à la phase aqueuse [3].

Le diluant stabilise les propriétés physico-chimiques de la phase organique, diminue la viscosité de l'extractant, minimise et stabilise la formation d'émulsions [4]. Le diluant peut aussi changer la nature chimique de l'extractant. Comme exemple, les acides organophosphorés sont dimères dans les hydrocarbures saturés et sont monomères dans les solvants polaires, ce qui leur confère des propriétés extractives différentes suivant le diluant utilisé.

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

I.5 Raffinat

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

I.6 Extrait

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

II. PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

L'extraction liquide-liquide est une opération fondamentale de transfert de matière entre deux phases liquides totalement ou partiellement non miscibles, sans transfert de chaleur.

Elle est basée sur le principe de partage d'un ou plusieurs solutés contenus dans une solution liquide vers un autre liquide non miscible (solvant). La concentration finale du soluté dans chaque phase dépend de sa solubilité dans les liquides mis en jeu. Le solvant s'enrichi en soluté est alors appelé extrait, la solution de départ s'appauvrit en soluté, elle est alors appelée raffinat.

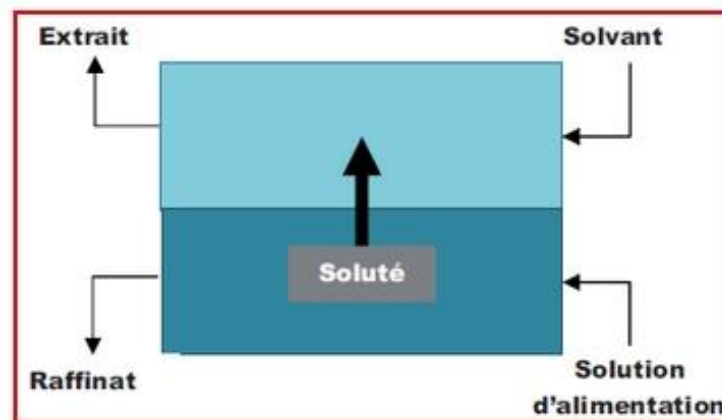


Figure 1 : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide

Pour effectuer cette extraction essentiellement, deux étapes sont impliquées :

- 1 - Une mise en contact intime des deux phases liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase aqueuse (Solution d'alimentation) au solvant.
- 2- Une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle auquel peut s'ajouter dans certains cas la mise en œuvre d'autres forces : force centrifuge, champ électrique, etc [5].

Au moment du premier contact, le soluté se déplace de la phase aqueuse vers la phase organique à un taux particulier, mais après certain temps, il commencera à se déplacer de nouveau à la phase originale par un taux aussi particulier. Quand les deux taux sont égaux, nous avons l'équilibre.

III. PARAMETRES D'UNE EXTRACTION LIQUIDE – LIQUIDE [6]

III.1 Coefficient de distribution

L'extraction liquide - liquide repose sur la différence de solubilité d'un soluté dans le solvant organique et dans la phase aqueuse. En considérant les deux phases dans l'ordre extrait (org) et raffinat (aq) à l'équilibre. Le coefficient de distribution (D) se définit comme un paramètre expérimental, à une température donnée, qui exprime le rapport des teneurs (massiques ou molaires), d'un soluté entre ces deux phases lorsque l'équilibre est réalisé.

Il est donné par la relation suivante :

$$D = C_{\text{Maq}} / C_{\text{Morg}} = (m_i - m_f) / m_f \cdot V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} \quad (1)$$

où C_M la concentration de métal et m_i et m_f : les masses initiale et finale du métal dans la phase aqueuse.

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

III.2 Rendement ou efficacité de l'extraction

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

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

$$R = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (2)$$

Soit:

$$R = \frac{C_{\text{Morg}} \times V_{\text{org}}}{C_{\text{Maq}} \times V_{\text{aq}} + C_{\text{Morg}} \times V_{\text{org}}} \quad (3)$$

La relation entre D et R est la suivante:

$$D = R / (100 - R) \cdot V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} \quad (4)$$

IV. DIFFERENTS TYPES D'EXTRACTION LIQUIDE- LIQUIDE

Il existe plusieurs manières de réaliser un système d'extraction liquide-liquide [7,8]

IV.1. Simple équilibre

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

IV.2. Extraction multiple

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

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

V. CLASSIFICATION ET MECANISME DES SYSTEMES D'EXTRACTION

Le mode d'action d'un extractant dépend de ses propriétés chimiques et de la nature des interactions avec le métal à extraire. Il existe quatre modes d'extraction [9] :

V.1. Extraction par solvatation

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

Le mécanisme d'extraction s'écrit de la façon suivante :



Où \overline{Ex} : le composé organique extractant.

M^{+m} : l'ion métallique à extraire.

X^{-} : l'anion qui lui est associé.

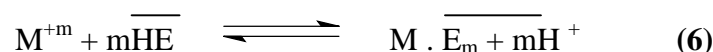
$\overline{\quad}$: phase organique

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

V.2. Extraction par échange cationique

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

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



et le coefficient de distribution s'écrit:

$$\log E = \log K + m \log \overline{HE} + m \text{pH} \quad (7)$$

V. 3. Extraction par échange d'anion

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

V. 4. Extraction par chélation

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

L'équilibre est décrit comme suit :



VI. APPLICATION DE L'EXTRACTION LIQUIDE - LIQUIDE

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

- La séparation des composés à températures d'ébullition voisines (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques),

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

Chapitre 2

Aperçu générale sur les
liquides ioniques

Introduction

Les liquides ioniques ont fait l'objet d'un grand intérêt ces dernières années pour leur utilisation comme solvants alternatifs aux solvants organiques classiques lors de réactions de catalyse industrielles, comme solvants d'extraction ou encore comme électrolytes pour l'électrochimie. En effet, en plus de leur faible volatilité et de leur non inflammabilité, ils ont une forte aptitude à solvater à la fois des composés organiques et inorganiques et représentent donc une alternative intéressante aux solvants organiques. Ils sont notamment considérés comme des solvants prometteurs pour l'extraction liquide/liquide [11]

Les liquides ioniques sont des composés totalement ioniques qui possèdent un point de fusion inférieur à 100°C. Dans le cas idéal, les liquides ioniques possèdent une tension de vapeur très faible voire non mesurable, cette nature non volatile offre un avantage certain pour la séparation des produits par distillation et évite l'exposition aux vapeurs non contrôlées. Ils ont une stabilité thermique élevée et sont relativement peu coûteux et faciles à synthétiser. L'ensemble de ces propriétés en font des milieux de choix pour le développement de la chimie verte [12].

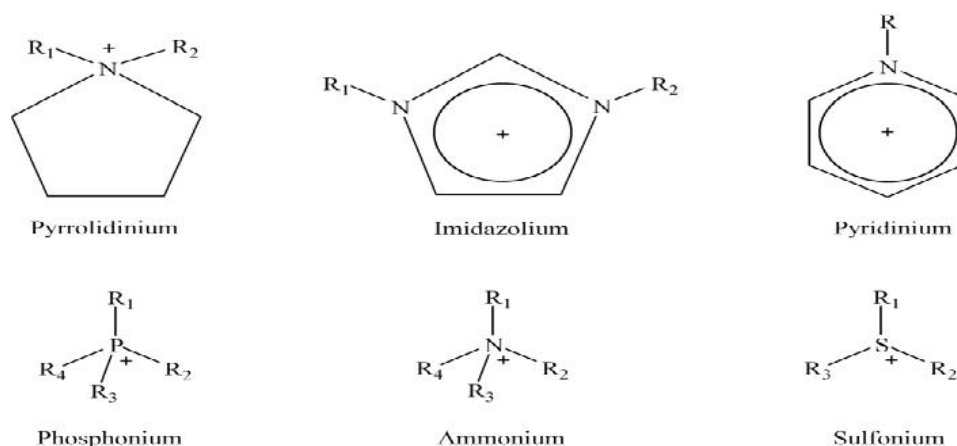
I. HISTORIQUE DES LIQUIDES IONIQUES

Le premier liquide ionique, le nitrate d'éthylammonium, fut synthétisé par Walden et coll. en 1914 durant la première guerre mondiale, en cherchant de nouveaux explosifs [13]. En 1951, Hurley et coll. ont mis au point la première synthèse des liquides ioniques à base d'anions chloroaluminate dans le développement d'électrodépôt de l'aluminium à basse température [14]. Durant les années 1970 et 1980, les liquides ioniques ont été utilisés principalement dans le domaine de l'électrochimie. Au milieu des années 1980, ce nouveau type de composés a été mis en œuvre comme solvant pour des synthèses organiques. Depuis les années 1990 et jusqu'à maintenant, les liquides ioniques ont connu un réel engouement de la part de nombreux chercheurs, dans les domaines de l'électrochimie, de la synthèse organique et de la catalyse et plus récemment, dans le domaine des sciences séparatives : l'extraction liquide – liquide, la chromatographie en phase gazeuse et en phase liquide et l'électrophorèse capillaire.

II. EXEMPLES D'IONS CONSTITUANT LES LIQUIDES IONIQUES

Actuellement près de mille liquides ioniques sont décrits dans la littérature. Les principaux anions et cations sont représentés dans la Figure 2.

Exemples de cations utilisés pour la formation de liquides ioniques



Exemples d'anions utilisés pour la formation de liquides ioniques

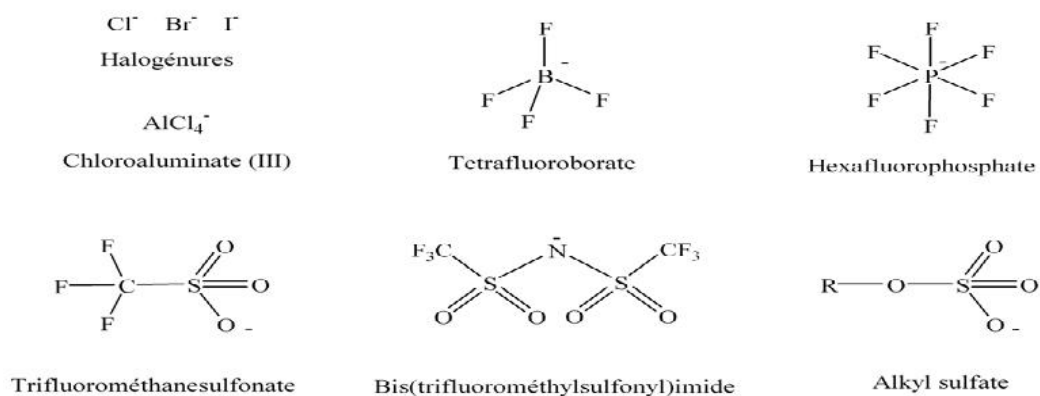


Figure 2: Exemples d'ions formant les liquides ioniques, où R_i correspond à une chaîne alkyle.

Pour les cations, nous pouvons recenser cinq grandes familles issues de la chimie organique que nous pouvons séparer en deux catégories : les non-cycliques (phosphoniums, sulfoniums et ammoniums) et les cycliques (pyridiniums, imidazoliums et pyrrolidiums). Il est intéressant d'observer l'analogie dans les formules semi-développées des ammoniums et

des pyrrolidiums. Cette analogie doit se traduire dans des similitudes dans leurs propriétés thermodynamiques.

Pour les anions, le choix est beaucoup plus grand, les plus fréquemment employés sont les halogénures (chlorure, iodure ou bromure), les dérivés alkylsulfates, le nitrate, le dicyanamide, le thiocyanate, le trifluorométhanesulfonate, le tosylate, l'hexafluorophosphate, le tétrafluoroborate ou encore le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide.

III. PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES LIQUIDES IONIQUES

Les liquides ioniques présentent un certain nombre de propriétés physicochimiques qui font d'eux une classe de solvants très convoitée. Telles que leur facilité de préparation, leur haute stabilité thermique ainsi qu'une pression de vapeur saturante négligeable qui les rend non inflammables. Les propriétés des LI sont principalement liées à leur possibilité d'agir en tant que donneur ou accepteur de liaison d'hydrogène. Les interactions de Van Der Waals sont un des paramètres important qui dépendent fortement du type d'anion mis en jeu [15].

III.1 Stabilité thermique et point de fusion

Le point de fusion est un paramètre essentiel pour un liquide ionique, il a été remarqué dans de nombreuses études que sa valeur dépendrait à la fois du cation et de l'anion [16].

Les liquides ioniques, caractérisés par des températures de fusion relativement basses et des températures de décomposition élevées (350-400°C), possèdent un très large domaine de température dans lequel ils sont à l'état liquide (de l'ordre de 200-300°C) et un domaine de stabilité thermique très grand [17].

III.2 Densité et Viscosité

Les liquides ioniques sont généralement plus denses que l'eau (à l'exception des tétraalkylborates) avec des densités comprises entre 1 et 1.6 g.cm⁻³. La densité des LI diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation imidazolium augmente. En général, elle est contrôlée par la nature de l'anion et augmente linéairement lorsque la température diminue [18, 19]. En effet, la viscosité d'un LI augmente avec l'allongement de la chaîne alkyle et ce pour un même anion.

Il a été constaté que, tout comme pour les températures de fusion, la viscosité des LI est fortement dépendante de la nature des deux ions. Les viscosités élevées sont attribuées à la petite taille de l'anion, pour lequel les interactions électrostatiques et les liaisons d'hydrogène sont plus fortes [20].

Des propriétés physiques pour des liquides ioniques sont récapitulées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Propriétés physiques de quelques liquides ioniques (25°C sauf indication contraire) [21].

Liquide ionique	Point de fusion (°C)	Densité (g.ml ⁻¹)	Viscosité (cP)	Température de décomposition (°C)
1-Butyl-3-methylimidazolium				
Hexafluorophosphate	10	1.373	450	349
Tetrafluoroborate	-81	1.208	219	403
Trifluoroacetate		1.209	73(20°C)	
Trifluoromethanesulfonate	16	1.290	90(20°C)	
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		1.429	52	
Octylsulfate		1.064	34	
1-Ethyl-3-methylimidazolium				
Trifluoroacetate	-14	1.285	35(20°C)	
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	-39	1.470	37	
Trifluoromethanesulfonate	-9	1.390	45(20°C)	
Trifluoroacetate	-14	1.285	35(20°C)	
Tetrafluoroborate	6	1.248(20°C)	67(20°C)	
Ethylsulfate		1.238	98	
1-Hexyl-3-methylimidazolium				
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		1.377	71	
Hexafluorophosphate	-61	1.304	585	376
Tetrafluoroborate	-82	1.208	314	
1-Octyl-3-methylimidazolium				
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	-86	1.310	87	>300
Tetrafluoroborate	-79	1.110	439	
Hexafluorophosphate	-70	1.238	682	

III.3 Solubilité

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

a- Solubilité dans l'eau

Les liquides ioniques à base d'imidazolium sont généralement hygroscopiques mais ils peuvent être soit totalement miscibles avec l'eau (hydrophile) soit partiellement (hydrophobe). Ce comportement est principalement gouverné par la nature de l'anion qui forme des liaisons hydrogène avec l'eau [22].

Une collection utile de données de solubilité pour les liquides ioniques dans l'eau a été préparée par Ranke et col [23]. Des données représentatives pour la solubilité mutuelle des liquides ioniques et de l'eau sont récapitulées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Solubilité mutuelle de l'eau et des liquides ioniques à 25 °C.

Liquide ionique	Solubilité de LI dans l'eau		Solubilité de l'eau dans le LI	
	Fraction molaire	Fraction massique (%)	Fraction molaire	Fraction massique (%)
1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide Tetracyanoborate	8.38 x 10 ⁻⁴	1.81 4.2	0.298	1.94 11.7
1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate Tricyanomethane Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide Tris(trifluorométhylsulfonyl)méthide	1.21 x 10 ⁻³ 6.22 x 10 ⁻³ 3.07 x 10 ⁻⁴	2.0 0.72 0.11	0.272 0.857 0.257	2.3 1.48 0.53
1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium Hexafluorophosphate Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	8.17 x 10 ⁻⁴	1.60 0.61		
1-Hexyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	4.34 x 10 ⁻⁴ 9.58 x 10 ⁻⁵	0.24	0.229 0.208	1.05
1-Octyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate Tetrafluoroborate Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	1.27 x 10 ⁻⁴ 1.17 x 10 ⁻³ 3.36 x 10 ⁻⁵	0.7 1.8 0.09	0.205 0.63 0.187	1.3 10.8 0.87
1-Méthyl-3-propylpyridinium Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	3.75 x 10 ⁻⁴		0.236	

b-Solubilité dans les solvants organiques

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

III.4 Propriétés spécifiques pour le traitement de déchets par extraction

Les solvants organiques moléculaires sont les solvants le plus couramment utilisés dans les procédés de traitement par extraction liquide-liquide de métaux contenus dans une phase aqueuse. Généralement dans un tel système, un extractant est rajouté au solvant pour l'extraction du cation métallique dans la phase organique. Ces systèmes d'extraction utilisent de grands volumes de solvants organiques, qui sont, contrairement aux liquides ioniques, volatils. Des travaux ont montré que l'efficacité d'extraction et la sélectivité de certains systèmes d'extraction utilisant les liquides ioniques étaient parfois supérieures aux systèmes utilisant des solvants organiques [24].

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

IV. DOMAINES D'APPLICATIONS DES LIQUIDES IONIQUES

L'ensemble de ces caractéristiques des liquides ioniques a engendré un véritable engouement scientifique qui est traduit par la multiplication des recherches et des brevets utilisant les liquides ioniques. Cet engouement se mesure au nombre d'articles parus avant et depuis 1995. Avant 1995, on recensait une vingtaine d'articles par an. En 2005, près de 1306 articles ont été publiés comportant le terme "ionic liquids". Plusieurs articles de reviews sont disponibles dans la littérature, le plus complet est celui proposé par Hu et Xu en 2006 [25]. Ce nouvel élan porté pour les liquides ioniques est sûrement dû au potentiel et à l'espoir qui réside dans cette nouvelle classe de fluides technologiques [26]. Nous pouvons citer l'intérêt porté à ces fluides comme milieu réactionnel pour la catalyse homogène (en particulier biphasique) concernant des réactions d'hydrogénation [27], d'oxydation [28], de

dimérisation [29, 30, 31]. D'autres applications émergentes concernent les réactions en électrochimie, en biocatalyse, les séparations gaz/liquide et liquide/liquide.

Cet intérêt a été traduit dans la mise en place de deux procédés industriels utilisant la technologie des liquides ioniques. Le second exemple d'utilisation des liquides ioniques dans l'industrie est le procédé BASIL, "Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids", conçu par la société BASF en 2002, pour la formation d'alkoxyphenylphosphines [26].

V. SYNTHÈSE ET PURIFICATION

V.1 Les voies de synthèses

Deux types de réactions, de quaternisation ou d'échange anionique, sont utilisés pour la formation de liquides ioniques. Les réactions de quaternisation se font généralement en une étape et permet d'obtenir principalement les liquides ioniques contenant les anions halogénures. La synthèse des liquides ioniques par échange de l'anion se fait en règle générale en deux étapes. Lors de la première étape, on introduit le cation désiré puis dans une seconde étape on incorpore l'anion choisi pour former notre liquide ionique par un échange anionique. Un exemple illustrant ces deux voies de réactions est placé dans la Figure 3 où : le cation de référence est un ammonium quaternaire $\text{NR}_3\text{R}'^+$, l'anion X^- est un halogénure et A^- un anion conduisant à des liquides ioniques de seconde génération.

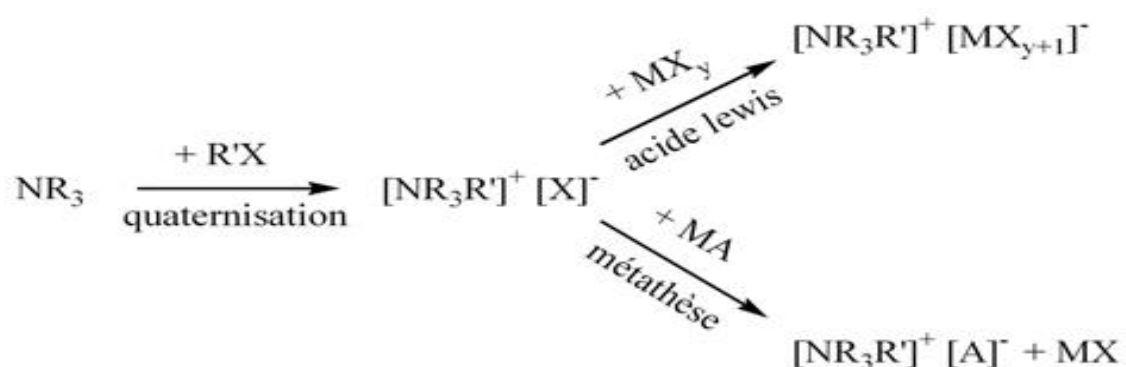


Figure 3 : Principales voies de synthèses des liquides ioniques [32].

Dans notre travail nous avons effectués la synthèse du trioctylméthylammonium thiocyanate à partir du trioctylméthylammonium chlorure, par un échange anionique.

V.2 Commercialisation des liquides ioniques

De plus en plus de sociétés synthétisent des liquides ioniques pour ensuite les commercialiser. Actuellement, nous pouvons recenser près de 300 liquides ioniques disponibles dans le commerce. Sigma-Aldrich, Sachem, C-Tri, Merck, Acros Organics, Fluka, . . . , proposent une large gamme de liquides ioniques suivant différents cations et anions. Ils proposent également différentes puretés pouvant aller de 95 à 99,9%. La société Cytec Canada Inc., qui est pionnière dans la chimie du phosphore, a développé une gamme très étendue de liquides ioniques à base du cation tétraalkylphosphonium. Depuis quelques années, des sociétés ne se consacrent qu'à la commercialisation de nombreux liquides ioniques c'est le cas en Allemagne et en France avec respectivement les sociétés Solvent Innovation, IoLiTec et Solvionic [33].

VI. APERÇU SUR LES AMINES QUATERNAIRES

Introduction

Les amines sont des composés azotés qui dérivent formellement de l'ammoniaque NH_3 par remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des groupes carbonés. Le nombre n des atomes d'hydrogène liés à l'azote, définit la classe de l'amine. Leur découverte est due au chimiste allemand Wurtz en 1849[34].

VI.1. Propriétés

L'ion ammonium (de formule NH_4^+) est un ion polyatomique de charge électrique positive (c'est donc plus précisément un cation polyatomique). Il est obtenu par protonation de l'ammoniaque (NH_3) ; il est parfois présenté comme une molécule d'ammoniaque ionisée. Il est présent dans de nombreux produits nettoyants et désinfectants. Le cation ammonium quaternaire présente quatre groupes organiques liés à

l'atome d'azote. Ils n'ont plus d'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote pouvant jouer le rôle de base, et sont donc chargés de manière permanente.

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

VI.2 Ions ammonium quaternaires dans les réactions par transfert de phase

Les ions ammonium quaternaires sont des amphiphiles. Ils comportent une partie apolaire et une partie ionique. Cette structure originale leur permet d'être solubles en milieu aqueux sous forme ionique (Q^+) et d'exister en milieu organique engagés dans des paires d'ions faiblement liés (Q^+, Y^-). Lorsqu'une réaction implique des espèces anioniques (X^-), l'une des difficultés est de disposer d'anions suffisamment réactifs dans la phase organique. Une solution à ce problème consiste à véhiculer les anions dans cette phase grâce à un contre-ion positif (M^+) qui partage son affinité entre la phase aqueuse et la phase organique. Ces ions transporteurs sont recyclés au fur et à mesure de la réaction, c'est pourquoi on parle de catalyse par transfert de phase. La figure 4 ci-dessous résume les principaux équilibres dans le cas d'une réaction de substitution.

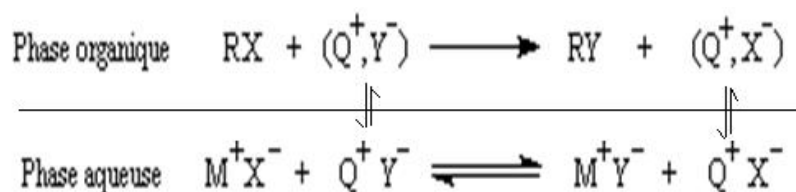


Figure 4 : Représentation d'une réaction par transfert de phase

VII. ALIQUAT336

VII.1 Structure et propriétés

Le chlorure de méthyltrioctylammonium (Aliquat 336) est composé d'un large cation organique associé à un ion chlorure.



Figure 5 : Structure du l'Aliquat336

La structure de l'Aliquat 336 est la suivante :

L'Aliquat 336 est un sel d'ammonium quaternaire, insoluble dans l'eau, formé par la méthylation du composé tri octyl/decyl amine. Il est capable de former des sels d'espèces anioniques à pH neutre ou légèrement alcalins, et qui ont la propriété d'être solubles dans certains solvants organiques. Pour cette raison, l'Aliquat 336 a trouvé des applications diverses.

Tableau3 : Propriétés physico-chimique de l'Aliquat336

Formule chimique	C ₂₅ H ₅₄ NCl
Masse moléculaire	404.16 g/mol
Température d'ébullition	225°C
Température de fusion	-20°C
Densité	0,884 g/cm ³
Viscosité	1500 mPa.s
Point d'éclair	132°C

VII.2 Applications

- Solvant d'extraction : L'Aliquat 336 a été utilisé dans la récupération et la purification des complexes ioniques suivants : Cadmium, Cobalt, Fer, Molybdène, les terres rares, le tungstène, l'uranium, le vanadium et le zinc. Il a été aussi utilisé

dans la purification de divers acides. L'Aliquat 336 extrait en premier les espèces cibles des solutions aqueuses, et doit ensuite être régénéré pour sa réutilisation [34,35].

- Traitement de déchets : Aliquat 336 fut utilisé avec succès dans la séparation et la récupération des acides ou leurs sels, et dans la séparation de certains métaux lourds présents dans les eaux usées.
- Activateur d'adhésion et assistant de la cuisson de surface.
- Agent anti-statique : pour la fabrication des textiles et la menuiserie.
- Décoloration et désodorisation : pour les bouillons de fermentation.

Chapitre 3

Aspect théorique sur le
cadmium

Introduction

La pollution de l'environnement et l'exposition permanente des êtres humains à des métaux lourds toxiques tels que le mercure, le cadmium ou le plomb sont de graves problèmes qui ne cessent de prendre de l'ampleur dans le monde entier. L'exposition aux métaux s'est fortement aggravée au cours des cinquante dernières années avec l'augmentation exponentielle de l'utilisation de métaux lourds dans les processus et produits industriels. Alors que cette exposition aux métaux se fait généralement de manière latente et à petites doses quotidiennes dans différents composants naturels, aliments ou matériaux qui nous entourent, elle peut occasionnellement s'amplifier de manière accidentelle.

I. GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS [36]

De nos jours le langage courant a vulgarisé le terme "métaux lourds", englobant un grand nombre de métaux : mercure, plomb, nickel, cadmium, zinc, bismuth, titane, cuivre, thallium, étain, etc. Le terme "métaux lourds" a été introduit historiquement au début du xxème siècle et ne comportait à l'époque que le mercure, le plomb et le cadmium. Depuis, leur toxicité a été abondamment démontrée ainsi que celle de nombreux autres métaux appelés "métaux traces" comme par exemple l'étain, le titane et l'aluminium ou le nickel qui peuvent également avoir des effets dévastateurs sur l'organisme quand ils y sont accumulés.

On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 grammes par cm^3 .

II. ASPECT THEORIQUE SUR LE CADMIUM

II.1 Définition

Le cadmium est un métal peu répandu à l'état naturel, et présent à l'état d'impuretés dans divers minerais, notamment le zinc, le plomb et le cuivre. Il est présent dans la croûte terrestre à des concentrations d'environ 1 à 2 ppm, les minéraux les plus importants

contenant du cadmium sont la greenockite (CdS), très souvent associée à la sphalérite (ZnS), et l'otavite (CdCO₃) et le monteponite (oxyde) [37].

Le cadmium (Cd) est un élément chimique appartenant au groupe IIB des métaux de transition dans le tableau périodique des éléments de Mendeleïev, avec une structure électronique [Kr] 5s²4p⁶ 4d¹⁰, avec un numéro atomique 48 et une masse atomique d'environ 112,4 g/mol [29]. La masse volumique est d'environ 8,7 g/cm³, le classant de ce fait dans le groupe anciennement dénommé « métaux lourds » défini par une masse volumique supérieure à 5 g/cm³.

Le cadmium dans l'environnement n'est quasiment jamais trouvé à l'état métallique, mais dans son état d'oxydation +2, le cadmium se combine très facilement avec le soufre minéral et organique. Dans l'eau, le cadmium métallique n'est pas soluble, ses sels le sont plus ou moins (la solubilité dépendant du contre - ion et du pH). En milieu aquatique, le cadmium est relativement mobile et peut être transporté sous forme de cations hydratés ou de complexes organiques ou inorganiques. Dans les sols, le cadmium est assez mobile, néanmoins il a tendance à s'accumuler dans les horizons supérieurs du sol, riches en matière organique. Le cadmium et ses composés ne sont pas ou sont très peu volatils [38].

II.2 Histoire

Le cadmium fut découvert en 1808 par Magnus Martin af Pontin, mais c'est en 1817 que l'Allemand Friedrich Stromeyer le prépara pour la première fois.

Le nom de cadmium vient du latin *cadmia* (calamine), ancien nom donné au carbonate de zinc. [39]

II.3 Propriétés

II.3.1 Propriétés physiques

C'est un métal blanc argenté ayant des propriétés physiques proches de celle du zinc. Il fond à 320.9°C et bout à 767°C. Lors de l'ébullition du cadmium, il se dégage des vapeurs jaunes toxiques. Sa masse spécifique (densité) est de 8 650 kg/m³.

Il est ductile (résistance à l'étirement), malléable (résistance à l'aplatissement) et résiste à la corrosion atmosphérique, ce qui en fait un revêtement de protection pour les métaux ferreux [40].

II.3.2 Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du cadmium sont semblables à celles du zinc. L'ion cadmium est déplacé par le zinc métallique en solution : il est donc plus noble que le zinc. Il s'oxyde très peu à la température ambiante et brûle dans l'air en donnant de l'oxyde anhydre CdO, insoluble dans un excès d'hydroxyde de sodium.

Il réagit avec les acides et les bases. Le cadmium est soluble dans l'acide nitrique dilué et dans les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés chauds.

La masse molaire atomique du cadmium est de 112.4 g/mol.

II.3.3 Propriétés biologiques

Le cadmium n'est pas essentiel au développement des organismes, animaux ou végétaux et ne semble pas biologiquement bénéfique au métabolisme cellulaire [41]. En revanche, ses propriétés physiques et chimiques, proches de celles du calcium, lui permettent de traverser les barrières biologiques et de s'accumuler dans les tissus.

II.4 Utilisation

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

Le chlorure de cadmium (CdCl_2) est utilisé dans la production de stabilisants pour matières plastiques et de pigments, dans la préparation du sulfure de cadmium, en analyse chimique, en photographie et dans la teinture.

L'oxyde de cadmium (CdO) est utilisé principalement pour la fabrication de batteries nickel-cadmium.

Le sulfate de cadmium (CdSO_4) est utilisé comme produit de base dans la fabrication de pigments et de stabilisateurs pour matières plastiques.

Le sulfure de cadmium (CdS) est utilisé principalement dans les pigments, notamment les pigments fluorescents et phosphorescents, comme colorant pour les textiles, le papier, le caoutchouc, les plastiques, les verres et les émaux [42].

II.5 Impact sur l'environnement

Le cadmium se trouve dans la nature à l'état de trace, malgré ses faibles teneurs, il est considéré comme assez mobile et assez facilement biodisponible et toxique [43].

Les principales sources de cadmium dans l'environnement sont:

- Métallurgie du zinc, l'extraction de cadmium à partir des résidus des minerais de Zn, Pb et Cu, les pigments, les engrais phosphatés, la combustion des hydrocarbures fossiles, les boues de traitements des eaux usées et d'incinération [44, 45].
- Dans le sol, on le trouve sous forme échangeable dans les argiles et la matière organique qui lui permet d'être absorbé par les plantes, sous forme de complexes ou associés à des molécules organiques. Ainsi, Il peut soit passé dans la chaîne alimentaire par l'intermédiaire des végétaux, soit de migrer en profondeur pour aller contaminer les nappes phréatiques [43, 46].
- En milieu aquatique, le cadmium est relativement mobile et peut être transporté sous forme de cations hydratés ou de complexes organiques ou inorganiques, il est absorbé par les algues et les poissons.
- Dans l'air, le cadmium est présent sous forme particulaire, la principale forme étant l'oxyde de cadmium [47], qui résulte des émissions de la métallurgie du zinc, cuivre et plomb [48].

II.6 Impact sur la sante

Le cadmium est un produit:

- Irritant: Le cadmium n'est pas corrosif, mais par contact immédiat, prolongé ou répété avec la peau, il peut provoquer une réaction inflammatoire.
- Nocif: L'inhalation, l'ingestion ou la pénétration cutanée peut entraîner la mort, nuire à la santé de manière aiguë ou chronique, entraîner des défauts génétiques héréditaires ou en augmenter leurs fréquence (mutagène), peut induire des cancers ou en augmenter leurs fréquences. Chez l'homme, le cadmium est principalement stocké dans le foie et les reins (50 %). Le cadmium a été désigné comme cancérogène par l'Organisation de la Santé Mondiale (OMS) et par le programme de la toxicologie national des États Unis, il peut produire ou augmenter la fréquence d'effets nocifs non

héréditaires dans la progéniture (substances tératogènes) ou porter atteinte aux fonctions et/ou capacités reproductives mâles ou femelles.

Peut aussi par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, même en très petites quantités, provoquer des irritations dans l'estomac conduisant à des vomissements et des diarrhées, des insuffisances rénales et, à fortes doses, des bronchites chroniques, des fibroses, des emphysèmes, des atteintes au système osseux, des calculs rénaux et des augmentations dans la pression artérielle [44,46,49,50].

III. TECHNIQUES D'ANALYSE DE CADMIUM (II)

Introduction

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

Les méthodes spectroscopiques sont des techniques d'analyse qui permettent de connaître la composition chimique beaucoup plus rapidement que les dosages classiques. Elles permettent des analyses simultanées de divers composants avec une grande rapidité, sur une faible quantité d'échantillon, récupérable si nécessaire, et avec un coût relativement faible [51].

III.1 Techniques d'analyse

III.1.1 Les techniques classiques [52,53]

Parmi les techniques classiques on peut citer comme exemple :

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

III.1.2 Les techniques modernes

Les techniques modernes les plus utilisées actuellement sont: L'UV/Visible, la spectrométrie d'émission atomique à plasma induit, (Inductively-Coupled-Plasma/Atomic-

Emission- Spectrometry) (ICP/AES), la spectrométrie de masse à source plasma,(Inductively-Coupled- Plasma/Mass- Spectrometry), (ICP/MS), la spectroscopie optogalvanique, la fluorescence en four de graphite, l'analyse par activation neutronique (NAA), la voltampérométrie d'adsorption impulsionnelle à redissolution cathodique (Differential Pulse Adsorption Cathodic Stripping Voltammetry) (DPACSV), la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (SAAE), la spectrométrie d'absorption atomique à flamme (SAAF) et la Polarographie [54].

III.2 Dosage par spectrophotometrie uv/visible

III.2.1 Spectroscopie d'Absorption UV/Visible, Fondements théoriques et Application

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

Le domaine spectral concerné est subdivisé en trois plages appelées proche UV, visible et très proche IR (185 - 400; 400 - 800; 800 - 1100 nm; (Figure. 6). La plupart des spectrophotomètres commerciaux recouvrent la gamme allant de 190 à 950 nm.

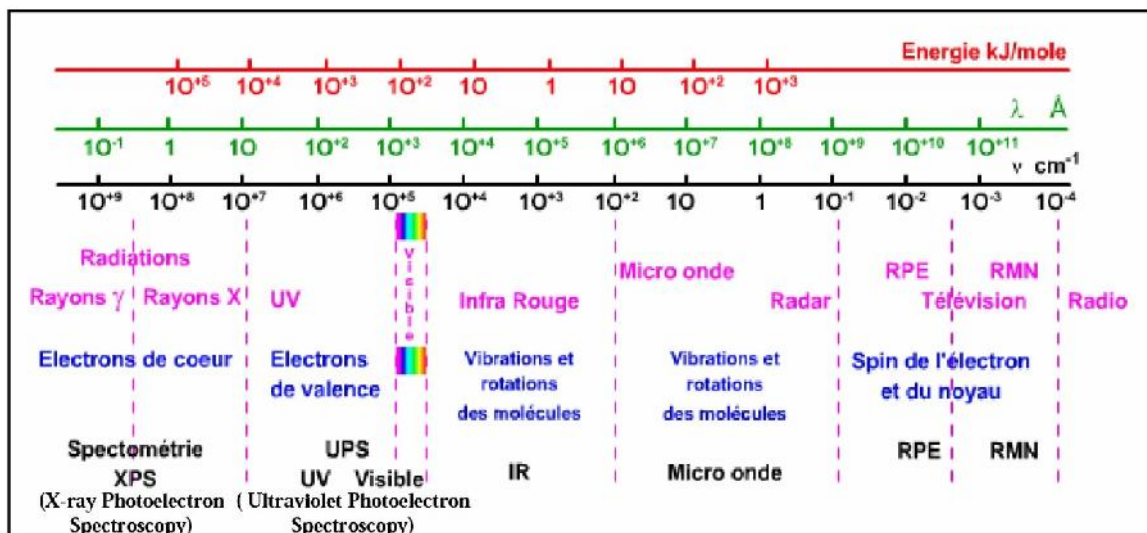


Figure 6: *Domaine spectral des rayonnements électromagnétique*

III.2.2 La loi de Beer Lambert [55]

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

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

$$I = I_0 e^{(-\epsilon LC)} \quad (9)$$

ϵ est appelé le coefficient molaire d'absorption.

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

$$T = I/I_0 \quad (10)$$

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

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

$$A = \log(I_0/I) = -\log T \quad (11)$$

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

$$A = \nu \cdot L \cdot c \quad (12)$$

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

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

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

- ❖ La lumière utilisée doit être monochromatique,
- ❖ La concentration de la substance absorbante ne doit pas être trop élevée (risque d'avoir réflexion de lumière),
- ❖ Solutions sans troubles et non fluorescentes,
- ❖ La dilution ne déplace pas l'équilibre de la réaction (un échantillon coloré est un complexe et sa réaction est réversible),

- ❖ L'analyse est déterminée par comparaison à une courbe d'étalonnage déterminée expérimentalement.

On choisira toujours la longueur d'onde qui correspond à une absorption maximale. Tous les corps en solution absorbent la lumière, aussi bien que le verre des cuves. Il est donc nécessaire de déterminer cette absorption parasite par un essai à blanc dans lequel on mesure l'absorption d'une solution contenant tous les constituants sauf le corps à analyser. La figure 7, représente un schéma simplifié d'un spectrophotomètre UV-VISIBLE

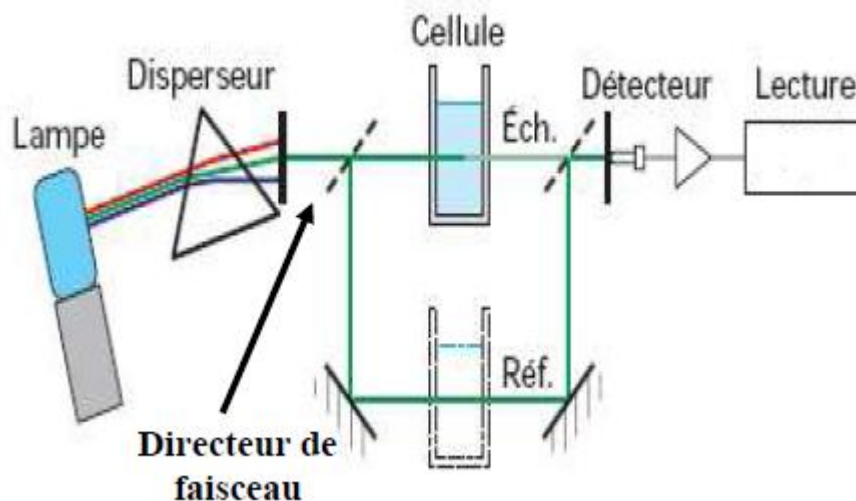


Figure 7: Représentation schématique d'un spectrophotomètre UV-VISIBLE

III.2.3 Dosage du cadmium (II) par le PAR

III.2.3.1 Le complexant 4-(2-pyridylazo) resorcinol

Le 4- (2-pyridylazo) resorcinol (PAR) est un produit organique stable de pouvoir oxydant fort, sa formule semi développée est la suivante (Figure 9) [56]:

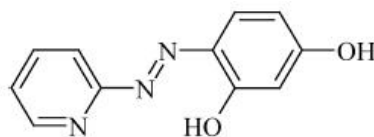


Figure 8: Structure développée du complexant PAR

C'est un produit irritant en cas de contact avec la peau ou par inhalation, il peut causer l'endolorissement secondaire ou la rougeur des yeux et des membranes muqueuses.

Les caractéristiques générales du 4- (2-pyridylazo) resorcinol (PAR) sont résumées dans le tableau suivant:

Tableau 4: Informations générales sur le PAR

Formule moléculaire	C ₁₁ H ₉ N ₃ O ₂
Etat physique	Poudre orange
Masse molaire (g/mole)	215.21
Température de fusion (C°)	194-200

Le PAR a les groupes réactifs suivants: groupe d'azote hétérocyclique, groupe azoïque et groupe hydroxyles disponibles pour la coordination avec un ion métallique. Il est utilisé pour l'analyse spectrophotométrique du Cd(II), ceci est dû à sa rapidité dans la formation de complexes avec le Cd(II) en phase aqueuse et sa sensibilité au Cd(II). Cependant, le PAR peut aussi être utilisé pour doser d'autres métaux tels que le cobalt, le cuivre, l'argent, le mercure, Le nickel le plomb et le zinc.

Pour pouvoir lier l'absorbance à la concentration, on doit faire un étalonnage, où on trace une courbe qui donne l'évolution de l'absorbance d'une phase aqueuse en fonction de sa concentration en analyte (Cd(II)) en présence d'un complexant (PAR) en milieu tamponné.

PARTIE
EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE

Introduction

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyse utilisées, on s'est intéressé à l'extraction liquide-liquide du cadmium en milieux nitrate par deux liquides ioniques : le trioctylméthyl ammonium chlorure ($R_3CH_3N^+Cl^-$) symbolisé par [Aliquat336] et le trioctylméthyl ammonium thiocyanate ($R_3CH_3N^+SCN^-$) synthétisé au laboratoire.

Plusieurs tests d'extraction ont été réalisés pour optimiser les conditions d'élimination du Cd(II) à partir d'une solution aqueuse tels que :

- Le temps d'agitation,
- Le pH initial de la phase aqueuse,
- La concentration en extractant,
- Le rapport molaire Q entre le nombre de mole d'extractant et le nombre de mole du Cd(II).
- La force ionique de la phase aqueuse,
- La température.

Une étude sur la récupération du Cd(II) à partir de la phase organique a été examinée.

L'optimisation des paramètres de l'extraction du Cd(II) avec le ($R_3CH_3N^+SCN^-$) utilisant l'application de la méthodologie des plans d'expériences a été aussi vérifiée.

Le suivi de la concentration de l'ion cadmium en phase aqueuse avant et après extraction est réalisé par La spectrophotométrie UV/Visible à $\lambda_{max} = 495$ nm par l'ajout du complexant 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR) en milieu tamponné (pH =9).

I. REACTIFS ET MATERIELS UTILISES

I.1 Réactifs

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

- Le trioctylméthyl ammonium chlorure $R_3NCH_3^+Cl^-$, commercialisé sous le nom : [Aliquat336] , Fluka.

- Le trioctylméthyl ammonium thiocyanate ($R_3CH_3N^+ SCN^-$) synthétisé au laboratoire,
- Thiocyanate d'ammonium NH_4SCN ,
- Nitrate de cadmium hydraté « $Cd(NO_3)_2, 4H_2O$ », Fluka,
- Le 4-(2-pyridylazo) resorcinol « PAR », Fluka,
- Solution tampon commercialisée pH = 9 « $HCl-Na_2BO_4$ », Riedel-de Haen AG.D3016,
- Ethanol absolu , reinst (Ethylalkohol) BP 1973 C_2H_5OH MERCK,
- Dichlorométhane, 315 place Youville – Suite 343 Montreal, Quebec H2Y OA4,
- Acide nitrique HNO_3 ,
- Hydroxyde de sodium $NaOH$,
- Nitrate de sodium $NaNO_3$,
- Thiocyanate de potassium $KSCN$,

I.2 Appareils et instruments utilisés

- Spectrophotomètre a transformé de fourier (FTIR-8300CE),
- Spectrophotomètre UV- Visible modèle « Shimadzu, UV mini- 1240 »,
- Plaque chauffante Agitatrice avec régulateur de température (Heidolph MR Hei-Standard),
- Balance analytique électronique,, Denver Instrument Germany
- pH-mètre Type Consort C863,

II. METHODE D'EXPERIMENTATION

II.1 Synthèse, purification et caractérisation de ($R_3CH_3N^+ SCN^-$)

II.1.1 Réaction de synthèse

L'objectif de cette étude est de synthétisé le trioctylméthyl ammonium thiocyanate ($R_3CH_3N^+ SCN^-$) à partir d'un sel d'ammonium quaternaire commercial (Aliquat336).

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



Avec $R = C_8H_{17}-$

II.1.2 Mode opératoire

20 mmol (1,52 g) de NH_4SCN dans l'éthanol sont ajoutés gouttes à gouttes à 20 mmol (8,08g) d'Aliquat dissout dans l'éthanol chaud. Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 2 heures à la température ambiante (20°C). Après décantation et filtration sous vide, le liquide est évaporé à l'évaporateur rotatif pendant 2 heures. Un lavage est effectué deux fois par 10 mL d'acétone suivi par l'évaporation. Notre produit de synthèse est un liquide visqueux de couleur jaune marron.

II.1.3 Analyse spectroscopique

Le spectre infrarouge a été réalisé sur un spectrophotomètre FTIR de marque 8300 du laboratoire de chimie physique de l'université de SAIDA.

II.2 Préparation des solutions

II.2.1 Préparation de la solution mère de $\text{CdNO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ (10^{-2}M)

Dans une fiole jaugée de (500 mL), On introduit 1,54g de nitrate de Cadmium hydratée ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$, M: $308,404 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). On dissout le sel dans l'eau distillé, puis le volume est complété avec l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge. Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution.

II.2.2 Préparation de la solution mère du trioctylméthyl ammonium chlorure $\text{R}_3\text{NCH}_3^+\text{Cl}^-$ (10^{-1}M)

Dans une fiole jaugée de (100 mL), on fait dissoudre 4,0417 g , M = $404,17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) de $\text{R}_3\text{NCH}_3^+\text{Cl}^-$ avec le diluant (dichlorométhane) jusqu'au trait de jauge. Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution.

II.2.3 Préparation de la solution mère du trioctylméthyl ammonium thiocyanate $\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+\text{SCN}^-$ (10^{-1}M)

Dans une fiole jaugée de (100 mL), on fait dissoudre 4,26 g , M = $426,67$) de $\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+\text{SCN}^-$ avec le diluant (dichlorométhane) jusqu'au trait de jauge. Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution.

II.2.4 Préparation de la solution de PAR 10^{-3} M

Dans une fiole jaugé de 100 mL, on fait dissoudre 0.02 g de PAR ($M = 215,21$) avec de l'éthanol absolu jusqu'au trait de jauge.

II.3 Procédé d'extraction

Le procédé d'extraction liquide-liquide est réalisé dans des erlenmeyers parfaitement agité (la vitesse d'agitation a été fixée à 250 tours/min). Un volume bien déterminé de la solution aqueuse (nitrate de cadmium dans l'eau distillée) et mis en contact avec un volume de la solution organique ($R_3NCH_3^+Cl^-$ ou $R_3CH_3N^+SCN^-$ dans le dichlorométhane), cela pendant un temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre déterminé par une étude cinétique. A la fin de l'extraction, les deux phases liquides sont séparées par décantation.

Les pH initial et d'équilibre des solutions (pH_i et pH_f) ont été mesurés à l'aide d'un pH-mètre. Ainsi le pH initial est ajusté si besoin en début d'expérience avec l'acide nitrique (1M) ou de l'hydroxyde de sodium (1M).

La concentration du Cd(II) a été déterminée par dosage spectrophotométrique UV-Visible.

II.3.1 Méthode d'analyse du cadmium (II)

II.3.1.1 Procédure de dosage

Le suivi de la concentration de l'ion cadmium en phase aqueuse avant et après extraction est réalisé par la spectrophotométrie UV/Visible : Un volume bien déterminé (200 μ l) de la phase aqueuse (Cd(II)) a été prélevé est mis en contact avec 0.5 ml de la solution du PAR et 3 ml de la solution tampon ($pH = 9$), on mesure l'absorbance de cette solution à $\lambda_{max} = 495$ nm.

II.3.1.2 Courbe d'étalonnage

Nous avons réalisé une courbe d'étalonnage qui nous permettra de déterminer la concentration du cadmium après extraction. Pour cela, nous avons préparé des solutions de nitrate de cadmium à différentes concentrations [10^{-4} à 10^{-3} M] et on suit la même procédure de dosage. La courbe d'étalonnage est obtenue en portant sur l'axe des Y les valeurs d'absorbance qui correspondent aux concentrations présent (axe des X).

II.4 Optimisation des paramètres d'extraction

Afin de déterminer les meilleures conditions de l'extraction du cadmium (II) par les deux liquides ioniques ($R_3NCH_3^+Cl^-$ ou $R_3CH_3N^+SCN^-$), notre étude a porté sur la variation des paramètres suivants :

- **Le temps d'agitation**

Une cinétique d'extraction à été effectuée pour deux concentrations en liquide ionique (10^{-2} et $5 \cdot 10^{-2}$ M) et une concentration fixé du Cd(II) égale 10^{-3} M à $T = 20$ °C ; et ceci afin d'obtenir le temps optimal d'extraction.

- **pH initial de la phase aqueuse**

L'étude de l'extraction est réalisée pour des solutions en Cd (II) de concentration égale (10^{-3} M) à différentes valeurs de pH comprises entre 2 et 7,38. La concentration de l'extractant est fixé à $5 \cdot 10^{-2}$ M.

- **Effet de la concentration en extractant**

L'étude de l'extraction est réalisée pour des solutions en Cd (II) de concentration égale (10^{-3} M) avec différentes concentration d'extractant comprises entre 10^{-2} et 10^{-1} M. (pHi = 6,21).

- **Effet de rapport molaire Q**

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

- **Effet de la force ionique**

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

Une solution en Cd(II) de concentration 10^{-3} M et modifiées par l'ajout de NaNO₃ ou KSCN à différentes concentrations (0,01, 0,05 et 0,1 M) puis sont mises en contacte avec des concentrations différentes d'extractant allant de 10^{-2} à 10^{-1} M.

- **Effet de la température**

L'étude de ce paramètre est réalisée en fixant tous les paramètres et on ne faisant varier que la température et la concentration de l'extractant, à laquelle est réalisée l'extraction.

- **Effet de HNO₃ sur la récupération du Cd(II) à partir de la phase organique (déextraction)**

On met en contact et sous agitation pendant 30 min, un volume de 5 ml d'une solution de HNO₃ à différentes concentrations de 0,005 à 1 M avec 5 mL de la phase organique saturée en Cd (II). Ensuite on sépare les deux phases et on détermine la concentration du Cd(II) dans la phase aqueuse par spectrométrie UV-Visible.

II.5 Optimisation des paramètres de l'extraction du Cd(II) par R₃CH₃N⁺ SCN⁻ utilisant la méthodologie des plans d'expériences

La modélisation de l'extraction du cadmium (II), par le procédé d'extraction liquide-liquide est réalisée par l'étude des plans factoriels. Ceci a eu lieu en fonction des résultats préliminaires de l'extraction. Le rendement d'extraction est pris comme réponse. Les paramètres étudiés sont : la concentration en extractant, le pH initial de la solution aqueuse et la concentration du KSCN ajouté. Les domaines étudiés sont reportés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Les facteurs étudiés et leurs domaines de variation.

Facteurs	Niveaux	
	Valeur minimum (-1)	Valeur maximum (+1)
[R ₃ CH ₃ N ⁺ SCN] (M)	0.01	0.1
pHi	2	6.21
[KSCN] (M)	0	0,1

Pour étudier l'influence de ces paramètres et leurs interactions, nous avons utilisé un plan d'expériences de type factoriel 2^3 . Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 2 Conditions opératoires étudiés au plan d'expériences dans l'extraction du Cd(II) par $R_3CH_3N^+ SCN^-$.

Expérience	1	2	3	4	5	6	7	8
$[R_3CH_3N^+ SCN^-]$ (M)	0.01	0.1	0.01	0.1	0.01	0.1	0.01	0.1
pHi	2	2	6.21	6.21	2	2	6.21	6.21
$[KSCN]$ (M)	0	0	0	0	0,1	0,1	0,1	0,1

La concentration d'ion métallique cadmium a été fixée à 10^{-3} M, avec un rapport volumique V_{aq}/V_{org} pris égale à 1.

Les expériences sont réalisées à la température ambiante du laboratoire (20°C), pendant 30 minutes d'agitation.

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

L'objectif principale de cette étude est d'étudier le pouvoir d'extraction du cadmium (II) en milieu nitrate par le trioctylméthyl ammonium chlorure et le trioctylméthyl ammonium thiocyanate, synthétisé au laboratoire. Cette étude a été réalisée dans le but de déterminer les meilleures conditions d'extraction en faisant varier différents paramètres physico-chimiques.

Les principaux résultats de notre synthèse ainsi que les différentes études d'extraction seront présentés puis discutés.

I. CARACTERISATION DU LIQUIDE IONIQUE : LE TRIOCTYLMETHYL AMMONIUM THIOCYANATE ($R_3CH_3N^+ SCN^-$)

I.1 Présentation du ($R_3CH_3N^+ SCN^-$)

La synthèse de trioctylmethyl ammonium thiocyanate ($R_3CH_3N^+ SCN^-$) a été effectuée par la réaction entre le thiocyanate d'ammonium et l'Aliquat336.

Le produit synthétisé est un liquide ionique appartenant à la famille des sels d'ammonium quaternaire obtenu avec un rendement de 70,64 %, de formule chimique :



Figure 1 : Structure chimique du produit de synthèse

I.2 Analyse spectroscopique

Vue l'indisponibilité des techniques d'analyse dans notre laboratoire, on a effectué seulement une seule identification par spectrophotométrie infrarouge.

Les figures 2 et 3 représentent les spectres IR du réactif de départ ($R_3CH_3N^+ Cl^-$) et le produit synthétisé ($R_3CH_3N^+ SCN^-$) respectivement.

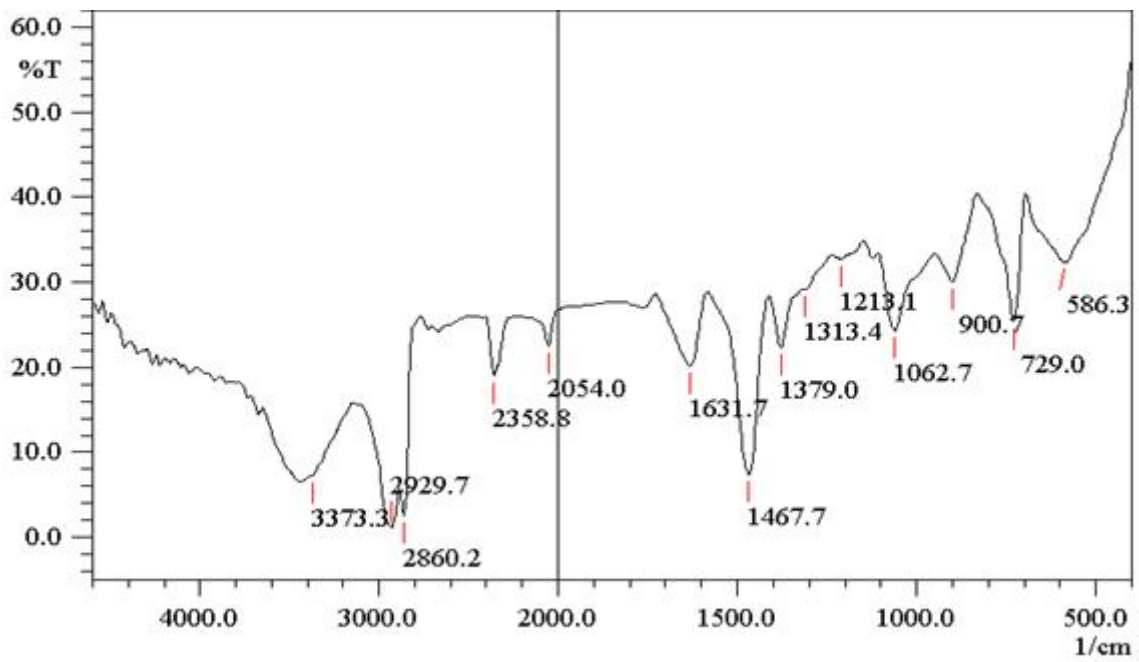


Figure 2 : Spectre IR du $(R_3NCH_3^+ Cl^-)$

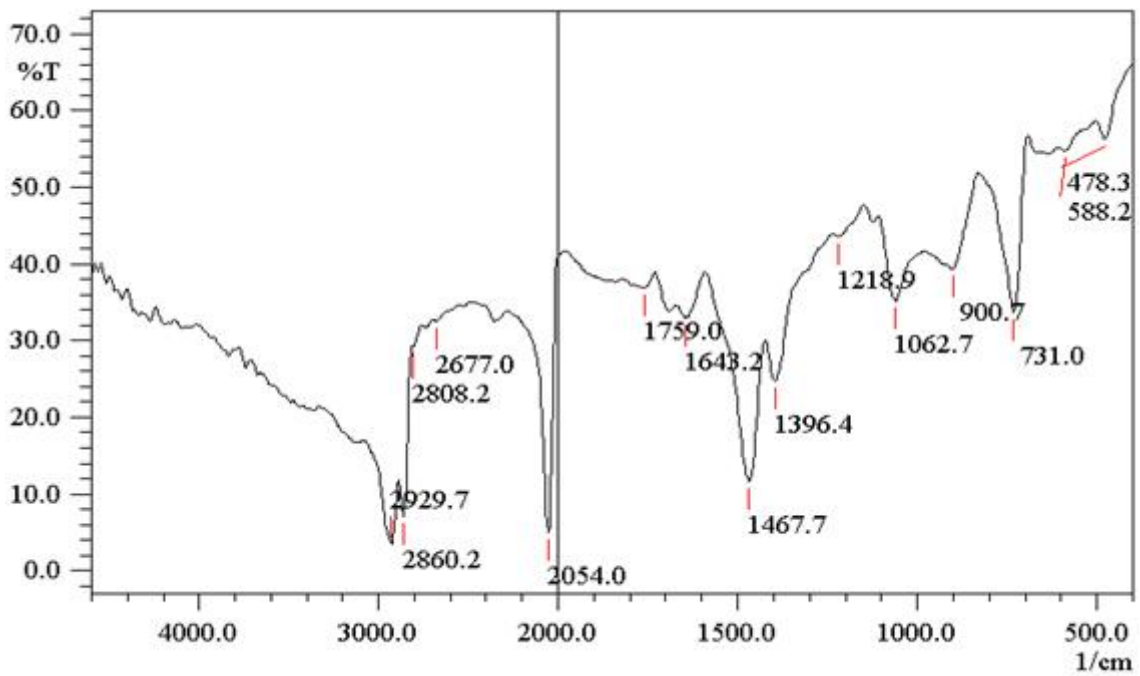


Figure 3 : Spectre IR du $(R_3NCH_3^+ SCN^-)$

La spectrophotométrie infrarouge confirme la présence des bandes caractéristiques du produit synthétisé, à savoir les bandes d'élongation de la liaison CH, CH₂ et CH₃ entre 2860 et 2929 cm⁻¹. Une bande à 1467 peu être due à CH₃N⁺ caractérise les amines quaternaires. Une bande très intense observée dans le spectre du produit synthétisé à 2054 cm⁻¹, caractérise la vibration d'élongation du SCN⁻, qui indique la substitution du Cl⁻ par SCN⁻ dans l'Aliquat.

II. ETABLISSEMENT DE LA COURBE D'ETALONNAGE

Le dosage des ions cadmium (II) avec le PAR par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible est une méthode rapide et sensible. Le 4-(2-pyridylazo)-résorcinol (PAR) forme un complexe stable avec l'ion Cd(II) en absorbant à une longueur d'onde de 495 nm (voir figure 4)

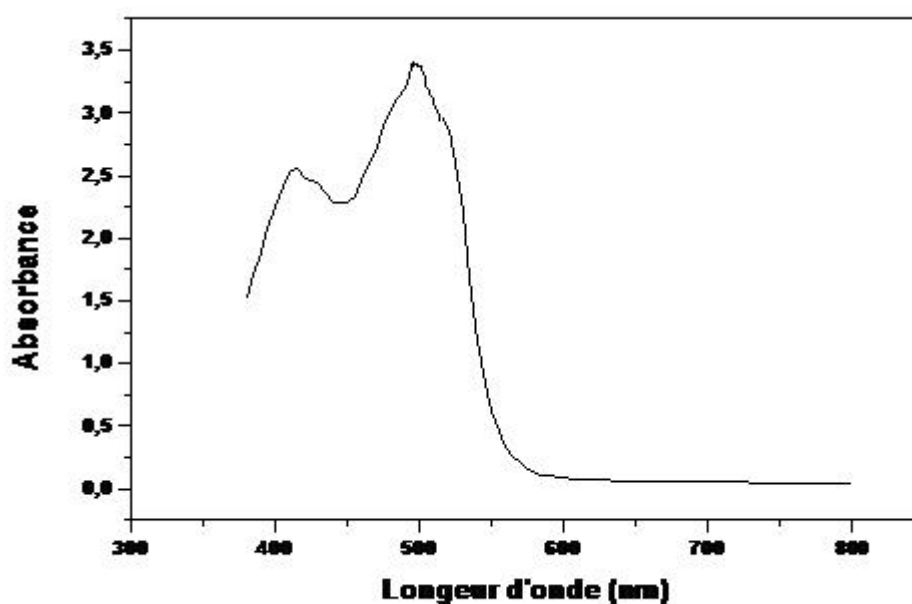


Figure 4 :Bande d'absorption visible du complexe Cd(II)-PAR.

Les mesures de l'absorbance des solutions de Cd(II) à des concentrations connues avec précisions sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau 1 :Absorbances des solutions de Cd(II)-PAR en fonction de leurs concentrations

[Cd (II)] (mmol/L)	0,1	0,3	0,5	0,7	1
Absorbance	0,379	0,902	1,873	2,55	3,43

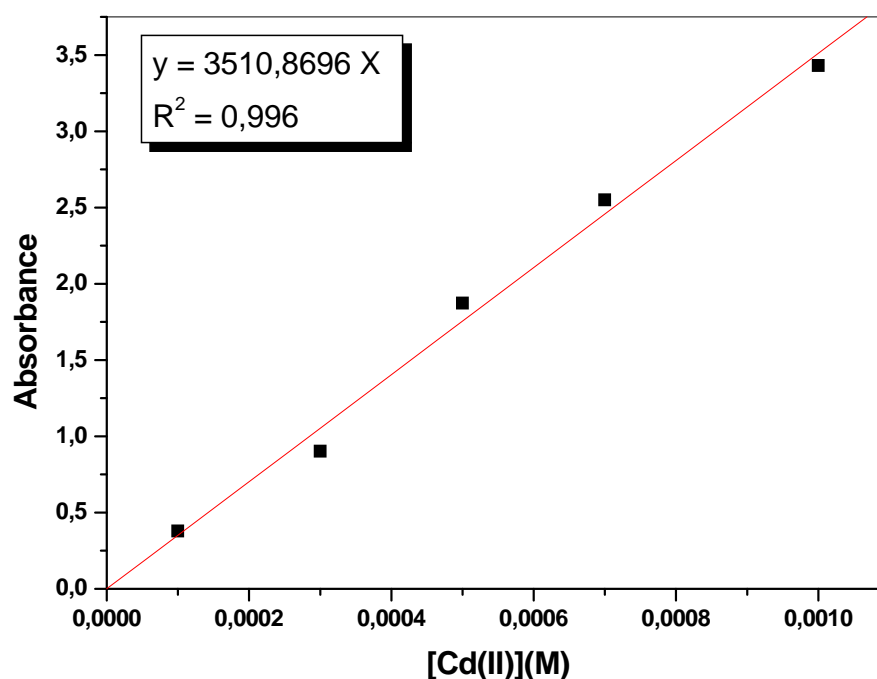


Figure 5 :Courbe d'étalonnage

La courbe ci dessus (Figure 5) est linéaire sur l'intervalle de concentration choisis, donc la loi de Beer – Lambert est vérifié.

La droite de cette figure a comme équation la relation suivante:

$$\text{Absorbance} = 3510.8696 [\text{Cd (II)}] \quad (1)$$

avec R^2 (coefficient de corrélation) = 0,996.

On peut tirer l'expression qui donne la concentration en Cd(II) en mol/L pour n'importe quelle concentration située dans l'intervalle $[10^{-4} - 10^{-3} \text{ M}]$ directement.

$$[\text{Cd(II)}] = 2,85 \cdot 10^{-4} \text{ Absorbance} \quad (2)$$

III. ETUDE DE L'EXTRACTION DU CADMIUM (II) PAR LE TRIOCTYLMETHYL AMMONIUM CHLORURE ($R_3NCH_3^+Cl^-$) et le TRIOCTYLMETHYL AMMONIUM THIOCYANATE ($R_3NCH_3^+SCN^-$)

Les résultats de l'extraction du Cd(II), à partir d'un milieu nitraté par ($R_3NCH_3^+Cl^-$) et ($R_3NCH_3^+SCN^-$) seront présentés puis discutés.

L'efficacité du procédé d'extraction est déterminée par l'évaluation du coefficient de distribution (D) et par le calcul du rendement (R %) d'élimination. Selon les équations suivantes :

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_e}{C_0}\right) 100 \quad (3)$$

$$D = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \frac{V_{aq}}{V_{org}} \quad (4)$$

Où :

C_0 et C_e : sont respectivement les concentrations initiale et finale (à l'équilibre) du cadmium (II) (mol/l).

V_{aq} et V_{org} sont les volumes de la phase aqueuse et la phase organique respectivement.

III.1 Cinétique d'extraction

- **Effet du temps de contact**

Afin d'établir le temps de contact à l'équilibre, des expériences d'extraction sont réalisés à des temps allant de 2 à 50 min. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 2 et les figures 6 et 7.

La figure 6 présente l'évolution du rendement d'extraction du Cd(II) en fonction du temps d'agitation à différente concentration d'extractant pour le ($R_3NCH_3^+Cl^-$) et ($R_3NCH_3^+SCN^-$).

En remarque que les rendements d'extraction augmentent avec l'augmentation du temps d'agitation.

Pour le liquide ionique ($R_3NCH_3^+Cl^-$), les rendements d'extraction atteignent un maximum de 25.81 et 54,8 %, respectivement pour des concentrations 10^{-2} et $5 \cdot 10^{-2}$ M.

Pour le liquide ionique ($R_3NCH_3^+SCN^-$), les rendements d'extraction atteignent un maximum de 24.52 et 55,96 %, respectivement pour des concentrations 10^{-2} et $5 \cdot 10^{-2}$ M.

En remarque d'après 30 min de temps de contact, les rendements diminuent et restent légèrement constant après 40 min d'agitation (figure 7). La diminution du rendement peut être expliquée par le fait que le complexe formé entre l'extractant et le Cd(II) est thermodynamiquement moins stable.

Le temps d'agitation est fixé à 30 min pour l'ensemble des expériences qui suivent.

Tableau 2 : Résultats de l'effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction de Cd(II).

Temps (min)	Rendement d'extraction R (%)			
	$[R_3NCH_3^+Cl^-]$ (M)		$[R_3NCH_3^+SCN^-]$ (M)	
	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-2}$
0	0	0	0	0
2	8,57	48,8	15,28	42,31
5	14,19	50,5	18,82	44,89
10	15,24	52,6	21,63	45,26
20	25,81	54,5	24,52	50,00
30	23,02	54,8	23,92	55,96
40	11,31	52,7	22,97	45,61
50	10,42	52,31	23,34	40,20

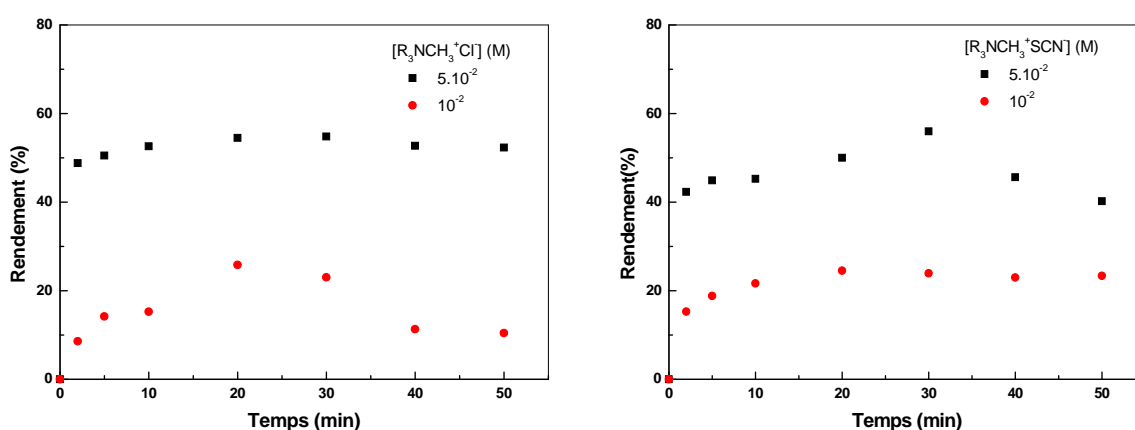


Figure 6 : Evolution du rendement d'extraction du Cd(II) par ($R_3NCH_3^+Cl^-$) et ($R_3NCH_3^+SCN^-$) à deux différentes concentrations, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3}M$, $pHi = 6.21$, $T = 20^\circ C$

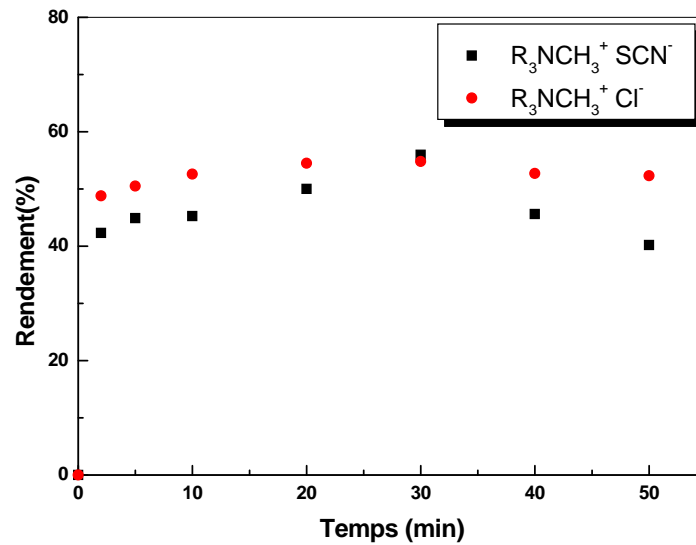


Figure 7 Evolution du rendement d'extraction du Cd(II) par les deux différentes formes de liquide ionique de concentration $5.10^{-2} M$

$$V_{aq}/V_{org} = 1, [Cd(II)] = 10^{-3} M, pH_i = 6.21, T = 20^{\circ}C$$

III.2 Effet du pH initial de la phase aqueuse

L'étude de l'effet de pH initial sur l'extraction de Cd(II) a été réalisée en variant le pH initiale de la phase aqueuse entre 2 et 7,38. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3 et la figure 8.

La figure 8 montre que le rendement d'extraction de Cd(II) par les deux extractants ($R_3NCH_3^+Cl^-$) et ($R_3NCH_3^+SCN^-$) augmente jusqu'à $pH = 6,21$, puis il diminue. Une forte augmentation du rendement d'extraction à été observée dans un intervalle de pH initiale entre 3 à 6,21 pour l'extractant ($R_3NCH_3^+SCN^-$).

Le meilleur rendement d'extraction est obtenu à $pH = 6,21$ ($R = 56,44 \%$, $55,96 \%$ pour ($R_3NCH_3^+Cl^-$) et ($R_3NCH_3^+SCN^-$) respectivement).

Tableau 3 Résultats de l'effet du pH initial de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction du cadmium.

pHi	$R_3NCH_3^+ Cl^-$		$R_3NCH_3^+ SCN^-$	
	R(%)	pH _f	R(%)	pH _f
2	15.52	1.79	10,11	1,86
3.04	23.81	2.95	18,72	3,03
4.15	26.13	3.79	45,29	3,70
5.02	28.64	5.42	51,92	5,93
6.21	56.44	6.08	55,96	4,17
7.38	44.51	4.57	36,68	4,32

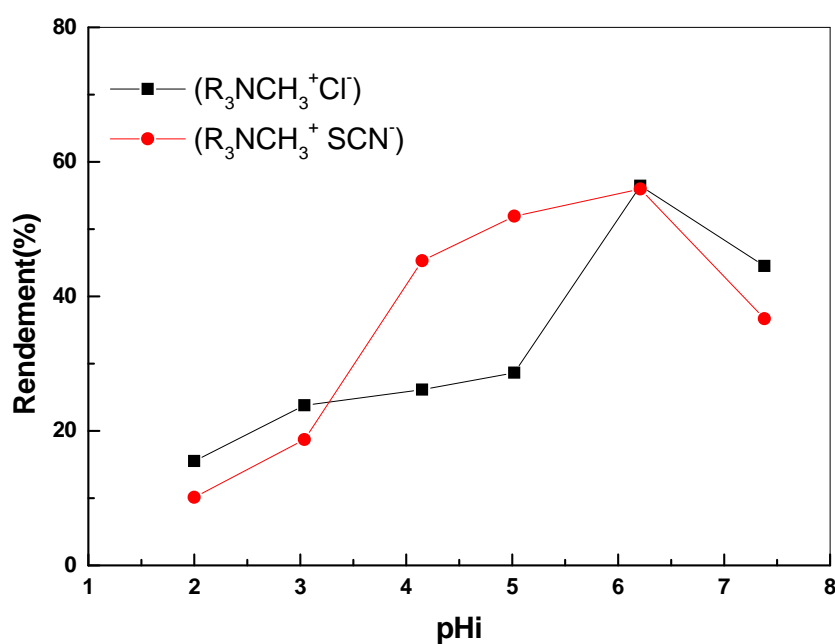


Figure 8 Effet du pH initial sur le rendement d'extraction du Cd(II) par les deux extractants

$$V_{aq}/V_{org} = 1, [Cd(II)] = 10^{-3}M, [Extractant] = 5.10^{-2} M, T = 20^{\circ}C$$

III.3 Effet de la concentration en extractant

L'effet de la concentration d'extractant a été étudié en variant les concentrations des liquides ioniques entre 10^{-2} et 10^{-1} M, et en gardant la concentration de Cd(II), en phase aqueuse, constante (10^{-3} M).

Les résultats expérimentaux sont portés dans le tableau 4 et le graphe représentatif sur la figure 9.

Tableau 4 Résultats de l'effet de la concentration en extractant sur le rendement d'extraction et le coefficient de distribution du cadmium.

[R ₃ NCH ₃ ⁺ X ⁻](M)	R ₃ NCH ₃ ⁺ Cl ⁻			R ₃ NCH ₃ ⁺ SCN ⁻		
	R (%)	D	pH _f	R (%)	D	pH _f
0.01	20,03	0,250	5,84	10	0,111	5,46
0.02	22,79	0,295	5,64	15,03	0,177	5,25
0.05	55,08	1,226	5,16	55,96	1,270	4,50
0.07	66	1,941	4,75	57,97	1,379	3,57
0.1	71	2,448	4,66	75,49	3,080	3,29

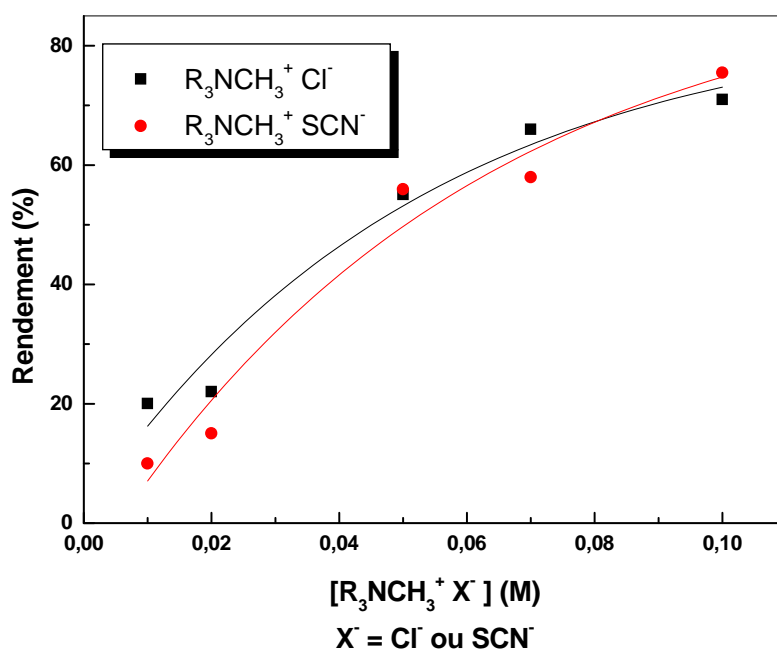


Figure 9 Effet de la concentration de liquide ionique sur le rendement d'extraction du cadmium.

$$V_{aq}/V_{org} = 1, [Cd(II)] = 10^{-3} M, pH_i = 6,21, T = 20^{\circ}C$$

Les courbes de la figure 9 précédente montrent que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extractant. Des rendements de 71% et

75,49% sont atteints avec $R_3NCH_3^+ Cl^-$ et $R_3NCH_3^+ SCN^-$ respectivement pour une concentration pris égale $10^{-1} M$.

La figure 10 et 11, nous montre l'évolution du rendement d'extraction ainsi que le pH d'équilibre de la phase aqueuse en fonction de la concentration en extractant. On observe que l'augmentation des rendements d'extraction est suivie par une diminution progressive du pH d'équilibre (pH_i) de la phase aqueuse pour les deux liquides ioniques étudiés. Ce si est probablement dû à une libération des protons H^+ lors de la complexation du cadmium par les extractant.

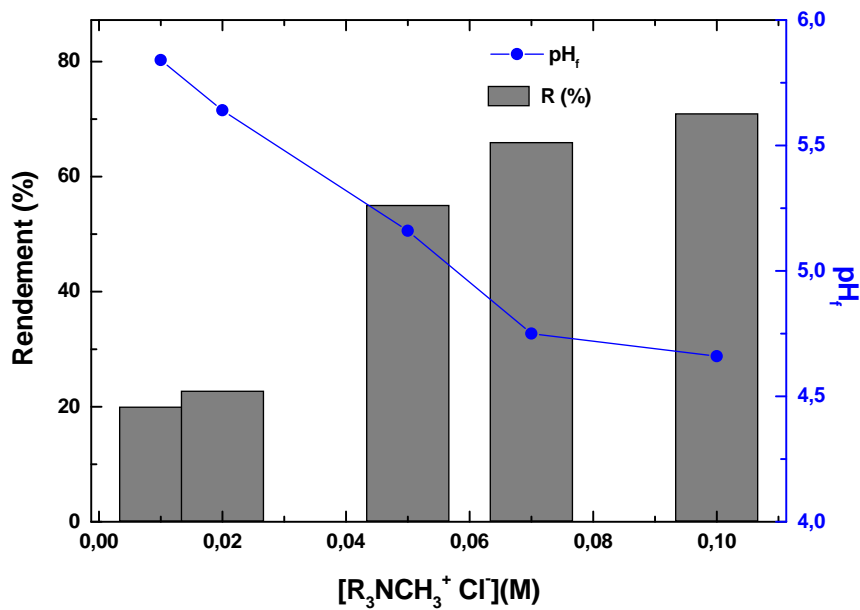


Figure 10 Evolution du rendement d'extraction du Cd(II) et du pH d'équilibre de la phase aqueuse en fonction de la concentration du $R_3NCH_3^+ Cl^-$. $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3}M$, $pH_i = 6,21$, $T = 20^\circ C$

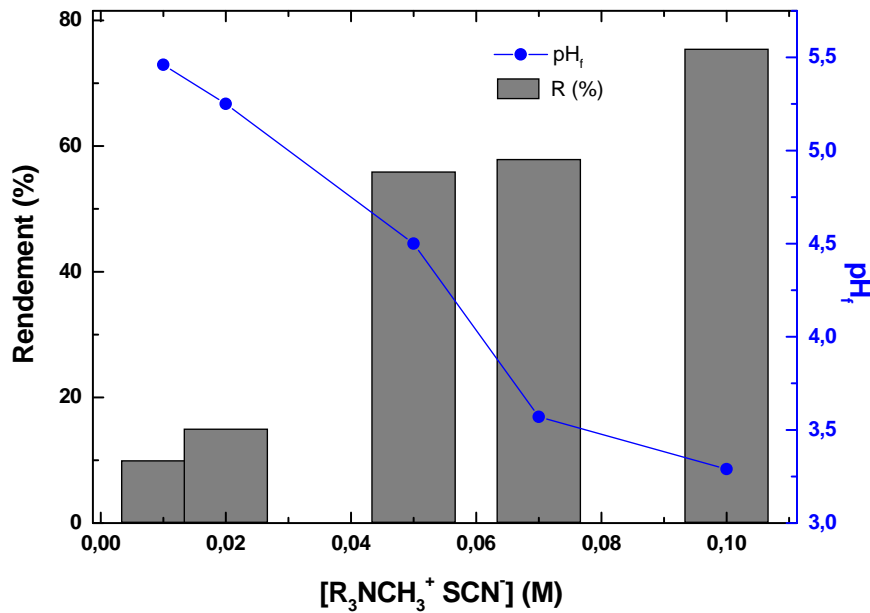
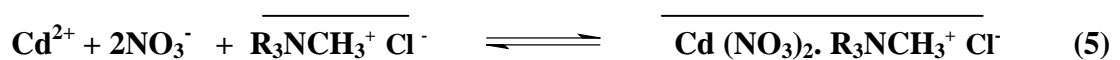


Figure 11 Evolution du rendement d'extraction du Cd(II) et du pH d'équilibre de la phase aqueuse en fonction de la concentration du $R_3NCH_3^+ SCN^-$. $V_{aq}/V_{org}=1$, $[Cd(II)] = 10^{-3}M$, $pH_i = 6,21$, $T = 20^\circ C$

La stœchiométrie de la réaction de complexation entre le liquide ionique et l'ion métallique cadmium peut être déterminée utilisant la méthode des pentes.

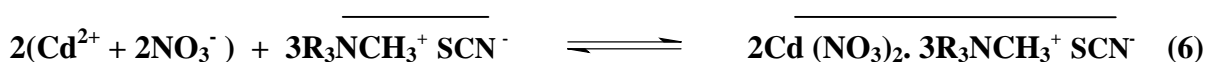
La pente de la droite $\text{Log } D = f(\text{Log } [R_3NCH_3^+ Cl^-])$ est voisine de 1 (voire figure 12).

Au vue de la pente obtenue, l'équilibre d'extraction de Cd(II) en milieu nitrate par le $R_3NCH_3^+ Cl^-$ obéît à l'équilibre suivant :



Pour le liquide ionique synthétisé ($R_3NCH_3^+ SCN^-$), La pente de la droite $\text{Log } D = f(\text{Log } [R_3NCH_3^+ SCN^-])$ est voisine de 1,5.

L'équilibre d'extraction de Cd(II) en milieu nitrate par le $R_3NCH_3^+ SCN^-$ peuvent être comme suis :



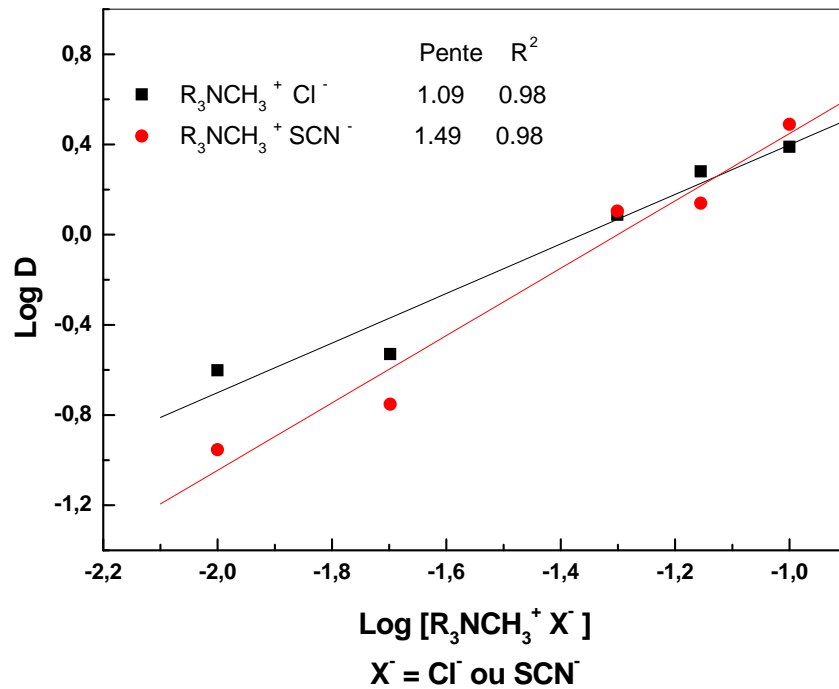


Figure 12 Evolution de Log D en fonction de Log [R₃NCH₃⁺ X⁻]

$V_{aq}/V_{org} = 1$, [Cd(II)] = 10⁻³M, pHi = 6,21, T = 20°C

III.4 Effet du rapport molaire Q

Le rapport entre le nombre de mole de l'extractant ((R₃NCH₃⁺ Cl⁻) ou (R₃NCH₃⁺ SCN⁻)) dans la phase organique et le nombre de mole de Cd(II) dans la phase aqueuse (Q) est très important pour limiter les quantités d'extractant utilisées. On travail dans un intervalle de Q qui varie entre 1 et 100.

Les résultats de cette étude sont résumés dans le tableau 5 et présentés dans les figures 13 et 14.

Tableau 5 Résultats de l'effet du rapport Q sur le rendement d'extraction

Q	$R_3NCH_3^+ Cl^-$		$R_3NCH_3^+ SCN^-$	
	R (%)	pH _f	R (%)	pH _f
1	16,21	6,41	2,71	6,41
2	17,77	6,23	10,07	6,27
4	18,13	6,2	10,07	6,19
6	18,78	5,85	10,07	5,95
8	19,23	5,64	10,07	5,69
10	20,03	5,45	10,07	5,46
20	22,79	5,54	15,03	5,25
50	55,08	5,16	55,96	4,5
70	66	4,75	57,97	3,57
100	71	4,66	75,49	3,29

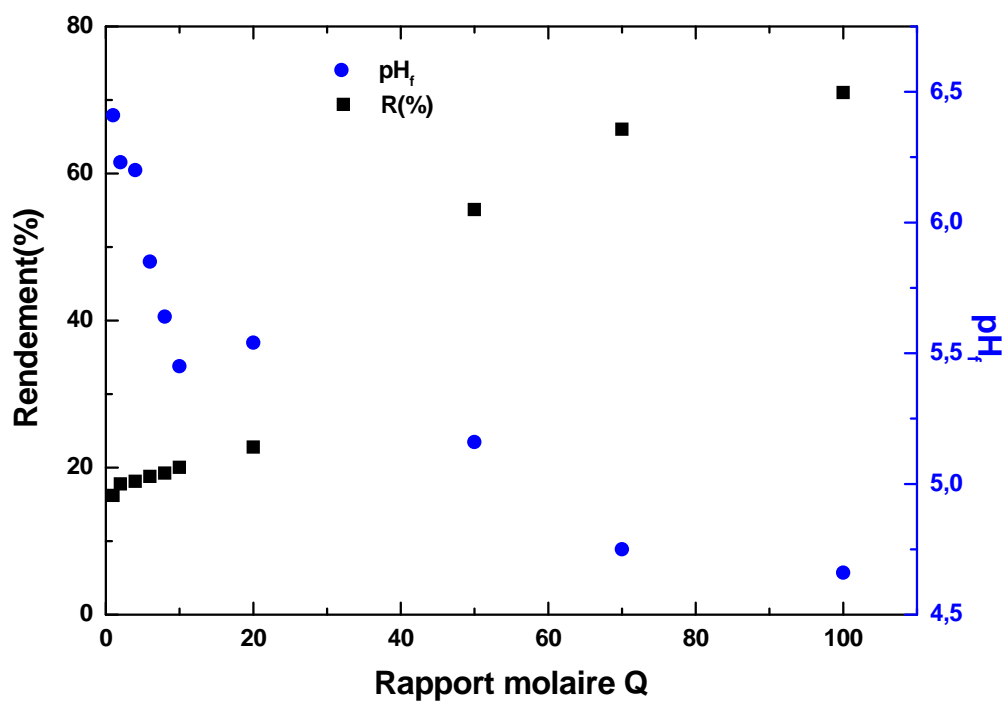


Figure 13 Effet du rapport molaire sur le rendement d'extraction du Cd(II) par le $R_3NCH_3^+ Cl^-$. $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3} M$, $T = 20^\circ C$

Les figures 13 et 14, montrent que le rendement d'extraction du Cd(II) par les deux extractants augmente avec l'augmentation du rapport molaire (Q). Cette augmentation est suivie par une diminution de pH d'équilibre de la phase aqueuse. Les meilleurs rendements sont 71 et 75,49 % pour $R_3NCH_3^+ Cl^-$ et $R_3NCH_3^+ SCN^-$ respectivement correspondant a un rapport maximal Q égale à 100.

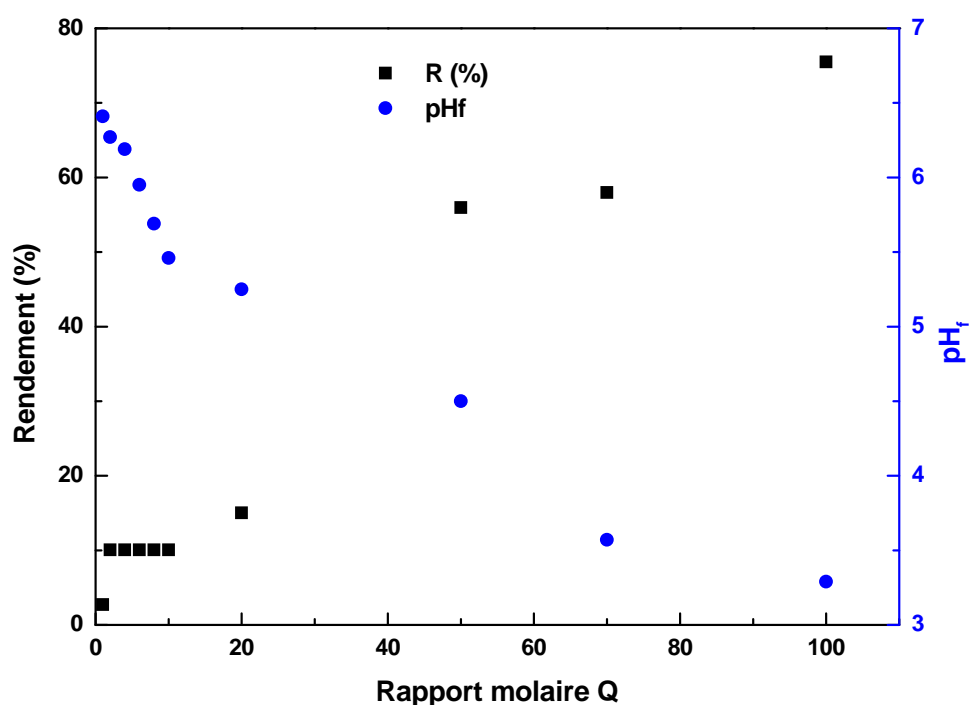


Figure 14 Effet du rapport molaire sur le rendement d'extraction du Cd(II) par

le $R_3NCH_3^+ SCN^-$. $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3}M$, $T = 20^\circ C$

III.5 Effet de la force ionique

A fin d'étudier l'effet de la présence de sel, en phase aqueuse, sur l'efficacité de l'extraction de cadmium nous avons ajouté de KSCN ou de $NaNO_3$ à différentes concentrations (0.01, 0.05 et 0.1 M) dans la phase aqueuse puis on procède à l'extraction du Cd(II) par les deux liquides ioniques, pour des concentrations allant de 0.01 à 0.1 M.

III.5.1 Effet de l'ajout de KSCN

Dans le but de vérifier l'influence du contre ion thiocyanate SCN^- sur le rendement d'extraction, nous avons ajouté à la phase aqueuse le thiocyanate de potassium KSCN. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 6 et dans les figures 15 et 16.

Tableau 6 Résultats du rendement d'extraction du Cd(II) par $(\text{R}_3\text{NCH}_3^+ \text{Cl}^-)$ à la présence de KSCN

$[\text{R}_3\text{NCH}_3^+ \text{Cl}^-]$ (M)	0.01	0.02	0.05	0.07	0.1
[KSCN]= 0 M					
R (%)	20.03	22.79	55.08	66	71
pH_f	5.84	5.64	5.16	4.75	4.66
[KSCN]= 0.01M					
R (%)	17.92	47.70	87.73	92.84	93.84
pH_f	7.14	7.03	6.20	6.07	5.54
[KSCN]= 0.05M					
R (%)	64.91	86.80	87.57	93.13	94.61
pH_f	7.54	7.10	6.50	6.22	6.15
[KSCN]= 0.1M					
R (%)	85.89	87.34	89.71	95.44	95.83
pH_f	7.83	7.30	7.12	6.14	6.02

Les courbes de rendement (figure 15) montrent que l'ajout de thiocyanate de potassium dans la phase aqueuse influe d'une manière importante sur le rendement d'extraction du Cd(II) (de 20.03 à 85.89 % pour une concentration d'extractant égale 0.01 M). Toutefois, l'augmentation de la concentration de KSCN de 0.01 à 0.1M influe peu sur le rendement d'extraction pour des concentrations d'extractant allant de 0.05 à 0.1 M (voire figure 16). donc on peut affirmer que l'extraction du Cd(II) par le $(\text{R}_3\text{NCH}_3^+ \text{Cl}^-)$ dépend de la force ionique en milieux aqueux jusqu'à saturation (voire figure 161). Le rendement d'extraction pour une concentration en extractant de 0.1 M et une modification de la phase aqueuse avec l'ajout de 0.1 M de KSCN est de 95.83%.

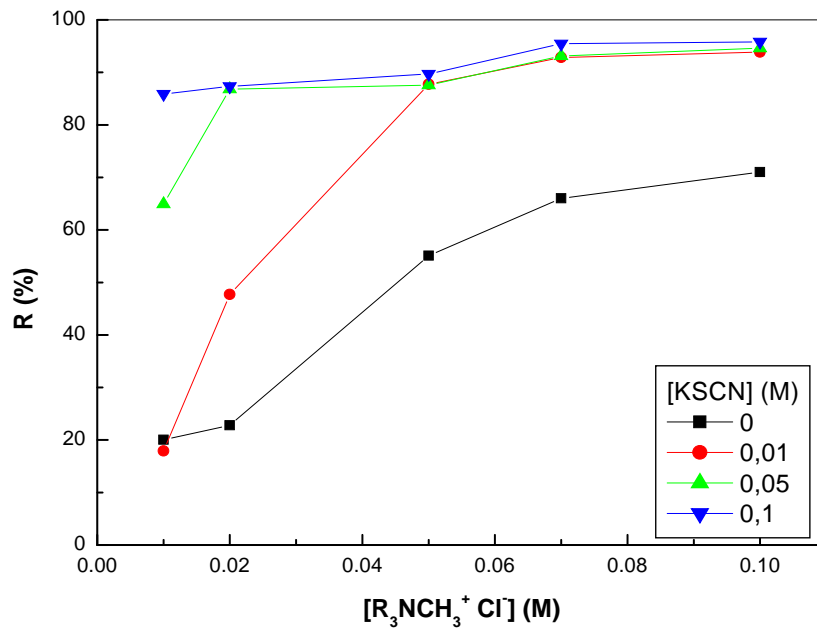


Figure 15 Evolution des rendements d'extraction du Cd(II) en fonction de la concentration de ($R_3NCH_3^+ Cl^-$) à différentes doses de KSCN. $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3}M$, $T = 20^\circ C$

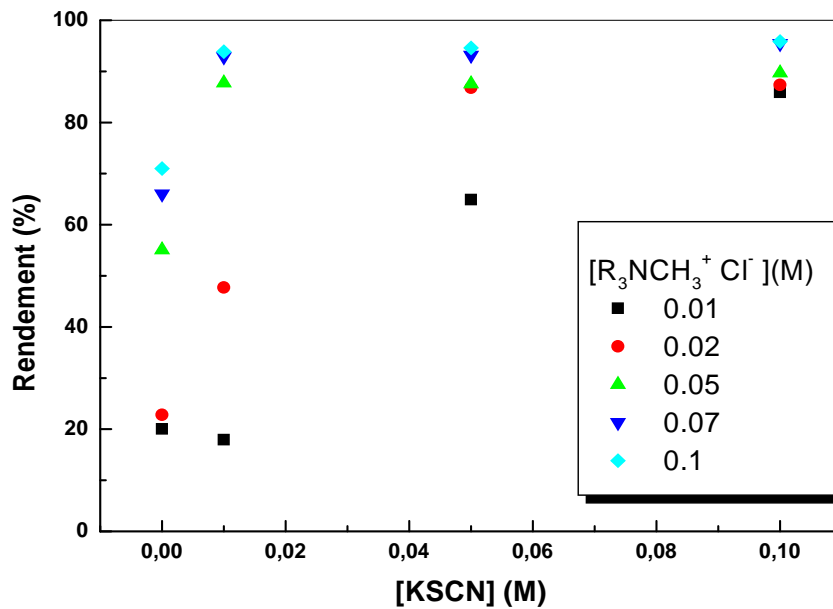


Figure 16 Evolution des rendements d'extraction du Cd(II) par ($R_3NCH_3^+ Cl^-$) en fonction de la concentration du sel (KSCN). $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3}M$, $T = 20^\circ C$

Tableau 7 Résultats du rendement d'extraction du Cd(II) par $(R_3NCH_3^+ SCN^-)$ à la présence de KSCN

$[[R_3NCH_3^+][SCN^-]]$ (M)	0.01	0.02	0.05	0.07	0.1
[KSCN]= 0 M					
R (%)	10	15.03	55.96	57.97	75.49
pH_f	5.46	5.25	4.50	3.57	3.29
[KSCN]= 0.01M					
R (%)	10.94	15.97	53.18	74.35	79.75
pH_f	5.60	4.43	5.56	3.86	3.42
[KSCN]= 0.05M					
R (%)	41.14	75.03	88.30	89.05	89.36
pH_f	6.5	5.39	4.06	3.73	3.42
[KSCN]= 0.1M					
R (%)	58.08	84.61	89.56	90.91	91.22
pH_f	6.31	6.14	4.13	3.76	3.73

Le tableau ci-dessous représente les résultats du rendement d'extraction du Cd(II) par $(R_3NCH_3^+ SCN^-)$ à la présence de KSCN.

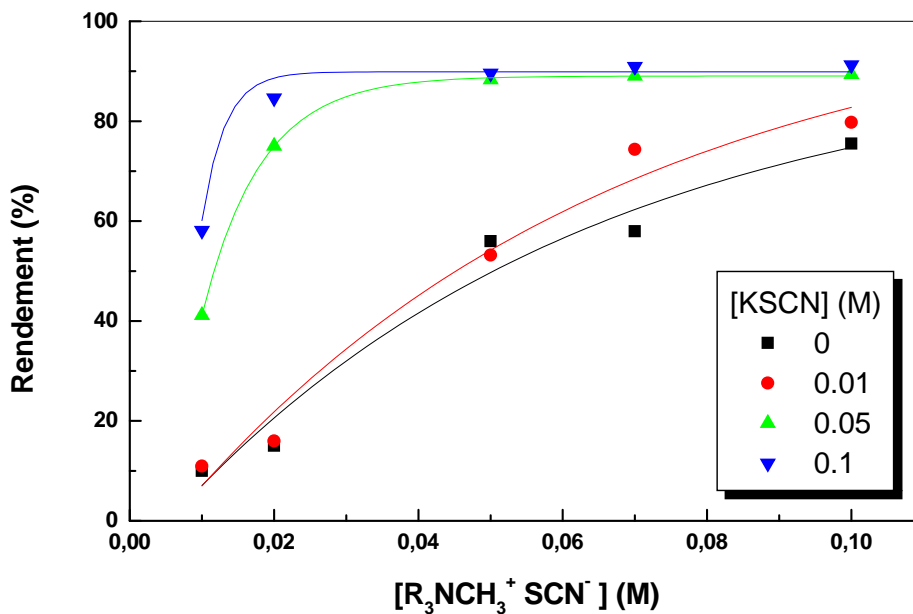


Figure 17 Evolution des rendements d'extraction du Cd(II) en fonction de la concentration de $(R_3NCH_3^+ SCN^-)$ à différentes doses de KSCN

Les courbes de rendement (figure 17) montrent que l'ajout de thiocyanate de potassium dans la phase aqueuse influe sur le rendement d'extraction du Cd(II) (de 10 à 58.08 %) pour une concentration d'extractant égale 0.01 M). Cette augmentation est moins importante que dans le cas de $R_3NCH_3^+Cl^-$ (de 20.03 à 85.89 %). Toutefois, l'augmentation de la concentration de KSCN de 0.05 à 0.1M influe peu sur le rendement d'extraction pour des concentrations d'extractant allant de 0.05 à 0.1 M (voire figure 18). Donc l'extraction du Cd(II) dépend de la force ionique de la phase aqueuse jusqu'à saturation.

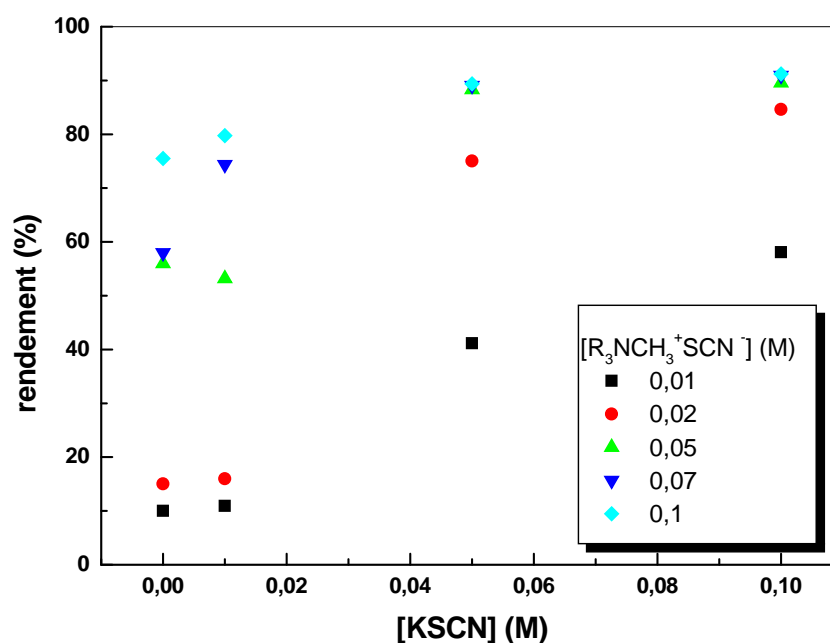


Figure 18 Evolution des rendements d'extraction du Cd(II) par $(R_3NCH_3^+SCN^-)$ en fonction de la concentration du sel (KSCN). $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3}M$, $T = 20^\circ C$

III.5.2 Effet de l'ajout de $NaNO_3$

Dans le but de vérifier l'influence de l'ion commun nitrate sur le rendement d'extraction, nous avons ajouté à la phase aqueuse le nitrate de sodium. Les résultats sont portés sur le tableau 8 et la figure 19.

La figure 19 montre que l'ajout de sel $NaNO_3$ a un effet important sur l'augmentation du rendement d'extraction pour des solutions très concentrées en extractant :

Des rendements de 55.08 à 80.64% pour une concentration en extractant égal à 0.05 M et de 71 à 86.54 % pour une concentration en extractant égal 0.1. Par contre avec des concentrations diluée en extractant 0.01 et 0.02 M, des diminutions de rendement d'extraction a été observé par l'ajout de NaNO₃ 0.05 M. Ceci est due probablement à une possible compétition entre les ions sodium et cadmium du milieu aqueux.

Tableau 8 Résultats du rendement d'extraction du Cd(II) par (R₃NCH₃⁺ Cl⁻) à la présence de NaNO₃

[R ₃ NCH ₃ ⁺ Cl ⁻](M)	0.01	0.02	0.05	0.07	0.1
[NaNO₃] = 0 M					
R (%)	20.03	22.79	55.08	66	71
pH_f	5.84	5.64	5.16	4.75	4.66
[NaNO₃] = 0.01M					
R (%)	29.80	57.59	75.51	77.85	79.3
pH_f	8.58	6.75	6.1	7.2	4.66
[NaNO₃] = 0.05 M					
R (%)	19.77	31.11	77.00	78.85	81.67
pH_f	6.91	6.98	6.38	3.42	4.87
[NaNO₃] = 0.1 M					
R (%)	24.81	51.03	80.64	84.38	86.54
pH_f	7.01	6.73	5.75	5.9	5.69

Tableau 9 Résultats du rendement d'extraction du Cd(II) par (R₃NCH₃⁺ SCN⁻) à la présence de NaNO₃

[R ₃ NCH ₃ ⁺ SCN ⁻] (M)	0.01	0.02	0.05	0.07	0.1
[NaNO₃] = 0 M					
R (%)	10	15.03	55.96	57.97	75.49
pH_f	5.46	5.25	4.50	3.57	3.29
[NaNO₃] = 0.01M					
R (%)	8.41	13.61	35.00	40.14	69.23
pH_f	5.85	5.35	3.98	3.70	4.06
[NaNO₃] = 0.05 M					
R (%)	15.05	52.13	64.37	71.68	79.28
pH_f	6.00	6.96	4.24	4.12	3.84
[NaNO₃] = 0.1 M					
R (%)	10.52	17.11	61.62	67.71	68.58
pH_f	6.49	6.15	4.01	3.95	3.26

La figure 19 montre que l'ajout de sel NaNO₃ à un effet important sur les rendements d'extraction du Cd (II) a différent concentration de l'extractant :

Pour les concentrations de sel NaNO_3 0.01, 0.1 M une augmentation de rendement d'extraction a été observée, par contre avec la concentration 0.05 M du NaNO_3 on peut expliquer cette diminution par une possible compétition entre les ions sodium et cadmium du milieu aqueux.

Une diminution de rendement d'extraction a été observée pour la concentration 0.1 M de $\text{R}_3\text{NCH}_3^+ \text{SCN}$ à 0.1 M de KSCN , peut-être due à une compétition aussi.

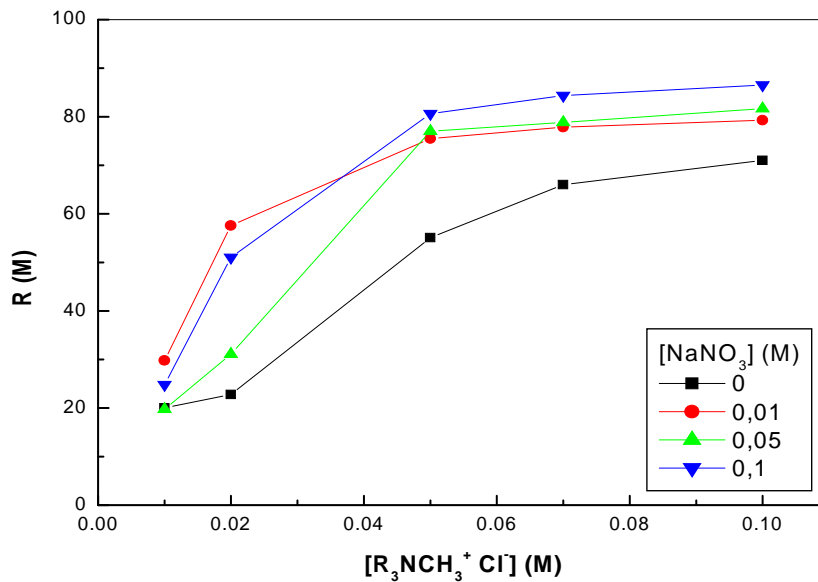


Figure 19 Evolution des rendements d'extraction du Cd(II) en fonction de la concentration de $(\text{R}_3\text{NCH}_3^+ \text{Cl})$ à différentes doses de NaNO_3 . $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$, $[\text{Cd(II)}] = 10^{-3} \text{M}$, $T = 20^\circ\text{C}$

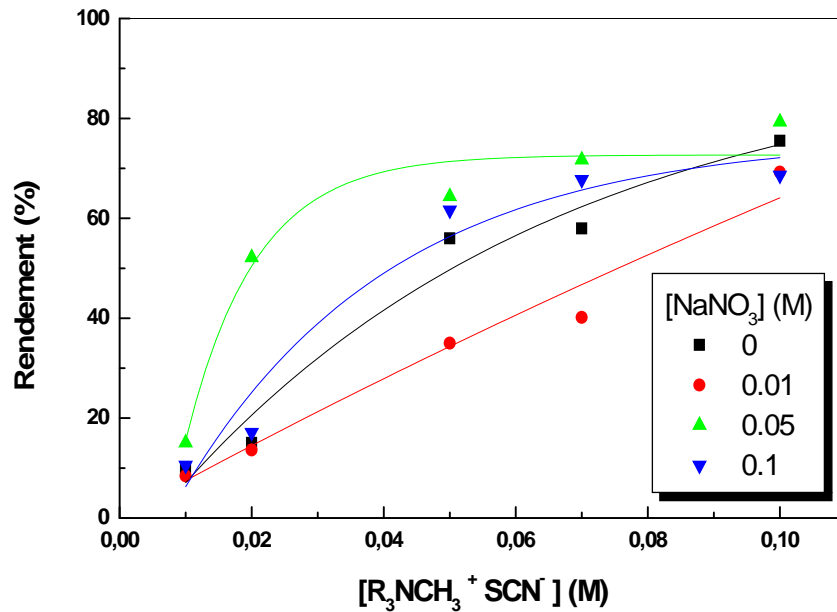


Figure 20 Evolution des rendements d'extraction du Cd(II) en fonction de la concentration de ($R_3NCH_3^+ SCN^-$) à différentes doses de $NaNO_3$. $V_{aq} / V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3}M$, $T = 20^\circ C$

III.6 Récapitulatif des extractions de Cd(II) dans les différents milieux

Les résultats des rendements d'extraction précédemment obtenus dans les différents milieux (sans ajout, avec l'ajout de KSCN et avec l'ajout de $NaNO_3$), pour les deux extractants, sont représentés dans les figures 21 et 22.

Pour des concentrations en $(R_3NCH_3^+ Cl^-)$ de 0.01 à 0.1 et pour la même concentration en cadmium initiale prise égale à $10^{-3} M$ (figure 20), l'effet de la force ionique favorise de manière importante l'extraction du cadmium.

Pour la figure 22, l'effet de KSCN influe positivement sur les rendements d'extraction pour toutes les concentrations d'extractant étudiées, par contre à une concentration de 0,1 M d'extractant, on observe que le rendement diminue avec l'ajout de $NaNO_3$, qui est due probablement à une compétition entre le sodium et le cadmium vis-à-vis leur extraction.

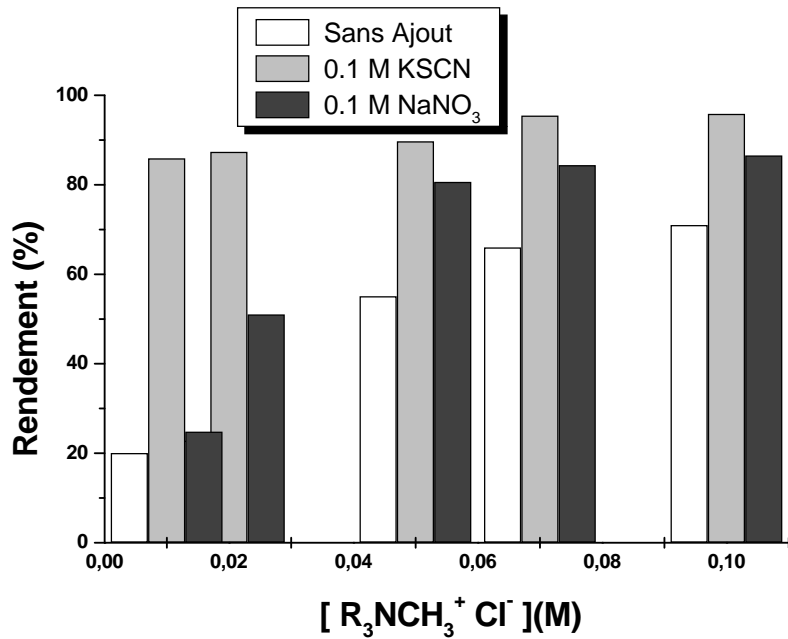


Figure 21 Effet de la concentration de $(R_3NCH_3^+ Cl^-)$ sur le rendement d'extraction du Cd(II) dans différents milieux. $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3}M$, $T = 20^\circ C$

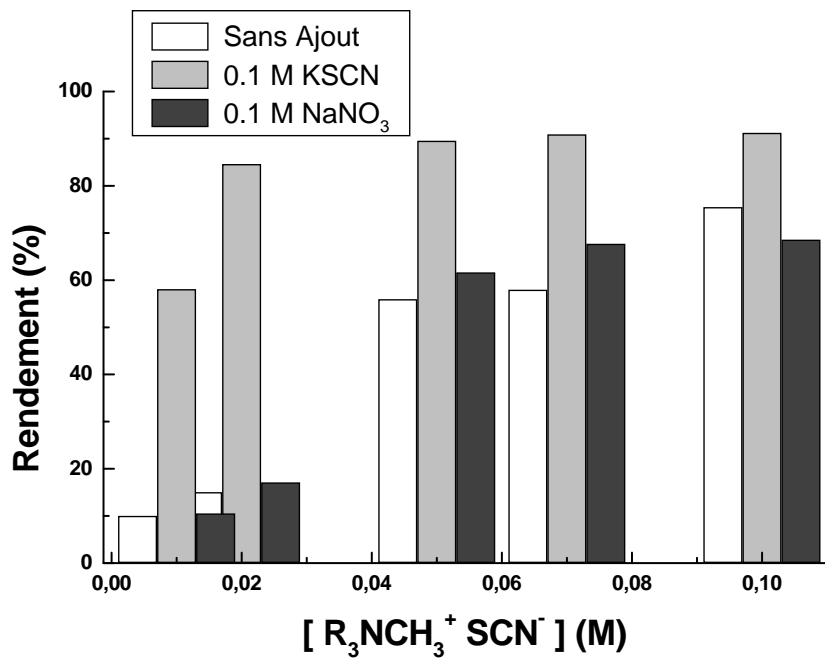


Figure 22 Effet de la concentration de $(R_3NCH_3^+ SCN^-)$ sur le rendement d'extraction du Cd(II) dans différents milieux. $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Cd(II)] = 10^{-3}M$, $T = 20^\circ C$

III.7 Etude thermodynamique

III.7.1 Effet de la température

L'effet de la température sur l'extraction de cadmium pour les deux extractants a été étudié à trois températures différentes: 20, 30 et 38 °C (température d'évaporation du dichlorométhane est de l'ordre de 40°C). Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 10 et 11, les graphes représentatifs dans les figures 23 et 24.

Les courbes de la figure 23, montre qu'une augmentation de la température de l'extraction dans le domaine [20 °C – 38 °C] fait augmenter le rendement d'extraction pour toute les concentrations étudiées de $(R_3NCH_3^+ Cl^-)$. Par contre de la figure 19, l'augmentation de la température de l'extraction dans le domaine étudié fait diminuer le rendement d'extraction pour toutes les concentrations de l'extractant $(R_3NCH_3^+ SCN^-)$.

Tableau 10 Résultats des rendements d'extraction du cadmium par le $(R_3NCH_3^+ Cl^-)$ et le $(R_3NCH_3^+ SCN^-)$ en fonction de la température ($X = Cl^-$ ou SCN^-).

[$R_3NCH_3^+ X^-$] (M)	Rendement d'extraction R (%)					
	$R_3NCH_3^+ Cl^-$			$R_3NCH_3^+ SCN^-$		
	20 °C	30°C	38°C	20 °C	30°C	38°C
0.01	20,03	23,19	32,54	10	2,53	2,5
0.02	22,79	29,57	38,12	15,03	16,17	9,4
0.05	55,08	55,77	60,49	55,96	19,75	19,72
0.07	66	67,28	69,04	57,97	35,54	32,25
0.1	71	73,42	79,05	75,49	60,3	33,33

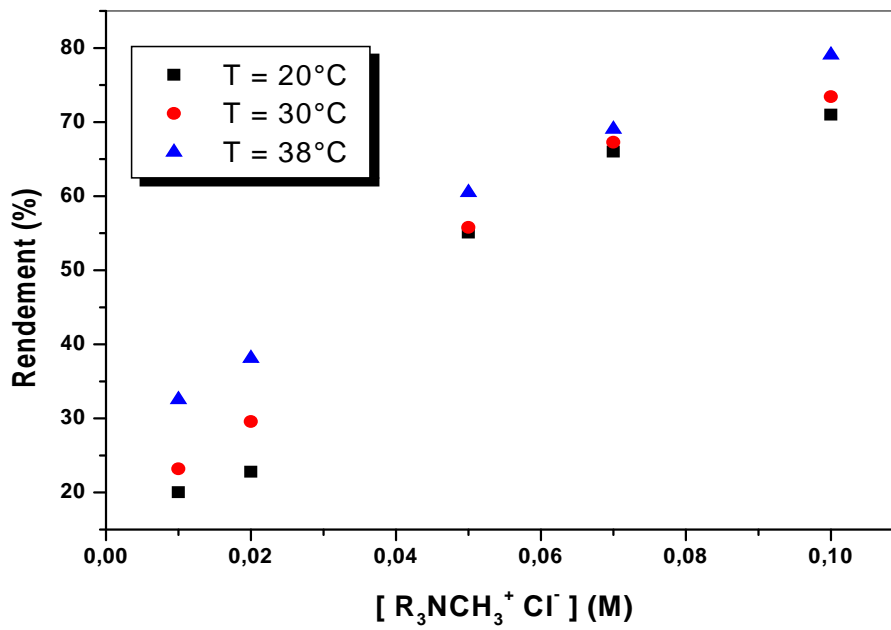


Figure 23 Effet de la température sur le rendement d'extraction du Cd(II) par $(R_3NCH_3^+ Cl^-)$

$$V_{aq}/V_{org} = 1, [Cd(II)] = 10^{-3}M, pH_i = 6.21$$

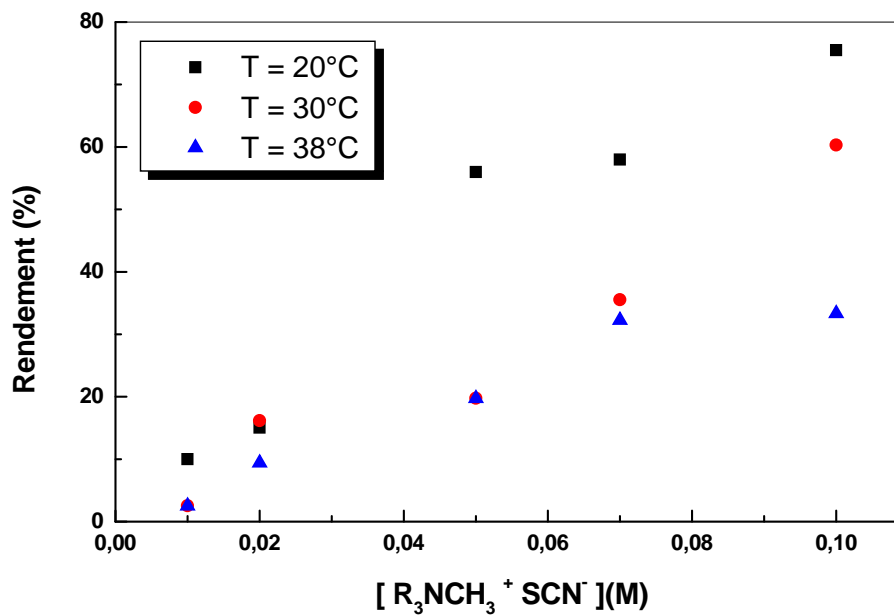


Figure 24 Effet de la température sur le rendement d'extraction du Cd(II) par

$$(R_3NCH_3^+ SCN^-). V_{aq}/V_{org} = 1, [Cd(II)] = 10^{-3}M, pH_i = 6.21$$

III.7.2 Détermination des paramètres thermodynamique

Le phénomène d'extraction est toujours accompagné d'un processus thermique, qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$).

Les paramètres thermodynamiques standards (chaleur d'adsorption ΔH° , l'entropie ΔS° et l'enthalpie libre ΔG°), pour l'extraction du Cd(II) par les deux liquides ioniques sont déterminés en utilisant les équations suivantes [58]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (6)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (7)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (8)$$

$$K_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (9)$$

Où :

K_c : Constante d'équilibre,

T: Température absolue (K),

C_0 : Concentration initiale du l'ion métallique,

C_e : Concentration à l'équilibre de l'ion métallique,

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

Les paramètres thermodynamiques: chaleurs d'extraction ΔH° et l'entropie ΔS° sont déterminées graphiquement en portant $\ln K_c$ en fonction de l'inverse de la température de milieu.

D'après les figures 25 et 26, nous avons obtenu des droites avec des bons coefficients de corrélations. Les valeurs calculées de ΔH° , ΔS° et ΔG° sont résumées dans le tableau 11 suivant:

Tableau 11 Paramètres thermodynamiques

[R ₃ NCH ₃ ⁺ X ⁻ (M)]		R ₃ NCH ₃ ⁺ Cl ⁻		R ₃ NCH ₃ ⁺ SCN ⁻	
		0.01	0.1	0.01	0.1
H° (K J/mol)		27.270	18.000	-60.98	-75.57
S° (J/mol. K)		80.810	68.376	-227.61	-247.04
G° (KJ/mol)	20°C	3.593	-2.034	5.71	-3.19
	30°C	2.785	-2.718	7.98	-0.72
	38°C	2.138	-3.265	9.81	1.26

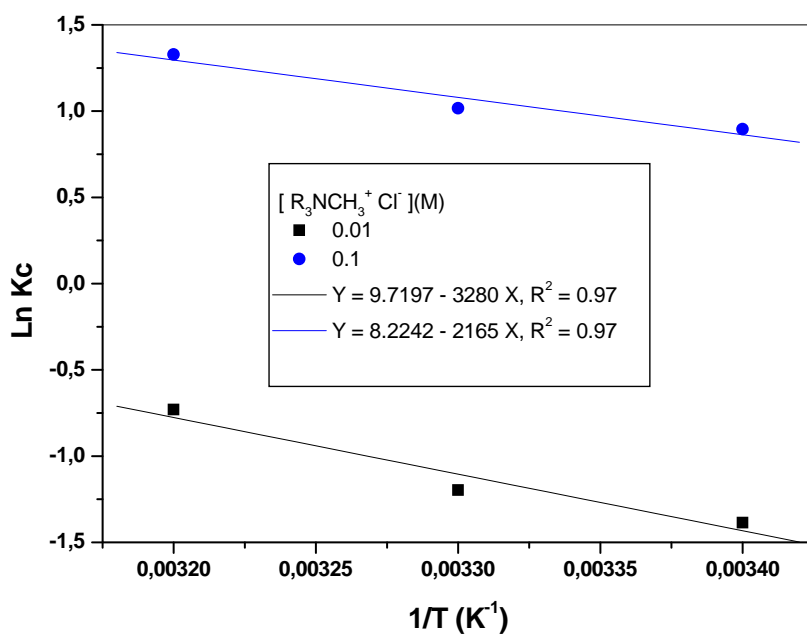


Figure 25 Evolution de Ln Kc en fonction de 1/T

$$V_{aq}/V_{org} = 1, [\text{Cd(II)}] = 10^{-3} \text{ M}, \text{pHi} = 6.21$$

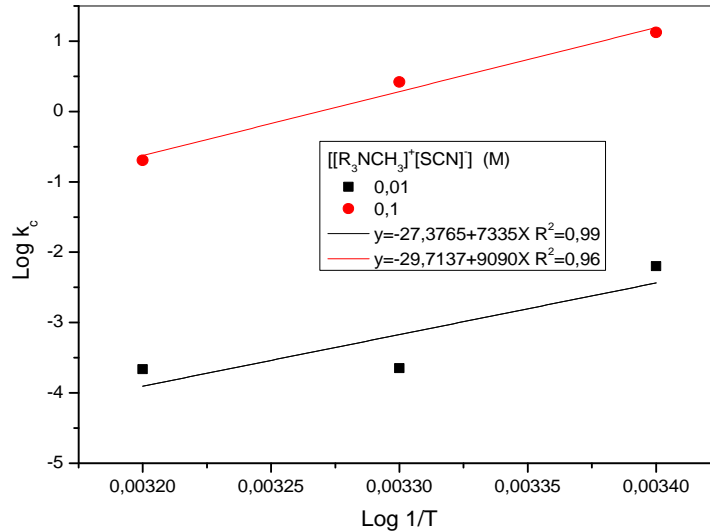


Figure 26 Evolution de Ln Kc en fonction de 1/T

$$V_{aq}/V_{org} = 1, [Cd(II)] = 10^{-3}M, pHi = 6.21$$

D'après le tableau 11, les valeurs positives de H° confirme que l'extraction du Cd (II) par le $(R_3NCH_3^+ Cl^-)$ à différentes concentration (0.01 et 0.1 M) est un processus endothermique. Toutefois la chaleur fournie à 0.01 M est supérieur à celui de 0.1 M en extractant. De même la diminution de l'enthalpie libre (G°), montre que le processus d'extraction est favorisé par le chauffage. Par contre, dans le cas de $(R_3NCH_3^+ SCN^-)$ la réaction d'extraction est exothermique ($H^\circ < 0$). Ainsi l'augmentation de l'enthalpie libre (G°), indique que le processus d'extraction est défavorisé par le chauffage.

III.8 Effet de HNO₃ sur la récupération du cadmium (étude de la déextraction)

Pour la récupération de Cd(II) retenu sur les deux extractant étudiés, on a choisi l'acide HNO₃ comme éluant, Le rendement de déextraction est calculé suivant la relation 10.

Concentration du Cd(II) dans la phase aqueuse après déextraction

$$R (\%) = \frac{\text{Concentration du Cd(II) dans la phase aqueuse après déextraction}}{\text{Concentration du Cd(II) dans la phase organique après extraction}} \quad (10)$$

Concentration du Cd(II) dans la phase organique après extraction

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 12 et présentés dans la figure 27.

Tableau 12 Effet de concentration de HNO_3 sur le rendement de récupération du cadmium

[HNO ₃] (M)	Rendement de déextraction R (%)	
	R ₃ NCH ₃ ⁺ Cl ⁻	R ₃ NCH ₃ ⁺ SCN ⁻
0.005	27,53	40
0.01	43	56,7
0.05	73	68,5
0.1	100	93,82
0.5	100	100
1	61,33	100

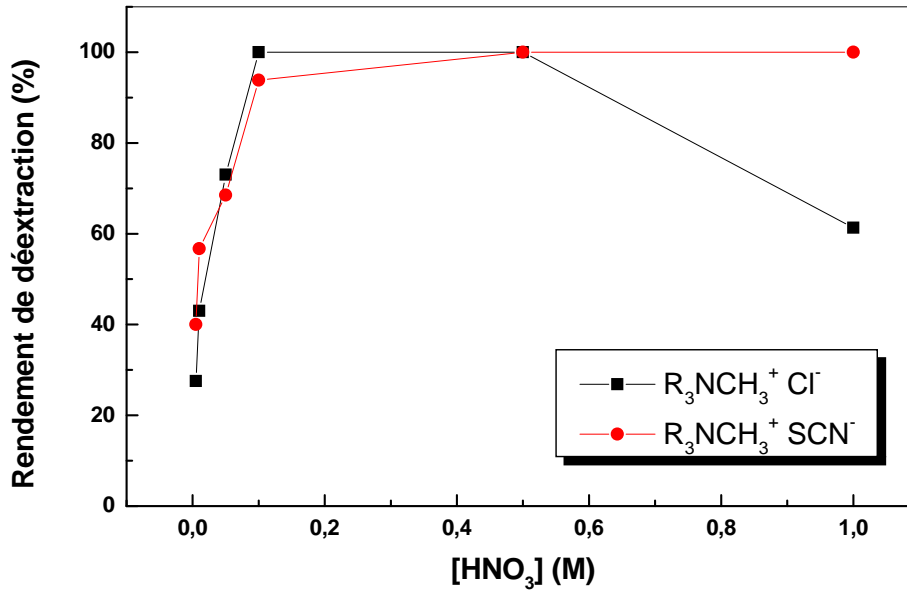


Figure 27 Effet de HNO_3 sur la récupération du Cd(II) à partir d'une solution saturée de la phase organique. $V_{aq}/V_{org} = 1$. $T = 20^\circ C$

De la figure 22, on remarque qu'une solution HNO_3 0,1 M à un rapport volumique $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1$, est suffisante pour éliminer totalement les ions cadmium à partir d'une solution de $\text{R}_3\text{NCH}_3^+ \text{Cl}^-$ saturée en ion métallique en une seule étape. Par contre la récupération totale du Cd(II) à partir de $\text{R}_3\text{NCH}_3^+ \text{SCN}^-$ ce fait à une concentration de 0,5 M de HNO_3 . Ainsi à une très faible concentration en HNO_3 (0,005M) la récupération dans $\text{R}_3\text{NCH}_3^+ \text{SCN}^-$ est importante par rapport à $\text{R}_3\text{NCH}_3^+ \text{Cl}^-$.

Une diminution brutale du rendement a été observée dans le cas de $\text{R}_3\text{NCH}_3^+ \text{Cl}^-$ à partir de 0,5 M de HNO_3 , peut être due à un encombrement ionique qui gêne la desextraction.

IV. ETUDE PARAMETRIQUE DE L'EXTRACTION DU CADMIUM (II) PAR LE TRIOCTYLMETHYL AMMONIUM THIOCYANATE ($\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+ \text{SCN}^-$) A L'AIDE D'UN PLAN D'EXPERIENCE

L'utilisation du modèle du plan factoriel donne une vision globale et multidimensionnelle du processus [59]. Parmi les plus importants avantages de cette technique est qu'elle peut donner un nombre important d'informations sur le processus par une sélection judicieuse d'un nombre restreint d'expériences.

Cette étude nous permet d'observer les effets des paramètres : la concentration du liquide ionique ($\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+ \text{SCN}^-$) , le pH initial de la phase aqueuse et la concentration du sel ajouté (KSCN) sur les rendements d'élimination du cadmium. Ainsi nous cherchons à trouver un modèle mathématique qui résume notre étude expérimentale. Les rendements d'extraction du Cd (II) dans chaque expérience sont mentionnés dans le tableau 13.

Tableau 13 Résultats des rendements d'extraction du cadmium (II) par le liquide ionique ($R_3CH_3N^+SCN^-$).

expérience	1	2	3	4	5	6	7	8
$[R_3CH_3N^+SCN^-](M)$	0.01	0.1	0.01	0.1	0.01	0.1	0.01	0.1
pHi	2	2	6.21	6.21	2	2	6.21	6.21
$[KSCN] (M)$	0	0	0	0	0.1	0.1	0.1	0.1
R (%)	26.28	42.86	57.40	69.21	71.81	80.79	91.14	92.40

IV.1 Modèle de calcul

Pour établir la relation de R (%) avec les paramètres $[R_3CH_3N^+SCN^-]$, pHi et $[KSCN]$, un modèle mathématique simple a été adopté. Il est donné par le polynôme suivant :

$$R (\%) = a_0 + a_1 [R_3CH_3N^+SCN^-] + a_2 pHi + a_3 [KSCN] + a_{12} [R_3CH_3N^+SCN^-] \cdot pHi + a_{13} [R_3CH_3N^+SCN^-] \cdot [KSCN] + a_{23} pHi \cdot [KSCN] + a_{123} [R_3CH_3N^+SCN^-] \cdot pHi \cdot [KSCN] \quad (11)$$

Où : a_0, a_1, a_2, \dots etc sont des constantes à déterminer.

On peut également exprimer les variables de R (%) en fonction des variables réduites (adimensionnelles). X_1, X_2, X_3 , par l'expression suivante :

$$R(\%) = A_0 + A_1 X_1 + A_2 X_2 + A_3 X_3 + A_{12} X_1 X_2 + A_{13} X_1 X_3 + A_{23} X_2 X_3 + A_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (12)$$

Où : A_1, A_2, A_3, \dots etc sont également des constantes.

Les variables réduites X_1, X_2 et X_3 sont calculées par les équations suivantes :

$$X_1 = \frac{[R_3CH_3N^+SCN^-] - ([R_3CH_3N^+SCN^-]_{\max} + [R_3CH_3N^+SCN^-]_{\min})/2}{([R_3CH_3N^+SCN^-]_{\max} - [R_3CH_3N^+SCN^-]_{\min})/2} \quad (13)$$

$$X_2 = \frac{pHi - (pHi_{\max} + pHi_{\min})/2}{(pHi_{\max} - pHi_{\min})/2} \quad (14)$$

$$X_3 = \frac{[KSCN] - ([KSCN]_{\max} + [KSCN]_{\min})/2}{([KSCN]_{\max} - [KSCN]_{\min})/2} \quad (15)$$

Les indices (min et max), correspondent respectivement aux valeurs minimales et maximales des paramètres opératoires et chaque paramètre doit varier entre (-1 et + 1).

Les coefficients A_1, A_2 et A_3 permettent de prévoir l'influence des variables X_1 ($[R_3CH_3N^+SCN^-]$), X_2 (pHi) et X_3 ($[KSCN]$). Les coefficients A_{12}, A_{13}, A_{23} et A_{123} montrent

l'influence combinée de deux ou de plusieurs paramètres causés par l'effet d'interaction. Le tableau 14, représente les rendements en fonction des valeurs réduites et réels.

Tableau 14 Les valeurs des réponses correspondantes aux 8 expériences.

expérience	Valeurs réels			Valeur réduites			R (%)
	[R ₃ CH ₃ N ⁺ SCN ⁻] (M)	pHi	[KSCN] (M)	X ₁	X ₂	X ₃	
1	0,01	2	0	-1	-1	-1	26,28
2	0,1	2	0	+1	-1	-1	42,86
3	0,01	6,21	0	-1	+1	-1	57,40
4	0,1	6,21	0	+1	+1	-1	69,21
5	0,01	2	0,1	-1	-1	+1	71,81
6	0,1	2	0,1	+1	-1	+1	80,79
7	0,01	6,21	0,1	-1	+1	+1	91,14
8	0,1	6,21	0,1	+1	+1	+1	92,40

Les coefficients de l'expression (12) sont calculés par les équations suivantes :

$$\begin{aligned}
 A_0 &= R_i / 8, & A_1 &= X_{1i} R_i / 8, & A_2 &= X_{2i} R_i / 8, & A_3 &= X_{3i} R_i / 8, \\
 A_{12} &= X_{1i} X_{2i} R_i / 8, & A_{13} &= X_{1i} X_{3i} R_i / 8, & A_{23} &= X_{2i} X_{3i} R_i / 8, \\
 A_{123} &= X_{1i} X_{2i} X_{3i} R_i / 8
 \end{aligned} \tag{16}$$

On écrit ce tableau sous la forme d'une matrice pour déterminer les coefficients de l'équation précédente (12).

$$\left\{ \begin{array}{l}
 -A_1 - A_2 - A_3 + A_{12} + A_{13} + A_{23} - A_{123} + A_0 - 26,28 = 0, \\
 A_1 - A_2 - A_3 - A_{12} - A_{13} + A_{23} + A_{123} + A_0 - 42,86 = 0, \\
 -A_1 + A_2 - A_3 - A_{12} + A_{13} - A_{23} + A_{123} + A_0 - 57,40 = 0, \\
 A_1 + A_2 - A_3 + A_{12} - A_{13} - A_{23} - A_{123} + A_0 - 69,21 = 0, \\
 -A_1 - A_2 + A_3 + A_{12} - A_{13} - A_{23} + A_{123} + A_0 - 71,81 = 0, \\
 A_1 - A_2 + A_3 - A_{12} + A_{13} - A_{23} - A_{123} + A_0 - 80,79 = 0, \\
 -A_1 + A_2 + A_3 - A_{12} - A_{13} + A_{23} - A_{123} + A_0 - 91,14 = 0, \\
 A_1 + A_2 + A_3 + A_{12} + A_{13} + A_{23} + A_{123} + A_0 - 92,40 = 0
 \end{array} \right.$$

La résolution de cette matrice par le logiciel de calcul « Mathematica » donne :

$$\{A_1 = 4.83875, A_2 = 11.0613, A_3 = 17.5388, A_{12} = -1.55125, A_{13} = -2.27875, A_{23} = -3.32625, A_{123} = -0.37875, A_0 = 66.4963\}$$

La relation du rendement d'extraction du Cd (II) par le liquide ionique ($R_3CH_3N^+SCN^-$), en fonction des variables réduites X_1, X_2 et X_3 , est donnée par l'équation suivante :

$$R (\%) = 66.4963 + 4.83875 X_1 + 11.0613 X_2 + 17.5388 X_3 - 1.55125 X_1X_2 - 2.27875 X_1X_3 - 3.32625 X_2X_3 - 0.37875 X_1X_2X_3 \quad (17).$$

IV.2 Test de student

Afin d'estimer l'erreur expérimentale sur nos résultats et de choisir seulement les coefficients significatifs de équations précédente (17), nous avons répété quatre fois l'expérience du milieu de cube (**tableau 15**) où les 8 expériences représentent les sommets.

Tableau 15 Rendement d'extraction dans les conditions de l'expérience du milieu

N°	$[R_3CH_3N^+SCN^-]$ (M)	pHi	$[KSCN]$ (M)	R (%)
1	0.055	4.10	0.05	93.45
2	0.055	4.10	0.05	93.65
3	0.055	4.10	0.05	93.42
4	0.055	4.10	0.05	93.60

Le coefficient de Student A est donné par la relation suivante :

$$A = 3,18 \frac{t}{\sqrt{n - 1}} \quad (18)$$

Avec n : nombre de manipulation,

: la variance .

Le calcul de la variance donne : = 0.112, d'où $A = 0.135$

Théoriquement on doit négliger tous les coefficients dont la valeur absolue est inférieure à A [59]. Donc rien ne change dans l'équation (17).

D'après cette équation (17), l'effet de la concentration de KSCN sur le rendement d'extraction du Cd (II) est le plus élevé suivi de pH initial de la phase aqueuse et en fin de la concentration en extractant. Les signes négatifs des coefficients, signifient que le rendement diminue avec l'augmentation du facteur ou avec le produit des paramètres. Les coefficients des facteurs X_1 , X_2 et X_3 sont positives. Donc on peut dire que le rendement d'élimination du cadmium augmente avec tous les paramètres séparément : ($[R_3CH_3N^+SCN^-]$), (pHi) et de ([KSCN]).

L'interaction de deux facteurs est aussi significative : tous l'interaction entre les paramètres fait diminuer le rendement l'extraction du Cd(II). La plus importante est remarqué entre le pH initiale et la concentration du KSCN ($A_{23} = -3.32625$). Ainsi, l'effet d'interactions des trois facteurs fait diminuer le rendement d'élimination du cadmium.

Des courbes de réponses (figure 28) sont tracées à trois reprises en fixant successivement les trois facteurs à des valeurs centrales selon les équations suivantes, données dans le tableau 16.

Tableau 16 Equations des réponses aux centres pour les trois facteurs.

Variable fixé	Equation polynomial
$X_1 = 0$	$R (\%) = 66.4963 + 11.0613 X_2 + 17.5388 X_3 - 3.32625 X_2X_3$
$X_2 = 0$	$R (\%) = 66.4963 + 4.83875 X_1 + 17.5388 X_3 - 2.27875 X_1X_3$
$X_3 = 0$	$R (\%) = 66.4963 + 4.83875 X_1 + 11.0613 X_2 - 1.55125 X_1X_2$

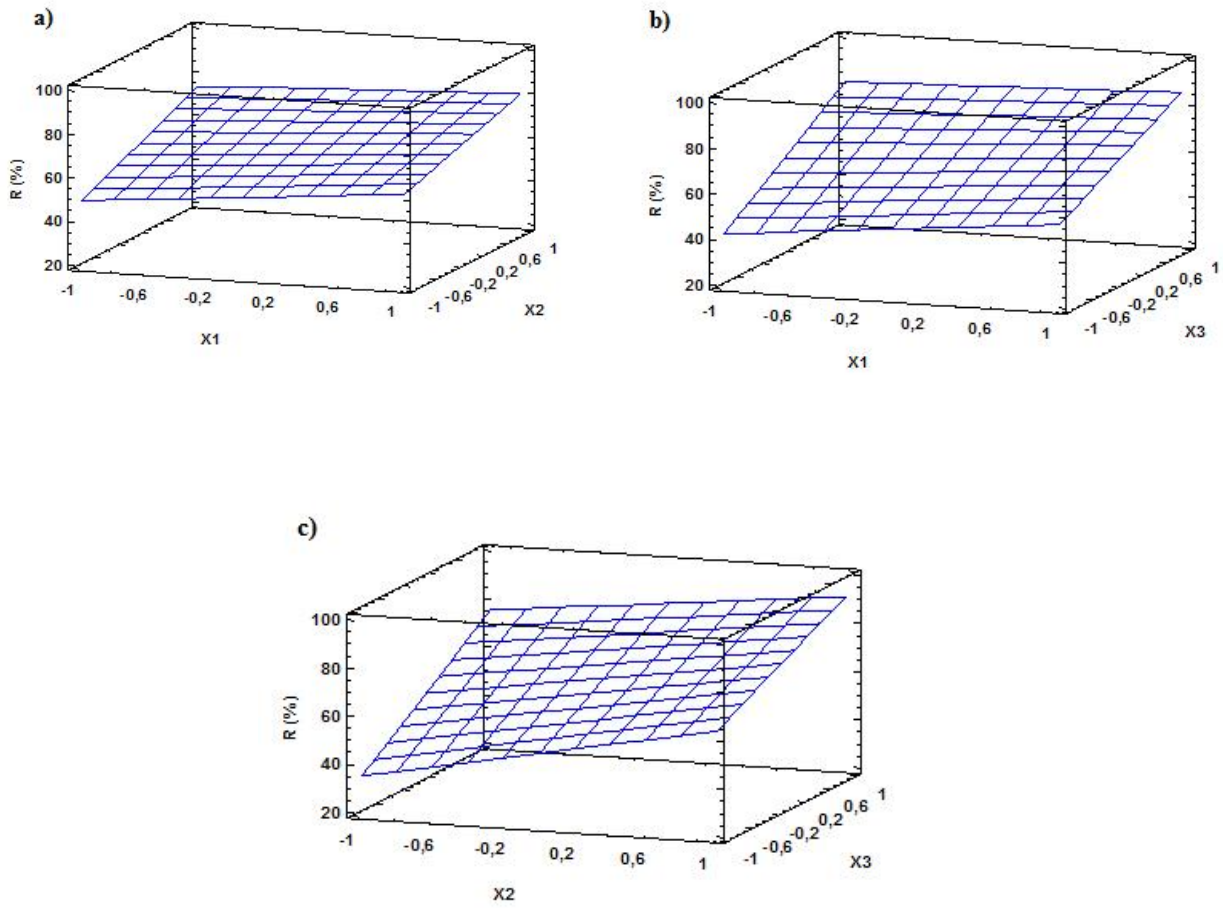


Figure 28 Surfaces des réponses

a) $X_3 = 0$, b) $X_2 = 0$, c) $X_1 = 0$

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution d'eaux, a eu pour objectif d'utiliser deux extractants : l'une commercialisé (le trioctylméthylammonium chlorure) et l'autre synthétisé au laboratoire (le trioctylméthylammonium thiocyanate), pour l'extraction du cadmium (II) en milieu nitrate.

Le produit de synthèse est un liquide ionique appartenant à la famille des sels d'ammonium quaternaire obtenu avec un rendement de 70,64 %. La spectrophotométrie infrarouge confirme la présence des bandes caractéristiques du produit synthétisé, à savoir la vibration d'élongation du SCN^- à 2054 cm^{-1} , qui indique la substitution du Cl^- par SCN^- .

L'étude spectrophotométrie UV-visible a montré que le PAR forme avec les ions cadmium un complexe stable qui absorbe à une longueur d'onde égale à 495 nm. La courbe d'étalonnage a été optimisée et la loi de Beer-Lambert est bien vérifiée dans l'intervalle de concentration de Cd(II) choisi,

L'application des liquides ioniques dans l'extraction du Cd(II) en milieu nitrate a montré que :

- ✓ L'optimisation de temps de contact, est montrée des rendements d'extraction de 54,8 %, et 55,96 % respectivement pour le $(\text{R}_3\text{NCH}_3^+\text{Cl}^-)$ et le $(\text{R}_3\text{NCH}_3^+\text{SCN}^-)$, sous 250 tours/min durant 30 min d'agitation,
- ✓ Le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation du rapport molaire (Q). Cette augmentation est suivie par une diminution de pH d'équilibre de la phase aqueuse ; Les meilleurs rendements sont 71 et 75,49% pour le $(\text{R}_3\text{NCH}_3^+\text{Cl}^-)$ et le $(\text{R}_3\text{NCH}_3^+\text{SCN}^-)$ respectivement avec un rapport maximal Q égale à 100,
- ✓ L'analyse des pentes par le tracé de $\text{Log } D = f(\text{Log } [\text{Extractant}])$, montre que la stoechiométrie entre le métal et l'extractant est de 1/1 et 3/2 pour $(\text{R}_3\text{NCH}_3^+\text{Cl}^-)$ et le $(\text{R}_3\text{NCH}_3^+\text{SCN}^-)$ respectivement.
- ✓ Les deux liquides ioniques extraient mieux les ions cadmium de pH initiale ($\text{pH}_i = 6,21$).

- ✓ L'effet de la force ionique par l'ajout de KSCN ou NaNO₃, favorise de manière importante l'extraction du cadmium et elle dépend de la force ionique de la phase aqueuse jusqu'à saturation.
- ✓ Les grandeurs thermodynamiques de l'équilibre d'extraction ont montré le caractère endothermique de l'élimination de l'ion cadmium par le (R₃NCH₃⁺Cl⁻). La diminution de l'enthalpie libre (G°), montre que le processus d'extraction est favorisé par le chauffage. Par contre le procédé d'extraction du Cd(II) par le liquide ionique (R₃NCH₃⁺SCN⁻) est exothermique.
- ✓ La récupération totale du Cd(II) est possible avec une solution d'acide nitrique 0.1 et 0.5 M pour le (R₃NCH₃⁺Cl⁻) et le (R₃NCH₃⁺SCN⁻) respectivement en une seule étape.
- ✓ L'étude paramétrique basée sur la méthodologie des plans d'expériences, nous permet de prévoir l'effet des principaux paramètres X₁([R₃NCH₃⁺SCN⁻]), X₂(pHi), X₃([KSCN]) sur le rendement d'élimination du Cd(II) par le liquide ionique (R₃NCH₃⁺SCN⁻). A l'aide de cette méthodologie, on a optimisé le procédé par le modèle mathématique suivant :

$$R (\%) = 66.4963 + 4.83875 X_1 + 11.0613 X_2 + 17.5388 X_3 - 1.55125 X_1X_2 - 2.27875 X_1X_3 - 3.32625 X_2X_3 - 0.37875 X_1X_2X_3$$

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Marcel Loncin, Opérations unitaires du Génie Chimique, Dunod, Paris, 1961.
- [2] A Bouraqadi Idrissi, thèse de doctorat extraction par solvant, étude et modélisation du système tributylphosphate – acides monocarboxyliques, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, N° d'ordre : 2404, Soutenue le 24 Novembre 2006.
- [3] M. Kaid. Synthèse d'acides phosphoniques; leurs application a la catalyse et a la l'extraction du ZnII ;CuII et La III Doctorat Univ Tlemcen 2009.
- [4] J.Starryand E.Hlardky, Anal.Chem., 12, 174, 1995.
- [5] Gérard COTE, Présentation générale, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, Doc. J 2763
- [6] Perry Rh, Green D. 'Chemical Engineers' Handbook. 6th Ed. New York: Mc Graw-Hill, 1984.
- [7] G. M. Ritcey and A.W. Ashbook, « Solvent extraction principales and applications to process metallurgy », Part I ,1984.
- [8] Claude Poitrenand, Technique de l'ingénieur, Extraction liquide-liquide, P. 1425-1-1426-13, 10.1987.
- [9] Y. Marcus et A.S. Kertes, Ion exchange and solvent extraction o metals complexes, Willy Inter Science, New York 1969.
- [10] Cote, G. Extraction liquide-liquide : Bases physico-chimiques des procédés techniques de l'Ingénieur, Paris, J2763,1998.
- [11] Youssouf TRAORE, Perspective nouvelle pour la récupération de l'indium issu des e-déchets par électrodéposition dans les liquides ioniques à température ambiante, THÈSE de doctorat à L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE,2006.
- [12] Yannis FRANCOIS,Utilisation de l'électrophorèse capillaire (EC) pour la caractérisation des liquides ioniques (LI) et intérêt des LI comme nouveaux milieu de séparation en EC, Thèse de doctorat à Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2006
- [13] P. Walden, Molecular weights and electrical conductivity of several fused salt. Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg), 405, 1914.
- [14] F.H. Hurley, T.P. Wier, J. Electrochem,98, 203 ,Soc. 1951.

- [15] Welton, T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chemical Reviews* 99, 2071-2083, 1999.
- [16] C. M. Gordon, *Appl. Cata. A : General*, 222, 101. 2001.
- [17] R. A. Sheldon, R. M. Lau, M. J. Sorgedraeger, F. van Rantwijk, K. R. Seddon, *Green Chem.*, 4, 147, 2002.
- [18] M. S. Selvan, M. D. McKinley, R. H. Dubois, J. L. Atwood, *J. Chem. Eng. Data*, 45, 841, 2000.
- [19] BASF'S Smart Ionic Liquid, *Chem. and Eng. News*, March 31, 9, 2003.
- [20] J. H. Davis Jr., C. M. Gordon, C. Hilgers, P. Wasserscheid, "Synthesis and Purification of Ionic Liquids" dans "Ionic Liquids in Synthesis", P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.), Wiley-VCH Verlag, 12-40, 2003.
- [21] Colin F. Poole, Salwa K. Poole. Extraction of organic compounds with room temperature ionic liquids. *Journal of Chromatography A*, 1217 ,2268–2286, 2010.
- [22] S. H. Prankel, R. M. Nixon et C. J. C. Phillips; *Environmental Research* 94, p. 171, 2004.
- [23] Pichard A., Bison M., Diderich R., Doomaert B., Lacroix G., Lefevre J. P., Leveque S., Magaud H., Morin A., Oberon D., Pepin G., Tissot S. Plomb et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques INERIS, 90p, 2003.
- [24] Nakashima K., Kubota F., Maruyama T., Goto M., *Feasibility of Ionic Liquids as Alternative Separation Media for Industrial Solvent Extraction Processes*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(12): p. 4368-4372 , 2005.
- [25] Y. F. Hu, C. M. Xu, *Chem. Rev.*, sous presse, 2006.
- [26] Out of the ivory tower, *Chem. and Eng. News*, April 24, , 15,2006.
- [27] J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev*, 102, 3667, 2002.
- [28] C. C. Tzschuche, C. Markert, W. Bannwarth, S. Roller, A. Hebel, R. Haag, *Angew.Chem. Int. Ed.*, 41,3964, 2002.
- [29] M. Picquet, D. Poinot, S. Stutzmann, I. Tkatchenko, I. Tommasi, P. Wasserscheid, J. Zimmermann, *Topics in Catalysis*, 29, 139, 2004.
- [30] H. Olivier-Boubigou, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, 146, 285, 1999.
- [31] F. Favre, A. Forestière, F. Hugues, H. Olivier-Boubigou, J. A. Chodorge, *Pétrole et techniques*, 441 , 104, 2003.

- [32] J. H. Davis Jr., C. M. Gordon, C. Hilgers, P. Wasserscheid, "Synthesis and Purification of Ionic Liquids" dans "Ionic Liquids in Synthesis", P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.), Wiley-VCH Verlag, 12-40, 2003.
- [33] Johan Jacquemin, Etude Thermodynamique De Liquides Ioniques Non-Aqueux, Thèse de doctorat à L'université Blaise Pascal, 2006
- [34] Buffle J., Parthasarathy N., Djane N.-K. and Mathiasson L., Permeation liquid membranes for field analysis and speciation of trace compounds in water, in In Situ Monitoring of Aquatic Systems: Chemical Analysis and Speciation, Buffle J. and Horvai G., Editors. John Wiley & Sons Ltd, Chichester., 407-493, 2000.
- [35] Djane N.-K., Ndung'u K., Johnson C., Sartz H., Tornstrom T. and Mathiasson L., Talanta 48; 1121, 1999.
- [36] Effet des métaux lourds sur l'environnement et la santé (rapport du Sénat par Gérard Miquel) : <http://www.senat.fr/rap/100-261/100-261.html>
- [37] P. Andujar, L. Bensefa-Colas, A. Descatha, Intoxication aiguë et chronique au cadmium, Acute and chronic cadmium poisoning; revme, science direct, la revue de médecine interne 2009.
- [38] S. H. Prankel, R. M. Nixon et C. J. C. Phillips; Environmental Research 94, p. 171, 2004.
- [39] Mme. NAKIB LYDIA, Mise Au Point D'une Technique D'extraction Des Elements Traces Metalliques Dans Les Produits De La Mer Et Leurs Dosages Par Spectrophotometrie D'absorption Atomique, Thèse De Magister En Medecine Veterinaire , A L'universite Mentouri De Constantine - Faculte Des Sciences, 2009/2010
- [40] Pichard A., Bison M., Diderich R., Doomaert B., Lacroix G., Lefevre J. P., Leveque S., Magaud H., Morin A., Oberon D., Pepin G., Tissot S. Plomb et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques INERIS, 90p, 2003.
- [41] Chiffoleau J.F., Gonzalez J.L., Miramand P., Thouvenin B. Le cadmium: Comportement d'un contaminant métallique en estuaire. Programme scientifique Seine- Aval 10: 31 p, 1999.
- [42] Pichard A., Bison M., Diderich R., Doomaert B., Lacroix G., Lefevre J. P., Leveque S., Magaud H., Morin A., Oberon D., Pepin G., Tissot S. Cadmium et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques INERIS, 60p, 2005.

- [43] D. El-Djabine: Evaluation et comportement des métaux lourds (Cd – Cr – Cu – Ni – Pb – Zn et Mn) dans les sols à vocation agricole et végétation naturelle soumise à une pollution atmosphérique (El-Hadjar – Annaba – Algérie), Influence de la végétation sur la dynamique de ces métaux. Constantine; 06/Nat/ 2005.
- [44] P. Andujar, L. Bensefa-Colas, doi:10.1016/j. revmed.2009.02.029, A. Descatha: Acute and chronic cadmium poisoning; Rev Med Interne 2009.
- [45] A. Villa: Intoxication par le cadmium; Centre antipoison de Paris; France; 2011.
- [46] J. B. Sirven: Détection des métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS); Bordeaux-France; 2006.
- [47] A. Pichard: Cadmium et ses dérivés; INERIS; Janvier 2004.
- [48] V. M. Fthenakis: Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production; Renewable and Sustainable Energy Reviews; 8; 303–334; 2004.
- [49] A. Damien: guide du traitement des déchets; 4eme édition; DUNOD; Paris 2006.
- [50] M. P. Waalkes; Cadmium carcinogenesis; Mutation Research; 533,107–120, 2003.
- [51] C. Bodson, Thèse de doctorat: application de la technologie analytique des procédés dans l'étude de l'homogénéité de mélange de poudre pour compression directe, université de Liège-Suisse, labo de Technologie pharmaceutique, 2007.
- [52] T. Bernard, D. Gérard : Électrochimie, Présentation générale; technique d'ingénieur,J1600 (1999).
- [53] F.W. Fifield, D. Kealey, Principals and practices of analytical chemistry, Fifth Edition, Blackwell Science, UK, 2000.
- [54] O. Abderrahim, Thèse de doctorat: Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de 2EHPA/TOPO et par l'acide polyethyleniminemethylene phosphonique, Université de Tlemcen, 2006.
- [55] H. TRAD, thèse de doctorat, Développement de la Technique de Spectroscopie d'Absorption UV, pour l'Etude de l'Emission de NO dans la Chambre de Combustion d'un Moteur à Allumage Commandé, à l'Ecole Polytechnique de l'Université d'Orléans, Soutenue le 20 décembre 2004.
- [56] Jahanbakhsh Ghasemi, Hossein Peymana and Ali Niazi, Spectrophotometric Determination of Acidity Constants of 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol in Various Micellar Media Solutions, Journal of the Chinese Chemical Society, 54, 1093-1097, 2007.

- [57] A.A. Nayl / *Journal of Hazardous Materials* 173 ,223–230, 2010.
- [58] A. Ozcan, E. Mine Oncu, A. Safa Ozcan, *Journal of colloids and surfaces* 277 ,90-97, 2006.
- [59] R.Bodo, K. Ahmanache, R Hausler, A. Azzouz, *J. Environ. Eng. Sci.* 3,529, 2004.