



CHAPITRE I

EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

CHAPITRE II

LIQUIDE IONIQUE

CHAPITRE III

LE ZINC

Introduction

La protection de l'environnement est devenue une des questions majeures du XXIème siècle. L'industrie chimique tente de réduire son impact environnemental en employant des procédés industriels rénovés, plus soucieux de l'écologie au sens large mais assurant malgré tout les hauts rendements auxquels nous sommes habitués. Dans cette optique, l'un des principaux axes de recherche concerne la substitution des supports chimiques actuels, notamment les solvants organiques volatils.

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 [7].

I. GENERALITES SUR LES LIQUIDES IONIQUES

I.1 Définition

Quoique la définition exacte d'un LI reste encore sujette à discussion, dans ce travail nous qualifierons de LI tout composé ionique présentant une température de fusion inférieure à 100°C. Dans les faits, un LI est un sel formé d'un large cation organique asymétrique associé à un anion (in)organique. Parmi les cations les plus étudiés, on peut citer les ammoniums quaternaires et des composés aromatiques polycycliques tels que les noyaux imidazolium et pyrrolidinium, tandis que les cations alkylpyridinium, alkylphosphonium ou alkylsulfonium sont moins fréquemment rencontrés [8].

I.2 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 [9].

En 1951, Hurley et coll. ont mis au point la première synthèse des liquides ioniques à base anions chloroaluminate dans le développement d'électrodépôt de l'aluminium à basse température [10].

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.

I.3 Structure des liquides ioniques

La plus simple définition d'un liquide ionique est un liquide composé exclusivement d'ions contrôlés principalement par des forces coulombiennes. Un liquide ionique est le plus généralement constitué d'un cation organique de faible symétrie. Ils font partie le plus souvent de la famille des ammoniums, sulfonium, phosphonium, imidazolium, pyridinium différemment substitués (Figure 2).

Les liquides ioniques les plus utilisés ces dernières années sont les composés à base de cations asymétriques de N, N'-dialkylimidazolium.

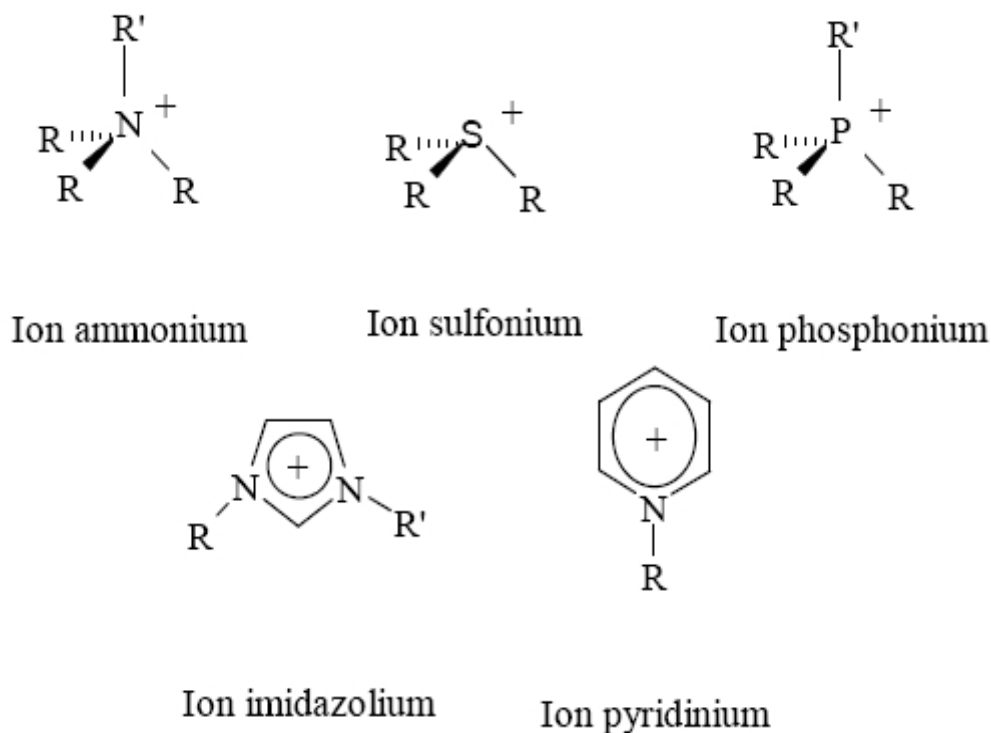


Figure 2: Exemple de classes de cations des liquides ioniques.

La nature des anions qui composent les liquides ioniques peut être divisée en trois groupes : tout d'abord, les anions polynucléaires (le plus souvent Cl⁻/AlCl₃) qui constituent la classe de liquides ioniques dite de « première génération », puis, les anions mononucléaires inorganiques comme les anions halogénures (Cl⁻, Br⁻...), l'anion nitrate (NO₃⁻), l'anion hexafluorophosphate (PF₆⁻) et l'anion tétrafluoroborate (BF₄⁻) ; ou enfin, plus récemment, les anions mononucléaires organiques tels que l'anion trifluorométhanesulfonate (Tf⁻) (ou triflate), l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (NTf₂⁻) et l'anion dicyanamide (N(CN)₂⁻) (Figure 3) [11].

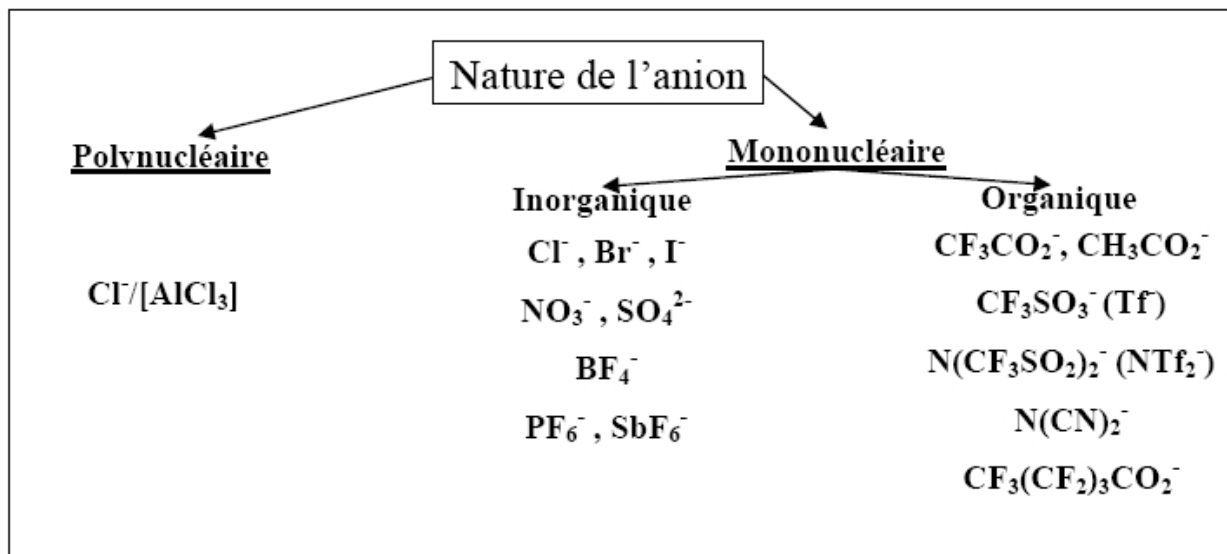


Figure 3: Quelques exemples d'anions.

II. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES 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 importants qui dépendent fortement du type d'anion mis en jeu [12].

II.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 [13]. 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 [14].

Tableau 3: Températures de fusion de quelques liquides ioniques [8].

Liquide Ionique	Température de fusion (°C)
1-méthyl-3-méthylimidazolium NTf ₂ ⁻	26
1-éthyle-3-méthylimidazolium NTf ₂ ⁻	-15
1-isopropyl-3-méthylimidazolium NTf ₂ ⁻	16
1-butyl-3-méthylimidazolium NTf ₂ ⁻	-3
1-hexyl-3-méthylimidazolium NTf ₂	-6
1-éthyle-3-méthylimidazolium PF ₆ ⁻	62
1-propyl-3-méthylimidazolium PF ₆ ⁻	40
1-butyl-3-méthylimidazolium PF ₆ ⁻	11
1, 2, 3, 4,5-méthylimidazolium NTf ₂ ⁻	118
1, 2, 3, 4,5-méthylimidazolium PF ₆ ⁻	166
1-butyl-3-méthylimidazolium BF ₄	-80

II.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 [15,16].

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 [17].

Tableau 4 : Propriétés physiques de quelques liquides ioniques (25°C sauf indication contraire)

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	

II.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.

II.3.1 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 [18].

Des données représentatives pour la solubilité mutuelle des liquides ioniques et de l'eau sont récapitulées dans le [Tableau 5](#).

Tableau 5 : 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	1,21 x 10 ⁻³	2,0	0,272	2,3
Tricyanomethane	6,22 x 10 ⁻³	0,72	0,857	1,48
Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	3,07 x 10 ⁻⁴	0,11	0,257	0,53
Tris(trifluorométhylsulfonyl)méthide				
1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium Hexafluorophosphate		1,60		
Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	8,17 x 10 ⁻⁴	0,61		
1-Hexyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate	4,34 x 10 ⁻⁴		0,229	
Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	9,58 x 10 ⁻⁵	0,24	0,208	1,05
1-Octyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate	1,27 x 10 ⁻⁴	0,7	0,205	1,3
Tetrafluoroborate	1,17 x 10 ⁻³	1,8	0,63	10,8
Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	3,36 x 10 ⁻⁵	0,09	0,187	0,87
1-Méthyl-3-propylpyridinium Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	3,75 x 10 ⁻⁴		0,236	

II.3.2 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 alkylés).

II.4. Volatilité

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

Cependant cette pression de vapeur saturante est négligeable, et non nulle. Ainsi, dans certains cas précis, il est possible de séparer des liquides ioniques par distillation fractionnée à très faible pression et très haute température.

Ces cas sont extrêmement rares et la majorité des liquides ioniques se dégradent au chauffage avant de pouvoir être distillé [19].

II.5 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 [20].

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

III. RELATION STRUCTURE/PROPRIÉTÉS (RSP)

Les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques présentent une grande variabilité, fortement liée à leur structure chimique.

Ceci est évidemment à relier à la diversité des liquides ioniques en tant que classes de solvants et l'on est en droit de se demander s'il est raisonnable d'espérer tirer des conclusions de portée générale sur les relations structure/propriétés dans ces conditions.

En l'absence, à moyen terme, d'une bonne maîtrise des RSP, on peut s'attendre à une certaine désaffection des scientifiques et surtout des industriels pour ces solvants qui pourraient être jugés pléthoriques et « trop compliqués », deux arguments portés actuellement à leur crédit.

Dans l'optique d'une compréhension autre qu'empirique des RSP des liquides ioniques, plusieurs approches sont possibles, qui seront brièvement évoquées ici. Des travaux de plus en plus nombreux sont menés utilisant des simulations, des méthodes classiques de calcul ou des techniques de programmes experts [21].

L'approche la plus fréquemment utilisée repose sur le seul calcul de la distribution de densité de charge du liquide ionique à partir d'un modèle mathématique standard représentant le champ de force du composé bi-moléculaire. Ainsi l'influence de la distribution de la densité de charge du liquide ionique sur diverses Propriétés physico-chimiques telles que la viscosité, la densité et la température de fusion a pu être déterminée. Une autre approche se base sur une méthode de contribution de groupe, permettant le calcul notamment du volume molaire, de la densité ainsi que de la capacité thermique des liquides ioniques.

IV. TOXICITÉ

Peu d'études de toxicité sur les liquides ioniques ont été publiées. Compte tenu du fait

que les liquides ioniques sont souvent présentés comme des solvants verts, la question de leur toxicité se doit d'être résolue. Ainsi des études systématiques, s'intéressant principalement aux liquides ioniques à base imidazolium, ont été entreprises assez récemment, qui demandent à être continuées et complétées.

Néanmoins, certaines tendances ont déjà pu être dégagées. Ainsi Ranke et col. démontrent que plus la chaîne alkyle latérale du cation est longue, plus la toxicité du liquide ionique est grande [22].

Cette conclusion concorde avec les résultats d'autres études telles que celle menée par Docherty et col [23].

V. 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. 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. Nous pouvons citer l'intérêt porté à ces fluides comme milieu réactionnel

Pour la catalyse homogène (en particulier biphasique) concernant des réactions d'hydrogénation, d'oxydation, de dimérisation.

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, conçu par la société BASF en 2002, pour la formation d'alkoxyphenylphosphines [24].

On peut résumer ces domaines d'applications des LI dans la [Figure 4](#) suivante:

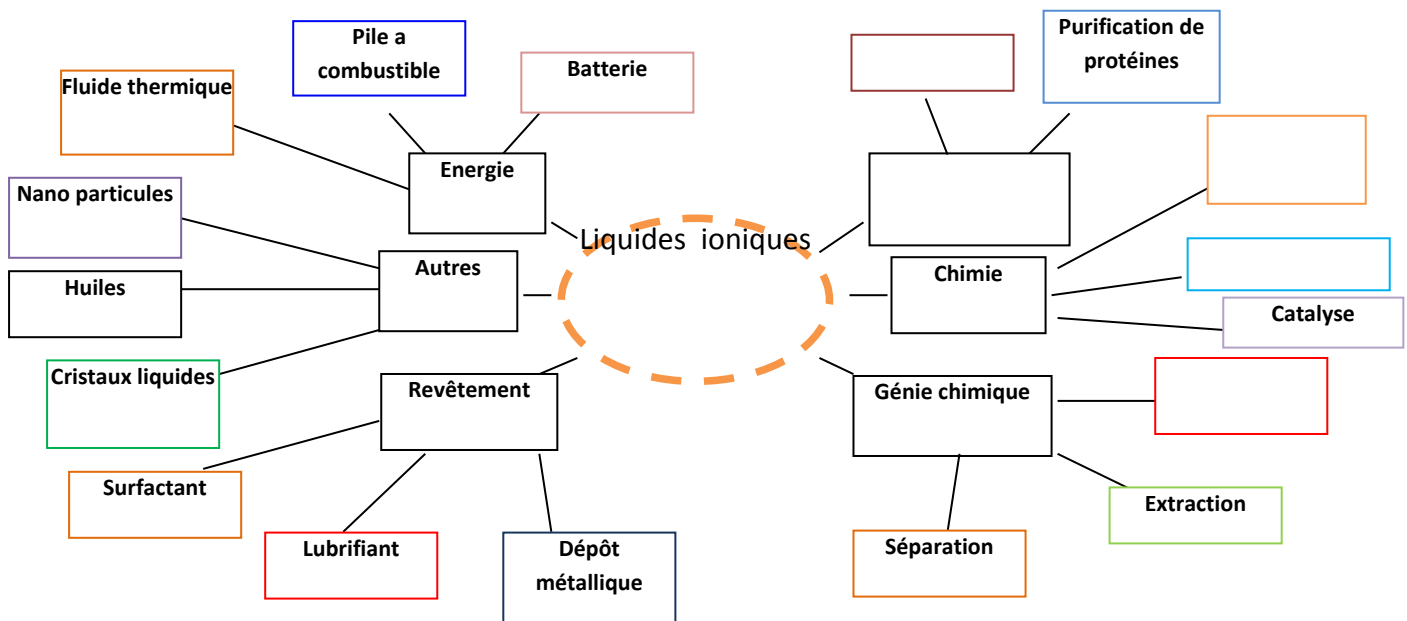


Figure 4: Application des liquides ioniques. [25]

La pureté d'un liquide ionique est l'un des paramètres les plus importants qui conditionne son utilisation. Le schéma réactionnel général qui régit la synthèse des liquides ioniques indique la présence possible de plusieurs sortes d'impuretés: les sels organiques de départ, les composés volatils, l'eau, les cations alcalins et les ions halogénure[26].

La présence de ces impuretés, à différents niveaux, des effets dramatiques sur les propriétés physicochimiques des liquides ioniques.

a) Les sels organiques de départ et les composés volatils

Les impuretés volatiles dans les liquides ioniques peuvent avoir plusieurs origines. Elles peuvent résulter des solvants utilisés lors des étapes d'extraction durant la synthèse, du réactif qui n'a pas été consommé par la réaction d'alkylation ou de tout autre composé organique volatil précédemment dissous dans le liquide ionique.

Théoriquement, ces impuretés peuvent être facilement éliminées du liquide ionique, non volatil, par évaporation, mais ce procédé peut être lent. Les facteurs qui influencent la durée nécessaire pour l'élimination de toutes les substances volatiles d'un liquide ionique (à une température et une pression données) sont: la quantité de ces substances volatiles, leurs points d'ébullition, leurs interactions avec le liquide ionique, la viscosité du liquide ionique, et la surface libre du liquide ionique. Ces impuretés affectent drastiquement les performances des liquides ioniques.

Lorsque ces derniers sont utilisés en tant qu'électrolyte pour les batteries, de larges quantités d'impuretés affectent le nombre de transport des espèces incluses dans le système.

Des études préalables suggèrent que différents substituant alkyle des cations imidazolium, y compris les isomères, engendrent diverses propriétés des liquides ioniques [27].

De nombreuses méthodes analytiques ont été développées pour détecter la présence de ces impuretés dans le liquide ionique final. La spectroscopie RMN est utilisée par la plupart des groupes académiques, mais elle a une limite de détection d'environ 1% en mole.

La spectroscopie IR, la spectrophotométrie UV et la spectrométrie de masse ont été aussi

utilisées. Ces méthodes, bien qu'elles soient très sensibles, sont soit coûteuses, soit peu convenables pour les analyses de routine.

b) Les cations alcalins

Les liquides ioniques peuvent être contaminés par d'autres impuretés issues de la métathèse d'anions, notamment par les sels alcalins qui présentent une solubilité significative dans le liquide ionique formé.

Bien que la présence des cations alcalins puisse ne pas altérer le rendement de certaines réactions catalytiques, elle est d'une grande influence sur les propriétés physico-chimiques du produit. Dans cette optique, il est important de noter que la détection de ces cations dans les liquides ioniques n'est pas aisée en utilisant des techniques traditionnelles telles que la spectroscopie RMN[28].

L'analyse de ces cations nécessite des techniques plus spécialisées telles que la chromatographie ionique et l'électrophorèse capillaire.

c) L'eau et les ions halogénures

L'eau et les ions halogénures altèrent significativement les propriétés physiques telles que le point de fusion, la viscosité, la densité, la conductivité et la stabilité thermique. La présence d'une contamination par les ions chlorure augmente la viscosité des liquides ioniques alors que la présence de l'eau ou d'autres co-solvants la diminue. La présence d'eau dans les liquides ioniques contenant l'anion hexafluorophosphate favorise la dégradation par formation du fluorure d'hydrogène à température élevée (> 100 °C).

Comme la plupart des sels organiques sont hygroscopiques, l'eau est un contaminant commun. La teneur en eau est déterminée par la méthode de Karl-Fisher. Si les liquides ioniques sont laissés en contact avec l'air libre, ils peuvent adsorber facilement de l'eau à des quantités de 0,2 à 2 M en fonction du type du liquide ionique, l'humidité relative et la température.

Les ions halogénure sont aussi présents dans plusieurs liquides ioniques préparés par des

réactions de métathèse et peuvent être déterminé par potentiométrie au moyen d'une électrode d'argent.

Les ions halogénure sont connus par leur coordination aux catalyseurs des métaux de transitions et ceci influence (généralement négativement) le rendement des réactions chimiques.

La détermination des impuretés chlorure par chromatographie ionique a été décrite par Villagrán et coll. Pour les liquides ioniques analysés (famille des alkylimidazoliums avec Cl^- , PF_6^- , BF_4^- , Tf^- , NTf_2^-) la limite de quantification des ions chlorure est de l'ordre de 8 ppm [29].

Villagrán et coll. ont aussi développé une méthode électroanalytique pour quantifier des traces de chlorure avec électrode à disque d'argent par voltampérométrie à tension carrée.

Cette méthode est la plus sensible, avec une limite de détection de l'ordre de la centaine de ppb dans les liquides ioniques analysés.

Un autre travail intéressant a été mené par Berthier et coll. sur la mise au point d'une méthode de détermination des impuretés halogénure dans les liquides ioniques ([BMIM, NTf_2]) par électrophorèse capillaire. Le seuil de détection de la méthode pour les ions chlorure est de l'ordre de 2 ppm [30].

VII. 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 [31].

Introduction

La pollution chimique a des origines, d'une part, la pollution directe qui est parfaitement identifiable quand elle provient des installations industrielles et des activités agricoles, d'autre part, la pollution indirecte, qui n'a pas de source précise connue et qui se partage à partir des ruissellements et des eaux usées. En plus de la pollution urbaine et industrielle, certaines activités intensives comme l'agriculture, l'élevage et l'aviculture sont responsables aussi du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux des surfaces, dans les eaux souterraines et dans les eaux du littoral.

La pollution chimique est liée à la présence par excès de certaines substances d'origine organique et minérale. Les formes de pollution les plus graves de l'eau sont dues à la présence de certaines substances toxiques comme les métaux lourds.

Les métaux lourds possèdent de nombreux synonymes, tels que: éléments traces; éléments en traces; éléments rares; et éléments essentiels ou non essentiels. Le terme métaux lourds désigne également et parfois les métaux situés à partir de la quatrième période du tableau périodique (à partir du potassium), tels que l'aluminium, cadmium, chrome, cuivre, nickel, plomb et zinc [32].

Dans ce travail on s'intéresse au zinc vu leurs grands dangers pour l'environnement.

I. APERÇU SUR LE ZINC

I.1 Histoire du zinc

Le zinc a été découvert de manière relativement tardive, comparativement aux autres métaux utilisés dans l'industrie. C'est en Inde, 1200 ans ap J.C. que l'on décrit la technique utilisée pour la première fois pour sa production. C'est seulement en 1374 que la production à des fins commerciales a commencé. La première grande installation de fusion en dehors de l'Asie a été construite à Bristol, en Angleterre, vers 1743. Au début du XIXe siècle, la production devint courante en Europe, et notamment en Belgique et dans l'Europe orientale. La seconde partie du siècle verra le développement d'importantes industries en Allemagne ainsi qu'aux États-Unis [33].

I.2 Définition

Le zinc est un élément chimique métallique, de symbole Zn et de numéro atomique 30. Il est par certains aspects semblable au magnésium dans la mesure où son état d'oxydation courant est +2, donnant un cation de taille comparable à celle de Mg^{2+} . C'est le 24^{ème} élément le plus abondant dans l'écorce terrestre. Il possède cinq isotopes stables [34].

Son principal minerai est la sphalérite, un sulfure de zinc. Les réserves mondiales estimées de zinc étaient de 250 millions de tonnes en 2010, détenues notamment par l'Australie (21,2 %) et la Chine (16,8 %). La production mondiale s'est élevée en 2010 à 12 millions de tonnes, assurée essentiellement par la Chine (29,2 %), le Pérou (12,7 %) et l'Australie (12,1 %).

I.3 Utilisation du zinc

Le zinc est surtout utilisé comme revêtement anticorrosion sur le fer et les produits en acier. Ce procédé, appelé "galvanisation" est effectué au moyen de techniques d'électrolyse ou d'immersion à chaud. On estime à 47% du zinc utilisé pour la galvanisation [35].

On retrouve également la tôle et les feuillards en acier galvanisé dans la construction, pour

les toits, mais également les conduits de chaufferie, de ventilation ou de climatisation. Les revêtements de zinc et de zinc aluminium projetés à chaud sont utilisés pour protéger les structures importantes en acier, exemple, les ponts.

Le zinc est aussi bien entendu très utilisé dans la production de laiton, qui est un alliage de cuivre et de 5 à 40% de zinc. Le zinc dans ce cas est recherché pour ses propriétés physiques, électriques, thermiques et anti-corrosion, et entre surtout dans la fabrication de pièces de plomberie, d'échangeurs thermiques et la décoration. Le zinc métal laminé est l'un des composants de base pour les piles sèches, tandis que l'oxyde de zinc sert de catalyseur dans la fabrication du caoutchouc, il rentre également dans la fabrication de la peinture blanche comme pigment.

I.4 Propriétés physico-chimiques du zinc

Le zinc est un métal blanc bleuâtre, de masse volumique 7100 kg/m^3 . Il est ductile et malléable entre 100 et $150 \text{ }^\circ\text{C}$ et devient cassant au-dessus de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ainsi qu'au-dessous de $5 \text{ }^\circ\text{C}$. Il entre dans la composition de nombreux alliages : laitons (cuivre - zinc), maillechorts (cuivre - zinc - nickel), alliages aluminium - zinc et aluminium - cuivre - zinc - magnésium (zamak), etc... Ces propriétés physico-chimiques sont regroupées dans le **Tableau 6** [36].

Tableau 6: Propriétés physico-chimiques du zinc.

Nombre atomique	30
Configuration électronique de la couche de valence	$3d^{10} 4s^2$
Masse atomique (g/mol)	65,39
Densité (g/cm^3)	7,13
Isotopes stables	64, 66, 67, 68, 70
Point de fusion ($^\circ\text{C}$)	419,5
Point d'ébullition ($^\circ\text{C}$)	906
Potentiel d'ionisation (eV) 1 ^{er} 2 ^{ème}	9,39 17,89
Electronégativité	1,7
Potentiel normal / $\text{H}_2 \text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ (V)	-0,763
Rayon atomique ($^\circ\text{A}$)	1,31
Rayon ionique ($^\circ\text{A}$) Zn^{2+}	0,74
Résistivité à 20°C (micro Ohm.cm)	5,92

Capacité calorifique (cal / g °C)	0,091
Tension de vapeur à 103,3°C en Pa	1,3 x 10 ⁻⁷

I.5 Principaux composés

L'oxyde de zinc ZnO, est utilisé comme pigment blanc dans les peintures (le blanc de Chine), comme antiseptique contre les brûlures. Le peroxyde de zinc ZnO₂ est un catalyseur pour la vulcanisation du caoutchouc. Le chlorure de zinc ZnCl₂ sert de catalyseur en chimie organique, d'électrolytes pour les piles sèches. Le phosphate de zinc est utilisé comme ciments dentaires.

Le carbonate de zinc est un pigment blanc pour les céramiques, les émaux. Le zinc est un oligoélément qui intervient dans plus de 200 enzymes où il joue un rôle structural, régulateur ou catalytique. On citera deux enzymes : la carboxypeptidase A et l'anhydrase carbonique [37].

II. IMPACTES DU ZINC

II.1 Impact sur environnement

Le zinc est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol mais les concentrations en zinc de façon non naturelle du fait du rejet de zinc par les activités humaines. La plupart du zinc est rejeté par les activités industrielles, telles que l'exploitation minière la combustion du charbon et des déchets et l'industrie de l'acier.

La production mondiale de zinc ne cesse d'augmenter, ce qui basiquement signifie que de plus en plus de zinc se retrouve dans l'environnement.

L'eau est polluée en zinc du fait de la présence de grandes quantités dans les eaux usées des usines industrielles. Ces eaux usées ne sont pas traitées de façon satisfaisante. L'une des conséquences est que les fleuves déposent des boues polluées en zinc sur leurs rives. Le zinc peut aussi augmenter l'acidité de l'eau. Certains poissons peuvent accumuler le zinc dans leur organisme lorsqu'ils vivent dans des eaux contaminées en zinc.

L'importante quantité de zinc peut être trouvée dans le sol. Quand le sol des terres agricoles est polluées par du zinc, les animaux absorbent des concentrations mauvaises pour leur santé. Le zinc soluble dans l'eau qui se trouve dans le sol peut contaminer les eaux souterraines.

Le zinc n'est pas seulement une menace pour le bétail, mais aussi pour les plantes.

Du fait de l'accumulation de zinc dans le sol, les plantes absorbent souvent des quantités de zinc que leur système ne peut pas gérer. Sur un sol riche en zinc seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi il n'y a pas beaucoup de diversité des plantes près des usines manipulant du zinc.

Du fait de ces effets sur les plantes le zinc est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Malgré ça les engrais contenant du zinc sont toujours utilisés.

Enfin le zinc peut interrompre l'activité du sol, car il a une influence négative sur l'activité des micro-organismes et les vers de terre. La décomposition de la matière organique peut être sérieusement ralentie de ce fait [38].

II.2 Impact sur la santé

Le zinc est une substance très commune qui est présente naturellement. Beaucoup d'aliments contiennent du zinc. L'eau potable contient aussi une certaine quantité de zinc, qui peut être plus élevée lorsque l'eau est stockée dans des réservoirs en métal. Le niveau de zinc dans l'eau peut atteindre des niveaux qui peuvent causer des problèmes de santé à cause des rejets industriels et des lieux de déchets toxiques.

Le zinc est un élément qui est essentiel pour la santé de l'homme. Lorsqu'on absorbe trop peu de zinc on peut alors avoir une perte de l'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur. Les carences en zinc peuvent aussi provoquer des problèmes lors des naissances. Bien que l'homme puisse proportionnellement gérer des quantités importantes de zinc, trop de zinc peut tout de même provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac; des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie. De très hauts niveaux de zinc peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artérioclose.

Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des désordres respiratoires. Sur le lieu de travail la contamination au zinc peut mener à un état comparable à la grippe, que l'on appelle la fièvre du fondeur.

Le zinc peut être un danger pour les enfants à naître et les nouveau-nés. Quand la mère

a absorbé des concentrations importantes de zinc, les enfants peuvent y être exposés par le sang ou la consommation de lait [38].

III. TECHNIQUES D'ANALYSE DE ZINC (II)

III.1 Techniques d'analyse

III.1.1 Les techniques classiques

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 (SAAF) et la Polarographie [39].

III.2 Dosage par spectrophotométrie 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.

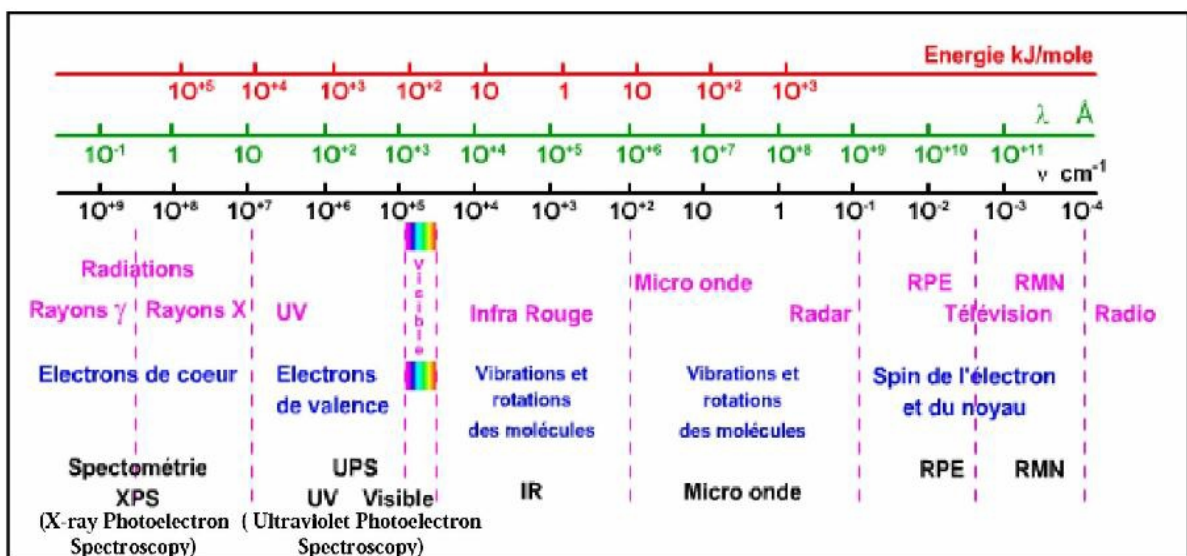


Figure 6: Domaine spectral des rayonnements électromagnétique

III.2.2 La loi de Beer Lambert

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:

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

ϵ est appelé le coefficient molaire d'absorption. ($\text{L.mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

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:

$$A = \epsilon.l.C \quad (12)$$

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

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.

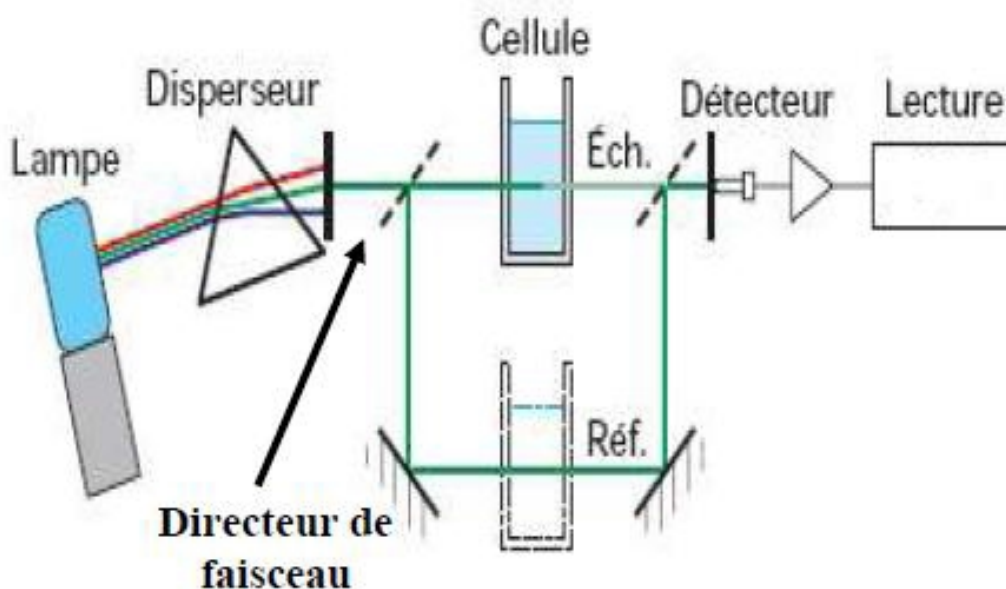


Figure 7: Représentation schématique d'un spectrophotomètre UV-VISIBLE

Introduction

Les méthodes d'extraction sont parmi les plus utilisées en analyse immédiate. Elles sont utilisées depuis de nombreuses années à des fins de la récupération, la séparation et la purification. 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 Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation qui semble être la plus adaptée pour des concentrations moyennes en soluté, L'extraction liquide-liquide constitue une opération fondamentale en génie chimique. C'est un procédé qui permet la séparation de un ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles.

Les méthodes d'extraction se basent essentiellement sur le suivi d'équilibre, et donc le transfert de masse ne peut être ignoré.

Dans l'industrie, l'extraction liquide-liquide concurrence les autres procédés, tel que la

distillation, la cristallisation, l'adsorption...etc. Dans certains cas elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour:

- La séparation de constituants à points d'ébullition voisins (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques).
- La séparation azéotrope
- La séparation de composés thermosensibles ou instables (antibiotiques)
- La concentration et la purification de solutions diluées, opération souvent plus économique que la distillation. [1]

1.2 L'extractant

Composé possédant le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé organométallique soluble dans la phase organique.

Le choix de l'extractant pour un procédé d'extraction liquide - liquide constitue une étape cruciale pour réaliser une extraction efficace.

Généralement il est déterminé suite à un compromis entre des considérations technico-économiques et propriétés physico-chimiques, cependant il est impératif que l'extractant présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquels on peut citer:

- 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 (diluante) 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 $3 \cdot 10^{-3}$ Pa.s. 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 œuvre du procédé, la toxicité, l'inflammabilité et la volatilité doivent être pris en considération. L'extractant utilisé doit être non toxique et non corrosif et pour éviter des pertes importantes, seules, les extractants peu volatils qui sont utilisés dans un appareillage ouvert [2].

- Un extractant de point de congélation assez bas, afin qu'il ne cristallise ni ne précipite au cours de l'extraction, est aussi préférable.

Théoriquement, un extractant efficace devrait posséder pratiquement toutes les propriétés

énoncées ci-dessus. Cependant il est rare qu'un seul composé recouvre à la fois toutes ces propriétés, raison pour laquelle il est souvent préférable de cibler juste une ou deux propriétés les plus importantes au regard du rendement de l'extraction (extractant présentant de fort coefficient de distribution par rapport à un soluté donné par exemple). Il est alors possible de remédier à la déficience des autres paramètres par ajout dans le système d'un second extractant ou de diluant. Enfin un compromis entre ces différents facteurs permettra la conception d'un procédé d'extraction plus compétitif sur le plan économique. [1]

I.3 Solvant (diluant)

C'est un composé qui n'aurait d'influence sur l'extractibilité des ions métalliques que par ces propriétés physiques conformément à la règle de Taube.

Le diluant stabilise les propriétés physico-chimiques de la phase organique, diminue la viscosité de l'extraction, minimise et stabilise la formation d'émulsions.

Le diluant peut aussi changer la nature de l'extraction.

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,

chlorobenzène, chloroforme...) [3].

I.4 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 et riche en diluant.

I.5 Extrait

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

I.6 Désextraction

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

II. PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

L'extraction liquide-liquide parfois appelée extraction par solvant consiste à transférer un ou plusieurs solutés contenus dans une solution liquide (phase aqueuse) vers un autre liquide non miscible (phase organique).

La concentration finale du soluté dans chaque phase dépend de sa solubilité dans les liquides mis en jeu. Le solvant s'enrichit en soluté et est alors appelé extrait, la solution de départ s'appauvrit en soluté, elle est alors appelée raffinat (**Figure 1**).

La solution initiale et le solvant pur sont mis en contact pour favoriser le transfert du soluté. Généralement, la densité des deux phases liquides sortantes sont différentes et peuvent donc être séparées par décantation. Ces deux étapes sont réalisées dans un bac mélangeur-décanteur.

La durée d'agitation est régie par la cinétique de transfert du soluté de la phase aqueuse vers la phase organique pour atteindre une concentration d'équilibre, tandis que la durée de la décantation est conditionnée par le temps de séparation des deux phases non miscibles [3].

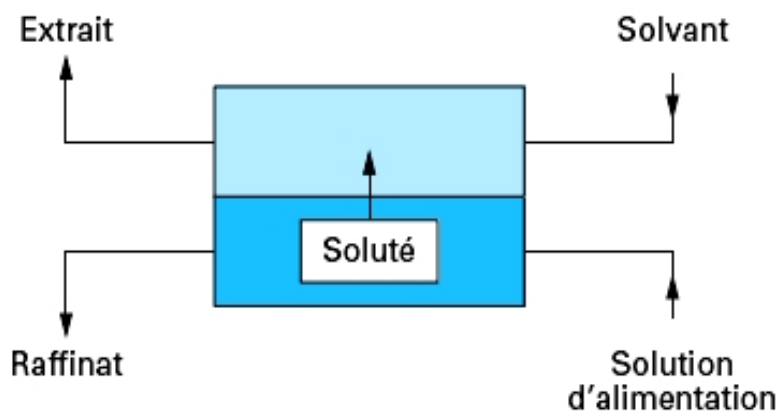


Figure 1: Schéma de Principe de l'Extraction Liquide-Liquide

III. APPLICATIONS DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Les applications industrielles de l'extraction liquide-liquide se sont accrues rapidement depuis 25 ans. Le premier procédé utilisé dans l'industrie du pétrole fut le procédé EDLENU en 1907, il était destiné à éliminer les composés aromatiques des huiles de pétrole par traitement au dioxyde de soufre liquide.

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

Le **Tableau 1** donne une vue schématique des différentes applications dans les industries mentionnées ainsi que l'état d'avancement en matière d'incorporation de cette technique [1].

Tableau 1: Applications et état d'activités de l'extraction liquide-liquide

Industrie	Pétrochimique	Alimentaire et Pharmaceutique	Métallurgique	Nucléaire	Environnement ale
------------------	---------------	----------------------------------	---------------	-----------	----------------------

Applications	Production d'aromatiques Purification du Pétrole Alkylation	Récupération des antibiotiques et Vitamines Purification des produits génétiques	Récupération et purification des métaux	Traitement des déchets	Traitement des eaux polluées Récupération et recyclage de sous produits.
Activités	Optimisation de Procédés	Optimisation et développement du procédé	Recherche de solvants plus efficaces	Développement de procédés	Optimisation et développement du procédé

IV. DIFFERENTS TYPES D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Il existe plusieurs manières de réaliser un système d'extraction liquide-liquide:

IV. 1 Simple équilibre

On réalise l'équilibre entre deux phases miscible par agitation, puis séparation des deux liquides mécaniquement. Cet équilibre peut être une simple extraction, une

désextraction ou un lavage.

IV. 2 Extraction multiple

La réalisation de ce mode peut être soit continue soit discontinue:

a- Extraction discontinue: on fait subir à la phase aqueuse des extractions successives, on utilise à chaque fois une phase organique neuve.

b- Extraction continue: elle peut être réalisée par le passage continu du solvant organique à travers la solution aqueuse immobile.

c- Extraction chromatographique: la phase liquide mobile est une phase aqueuse. Elle est plus polaire que la phase stationnaire qui est une phase organique adsorbée par un support hydrophobe et poreux [3].

V. CLASSIFICATION DES SYSTEMES D'EXTRACTION

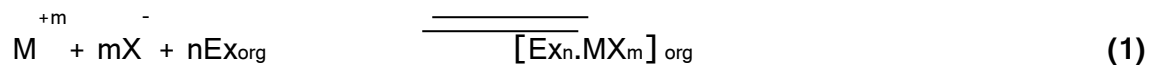
Le mode d'action d'un extractant dépend de ces propriétés chimiques et des interactions avec le métal à extraire. Il existe quatre modes d'extraction:

V.1 Extraction par solvation

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

phosphoryles.

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



où Ex: le composé organique extractant.

M^{+m} : l'ion métallique à extraire.

X^{-} : l'anion qui lui est associé.

Le coefficient stœchiométrique 'n' peut être déterminé par une étude pratique de cette réaction.

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.

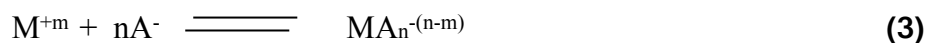
L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant:



V.3 Extraction par échange d'anion

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces

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



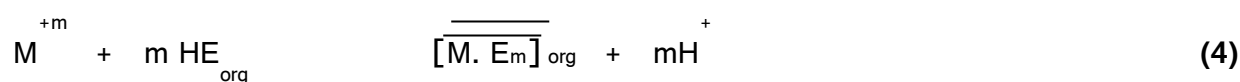
Avec $n > m$

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'extraction fonctionne à la fois comme échangeur de cation 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 [3].

L'équilibre est décrit comme suit:



VI. GRANDEURS CARACTERISTIQUES DES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE

VI.1 Coefficient de distribution

Le coefficient de distribution (D) se définit comme un paramètre expérimental. Il exprime le rapport des teneurs (massiques ou molaires) d'un soluté entre les deux phases

lorsque l'équilibre est réalisé; à une température donnée [4].

Il est donné par la relation:

$$D = C_{M(aq)} / C_{M(org)} = (m_i - m_f) / m_f \cdot V_{aq} / V_{org} \quad (5)$$

où

C_M : la concentration du métal M,

m_i et m_f : les masses initiale et finale du métal M dans la phase aqueuse,

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

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.

VI.2 Rendement ou efficacité d'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 de solution aqueuse, qui est passée dans un volume de solution organique.

$$R = 100 C_{M(org)} V_{org} / [(C_{M(org)} V_{org}) + (C_{M(aq)} V_{aq})] \quad (6)$$

$$\text{où} \quad R = 100D / [D + (V_{aq} / V_{org})] \quad (7)$$

La relation entre D et R est la suivante:

$$D = R / (100 - R) \cdot V_{aq} / V_{org} \quad (8)$$

VII. LES DILUANTS ET LEURS ROLES

Généralement, on emploie les solvants appelés aussi diluants, pour solubiliser et diluer les extractants. Grâce à cette dilution, il devient possible d'ajuster la concentration de ces extractants à la valeur la plus favorable au bon rendement et à la sélectivité des extractions.

Cependant, ces solvants choisis doivent être dotés d'une haute inertie chimique, peu inflammables et de propriétés physiques favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation des émulsions.

Parmi les caractéristiques physico-chimiques généralement souhaitables d'un solvant, permettant de former une phase organique continue non miscible à la phase aqueuse, on peut citer:

- La densité éloignée de celle de la phase aqueuse,
- La faible viscosité,
- La tension interfaciale avec l'eau suffisamment élevée pour faciliter la décantation,
- La faible volatilité,
- Le point éclair élevé.

Les solvants les plus couramment employés sont généralement les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et les solvants chlorés.

Souvent, des critères d'ordre économique et technique entrent en jeu dans le choix.

Les solvants qui présentent un moment dipolaire permanent sont définis comme solvants dipolaires par opposition aux solvants apolaires qui ne possèdent pas de moment électrique.

Selon les interactions spécifiques avec le soluté, on peut classer les solvants en:

- **solvants protiques** (hydrogène mobile): eau, ammoniac, alcools, phénols, acides, amides non substitués;
- **solvants aprotiques dipolaires** (ne peuvent pas donner de protons mais sont fortement Polaires): cétones, diméthylformamide, dérivés nitrés, nitriles, sulfones;
- **solvants aprotiques apolaires** essentiellement les hydrocarbures et leurs dérivés halogénés [5].

Tableau 2: Principaux solvants utilisés en extraction liquide-liquide [5].

Solvant	Solubilité dans l'eau à 25°C %mas.
Benzène	0,179
Toluène	0.0515
Ethylbenzène	0.0152
<i>p</i> -Xylène	0.0156
Dichlorométhane	1.30
Chloroforme	0.815(20°C)
Tétrachlorure de carbone	0.077
1,1-Dichloroéthane	5.03 (20°C)
1,2-Dichlorométhane	0.81 (20°C)
Trichloréthylène	0.137
Chlorobenzène	0.0488 (30°C)
1,2-Dichlorobenzène	0.0156
Eau	-
1-Butanol	7.45

VII.1 L'influence du solvant organique

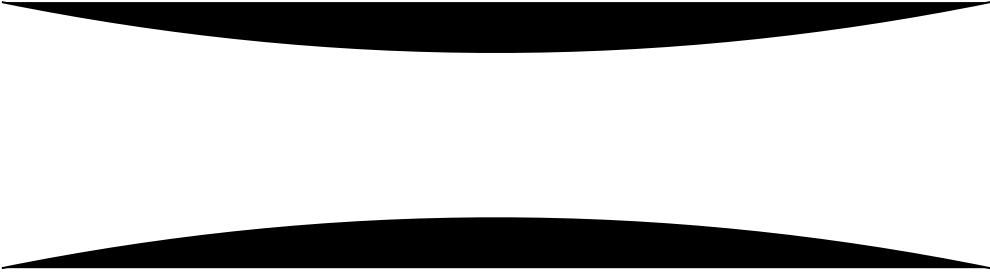
L'extraction est très influencé par la polarité du solvant, cette dernière doit être optimale car si le solvant est polaire nous assisteront à un phénomène de compétition entre le solvant et l'extractant, ou l'action du deuxième sera très active, ceci d'un coté. D'un autre coté, si le solvant est très polaire, alors il y aura risque d'empêcher la formation du complexe (en le dissociant). [6]

VII.2 L'influence de la nature du métal

Principalement utile pour les métaux de transition et les alcalino-terreux.

En générale, l'ordre de stabilité des complexes est le suivant:

Pb>Cu>Ni>Co>Zn>Cd>Fe>Mn>Mg [6].



CONCLUSION GENERALE

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution d'eaux, a eu pour objectif d'étudier le pouvoir d'extraction du Zn(II) en milieu acétate par deux liquides ioniques :

- le phosphate de 1-Méthyl-imidazolium di (2-éthylhexyl) «[MIm⁺][D2EHP⁻]»,
- le phosphate de 1-Butyl-imidazolium di (2-éthylhexyl) «[BIm⁺][D2EHP⁻]».

Les résultats à montrer que:

- ✓ L'étude spectrophotométrie UV-visible à montrer que le PAN forme avec les ions zinc un complexe stable qui absorbe à une longueur d'onde égale à 555 nm. La courbe d'étalonnage a été réalisée et la loi de Beer-Lambert est bien vérifiée dans l'intervalle de concentration de Zn(II) choisi.
- ✓ L'étude cinétique a montré que le temps d'équilibre est de 20 min avec des rendements maximaux de 67,53 %, et 68,87 % respectivement pour le [MIm⁺][D2EHP⁻] et le [BIm⁺][D2EHP⁻].
- ✓ Le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation du rapport volumique. Le meilleur rendement d'extraction a été obtenue à $V_{aq} / V_{org} = 1$.
- ✓ L'augmentation du rendement d'extraction avec le pH initial a été réalisée à la présence des espèces de Zn²⁺, ZnOH⁺ et Zn(CH₃COO)⁺ dans la phase aqueuse.
- ✓ Le rendement d'extraction augmente avec la concentration de liquide ionique et l'analyse des pentes par le tracé de $\text{Log } D = f(\text{Log } [LI])$, montre que la stœchiométrie entre l'extractant et le métal est de 1/2 et 1 pour [MIm⁺][D2EHP⁻] et [BIm⁺][D2EHP⁻] respectivement.
- ✓ L'effet de la force ionique par l'ajout de NaCl ou CH₃COONa, favorise de manière importante l'extraction du zinc(II) jusqu'à saturation.

Dans le cas de CH₃COONa, l'augmentation du rendement d'extraction est liée à l'abaissement progressive des espèces de Zn²⁺ de 94,32 à 39,68 % et l'augmentation des espèces Zn(CH₃COO)⁺ et Zn(CH₃COO)_{2aq} de 5,33 à 53,39 % et de 0,02 à 6,81%

respectivement. D'autre part, l'ajout de NaCl dans la phase aqueuse contribue à l'augmentation du rendement d'extraction. Cette augmentation est relié à la diminution des taux d'espèces de Zn^{2+} et de $Zn(CH_3COO)^+$ de 94,32 à 87,56% et de 5,33 à 2,28 % respectivement et de l'augmentation des taux d'espèce $ZnCl^+$ de 0 à 9,17%.

- ✓ Les grandeurs thermodynamiques de l'équilibre d'extraction ont montré le caractère endothermique et la spontanéité de l'extraction de l'ion zinc par les liquides ioniques.
- ✓ L'étude de la dés extraction a montré que le complexe $[Zn([BIm^+][D2EHP^-]) (CH_3COO)_2]_{org}$ est plus stable que le complexe $[Zn([MIm^+][D2EHP^-])_{1/2} (CH_3COO)_2]_{org}$. La récupération est presque totale (99,15%) du Zn(II) avec une solution d'acide acétique 0,5 M par le $([MIm^+][D2EHP^-])$ en une seule étape.
- ✓ L'étude paramétrique basée sur la méthodologie des plans d'expériences, nous permet de prévoir l'effet des principaux paramètres $X_1(pHi)$, $X_2([LI])$ $X_3([NaCl])$ sur le rendement d'élimination du Zn(II) par le liquide ionique « $[BIm^+][D2EHP^-]$ ».

A l'aide de cette méthodologie, on a optimisé le procédé par le modèle mathématique suivant:

$$R = 87,73 + 4,87 X_1 + 8,77 X_2 + 13,69 X_3 + 1,00 X_1^2 - 1,75 X_1X_2 + 0,42 X_1X_3 - 8,77 X_2^2 - 10,27 X_2X_3 - 12,69 X_3^2 - 0,76 X_1X_2X_3.$$



A ceux qui m'ont donné la vie, symbole de beauté, de fierté, de sagesse et de patience.

A ceux qui sont la source de mon inspiration et de mon courage, à qui je dois de l'amour et la reconnaissance.

- *A mes parents, et surtout ma mère.*
- *A mes chers grands-parents, mes frères et ma sœur.*
- *A mes cousins Djamel et Youcef et Dépeint la mémoire de leur mère Naar Bakhta.*
- *Et à toute la famille Kfelidj, Naar et Brahimi.*

- *A mon cher ami : Abdeldjalil, et a tous mes amis .*
- *A mes collègues du groupe Master 02 spécialité chimie inorganique et l'environnement .*
- *Et à tous qui me connaît et compte sur moi...*

Abdellah.

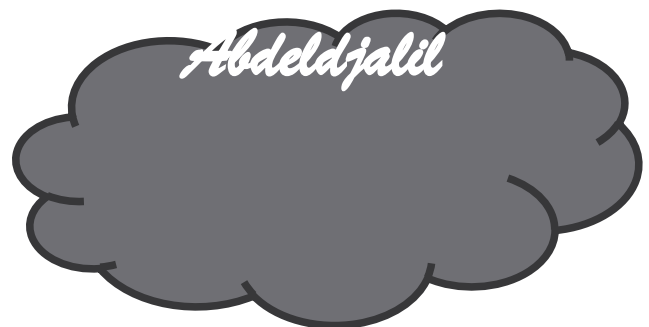


DEDICACE

A ceux qui m'ont donné la vie, symbole de beauté, de fierté, de sagesse et de patience.

A ceux qui sont la source de mon inspiration et de mon courage, à qui je dois de l'amour et la reconnaissance.

- *A mes parents.*
- *A Mon frère «LOTFY» et mes sœurs «HANANE et SAMIA»*
- *Et à toute la famille DAKHSSANE surtout ma grande mère que j'aime beaucoup.*
- *A mes amis intimes : GHALI, ABDELBASSET, BACHIR,*
- *A mon cher ami ABDELLEAH*
- *A mes collègues du groupe MASTER 02 spécialement A.CHOUMANE et M.MEZOUAR,*
- *A tous mes amis FOREVER*
- *A mes collègues du travaille «EPSB»*
- *Et à tous qui me connait et compte sur moi...*



INTRODUCTION GENERALE

Au cours des dernières décennies, l'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant, s'est avérée l'un des procédés physico-chimiques ayant connu un développement assez constant, comparativement à d'autres techniques de séparation.

Les premières industries qui ont développé cette technique, ce sont les industries Pharmaceutique et nucléaire dans les années 40-50.

Dans les années 55-65, c'est au tour des industries pétrolière et pétrochimique de l'utiliser. Dans les années 60, l'extraction liquide -liquide est développée en hydrométallurgie et permet de récupérer les métaux, comme l'uranium, le cuivre, le gallium... contenus dans des solutions aqueuses.

L'avantage de l'extraction liquide-liquide réside dans sa simplicité et surtout sa haute performance, l'efficacité et le coût relatif de l'équipement utilisé qui permet d'atteindre des degrés de séparation assez élevés.

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.

L'objectif principale de cette étude est d'étudier le pouvoir d'extraction du zinc (II) en milieu acétate par deux liquides ioniques de type imidazolium: le 1- butyl- imidazolium di (2-éthylhexyl) phosphate symbolisé par ([BIm⁺][D2EHP⁻]) et le 1-méthyl-imidazolium di (2-éthylhexyl) phosphate symbolisé par ([MIm⁺][D2EHP⁻]).

Cette étude à été réalisée dans le but de déterminer les meilleures conditions d'extraction en faisant varier différents paramètres physico-chimiques.

Afin de mieux observer l'influence des facteurs étudiés sur le rendement de l'extraction ainsi que leurs effets combinés; une étude paramétrique basée sur la méthodologie des plans d'expériences à été menée avec le liquide ionique ([BIm⁺][D2EHP⁻]).

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 zinc (II)

- 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.

LES ABBRÉVIATIONS

LI : liquide ionique.

USEPA: United States Environmental Protection Agency.

BASIL: Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids.

E_x: le composé organique extractant.

M^{+m} : l'ion métallique à extraire.

X : l'anion qui lui est associé.

UV: Ultra Violet.

RMN: Résonance Magnétique Nucléaire.

RSP: Relations Structure –Propriétés.

USEPA : United States Environmental Protection Agency.

IR : Infra– Rouge.

ICP/AES: Inductively-Coupled-Plasma/Atomic Emission-Spectrometry.

ICP/MS: Inductively-Coupled- Plasma/Mass- Spectrometry.

NAA: L'analyse par Activation Neutronique.

DPACSV: Differential Pulse Adsorption Cathodic Stripping Voltammetry.

SAAE : La spectrométrie d'absorption atomique électrothermique.

Ppm : Particule par million.

eV: Electron -Volt.

cp: centi-poise

[MIm⁺][D2EHP⁻] : phosphate de 1-méthyl-imidazolium di (2- éthylhexyl).

[BIm⁺][D2EHP⁻] : phosphate de 1-butyl-imidazolium di (2- éthylhexyl).

PAN: Pyridil Azo Naphtol.

MEDUSA: Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms.

CHEAQS: Chemical Equilibrium in Aquatic System.

LISTE DES FIGURES

N°	Titre	Page
1	<i>Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide.</i>	6
2	<i>Exemple de classes de cations des liquides ioniques</i>	15
3	<i>Quelques exemples d'anions</i>	16
4	<i>Application des liquides ioniques.</i>	23
5	<i>Principales voies de synthèses des liquides ioniques</i>	24
6	<i>Domaine spectral des rayonnements électromagnétique</i>	34
7	<i>Représentation schématique d'un spectrophotomètre UV-VISIBLE</i>	36
8	<i>Présentation de phosphate de 1-Méthyl-imidazolium di (2-éthylhexyl).</i>	40
9	<i>Présentation de phosphate de 1-Butyl-imidazolium di (2-éthylhexyl).</i>	40
10	<i>Bande d'absorption visible du complexe Zn(II)-PAN.</i>	45
11	<i>Courbe d'étalonnage</i>	46
12	<i>Effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction du Zn(II) par le ([MIm⁺][D2EHP⁻]) à différentes températures.</i>	48
13	<i>Effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction du Zn(II) par le ([BIm⁺][D2EHP⁻]) à différentes températures.</i>	49
14	<i>Récapitulatif du rendement d'extraction du Zn (II) en fonction du temps par les deux liquides ioniques.</i>	50
15	<i>Effet du rapport volumique sur le rendement d'extraction du Zn(II) par les différentes formes de liquide ionique</i>	51
16	<i>Effet du pHi sur le rendement d'extraction du Zn(II) par les différentes formes de liquide ionique</i>	52
17	<i>Distribution des espèces aqueuses de zinc en milieu acétate (10⁻³M) en fonction du pH initiale</i>	52
18	<i>Effet de la concentration initiale du LI sur le rendement d'extraction du Zn(II)</i>	53
19	<i>Evolution de Log D en fonction de log [LI]</i>	54
20	<i>Evolution des rendements d'extraction du Zn(II) en fonction de la concentration de [MIm⁺][D2EHP⁻] à différentes concentrations du CH₃COONa.</i>	55
21	<i>Evolution des rendements d'extraction du Zn(II) en fonction de la concentration de [BIm⁺][D2EHP⁻] à différentes concentrations du CH₃COONa.</i>	56

22	<i>Evolution des rendements d'extraction du Zn(II) en fonction de la concentration de [MIm⁺][D2EHP⁻] à différentes concentrations du NaCl.</i>	57
23	<i>Evolution des rendements d'extraction du Zn(II) en fonction de la concentration de [Blm⁺][D2EHP⁻] à différentes concentrations du NaCl.</i>	58
24	<i>Effet de la concentration de [MIm⁺][D2EHP⁻] sur le rendement d'extraction du Zn(II) dans différents milieux.</i>	58
25	<i>Effet de la concentration de [Blm⁺][D2EHP⁻] sur le rendement d'extraction du Zn(II) dans différents milieux.</i>	59
26	<i>Variation du taux d'espèces chimiques présentes dans la phase d'alimentation et du rendement d'extraction du Zn(II) par [MIm⁺][D2EHP⁻] en fonction de la concentration du CH₃COONa.</i>	60
27	<i>Variation du taux d'espèces chimiques présentes dans la phase d'alimentation et du rendement d'extraction du Zn(II) par [MIm⁺][D2EHP⁻] en fonction de la concentration du NaCl.</i>	62
28	<i>Evolution de Ln Kc en fonction de 1/T</i>	63
29	<i>Effet de CH₃COOH sur la récupération du Zn(II) à partir de la phase organique.</i>	65
30	<i>Espace expérimental défini entre deux facteurs</i>	67
31	<i>Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude défini</i>	68
32	<i>Surface de réponse</i>	69
33	<i>Surface des réponses (a) X₁ = 0, (b) X₂ = 0, (c), X₃ = 0</i>	74-75

LISTE DES TABLEAUX

N°	Titre	Page
1	<i>Applications et Etat d'Activités de L'Extraction Liquide-Liquide</i>	7
2	<i>Principaux solvants utilisés en extraction liquide-liquide</i>	12
3	<i>Températures de fusion de quelques liquides ioniques</i>	17
4	<i>Propriétés physiques de quelques liquides ioniques (25°C sauf indication contraire)</i>	18
5	<i>Solubilité mutuelle de l'eau et des liquides ioniques à 25 °C</i>	19
6	<i>Propriétés physico-chimiques du zinc</i>	30
7	<i>Récapitulatif des réactifs utilisés</i>	37
8	<i>Les facteurs étudiés et leurs domaines de variation.</i>	44
9	<i>Absorbances des solutions de Zn(II)-PAN en fonction de leurs concentrations</i>	46
10	<i>Résultats de l'effet du temps d'agitation et de la température sur le rendement d'extraction de Zn (II)</i>	49
11	<i>Effet de la concentration du CH₃COONa et du taux des espèces présentes, Sur le rendement d'extraction</i>	60
12	<i>Effet de la concentration du NaCl et du taux des espèces présentes, sur le rendement d'extraction</i>	61
13	<i>Paramètres thermodynamiques</i>	64
14	<i>Effet de la concentration de CH₃COOH sur le rendement de récupération du zinc(II)</i>	64
15	<i>Les niveaux des facteurs utilisés dans le plan factoriel 3³</i>	70
16	<i>Conception expérimentale du plan factoriel 3³</i>	71
17	<i>Les coefficients du modèle et de leurs effets correspondants</i>	73
18	<i>Equations des réponses aux centres pour les trois facteurs</i>	74

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

Université Dr. Moulay Tahar-SAIDA-
Faculté des Sciences
Département de Chimie



Mémoire de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme Master en chimie
Option: Chimie Inorganique & Environnement
Thème:

**ETUDE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU ZINC (II) EN
MILIEU ACETATE PAR DES LIQUIDES IONIQUES DE TYPE
IMIDAZOLIUM**

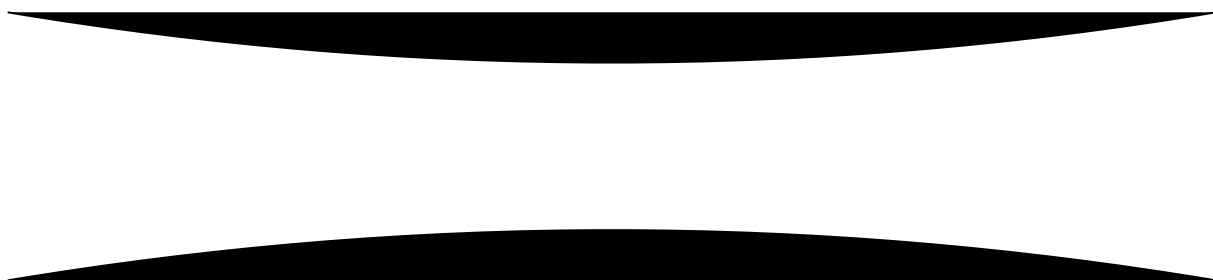
Présenté par :

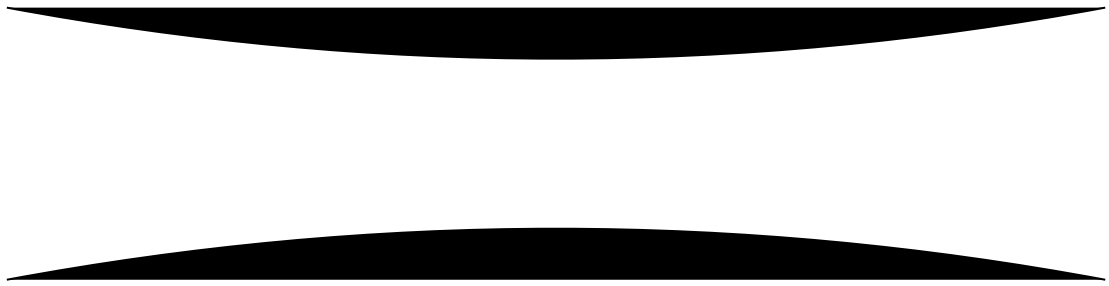
- M^r Dakhssane Abdeldjalil
- M^r Khelidj Ben Abdellah

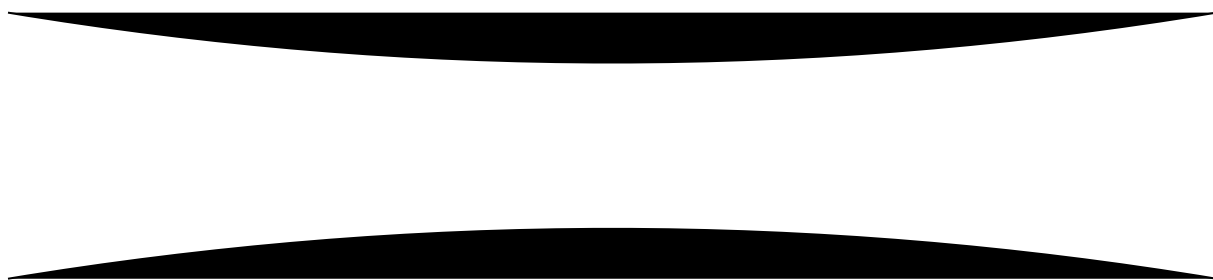
Devant le jury composé de:

M ^r B. Madjahed	Président	Maître de conférence B	Univ. SAIDA
M ^{me} W.Belarbi	Examinatrice	Maître assistant A	Univ. SAIDA
M ^{me} F.ZAOUI	Examinatrice	Maître de conférence B	Univ. SAIDA
M ^r B. Guezzen	Rapporteur	Maître assistant A	Univ. SAIDA

2013/2014







Introduction

Ce chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyses utilisées. On s'est intéressé à une étude comparative de l'extraction liquide-liquide du zinc (II) par le phosphate de 1-méthyl-imidazolium di (2-éthylhexyl) symbolisé par ($[MIm^+][D2EHP^-]$) et le phosphate de 1-butyl-imidazolium di (2-éthylhexyl) symbolisé par ($[BIm^+][D2EHP^-]$).

I. REACTIFS ET APPAREILS UTILISES

I.1. Réactifs utilisés

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les réactifs dont les données sont récapitulées dans le [Tableau 7](#).

Tableau 7 : Récapitulatif des réactifs utilisés

Réactif	Formule brute	Fournisseur
1-Méthylimidazole	$C_4H_6N_2$	Aldrich
1-Butylimidazole	$C_7H_{12}N_2$	Aldrich
Di (2-éthylhexyl) phosphate	$C_{16}H_{35}O_4P$	Fluka
1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN)	$C_{15}H_{11}N_3O$	Aldrich
Tween 80	$C_{32}H_{60}O_{10}$	Biochem chemopharma
Chlorure de sodium	$NaCl$	Aldrich
Acétate de sodium	CH_3COONa	Aldrich
Acétate de zinc	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	Fluka
Chloroforme	$CHCl_3$	Fluka
Ethanol absolu	C_2H_5OH	Merck
Acide acétique	CH_3COOH	Fluka
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	RIEDEL-Haén
Chlorure d'ammonium	NH_4Cl	RIEDEL-Haén
Ammoniac	NH_3	RIEDEL-Haén

I.2. Appareils et instruments utilisés

Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique Denver instrument. L'agitation a été assurée par un agitateur mécanique à plateforme agitatrice (Velp Scientifica). Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre type HANNA HI 83141 utilisant une électrode combinée.

Un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible type «Shimadzu, UV mini- 1240» a été utilisé pour le dosage du cation métallique Zn(II).

Les analyses de caractérisation spectrophotométrique ont été effectuées en utilisant les appareils de l'Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement et Groupe de laboratoires CNRS-CAEN (France).

II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

II.1 Synthèse et caractérisation de phosphate de 1-méthyl-imidazolium di (2-éthylhexyl) ([MIm⁺][D2EHP⁻])

II.1.1 Procédé de synthèse

Un mélange équimolaire de D2EHPA (6,448g, 20 mmol) et le 1-Méthylimidazole (1,640g, 20 m.mol) a été mis dans un ballon de 250 ml pendant 24h à température ambiante (20°C), d'où formation d'un liquide jaune visqueux. Celui-ci a été lavé trois fois avec un volume de 50 mL d'acétate d'éthyle dans une ampoule à décanter. Le liquide ionique lavé a été séché sur le sulfate de magnésium anhydre et chauffé sous vide à 70 °C afin d'éliminer le solvant. La pureté du produit final a été caractérisée avec ¹H RMN, ¹³C RMN, ³¹P RMN et FTIR, le rendement était de 98 %.

II.1.2 Caractérisation

¹H NMR: δ /TMS (ppm) = 0.98 (m, 12H, CH₃), 1.29 (m, 16H, CH₂), 1.56 (m, 2H, CH), 3.49 (m, 4H, CH₂O P), 5.0 (t, 1H, NH), 5.72 (q; 1H, CHar), 5.89 (q; 1H, CHar), 6.36 (q; 1H, CHar), 7.11 (s, 1 H, P(OH)).

¹³C NMR: δ /TMS (ppm) = 11.6; 14.1; 68.8; 117.8; 119.1; 142.5; 21.7; 23.0; 23.3; 29.3; 30.4; 30.6; 32.6; 34.2; 22.4; 40.3; 108.1; 108.5; 118.0; 141.5.

³¹P NMR: δ /H₃PO₄ (ppm) = 0.03.

IR: ν (cm^{-1}) = 895 (w), 1045 (P OC, vS, L), 1240 (P = O, S, L), 1380 (w), 1470 (m), 1685 (w, L), 2855 (S), 2955 (vS).

II.2 Synthèse et caractérisation de phosphate de 1-butyl-imidazolium di (2-éthylhexyl) ([BIm⁺][D2EHP⁻])

II.2.1 Procédé de synthèse

Un mélange équimolaire de D2EHPA (6,448g, 20 mmol) et le 1-Butylimidazolium (2,483g, 20 mmol) a été mis dans un ballon de 250 ml pendant 24h à température ambiante (20°C). Un liquide jaune visqueux a été formé et lavé trois fois avec un volume de 50 ml d'acétate d'éthyle dans une ampoule à décanter. Le liquide ionique lavé a été séché sur le sulfate de magnésium anhydre et chauffé sous vide à 70°C afin d'éliminer le solvant. Le rendement était de 98 %.

II.2.2 Caractérisation

¹H NMR: δ /TMS (ppm) = 0.96 (m, 15H, CH₃), 1.33 (m, 18H, CH₂), 1.56(m, 4H, CH), 3.93 (m, 4H, CH₂O P), 5.0 (t, 1H, NH), 5.72 (q; 1H, CHar), 5.89 (q; 1H, CHar), 6.36 (q; 1H, CHar), 7.11 (s, 1 H, P(OH)).

¹³C NMR: δ /TMS (ppm)= 11.6; 14.1; 68.8; 117.8; 119.1; 142.5, 21.7; 23.0; 23.3; 29.3; 30.4; 30.6; 32.6; 34.2; 22.4; 40.3; 108.1; 108.5; 118.0; 141.5.

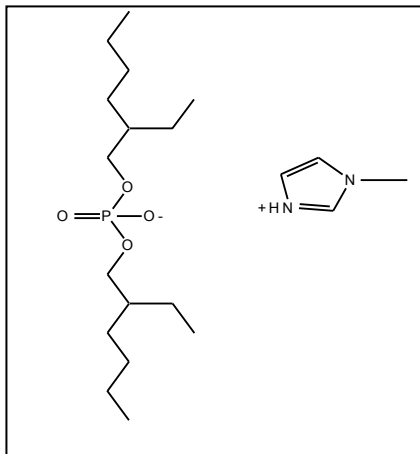
³¹P NMR: δ /H₃PO₄ (ppm) = 0.02.

IR: ν (cm^{-1}) = 895 (w), 1045 (P OC, vS, L), 1240 (P=O, S, L), 1380 (w), 1470 (m), 1685 (w, L), 2855 (S), 2955 (vS).

δ , chemical shift; ν , wave number; s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; quint, quintuplet; sext, sextuplet; m, multiplet; J, coupling constante; S, strong; L, large; w, weak

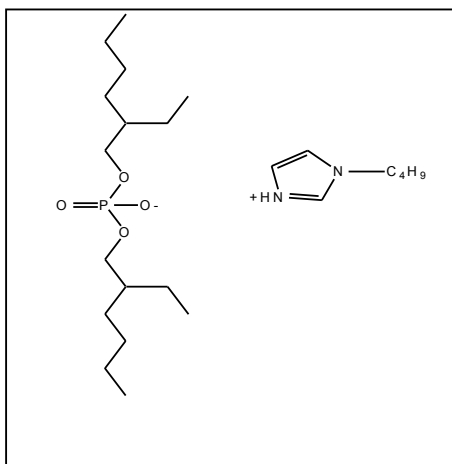
Remarque: Les liquides ioniques ont été déjà synthétisés par notre encadreur.

II.3 Structures chimiques



Aspect: liquide visqueux jaune
 Formule brute: $C_{20}H_{41}N_2O_4P$
 Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$): 404,53
 Rendement (%) ≈ 98

Figure 8 : Présentation de phosphate de 1-Méthyl-imidazolium di (2-éthylhexyl).



Aspect: liquide visqueux jaune
 Formule brute: $C_{23}H_{47}N_2O_4P$
 Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$): 446,61
 Rendement (%) ≈ 98

Figure 9 : Présentation de phosphate de 1-Butyl-imidazolium di (2-éthylhexyl).

III. PROCEDE D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

III.1 Préparation des solutions

III.1.1 Préparation de la solution mère de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ($10^{-2}M$)

Dans une fiole jaugée de (500 ml), On introduit 1,0975 g) de l'acétate de zinc hydratée ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, M: 219,49 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). 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.

III.1.2 Préparation de la solution mère du liquide ionique ([MIm⁺][D2EHP⁻]) ($5 \cdot 10^{-2}$ M).

Dans une fiole jaugée de (100 ml), on fait dissoudre (2,023 g, M = 404,53) d'extractant ([MIm⁺][D2EHP⁻]) avec le diluant (chloroforme) jusqu'au trait de jauge. Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution.

III.1.3 Préparation de la solution mère du liquide ionique ([BIm⁺][D2EHP⁻]) ($5 \cdot 10^{-2}$ M).

Dans une fiole jaugée de (100 ml), on fait dissoudre (2,23 g, M = 446,61) d'extractant ([BIm⁺][D2EHP⁻]) avec le diluant (chloroforme) jusqu'au trait de jauge. Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution.

III.1.4 Préparation de la solution de PAN (0,01%)

Dans une fiole jaugé de 100 ml, on fait dissoudre 0,01g de PAN (M= 249,27 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) avec de l'éthanol absolu jusqu'au trait de jauge.

III.1.5 Préparation de la solution de Tween 80 (1%)

Dans une fiole jaugé de 100 ml, on fait dissoudre 1g de Tween 80 (M = 1310,00 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

III.2 Procédure d'extraction

Le procédé d'extraction liquide-liquide est réalisé dans des Erlenmeyers parfaitement agités (la vitesse d'agitation a été fixée à 300 tours/min). Un volume bien déterminé de la solution aqueuse est mis en contact avec un volume de la solution organique, 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. Un échantillon de la solution aqueuse est acheminé à l'analyse afin de déterminer la concentration de l'ion métallique après extraction.

Les pH initial des solutions (pH_i) ont été mesurés à l'aide d'un pH-mètre. Le pH initial est ajusté si besoin en début d'expérience avec CH_3COOH (0,1M) ou $NaOH$ (0,1M).

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

III.3 Méthode d'analyse du zinc (II)

III.3.1 Procédure de dosage

Le suivi de la concentration de l'ion zinc en phase aqueuse avant et après extraction est réalisé par la spectrophotométrie UV/Visible : Un volume bien déterminé (100 μ l) de la phase aqueuse ($Zn(II)$) a été prélevé est mis en contact avec 1 mL de la solution du PAN, 1 mL de la solution de Tween 80 et 2 mL de la solution tampon ($pH = 10$), on mesure l'absorbance de cette solution à $\lambda_{max} = 555$ nm [40].

III.3.2 Courbe d'étalonnage

Nous avons réalisé une courbe d'étalonnage qui nous permettra de déterminer la concentration du zinc après extraction. Pour cela, nous avons préparé des solutions de l'acétate de zinc 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 prises (axe des X).

III.4 Optimisation des paramètres d'extraction

Afin de déterminer les meilleures conditions de l'extraction du zinc (II) par les deux liquides ioniques, notre étude a porté sur la variation des paramètres suivants:

III. 4.1 Effet du temps d'agitation et du température

Afin d'établir le temps de contact pour les expériences d'équilibre, des volumes égaux de la solution aqueuse (10^{-3} M de $Zn(II)$, $pH_i = 6,64$, $V_{aq}/V_{org} = 1$) et organique ($5 \cdot 10^{-3}$ M de liquide ionique dans le chloroforme) ont été contactés à 20, 30 et 45 °C. Les échantillons ont

été prélevés à différents moments jusqu'à 50 min.

III.4.2. Effet du rapport volumique

L'effet de la variation du rapport volumique (V_{aq}/V_{org}) des deux phases sur le rendement d'extraction a été étudié dans le domaine allant de 1 à 6.

Les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes et sont les suivantes:

$[Zn(II)] = 10^{-3} \text{ M}$, $[LI] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $pH_i = 6,64$, $T = 20^\circ\text{C}$.

III.4.3 Effet du pH initial

La variation du pH initial de la phase aqueuse a été réalisée en ajoutant des quantités adéquates d'acide acétique (pour abaisser le pH) ou d'hydroxyde de sodium (pour augmenter le pH) à la solution aqueuse de Zn(II).

L'influence du pH initiale a été examiné dans le domaine suivant: 2,47 à 8,07.

On garde les autres paramètres fixes : $[Zn(II)] = 10^{-3} \text{ M}$, $[LI] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $V_{aq}/V_{org} = 1$, et $T = 20^\circ\text{C}$.

III.4.4 Effet de la concentration initiale du liquide ionique

L'étude de l'influence de la variation de la concentration initiale du liquide ionique sur le rendement de l'extraction du Zn(II), a été réalisée dans l'intervalle allant de 10^{-3} à 10^{-2} M. Les autres paramètres ont été maintenus constants: $[Zn(II)] = 10^{-3} \text{ M}$, $V_{aq} / V_{org} = 1$, $pH_i = 6,64$ et $T = 20^\circ\text{C}$.

III.4.5 Effet de la force ionique

Pour vérifier cet effet, les expériences d'extraction ont été réalisées en équilibrant jusqu'à $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de liquide ionique avec 10^{-3} M de Zn(II) en présence de différentes concentrations (0,01, 0,05 et 0,1 M) en sels: NaCl ou CH_3COONa à $pH_i = 6,64$.

Les valeurs des autres paramètres sont les suivantes: $V_{aq}/V_{org} = 1$, $T = 20^\circ\text{C}$.

III.4.6 Effet de CH_3COOH sur la récupération du Zn(II) à partir de la phase organique (désextraction)

On met en contact et sous agitation pendant 15 min (à 20°C), un volume de 3 ml d'une solution de CH_3COOH à différentes concentrations de 0,005 à 1 M, avec 3 mL de la phase organique saturée en Zn(II). Ensuite on sépare les deux phases et on détermine la concentration du Zn(II) dans la phase aqueuse par spectrométrie UV-Visible.

III.4.7 Optimisation des paramètres de l'extraction du Zn(II) par le $([\text{Blm}^+][\text{D2EHP}^-])$ utilisant la méthodologie des plans d'expériences

La modélisation de l'extraction du zinc(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 NaCl ajouté. Les domaines étudiés sont reportés dans le [Tableau 8](#).

Tableau 8 : Les facteurs étudiés et leurs domaines de variation.

Facteurs	Niveaux		
	Valeur minimum (-1)	Valeur moyenne (0)	Valeur maximum (+1)
[LI] (M)	10^{-3}	$5,5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}
pHi	2,47	4,55	6,64
[NaCl] (M)	0	$5 \cdot 10^{-3}$	0,01

III.5 Evaluation

L'efficacité du procédé est déterminée par le calcul du rendement (R) d'extraction et le coefficient de distribution D selon les relations suivantes:

(13)

(14)

Où:

$[Zn]_{i, aq}$ et $[Zn]_{f, aq}$ sont respectivement les concentrations initiale et finale (à l'équilibre) du Zn(II) dans la phase aqueuse, V_{aq} et V_{org} sont respectivement les volumes aqueux et organique.

REFERENCE

- [1] 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.
- [2] Boucif et Djebbari synthèse d’un liquide ionique « le trioctylm éthyle ammonium thiocyanate » a base d’aliquat 336 application a l’extraction liquide-liquide du cadmium (ii) en milieu nitrate chimie inorganique et environnement Univ Saida le 02 / 07 / 2013.
- [3] M^{elle} Khoualef Hafidha extraction liquide-liquide du th (iv) par l’acide oléique, le TBP et leur mélange option : sciences séparatives et environnement 27/06/2012.
- [4] R. Perry, D. Green ‘Chemical Engineers’ Handbook. 6th Ed. New York: Mc Graw-Hill, (1984).
- [5] Fatima Ghebghoub doctorat en sciences en : chimie industrielle effet du diluant sur l’extraction du Cuivre (ii), Cobalt (ii) et Nickel(ii) par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique Université Biskra 2012
- [6] M. Boudinar extraction du zinc par H₂D₂ ingénieur USTO 1995.
- [7] 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
- [8] Emilie Jobin thèse le grade de docteur extraction d’actinides et de lanthanides par des liquides ioniques, fonctionnalisés ou non soutenue le 15 octobre 2009.
- [9] P. Walden, Molecular weights and electrical conductivity of several fused salt. Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg), 405, 1914.
- [10] F.H. Hurley, t.p.wier, j. electrochem,98, 203 ,soc. 1951.
- [11] M. Naceur rabie magister en physique étude des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques dans le but de leur utilisation dans un concentrateur solaire université aboubekr belkaid-Tlemcen le 09 avril 2013
- [12] Welton, T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. Chemical Reviews 99, 2071-2083, 1999
- [13] C.M. Gordon, appl. cata. a : general, 222, 101. 2001.
- [14] R. a. Sheldon, r. m. lau, m. j. sorgedragar, f. van rantwijk, k. r. seddon, green chem.,4,

- 147, 2002.
- [15] M. s. selvan, m. d. McKinley, r. h. Dubois, j. l. atwood, j. chem. eng. data, 45, 841, 2000.
- [16] Basf's smart ionic liquid, chem. and eng. news, march 31, 9, 2003.
- [17] 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.
- [18] S. h. prankel, r. m. nixon et c. j. c. phillipsa; environmental research 94, p. 171, 2004.
- [19] Pucheault_dunod les liquides ioniques 2010
- [20] 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.
- [21] Johnson, K.E., 2007. What's an ionic liquid? Interface-Electrochemical Society 16, 3841.
- [22] H.T.Clarke .B.Haynes « chimie organique analyse qualitative et quantitative ».librairie vuibert,paris,1978.
- [23] Mathieu Pucheault, Michel Vaultier « Liquides Ioniques et Sels d'Onium à Tâches Spécifiques comme nouveaux outils pour le développement durable » UMR CNRS 6510, SESO, Campus de Beaulieu, Université de Rennes /Rennes, 35042 cedex, France.
- [24] Out of the ivory tower, Chem. and Eng. News, April 24, , 15,2006.
- [25] Anne laure_revelli etude thermodynamique des liquides ioniques : applications a la protection de l'environnement le 17 septembre 2010.
- [26] Mihkel Koel. « Ionic Liquids in Chemical Analysis » Analytical Chemistry. 2009 by Taylor & Francis Group, LLC.
- [27] Stuart A. Rice. John Wiley. « Advances in chemical physics » Department of Chemistry and The James Franck Institute. The University of Chicago Chicago, Illinois .2005.
- [28] Peter Wasserscheid and Tom Weltonb. " Ionic Liquids in Synthesis" 2008 WILEYVCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim .
- [29] Loupy, A. « Microwaves in Organic Synthesis Second, Completely Revised and Enlarged Edition" Department of Chemistry .2006.
- [30] Harold D. Nathan, PhD . Charles Henrickson. « CliffsQuickReview Chemistry ». An International Data Group Company Cleveland, OH • Indianapolis, IN • New York, NY.
- [31] F. Favre, A. Forestière, F. Hugues, H. Olivier-Boubigou, J. A. Chodorge, Pétrole et techniques, 441 , 104, 2003.

- [32] J. B. Sirven: Détection des métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS), Bordeaux-France, (2006).
- [33] <http://www.lenntech.fr/francais/data-perio/zn.htm#ixzz32xvqotbt>.
- [34] G. M. Ritcey and A. W. Ashbook, "Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy , Part 1 ; (1984).
- [35] Claude Poitrenand 'Technique de l'ingénieur' Extraction liquide-liquide, P.1425 -1-1426-13 ,10. (1987).
- [36] R.B. Heslop et Robinson, Chimie inorganique Ed. Sce. P.156.
- [37] Thomas R.Dulski, A manual for the chemical analysis of metals, vol.25, ASTM international, 1996.
- [38] Cote, G. Extraction liquide-liquide : bases physico-chimiques des procédés techniques de l'Ingénieur, Paris, J2763, (1998).
- [39] 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
- [40] Liang Wei, Xinshen Zhang, Yichun Dai, Jin Huang, Yong-hong Xie, and Kai Xiao, Online Preconcentration and Determination of Trace Amounts of Zinc in Nature Waters, Journal of Automated Methods and Management in Chemistry, doi:10.1155/2008/742319
- [41] Puigdomenech HYDRA (hydrochemical equilibrium-constant database) and MEDUSA (make equilibrium diagrams using sophisticated algorithms) programs. Royal Institute of Technology, Sweden. <http://www.kemi.kth.se/medusa/>.
- [42] CHEAQS Program for calculating chemical equilibria in aquatic systems, RIVM, Bilthoven, The Netherlands, (2004), (<http://home.tiscali.nl/cheaqs>).
- [43] A. Ozcan, E. Mine Oncu, A. Safa Ozcan, Journal of colloids and surfaces 277 (2006)
- [44] G. Sado, M. Christine Sado, Les plans d'expériences de l'expérimentation à l'assurance qualité, Nouvelle édition, AFNOR 2000.
- [45] Jacques Goupi « introduction aux plans d'expériences ».Dunod.Paris. 303 pages (2001).



Remerciements



Notre remerciement s'adresse en premier lieu à Allah le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a donné durant toutes ces longues années.

Nous exprimons notre gratitude à notre encadreur, a monsieur GUEZZEN 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 B. Madjahed et les membres de jury (Mme BELARBI W, Mme F. Zaoui) d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre travail.

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

Enfin, nous tenons à exprimer notre reconnaissance à tous nos amis et collègues pour le soutien moral et matériel...

L'objectif principale de cette étude est d'étudier le pouvoir d'extraction du zinc (II) en milieu acétate par deux liquides ioniques de type imidazolium:

- le phosphate de 1-méthyl-imidazolium di (2-éthylhexyl) «[MIm⁺][D2EHP⁻]»,
- le phosphate de 1-butyl-imidazolium di (2-éthylhexyl) «[BIm⁺][D2EHP⁻]».

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 l'étude d'extraction seront présentés puis discutés.

I. ETABLISSEMENT DE LA COURBE D'ETALONNAGE

Le dosage des ions zinc (II) avec le PAN par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible est une méthode rapide et sensible. Le 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) forme un complexe stable avec l'ion Zn(II) à la présence de Tween 80, en absorbant à une longueur d'onde de 555 nm (**Figure 10**).

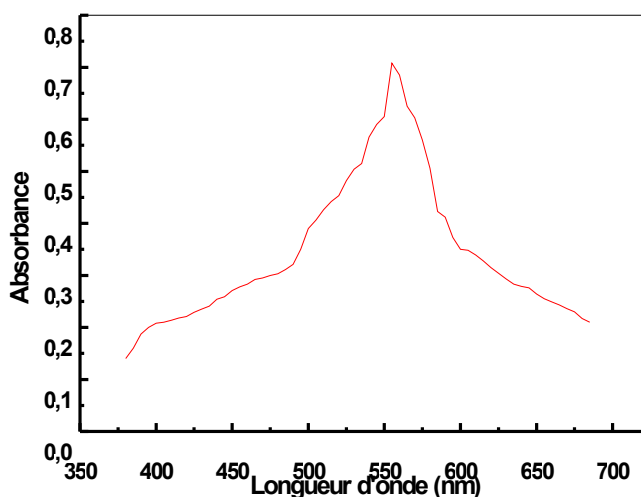


Figure 10 : Bande d'absorption visible du complexe Zn(II)-PAN.

Pour effectuer l'étalonnage nous avons préparé par dilution des solutions de concentration croissante à partir d'une solution mère de concentration 10^{-2} M.

Les mesures de l'absorbance des solutions de Zn(II) à des concentrations connues avec précisions sont représentées dans le **Tableau 9** suivant:

Tableau 9: Absorbances des solutions de Zn(II)-PAN en fonction de leurs concentrations

[Zn (II)] (mmol/L)	0	0,5	0,7	1
Absorbance	0	0,350	0,546	0,714

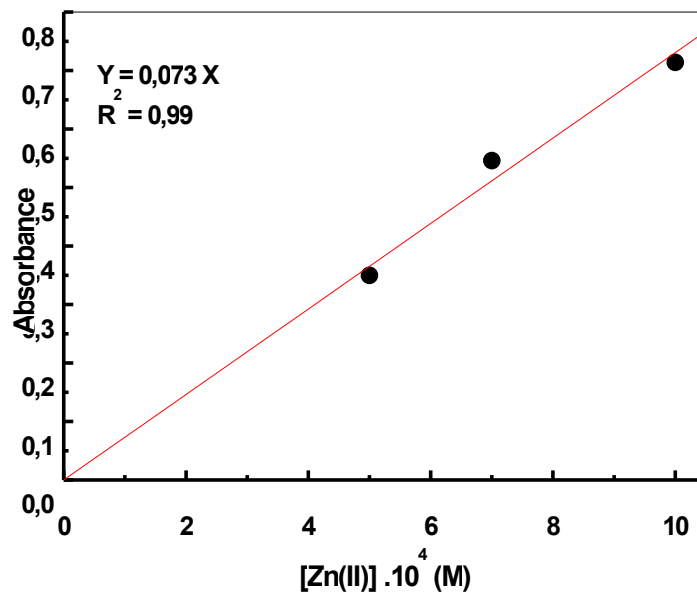


Figure 11 : Courbe d'étalonnage

La courbe ci dessus (**Figure 11**) 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:

$$\text{Absorbance} = 0,073 \cdot 10^4 [\text{Zn (II)}] \quad (15)$$

Avec R² (coefficient de corrélation) = 0,99.

II. ETUDE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU ZINC (II) EN MILIEU ACETATE PAR LES LIQUIDES IONIQUES «[MIm⁺][D2EHP⁻]» & «[BIm⁺][D2EHP⁻]». ETUDE COMPARATIVE

Une étude paramétrique a été réalisée dans le but de déduire les meilleures conditions correspondantes à un rendement maximal d'extraction du Zn(II) en milieu acétate par deux liquides ioniques synthétisés ([MIm⁺][D2EHP⁻]) et ([BIm⁺][D2EHP⁻]).

Les paramètres étudiés sont les suivants:

- Temps de contact,
- Température,
- Rapport volumique des deux phases,
- pH initial de la phase aqueuse,
- Concentration initiale du liquide ionique synthétisé,
- Force ionique (effet du sel).

II.1 Effet du temps d'agitation et de la température

Afin de déterminer le temps d'agitation nécessaire pour les expériences d'extraction, des volumes égaux de la solution aqueuse (10^{-3} M de Zn(II), $pH_i = 6,64$, $V_{aq}/V_{org} = 1$) et organique ($5 \cdot 10^{-3}$ M de liquide ionique dans le chloroforme) ont été mélangés à 20, 30 et 45 C°.

Les échantillons ont été prélevés à différents moments jusqu'à 50 min.

Les résultats sont présentés dans le [Tableau 10](#) et les [Figures 12 et 13](#).

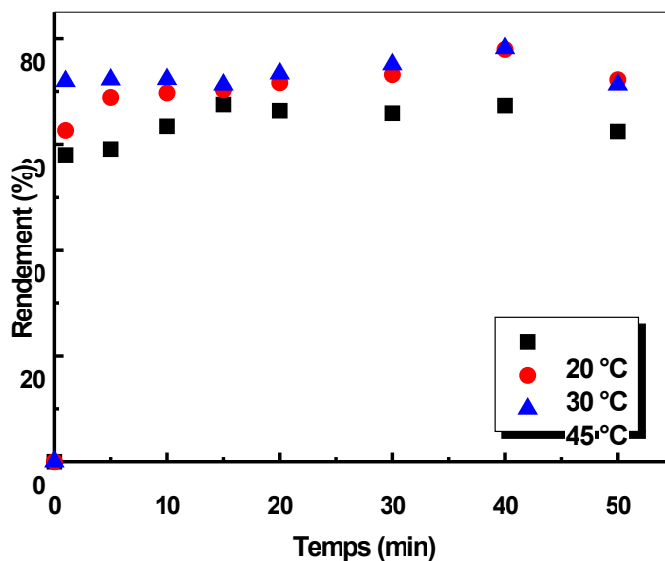


Figure 12: Effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction du Zn(II) par le ([MIm⁺][D2EHP⁻]) à différentes températures.
 $[LI] = 5 \cdot 10^{-3} M$, $[Zn(II)] = 10^{-3} M$, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $pH_i = 6,64$.

La **Figure 12** montre que l'extraction de Zn (II) par le ([MIm⁺][D2EHP⁻]) est très rapide. En effet, dès la première minute, 57,96% du cation métallique a été extrait. Dans les quinze minutes qui suivent (à 20 °C) le rendement est maximal (R = 67,53%) et demeure presque constant lorsque le temps d'agitation augmente.

L'étude cinétique à des températures très élevées (30 & 45°C), montre que le maximum du rendement est atteint à un temps d'agitation de 40 min.

Les résultats présentés montrent aussi que les rendements d'extraction augmentent avec l'augmentation de la température.

De la **Figure 13**, à un temps d'agitation de 20 minutes et à 20°C, un rendement maximal d'extraction du Zn(II) par le ([BIm⁺][D2EHP⁻]) est obtenu. Pour des températures supérieures à 20°C, les rendements d'extraction augmentent progressivement avec le temps d'agitation, pour se stabiliser à 20 min.

Les courbes de la cinétique d'extraction (à 20°C) pour les deux liquides ioniques sont récapitulées dans la **Figure 14**. Le temps d'agitation est fixé à 20 min pour l'ensemble des expériences qui vont suivre.

Tableau 10: Résultats de l'effet du temps d'agitation et de la température sur le rendement d'extraction de Zn (II)

Temps (min)	Rendement (%)					
	20°C		30°C		45°C	
	[[MIm ⁺][D2EHP ⁻])	[[BIm ⁺][D2EHP ⁻])	[[MIm ⁺][D2EHP ⁻])	[[BIm ⁺][D2EHP ⁻])	[[MIm ⁺][D2EHP ⁻])	[[BIm ⁺][D2EHP ⁻])
0	0	0	0	0	0	0
1	57,96	60,05	62,64	75,5	71,93	78,2
5	59,09	66,78	68,87	81,08	72,22	82,82
10	63,41	68,26	69,73	81,95	72,30	83,78
15	67,53	68,61	70,31	81,25	71,26	84,13
20	66,38	68,87	71,65	81,69	73,37	84,14
30	65,90	65,22	73,18	75,5	75,10	81,95
40	67,34	65,21	77,97	83,17	78,16	83,87
50	62,45	65,99	72,22	75,27	71,26	84,13

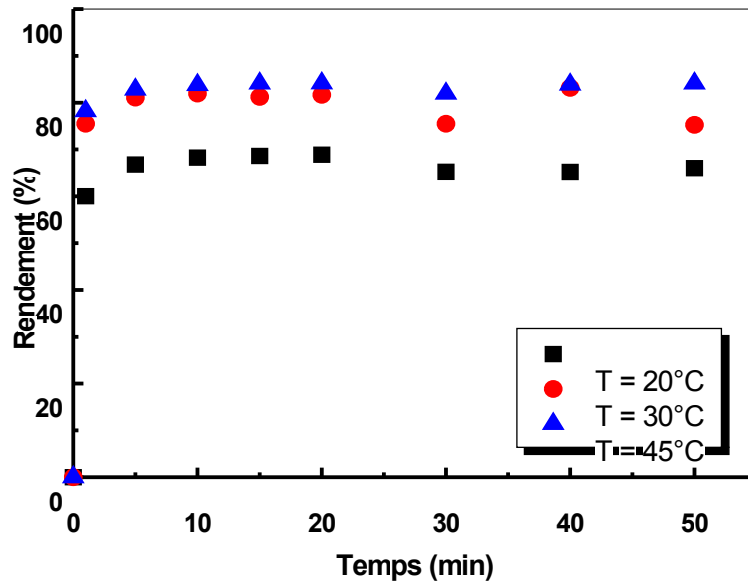


Figure 13: Effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction du Zn(II) par le [[BIm⁺][D2EHP⁻]] à différentes températures.

[LI] = 5.10⁻³ M, [Zn(II)] = 10⁻³M, Vaq/Vorg = 1, pHi = 6,64.

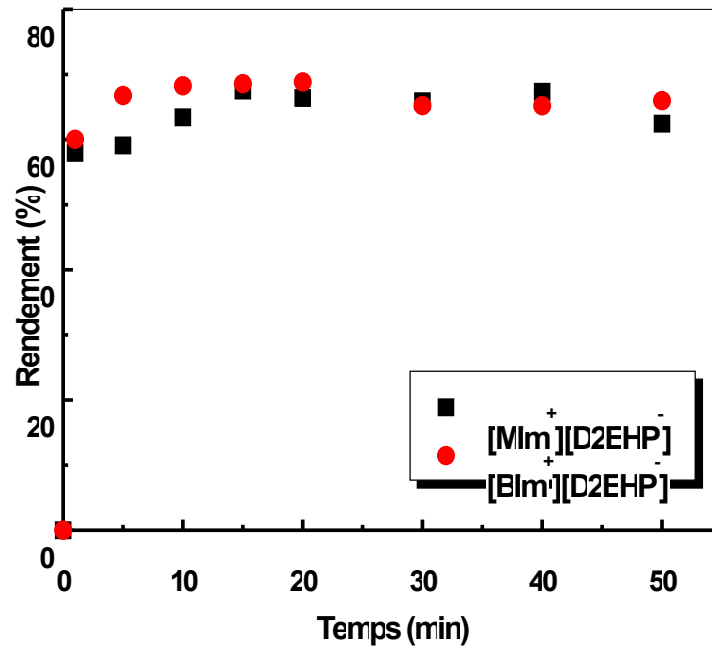


Figure 14: Récapitulatif du rendement d'extraction du Zn (II) en fonction du temps par les deux liquides ioniques. $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[LI] = 5 \cdot 10^{-3} M$, $[Zn(II)] = 10^{-3} M$, $pH_i = 6,64$, $T = 20^\circ C$

II.2 Effet du rapport volumique

L'influence de la variation du rapport volumique des deux phases (V_{aq} / V_{org}) a été examinée dans le domaine [1 - 6] tout en gardant le volume total des deux phases constant, et ceci à un pH initial de la phase aqueuse égal à 6,64.

Les meilleurs rendements d'extraction ont été obtenues à $V_{aq} / V_{org} = 1$, les courbes décroissent avec l'augmentation du rapport volumique (Figure 15). Pour un rapport volumique égal à 1, les rendements d'extraction sont de 67,05% et 72,10% avec les liquides ioniques $[MIm^+][D2EHP^-]$ et $[BIm^+][D2EHP^-]$ respectivement.

Le rapport de volume $V_{aq} / V_{org} = 1$ sera retenu pour la suite de notre étude

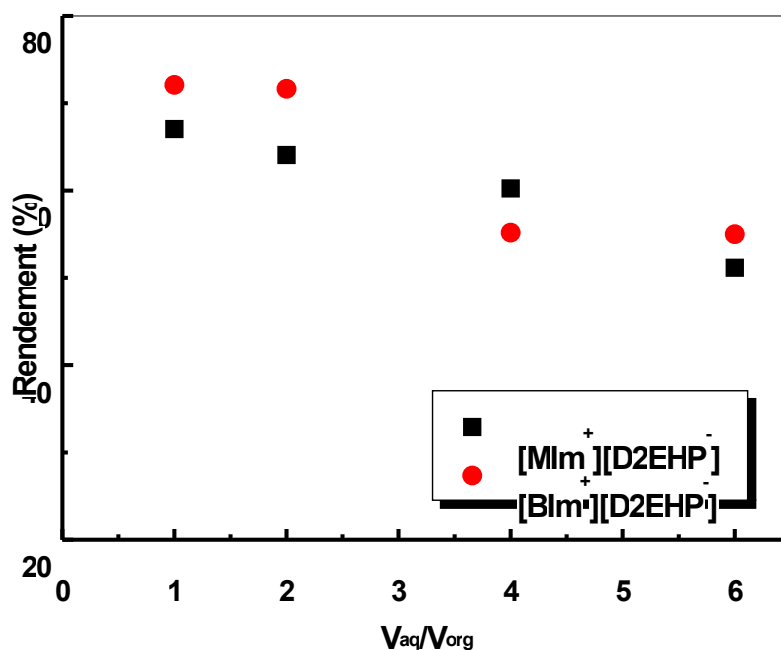


Figure 15: Effet du rapport volumique sur le rendement d'extraction du Zn(II) par les différentes formes de liquide ionique, $t_{eq} = 20$ min, $[LI] = 5 \cdot 10^{-3}$ M, $[Zn(II)] = 10^{-3}$ M, $pH_i = 6,64$, $T = 20^\circ\text{C}$.

II.3 Effet du pH

Le pH initial de la phase aqueuse joue un rôle très important dans le système d'extraction, il affecte la formation du complexe et l'efficacité de l'extraction. Le domaine du pH initial étudié est de 2,47 à 8,07.

D'après la [Figure 16](#), le rendement d'extraction du Zn(II) par les deux liquides ioniques augmente fortement lorsque le pH initial varie de 2,47 à 6,64. Au-delà de cette valeur le rendement commence à diminuer. Toutefois, l'efficacité d'extraction du [BIm⁺][D2EHP⁻] est importante par rapport à [MIm⁺][D2EHP⁻] dans des solutions très acide en cation métallique.

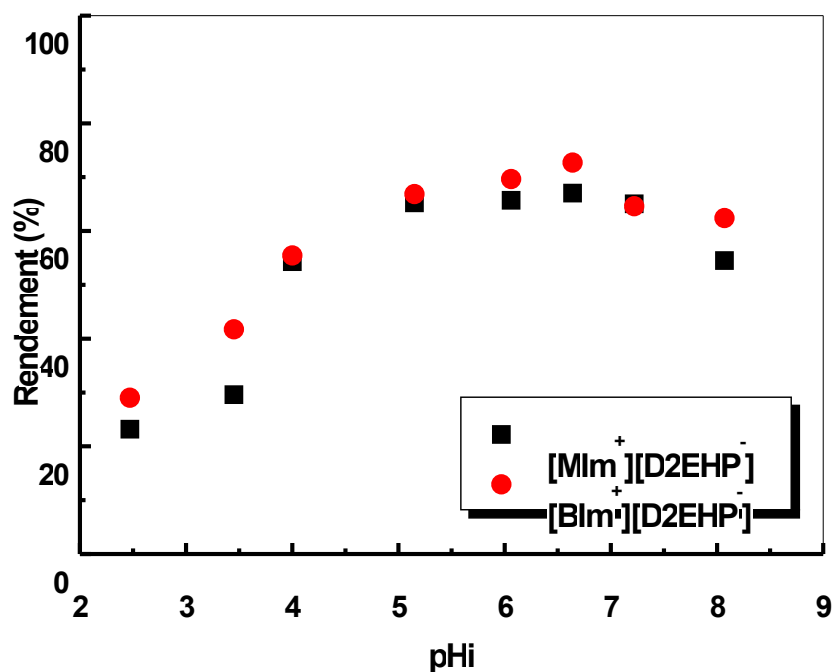


Figure 16: Effet du pH_i sur le rendement d'extraction du $Zn(II)$ par les différentes formes de liquide ionique, $t_{eq} = 20$ min, $[LI] = 5 \cdot 10^{-3}$ M, $[Zn(II)] = 10^{-3}$ M, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $T = 20^\circ C$.

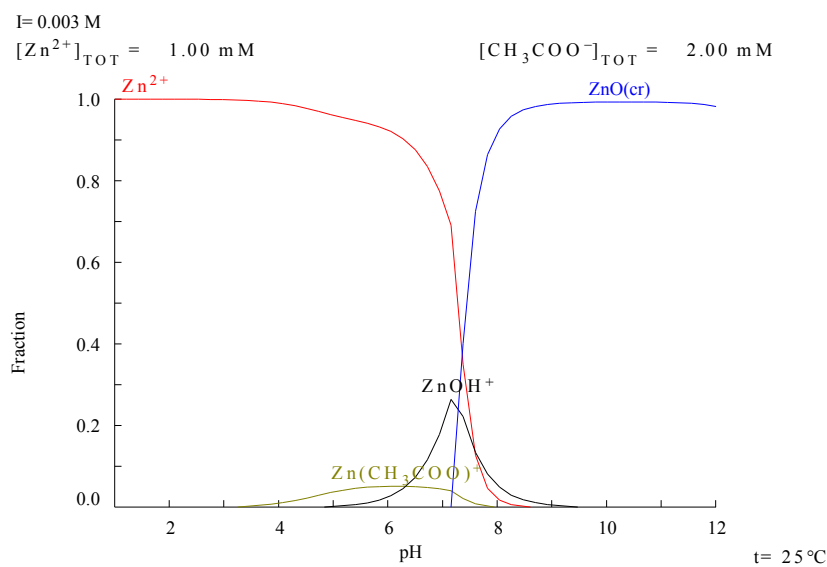


Figure 17 : Distribution des espèces aqueuses de zinc en milieu acétate (10^{-3} M) en fonction du pH initiale

Dans le but de montrer sous quelle forme se trouve le zinc(II) en milieu acétate aux différentes valeurs de pH_i , nous avons entrepris à l'aide du logiciel MEDUSA [41] (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) la détermination des pourcentages des espèces présentes dans nos solutions initiales utilisées dans l'extraction (Figure 17).

D'après la Figure 17, on observe que l'augmentation du rendement d'extraction avec le pH initial est liée à la présence des espèces de Zn^{2+} , $ZnOH^+$ et $Zn(CH_3COO)^+$ dans la phase aqueuse. La diminution du rendement d'extraction à $pH_i \geq 7$, est due essentiellement à l'apparition du précipité ZnO ainsi que la disparition des espèces $ZnOH^+$ et $Zn(CH_3COO)^+$.

II.4 Effet de la concentration du liquide ionique

L'influence de la variation de la concentration de liquide ionique sur le rendement d'extraction du zinc(II) a été étudiée dans le domaine $[10^{-3} M - 10^{-2} M]$ à $20^\circ C$. Les résultats présentés dans la Figure 18, montrent que le rendement d'extraction augmente fortement avec l'augmentation de la concentration initiale de liquide ionique. Une forte extrahibilité a été observé avec le $[MIm^+][D2EHP]$ à des faibles concentrations (10^{-3} à $2 \cdot 10^{-3} M$).

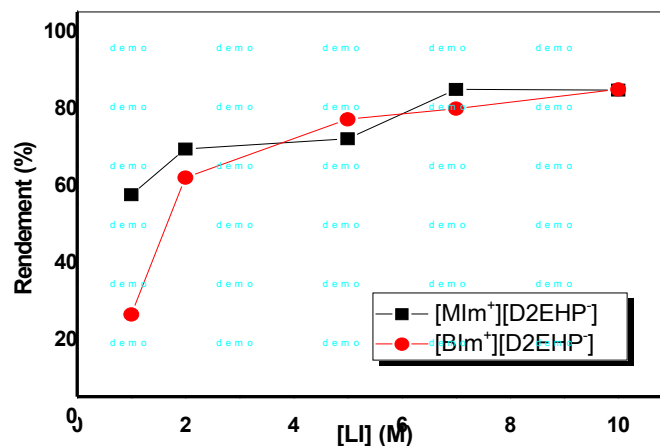


Figure 18 : Effet de la concentration initiale du LI sur le rendement d'extraction du Zn(II)
 $t_{eq} = 20 \text{ min}$, $[Zn(II)] = 10^{-3} M$, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $pH_i = 6,64$, $T = 20^\circ C$.

II.5 Détermination de la nature des espèces [Métal-LI] formées

La stœchiométrie de réaction d'extraction peut être déterminée en utilisant la méthode des pentes. Comme le montre la **Figure 19**, la relation linéaire entre $\log D$ et $\log [LI]$ à pH initial 6,64 est obtenue avec des pentes de 0,54 ($\sim 1/2$) et 1,08 (~ 1) pour le $[MIm^+][D2EHP^-]$ et le $[BIm^+][D2EHP^-]$ respectivement. Celles-ci indiquent l'association d'une demi mole de $[MIm^+][D2EHP^-]$ ou une mole de $[BIm^+][D2EHP^-]$ pour l'extraction d'une mole de Zn(II).

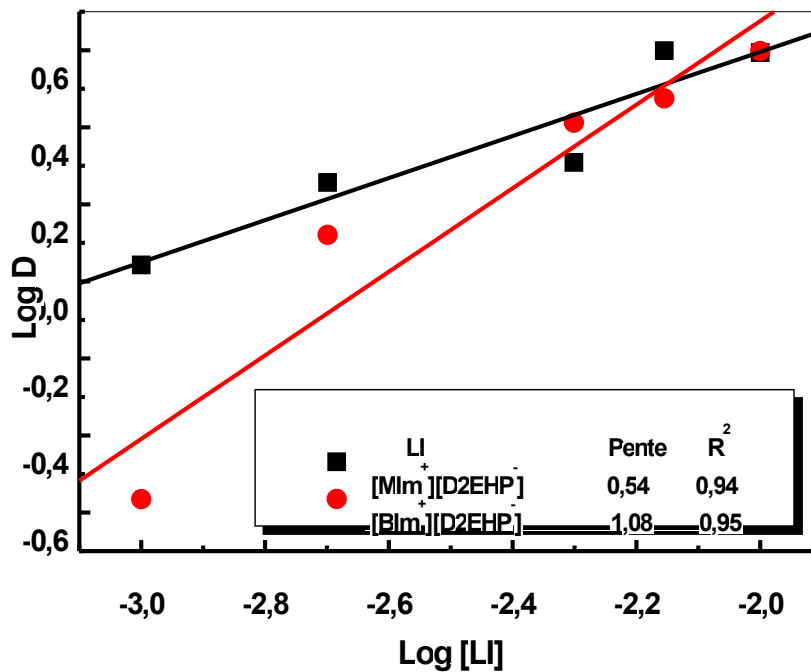
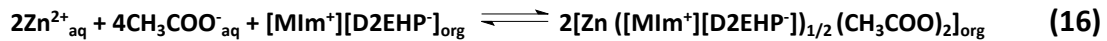


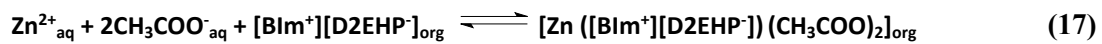
Figure 19: Evolution de $\log D$ en fonction de $\log [LI]$
 $t_{eq} = 20 \text{ min}$, $[Zn(II)] = 10^{-3} M$, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $pHi = 6,64$, $T = 20^\circ C$.

L'équation d'extraction de zinc (II) en milieu acétate par les deux différentes formes de liquide ionique dilué dans le chloroforme peut être représentée par les équilibres généraux suivants:

- Pour le [MIm⁺][D2EHP⁻] :



- Pour le [BIm⁺][D2EHP⁻] :



II.6 Effet de la force ionique

L'addition de sels augmente la force ionique, elle peut favoriser ou défavoriser l'efficacité d'extraction. Afin de vérifier cet effet, des expériences d'extraction ont été effectuées en mélangeant le liquide ionique (5.10⁻³M) et Zn(II) (10⁻³M) en présence de différentes concentrations d'électrolytes (NaCl & CH₃COONa) à pHi = 6,64.

II.6.1 Effet de CH₃COONa

Dans le but de vérifier l'influence de l'ion commun acétate sur le rendement d'extraction, nous avons ajouté à la phase aqueuse l'acétate de sodium (CH₃COONa). Les résultats sont présentés dans la [Figure 20](#).

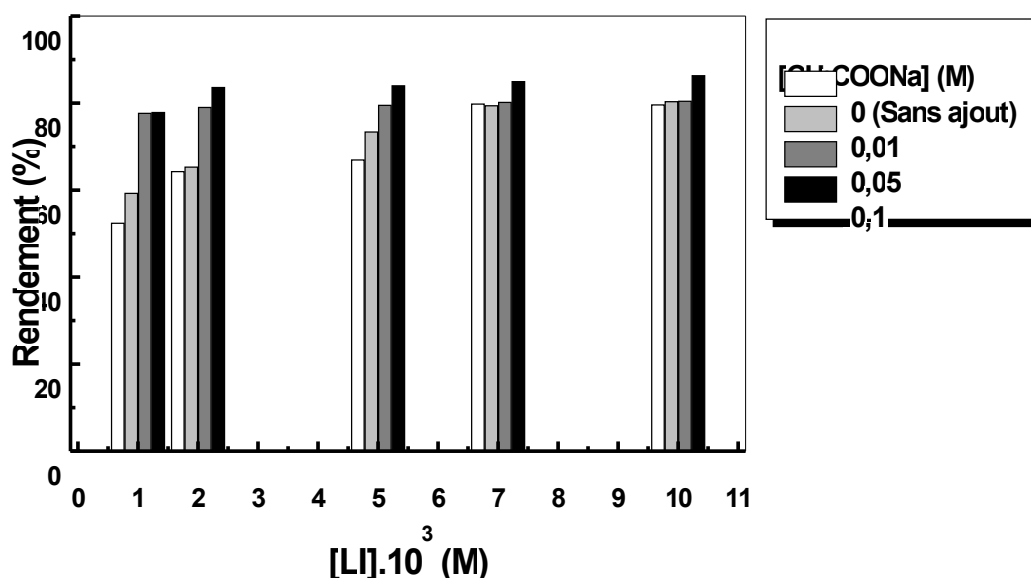


Figure 20 : Evolution des rendements d'extraction du Zn(II) en fonction de la concentration de $[Mlm^+][D2EHP^-]$ à différentes concentrations du CH_3COONa .
 $t_{eq} = 20 \text{ min}$, $[Zn(II)] = 10^{-3} \text{ M}$, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $pHi = 6,64$, $T = 20^\circ \text{C}$.

Les résultats de la **Figure 20** nous montrent que l'ajout de CH_3COONa fait augmenter le rendement d'extraction pour des solutions très diluées en $[Mlm^+][D2EHP^-]$: Les rendements passent de 52,50 % (sans ajout) à 77,97 % (avec 0,1M de sel) pour une concentration en extractant égale à 10^{-3} M et de 67,05 à 84,10 % pour une concentration en extractant égale à $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Pour des solutions très concentrées en liquide ionique ($7 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-2} M), l'ajout du sel à des concentrations de 0,01 et 0,05 M n'a pas d'effet sur le rendement d'extraction. Par contre l'ajout de sel à une concentration de 0,1M, augmente peu le rendement d'extraction.

La **Figure 21** nous montrent que l'ajout de CH_3COONa fait augmenter aussi le rendement d'extraction pour des solutions très diluées en $[Blm^+][D2EHP^-]$ (10^{-3} - $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$): Les rendements passent de 21,36 % (sans ajout) à 64,95 % (avec 0,01M de sel) pour une concentration en extractant égale à 10^{-3} M et de 21,36 à 79,95 % pour une concentration en extractant égale à $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Des diminutions de rendement a été observé à des concentrations en sel égale à 0,1 M, a cause d'une possible compétition de Na^+ et Zn^{2+} vis-vis leurs extraction.

L'augmentation de la concentration de sel n'a pas d'effet remarquable à des solutions très concentrées en extractant. On peut affirmer que l'augmentation de la force ionique a un

effet positif sur le rendement d'extraction jusqu'à saturation.

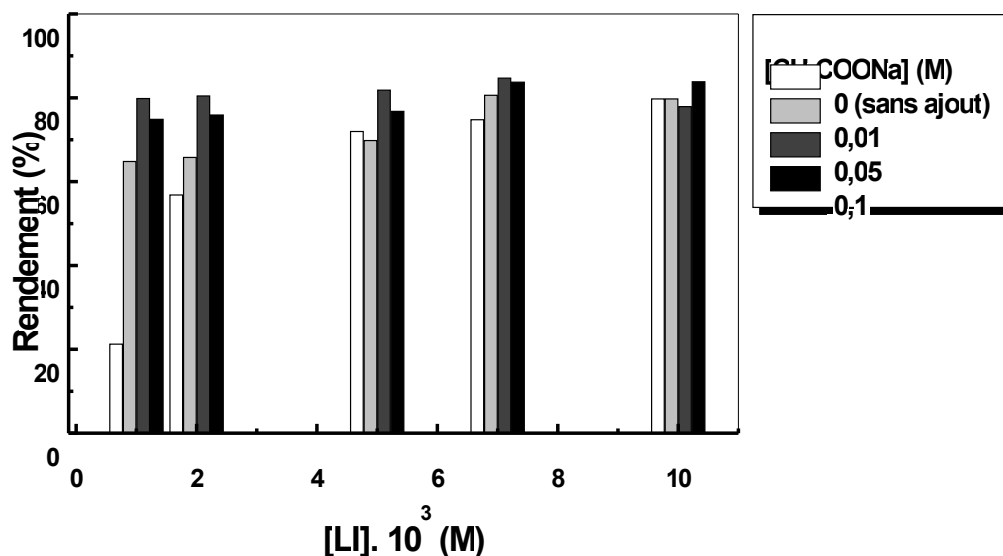


Figure 21 : Evolution des rendements d'extraction du Zn(II) en fonction de la concentration de $[Blm^+][D2EHP^-]$ à différentes concentrations du CH_3COONa .

$t_{eq} = 20 \text{ min}$, $[Zn(II)] = 10^{-3} \text{ M}$, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $pHi = 6,64$, $T = 20^\circ \text{C}$.

II.6.2 Effet de NaCl

Le NaCl a été ajouté dans la phase aqueuse à différentes concentrations (0,01, 0,05 & 0,1 M), pour voir l'effet du contre ion sur l'efficacité d'extraction. Les résultats sont présentés dans la [Figure 22](#).

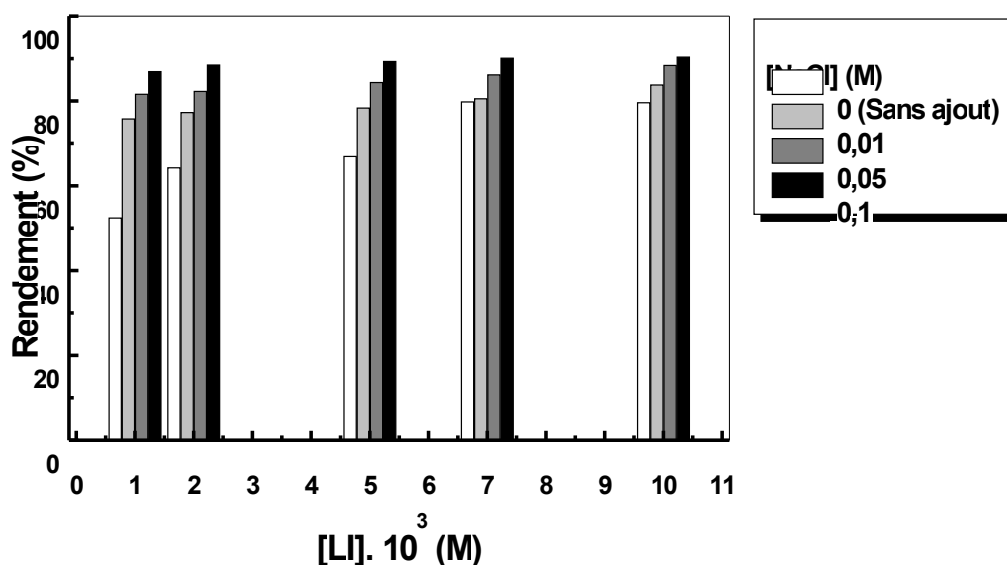


Figure 22 : Evolution des rendements d'extraction du Zn(II) en fonction de la concentration de

*[MIm⁺][D2EHP⁻] à différentes concentrations du NaCl.
 $t_{eq} = 20 \text{ min}$, $[Zn(II)] = 10^{-3} \text{ M}$, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $pHi = 6,64$, $T = 20^{\circ}\text{C}$.*

Les histogrammes de la **Figure 22**, montrent que l'ajout de NaCl dans la phase aqueuse influe d'une manière importante sur l'augmentation du rendement d'extraction et en particulier à des faibles concentrations du liquide ionique (10^{-3} à $5 \cdot 10^{-3}$ M).

Les rendements passent de 52,50 % (sans ajout) à 87,7 % (avec 0,1M de sel) pour une concentration en extractant égale à 10^{-3} M. A des concentrations très élevées de liquide ionique, l'ajout de NaCl, influe peu sur l'efficacité d'extraction.

Pour le système $[BIm^+][D2EHP^-]$, l'addition de NaCl dans la phase aqueuse fait augmenter le rendement d'extraction d'une manière très importante et en particulier pour des concentrations en sel égales 0,01 M. Au delà de cette concentration, des abaissements des rendements ont été observés due à la compétition entre le Na^+ et Zn^{2+} (**Figure 23**).

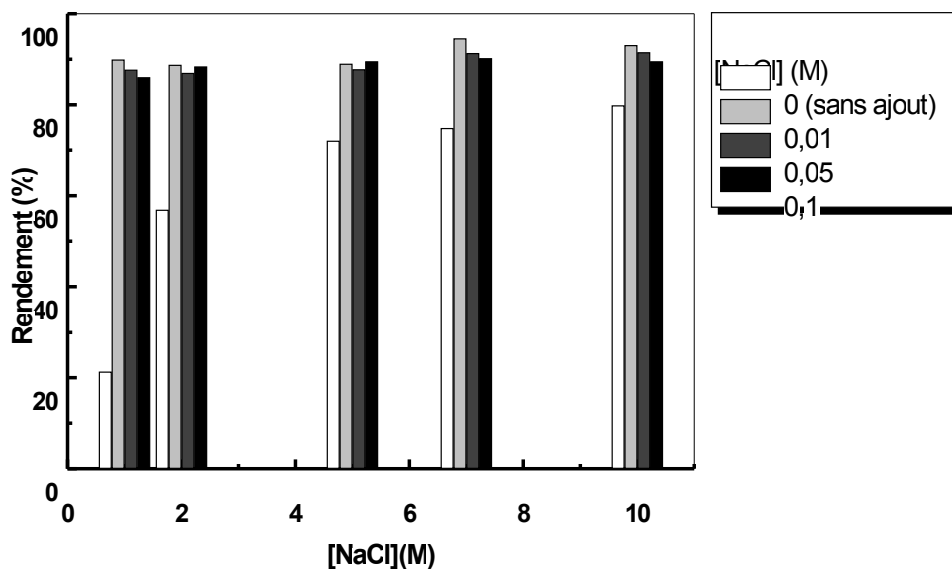


Figure 23: Evolution des rendements d'extraction du Zn(II) en fonction de la concentration de $[BIm^+][D2EHP^-]$ à différentes concentrations du NaCl.

$t_{eq} = 20 \text{ min}$, $[Zn(II)] = 10^{-3} \text{ M}$, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $pHi = 6,64$, $T = 20^{\circ}\text{C}$.

II.6.3 Récapitulatif des extractions de Zn(II) dans différents milieux

Les rendements d'extraction précédemment obtenus sous les différentes conditions (sans ajout, avec l'ajout de CH₃COONa et avec l'ajout de NaCl), sont présentés dans la **Figure 24**.

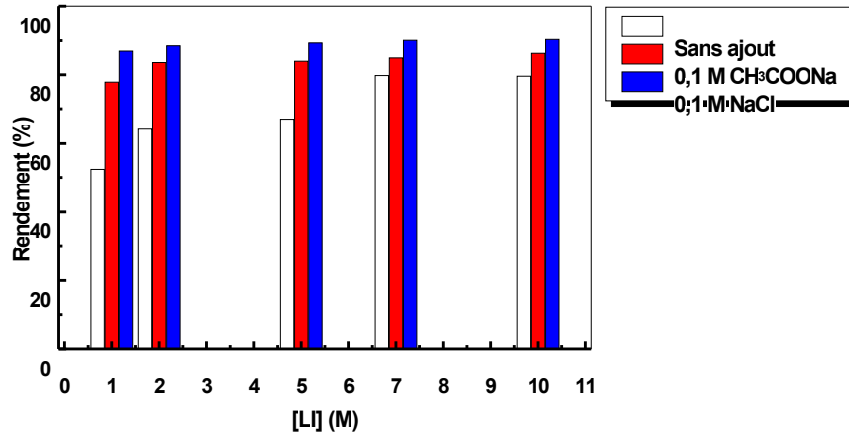


Figure 24 : Effet de la concentration de [M1m⁺][D2EHP⁻] sur le rendement d'extraction du Zn(II) dans différents milieux. $t_{eq} = 20$ min, $[Zn(II)] = 10^{-3}M$, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $pHi = 6,64$, $T = 20^{\circ}C$.

L'effet de la force ionique par l'ajout des sels favorise de manière importante l'extraction du zinc (II). Toutefois, l'effet de NaCl est important par rapport à CH₃COONa (**Figure 25**).

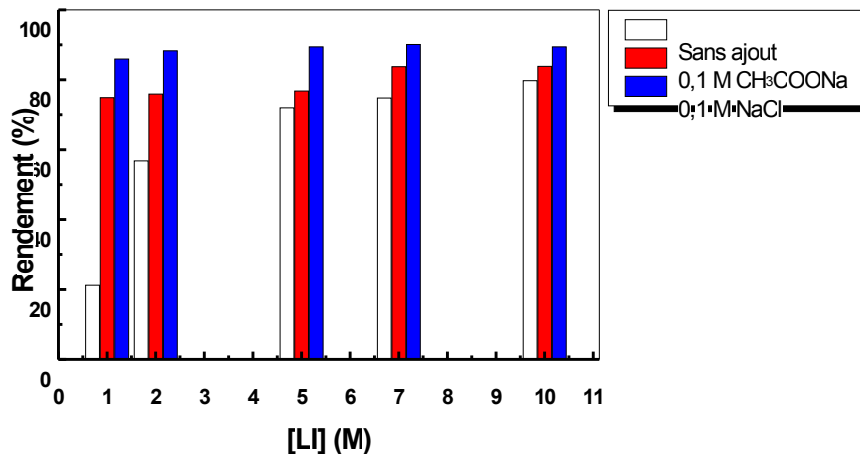


Figure 25 : Effet de la concentration de [B1m⁺][D2EHP⁻] sur le rendement d'extraction du Zn(II) dans différents milieux. $t_{eq} = 20$ min, $[Zn(II)] = 10^{-3}M$, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $pHi = 6,64$, $T = 20^{\circ}C$.

II.7 Quantification des espèces chimiques dans la phase d'alimentation par le programme CHEAQS

Le but de cette partie est l'étude de la variation du rendement d'extraction du Zn (II) à l'équilibre en fonction des paramètres étudiés et du taux d'espèces présentes, pour chaque cas, dans la phase aqueuse. Pour cela, nous avons suivi dans différentes conditions expérimentales, le rendement de l'extraction du Zn(II) par les différents extractants en fonction des pourcentages des espèces présentes dans la phase aqueuse, lesquelles ont été quantifiées par Chemical Equilibrium in Aquatic System (CHEAQS)[42].

II.7.1 Etude simultanée de l'effet de la concentration du CH₃COONa et du taux des espèces présentes sur le rendement d'extraction

Les paramètres d'extraction sont: $V_{aq} / V_{org} = 1$, $[LI] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[Zn(II)] = 10^{-3} \text{ M}$, $T = 20^\circ\text{C}$. Les valeurs des taux des espèces présentes dans la phase d'alimentation avant extraction ainsi que celles des rendements maximaux correspondants à différentes concentrations de CH₃COONa sont présentées dans le [Tableau 11](#):

Tableau 11 : Effet de la concentration du CH₃COONa et du taux des espèces présentes, Sur le rendement d'extraction

[CH ₃ COONa] (M)	Rendement d'extraction (%)		Espèces (%)			
	[MIm ⁺][D2EHP ⁻]	[BIm ⁺][D2EHP ⁻]	Zn ²⁺	Zn(OH) ⁺	Zn(CH ₃ COO) ⁺	Zn(CH ₃ COO) _{2a} ^q
0	52,50	72,10	94,32	0,32	5,33	0,02
0,01	73,47	69,94	78,01	0,22	21,33	0,43
0,05	79,60	81,95	52,55	0,12	44,12	3,20
0,1	84,10	76,89	39,68	0,08	53,39	6,81

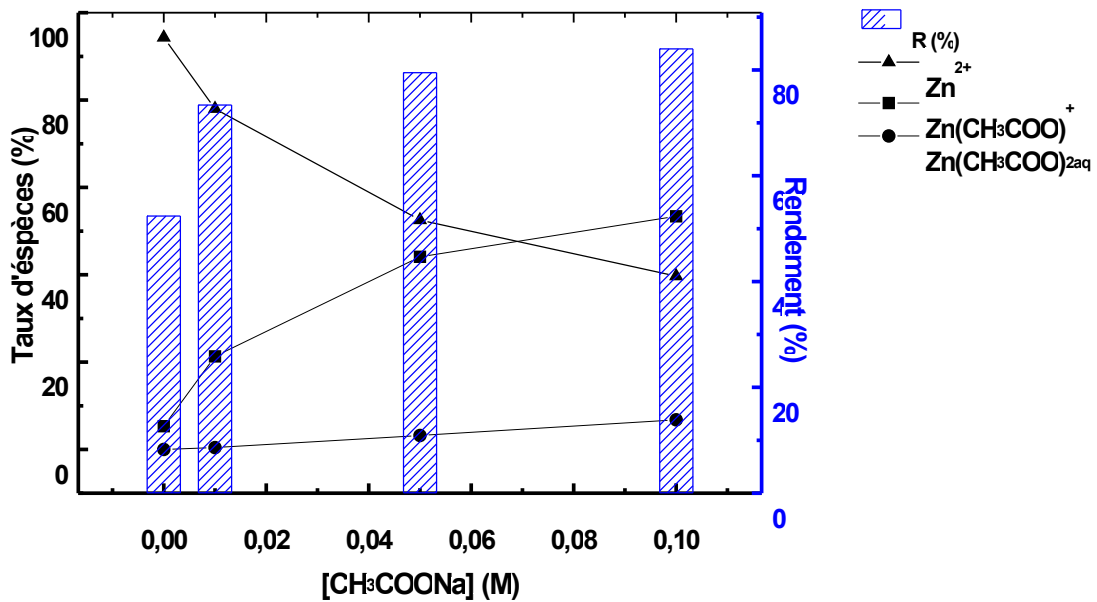


Figure 26 : Variation du taux d'espèces chimiques présentes dans la phase d'alimentation et du rendement d'extraction du Zn(II) par [MIm⁺][D2EHP⁻] en fonction de la concentration du CH₃COONa. $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[LI] = 5.10^{-3}M$, $[Zn(II)] = 10^{-3}M$, $T = 20^{\circ}C$

Les résultats du **Tableau 11**, nous permettent d'observer que les espèces ayant une influence marquante sur le rendement d'extraction, lors de la variation de la concentration en CH₃COONa, sont les ions libres de Zn²⁺ et les espèces Zn(CH₃COO)⁺ et Zn(CH₃COO)_{2aq}.

De la **Figure 26**, On peut voir que l'augmentation du rendement d'extraction par le [MIm⁺][D2EHP⁻] de 52,50 (sans ajout) à 84,10 % (avec 0,1 de sel) est relié à la diminution du pourcentage des espèces de Zn²⁺ de 94,32 à 39,68 % et l'augmentation des espèces Zn(CH₃COO)⁺ et Zn(CH₃COO)_{2aq} de 5,33 à 53,39 % et de 0,02 à 6,81% respectivement.

II.7.2 Etude simultanée de l'effet de la concentration du NaCl et du taux des espèces présentes sur le rendement d'extraction

Les paramètres d'extraction sont: $V_{aq} / V_{org} = 1$, $[LI] = 5.10^{-3} M$, $[Zn(II)] = 10^{-3}M$, $T = 20^{\circ}C$. Les valeurs des taux des espèces présentes dans la phase d'alimentation avant extraction ainsi que celles des rendements maximaux correspondants à différentes concentrations de NaCl sont présentées dans le tableau suivant:

Tableau 12 : Effet de la concentration du NaCl et du taux des espèces présentes,

sur le rendement d'extraction

[NaCl] (M)	Rendement d'extraction (%)		Espèces (%)			
	[MIm ⁺][D2EHP ⁻]	[BIm ⁺][D2EHP ⁻]	Zn ²⁺	Zn(OH) ⁺	Zn(CH ₃ COO) ⁺	ZnCl ⁺
0	52,50	72,10	94,32	0,32	5,33	0
0,01	78,45	89,01	93,75	0,27	4,23	1,7
0,05	84,48	87,79	90,80	0,2	2,90	5,81
0,1	89,46	89,54	87,56	0,17	2,28	9,17

Au vue des résultats du **Tableau 12**, le rendement d'extraction pour les différentes formes de liquide ionique augmente avec l'augmentation de la concentration du NaCl.

Pour le cas de [MIm⁺][D2EHP⁻], l'augmentation du rendement de 52,50 (sans ajout) à 89,46% (0,1M de sel) est relié à la diminution des taux d'espèces de Zn²⁺ et de Zn(CH₃COO)⁺ de 94,32 à 87,56% et de 5,33 à 2,28 % respectivement et de l'augmentation des taux d'espèce ZnCl⁺ de 0 à 9,17% (**Figure 27**).

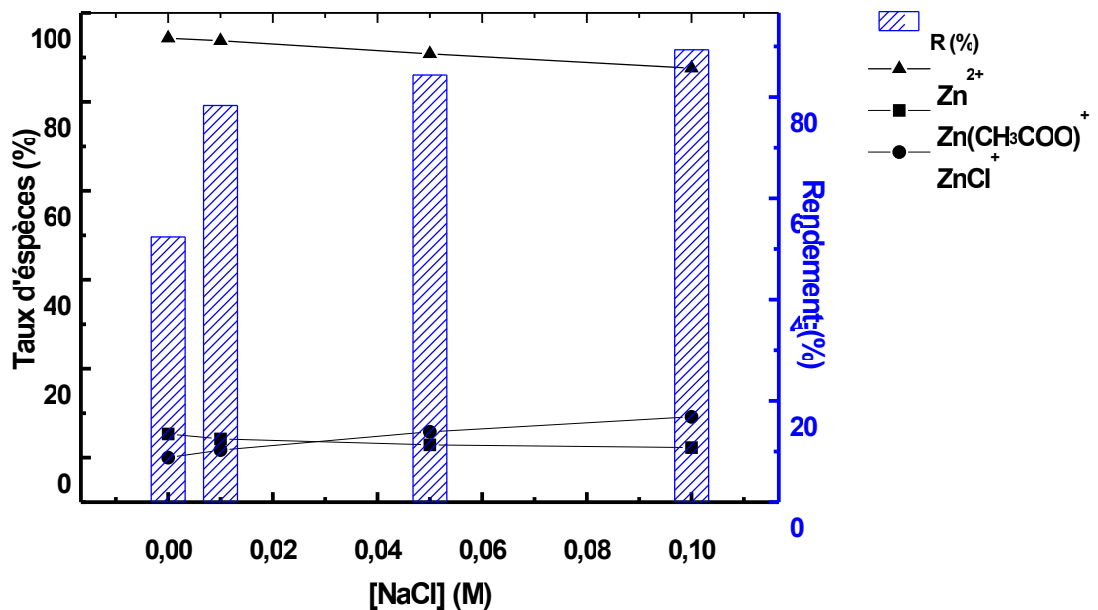


Figure 27 : Variation du taux d'espèces chimiques présentes dans la phase d'alimentation et du rendement d'extraction du Zn(II) par [MIm⁺][D2EHP⁻] en fonction de la concentration du NaCl.

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

II.8 Etude 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 (enthalpie ΔH° , l'entropie ΔS° et l'enthalpie libre ΔG°), pour l'extraction du Zn(II) par les liquides ioniques sont déterminés en utilisant les équations suivantes [43]:

(18)

(19)

(20)

(21)

Où :

K_c : Constante d'équilibre,

T: Température absolue (K),

C_o : Concentration initiale de 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.

L'effet de la température sur l'extraction de zinc par les deux liquides ioniques a été étudié à trois températures différentes: 20, 30 et 45 °C (Figure 12 & 13).

D'après la Figure 28, nous avons obtenu des droites. Les valeurs calculées de ΔH° , ΔS° et ΔG° sont résumées dans le Tableau 13 suivant:

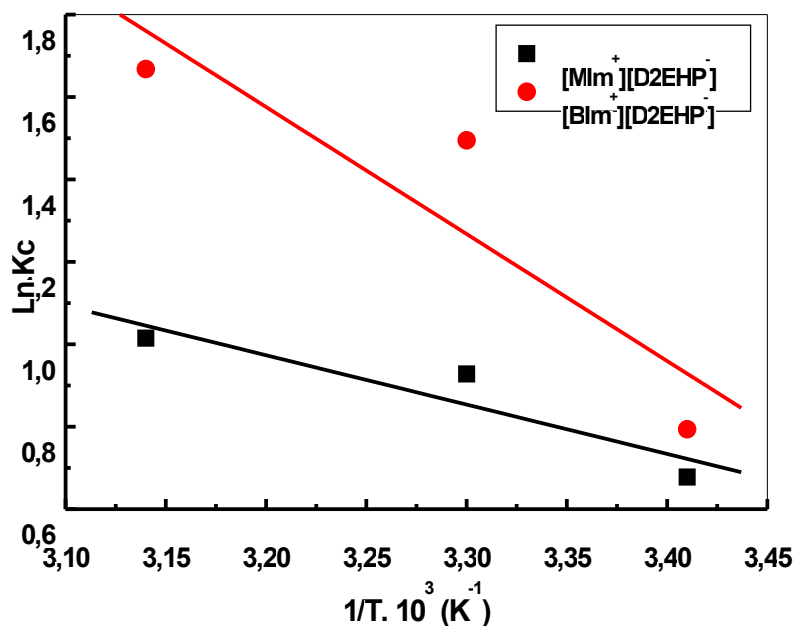


Figure 28 : Evolution de Ln Kc en fonction de 1/T

Tableau 13 : Paramètres thermodynamiques

		[MIm ⁺][D2EHP ⁻]	[BIm ⁺][D2EHP ⁻]
ΔH° (K J/mol)		9,95	25,62
ΔS° (J/mol. K)		39,94	95,07
ΔG° (KJ/mol)	20 °C	-1,750	-2,23
	30 °C	-2,149	-3,19
	45 °C	-2,749	-4,61

Du tableau ci-dessus, on observe que la valeur positive de ΔH° confirme que l'extraction du Zn(II) par les deux liquides ioniques suit un processus endothermique. La valeur positive de ΔS° indique que le transfert de Zn²⁺ de la phase aqueuse vers la phase organique s'accompagne d'une élévation du désordre. Les valeurs négatives de ΔG° indiquent que le processus est spontané. Ainsi la diminution de ΔG° , indique que le processus d'extraction est favorisé par le chauffage.

II.9 Effet de CH₃COOH sur la dés extraction du zinc (II)

Pour la récupération de Zn(II) retenu sur les extractants étudiés, on a choisi l'acide acétique comme éluant. Les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau 14** et présentés dans la **Figure 29**.

Tableau 14 : Effet de la concentration de CH₃COOH sur le rendement de récupération du zinc(II)

[CH ₃ COOH] (M)	Rendement de dés extraction (%)	
	[MIm ⁺][D2EHP ⁻]	[BIm ⁺][D2EHP ⁻]
0,005	48,48	33,56
0,01	53,43	39,49
0,05	63,82	53,01
0,1	86,45	65,12
0,5	99,15	72,27
1	98,04	82,47

De la **Figure 29**, on remarque qu'une solution de CH₃COOH 0,5M et à un rapport volumique $V_{aq} / V_{org} = 1$, est suffisante pour récupérer presque totalement (99,15%) les ions zinc à partir d'une solution organique du [MIm⁺][D2EHP⁻], en une seule étape. Ainsi, à une très faible concentration en CH₃COOH (0,005M), environ 50% du zinc a été récupéré à partir de la phase organique. La récupération du cation métallique a partir du [MIm⁺][D2EHP⁻] est favorable par rapport à [BIm⁺][D2EHP⁻].

Les résultats du **Tableau 14** indiquent que le complexe $[Zn ([BIm^+][D2EHP^-]) (CH_3COO)_2]_{org}$ est plus stable que le complexe $[Zn ([MIm^+][D2EHP^-])_{1/2} (CH_3COO)_2]_{org}$.

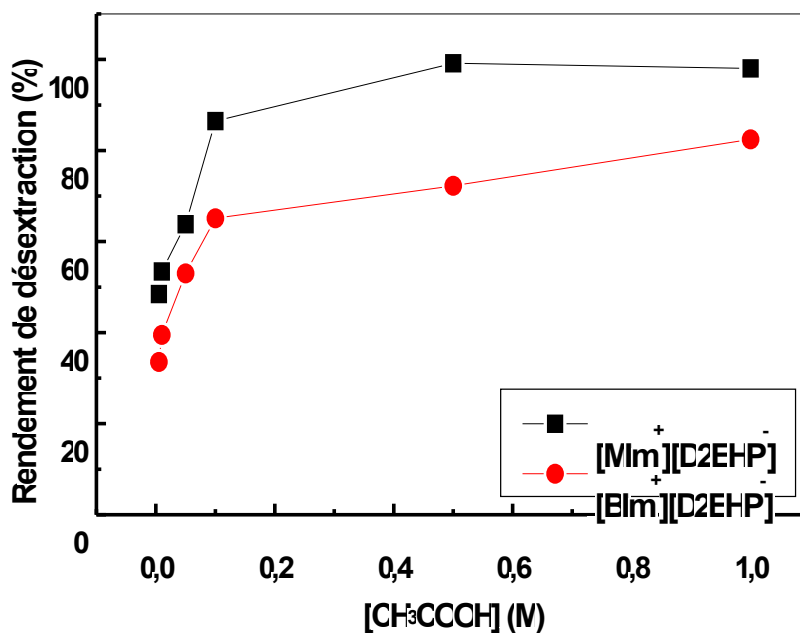


Figure 29: Effet de CH_3COOH sur la récupération du $Zn(II)$ à partir de la phase organique.
 $V_{aq}/V_{org} = 1$. $T = 20^\circ C$.

III. ETUDE PARAMETRIQUE DE L'EXTRACTION DU ZINC (II) PAR LE [BIM⁺][D2EHP⁻] A L'AIDE D'UN PLAN D'EXPERIENCE

L'utilisation du modèle du plan factoriel donne une vision globale et multidimensionnelle du processus [44]. 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.

Les plans d'expériences se révèlent important dans l'optimisation d'un procédé

pourvu de répondre au compromis entre l'ordre d'exactitude et d'économie. L'appel à l'étude des plans d'expérience est requis lorsqu'on est en présence de plusieurs paramètres expérimentaux qui peuvent influencer la technique en question.

III.1 Plan d'expérience

Un plan d'expériences (plan expérimental) est une stratégie optimale permettant de prédire avec le maximum de précision une réponse à partir d'un nombre minimal d'essais et en utilisant un modèle postulé.

Les plans d'expériences sont apparus en 1925 avec les travaux de Fisher. Les premières applications ont été pour l'agriculture dont l'importance était de réduire le nombre d'expériences (simulation) pour connaître l'influence de différents paramètres.

Le docteur G. Taguchi, dans les années 70, a su rendre les plans d'expériences plus lisibles et exploitables pour l'industrie ou l'on peut les retrouver aujourd'hui à tous les niveaux. Les plans d'expériences sont aussi un outil faisant partie de l'arsenal utilisé pour la maîtrise de la qualité.

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles [45]. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, Y , et des variables, X_i .

$$Y = F(X_i) \quad (22)$$

La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle de **d'espace expérimental** et celle de **modélisation mathématique** des grandeurs étudiées.

III.2 Notion d'espace expérimental

Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la **réponse**, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme variable on utilisera le mot

facteur. La réponse dépend donc de un ou plusieurs facteurs.

Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté. La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée **niveau**. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut.

L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le domaine du facteur. On a l'habitude de noter le niveau bas par -1 et le niveau haut par +1. S'il y a un second facteur, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. On définit, comme pour le premier facteur, son niveau haut, son niveau bas et son domaine de variation [45].

Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. On obtient ainsi un espace appelé **l'espace expérimental** (Figure 30).

Facteur 2

Espace expérimental

Facteur 1

Figure 30: Espace expérimental défini entre deux facteurs

Le niveau X_1 du facteur 1 et le niveau X_2 du facteur 2 peuvent être considérés comme les coordonnées d'un point dans ce système d'axes. Un plan d'expériences est représenté par un ensemble de points expérimentaux.

Le regroupement des domaines des facteurs définit le **domaine d'étude**. Ce domaine d'étude est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire des essais.

Une étude, c'est-à-dire plusieurs expériences bien définies, est représentée par des points repartis dans le domaine d'étude (Figure 31).

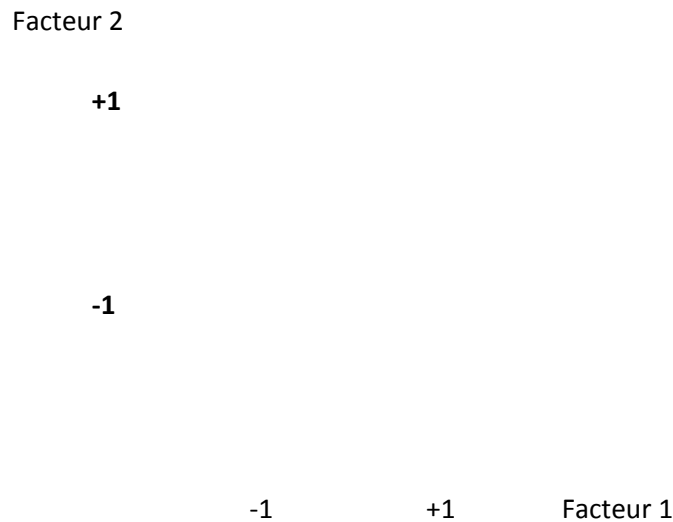


Figure 31: Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude défini

III.3 Notion de surface de réponse

Les niveaux X_i représentent les coordonnées d'un point expérimental et Y est la valeur de la réponse en ce point. On définit un axe orthogonal à l'espace expérimental et on l'attribue à la réponse. La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. Un plan à deux facteurs utilise un espace à trois dimensions pour être représenté: une dimension pour la réponse, deux dimensions pour les facteurs.

À chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. À l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface de réponses (**Figure 32**). Le nombre et l'emplacement des points d'expériences est le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences.

Réponse

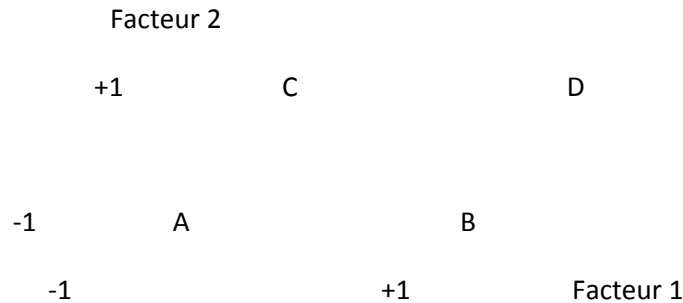


Figure 32 : Surface de réponse

III.4 Modélisation mathématique

On choisit a priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. On prend un développement limite de la série de Taylor-Mac Laurin. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé:

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \dots + \sum a_{ii} X_i^2 + \dots + \sum a_{ij\dots z} X_i X_j \dots X_z \quad (23)$$

Y est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.

X_i représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai.

a₀, a_i, a_{ij}, et a_{ij\dots z} sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences. Ce modèle est appelé **modèle postulé** ou **modèle a priori** [45].

Dans notre étude, une série de 27 expériences ont été faites selon un plan factoriel 3³ en faisant varier le pH initial (X₁), la concentration de liquide ionique « [BIm⁺][D2EHP⁻] » (X₂)

et la concentration du NaCl (X_3) (**Tableau 15**).

Les valeurs des autres paramètres sont fixés: $V_{aq}/V_{org} = 1$, $[Zn(II)] = 10^{-3}$ M, $t_{eq} = 20$ min et $T = 20^\circ\text{C}$.

Tableau 15 : Les niveaux des facteurs utilisés dans le plan factoriel 3^3

Niveau	Valeur réduite	pHi	[LI] (M)	[NaCl] (M)
Minimal	-1	2,47	10^{-3}	0
Moyen	0	4,55	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
maximal	+1	6,64	10^{-2}	10^{-2}

Pour un plan factoriel de 3 niveaux et 3 facteurs X_1 , X_2 et X_3 , on obtient l'équation suivante:

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{123} X_1 X_2 X_3 + a_{11} X_1^2 + a_{22} X_2^2 + a_{33} X_3^2 \quad (24)$$

Les calculs du modèle sont faits en utilisant des valeurs non-dimensionnelles des différents niveaux.

Le **Tableau 16** résume les valeurs des coefficients du modèle, censés décrire les effets individuels des paramètres, ainsi que leurs interactions possibles.



N°	Valeurs réduites			Valeurs réels			Rendement(%)
				pHi	[LI](M)	[NaCl](M)	

	X ₁	X ₂	X ₃				
1	-1	-1	-1	2,47	10 ⁻³	0	15,52
2	-1	-1	0	2,47	10 ⁻³	0,005	75,50
3	-1	-1	+1	2,47	10 ⁻³	0,01	71,50
4	-1	0	-1	2,47	5,5.10 ⁻³	0	46,90
5	-1	0	0	2,47	5,5.10 ⁻³	0,005	83,61
6	-1	0	+1	2,47	5,5.10 ⁻³	0,01	70,88
7	-1	+1	-1	2,47	10 ⁻²	0	77,85
8	-1	+1	0	2,47	10 ⁻²	0,005	92,33
9	-1	+1	+1	2,47	10 ⁻²	0,01	91,98
10	0	-1	-1	4,55	10 ⁻³	0	41,93
11	0	-1	0	4,55	10 ⁻³	0,005	78,40
12	0	-1	+1	4,55	10 ⁻³	0,01	84,09
13	0	0	-1	4,55	5,5.10 ⁻³	0	89,10
14	0	0	0	4,55	5,5.10 ⁻³	0,005	91,89
15	0	0	+1	4,55	5,5.10 ⁻³	0,01	91,54
16	0	+1	-1	4,55	10 ⁻²	0	57,33
17	0	+1	0	4,55	10 ⁻²	0,005	60,66
18	0	+1	+1	4,55	10 ⁻²	0,01	65,99
19	+1	-1	-1	6,64	10 ⁻³	0	23,20
20	+1	-1	0	6,64	10 ⁻³	0,005	83,26
21	+1	-1	+1	6,64	10 ⁻³	0,01	88,23
22	+1	0	-1	6,64	5,5.10 ⁻³	0	74,28
23	+1	0	0	6,64	5,5.10 ⁻³	0,005	80,12
24	+1	0	+1	6,64	5,5.10 ⁻³	0,01	91,26
25	+1	+1	-1	6,64	10 ⁻²	0	79,51
26	+1	+1	0	6,64	10 ⁻²	0,005	97,21
27	+1	+1	+1	6,64	10 ⁻²	0,01	96,60

Tableau 16 : Conception expérimentale du plan factoriel 3³

Les calculs du modèle sont faits en utilisant le logiciel Statgraphics. La résolution du matrice nous donne le modèle polynomial suivant:

$$R = 87,73 + 4,87 X_1 + 8,77 X_2 + 13,69 X_3 + 1,00 X_1^2 - 1,75 X_1X_2 + 0,42 X_1X_3 - 8,77 X_2^2 - 10,27 X_2X_3 - 12,69 X_3^2 - 0,76 X_1X_2X_3 \quad (25)$$

Les effets individuels et combinés des différents paramètres sont discutés sur la base

de la valeur absolue et du signe de chaque coefficient (**Tableau 17**). Ces valeurs des différents coefficients définissent la force de l'effet correspondant et la façon dont ils agissent sur le rendement d'extraction du Zn(II).

D'après le **Tableau 17**, on constate que:

L'effet de la concentration de NaCl sur le rendement d'extraction du Zn (II) est le plus élevé suivi de la concentration du liquide ionique et en fin de le pH initial de la phase aqueuse. 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 zinc(II) augmente avec tous les paramètres séparément: [NaCl], [LI] et de (pHi).

L'interaction de deux facteurs est aussi significative: les facteurs a_{12} et a_{23} sont positifs, cela signifie que l'interaction de la concentration du LI avec le pHi ou avec la concentration du sel fait augmenter le rendement d'extraction. Par contre l'interaction entre le pHi et la concentration du sel fait diminuer l'efficacité d'extraction. Ainsi, l'effet d'interactions des trois facteurs fait diminuer le rendement d'élimination du Zn(II).

Tableau 17 : Les coefficients du modèle et de leurs effets correspondants

Variable	coefficient	Valeur	Effet sur la réponse
	a_0	87,73	Rendement au centre
X_1	a_1	4,87	(+) Effet important de X_1
X_2	a_2	8,77	(+++) Effet Très important de X_2
X_3	a_3	13,69	(+++++) Effet très important de X_3
X_1X_2	a_{12}	1,00	(+) Interaction favorable entre X_1 et X_2
X_1X_3	a_{13}	- 1,75	(-) Interaction défavorable entre X_1 et X_3
X_2X_3	a_{23}	0,42	(+) Interaction favorable entre X_2 et X_3
$X_1X_2X_3$	a_{123}	-0,76	(-) Interaction défavorable entre X_1 , X_2 et X_3
X_1^2	a_{11}	- 8,77	Interaction quadratique importante de X_1
X_2^2	a_{22}	- 10,27	Interaction quadratique importante de X_2
X_3^2	a_{33}	- 12,69	Interaction quadratique importante de X_3

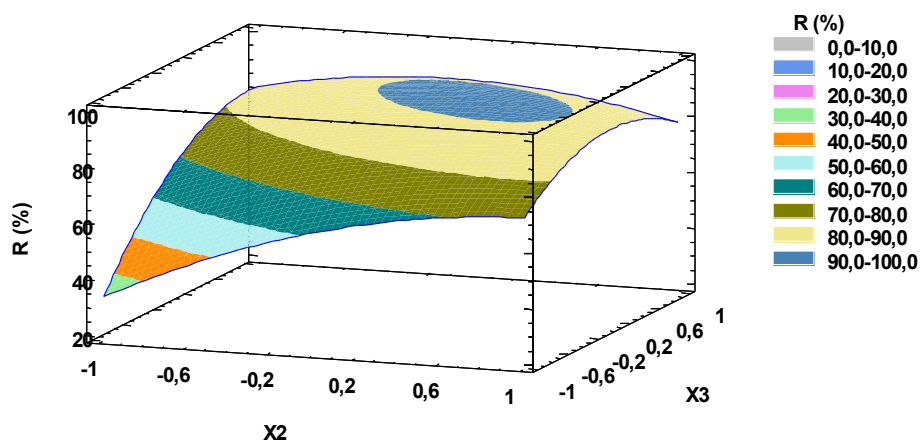
(+) effet favorable; (-) effet défavorable

Des courbes de réponse (**Figure 33**) sont tracées en fixant successivement les trois facteurs à des valeurs centrales selon les équations suivantes, données dans le **Tableau 18**.

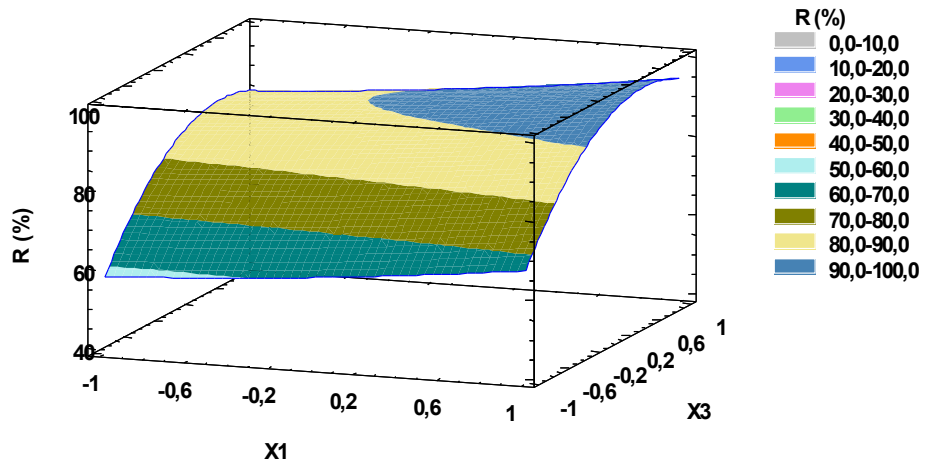
Tableau 18: Equations des réponses aux centres pour les trois facteurs.

Variable fixée	Equation polynomiale
$X_1 = 0$	$R (\%) = 87,73 + 8,77 X_2 + 13,69 X_3 - 8,77 X_2^2 - 10,27 X_2 X_3 - 12,69 X_3^2$
$X_2 = 0$	$R (\%) = 87,73 + 4,87 X_1 + 13,69 X_3 + 1,00 X_1^2 + 0,42 X_1 X_3 - 12,69 X_3^2$
$X_3 = 0$	$R (\%) = 87,73 + 4,87 X_1 + 8,77 X_2 + 1,00 X_1^2 - 1,75 X_1 X_2 - 8,77 X_2^2$

(a)



(b)



(c)

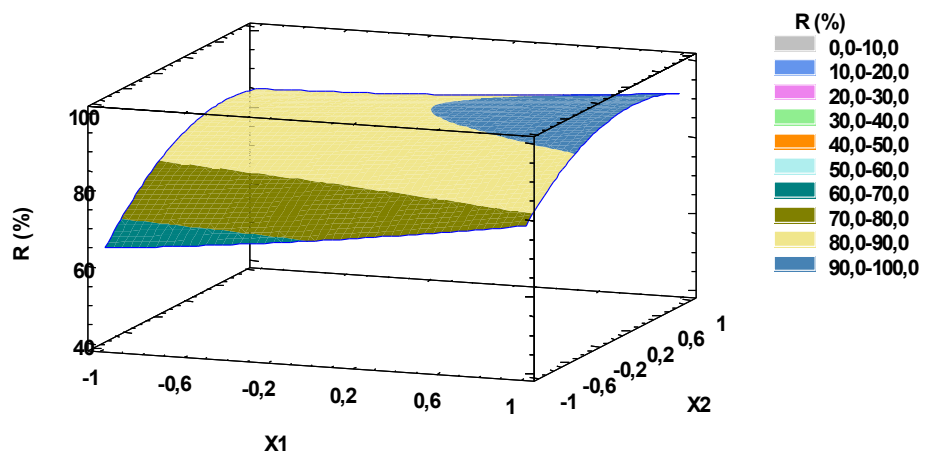


Figure 33: Surfaces des réponses

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

Résumé

Ce travail, basé sur la technique d'extraction liquide-liquide, a eu pour objectif d'étudier le pouvoir d'extraction du zinc (II) en milieu acétate par des liquides ioniques: les phosphates de 1-méthyl & le 1-butyl-imidazolium di (2-éthylhexyl). L'analyse quantitative du Zn(II) en phase aqueuse a été suivit par spectrophotométrie UV-Visible en utilisant comme complexant le 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN). Les meilleures conditions d'extraction ont été déterminées en faisant varier différents paramètres physico-chimiques tels que : temps de contact, concentration en extractant, rapport volumique, pH, force ionique et température. L'équilibre d'extraction est atteint après 20 min d'agitation. La stœchiométrie entre l'extractant et le métal est de 1/2 et 1 pour [MIm⁺][D2EHP⁻] et [BIm⁺][D2EHP⁻] respectivement. L'effet de la force ionique par l'ajout de CH₃COONa et NaCl, favorise de manière importante l'extraction du zinc (II). Les grandeurs thermodynamiques de l'équilibre d'extraction ont montré le caractère endothermique et la spontanéité de l'extraction de l'ion zinc par les liquides ioniques. La récupération du Zn(II) à partir d'une phase organique saturée a été aussi examinée par l'ajout de l'acide acétique. Une modélisation par le plan factoriel 3³ a été réalisée afin de prédire l'influence des paramètres étudiés sur le système d'extraction du Zn (II) par le [BIm⁺][D2EHP⁻].

Mots-Clés: Extraction liquide-liquide, liquide ionique, zinc (II), Force ionique, Plan factoriel

Absract

This work, based on the liquid-liquid extraction technique was aimed to study the extraction power of zinc (II) in acetate medium by ionic liquids: the 1-butyl- & 1-methyl-imidazolium di(2-ethylhexyl) phosphates. The quantitative analysis of Zn (II) in aqueous phase was followed by spectrophotometric UV-Visible using the 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) as a complexant. The best conditions of extraction were given while varying various physicochemical parameters such as contact time, extractant concentration, volume ratio, pH, ionic strength, and temperature. The extraction equilibrium was established in 20 min. The stoichiometry between the metal and the extractant is 1/2 and 1 for ([MIm⁺] [D2EHP⁻]) and ([BIm⁺] [D2EHP⁻]) respectively. The ionic strength had positive effect on the extraction efficiency of the zinc ion. The thermodynamic parameters of extraction equilibrium of Zn(II) with ionic liquids show the process is endothermic and spontaneous in nature. The recovery of Zn (II) from a saturated organic phase was also examined by the addition of the acetic acid.¶ A modeling by the factorial design 3³ was carried out in order to predict the influence of the parameters studied on the system of extraction of Zn (II) by [BIm⁺][D2ÈHP⁻].¶

Keywords: liquid-liquid extraction, ionic liquid, zinc(II), ionic strength, factorial design