

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

Contribution à l'étude bibliographique des liquides ioniques

Présenté par : **NOM: MESBAHI** **PRENOM: NAIMA**

Soutenu publiquement, le 15 /03 / 2020, devant le Jury composé de :

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
<i>Mr. ADKHIS Ahmed</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Président</i>
<i>Mr. SAHMOUNE AMAR</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>rapporteur</i>
<i>Mme KLALECHE Lynda née MITICHE</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au département de chimie de la faculté des Sciences de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

*Je tiens tout d'abord à exprimer mes remerciements à **Mr SAHMOUNE Amar**, Professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude pour ses conseils judicieux et pour toute l'aide qu'il m'a apportée pour la réalisation de ce travail.*

*Je remercie vivement **Mr. ADKHIS AHMED** avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.*

*Et mes remerciements les plus vifs s'adressent aussi à **Mme MITICHE/KLALECHE Lynda**, d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer mon travail.*

Je tiens remercier également tous les enseignants de département de chimie, pour leur aide pendant les années de mes études.

Enfin, je remercie ma famille et mes proches pour leur soutien et pour leurs encouragements permanents.

Dédicaces

*A l'aide de Dieu tout puissant, qui trace le chemin de ma vie j'ai
pu arriver à réaliser ce modeste travail que je le dédie :*

A mes parents qui ont toujours veillé sur moi, et

m'ont toujours soutenue

A Mes frères et Mes sœurs

A Sofiane

Et sa famille

A tous mes amis ainsi qu'à tous mes camarades de master

Liste Des Abréviations

LISTE DES ABREVIATIONS

Aliquat 336: Tri-octyl méthyl ammonium chloride $R_4N^+Cl^-$

CYPHOS: Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumchloride. $PR_4^+Cl^-$

IR: spectroscopie infrarouge

LI: Liquide ionique

MLS: Membrane liquide supportée

MPI: membrane polymère d'inclusion

NPOE: nitrophényl octyl éther

RMN: Résonance magnétique nucléaire

GES : gaz à effet de serre

TAC: Triacétate de cellulose

THTDPCI: chlorure de trihexyl(tetradecyl)phosphonium

THTDPS: salicylate de trihexyl(tetradecyl)phosphonium

TOMAS: salicylate de trioctylmethylammonium

Listes Des Figures Et Tableaux

Listes Des Figures

Figure I. 1: Exemples de cations et d'anions et structure de quelques liquides ioniques

Figure I. 2: Les chaînes alkyles les plus utilisées

Figure I.3 : Représentation de modèles de structure des LIS

Figure I.4 (a) : spectre infrarouge du TOMAS

Figure I. 4 (b) : spectre infrarouge du TOMAS

Figure II.1: Principales applications des liquides ioniques

Liste des Tableaux

Tableau I.1 Structure de quelques anions

Tableau I.2 Analyse élémentaire (N, C, H et S, en%) du TOMAS

TableauII.1 liquides ioniques (le cation) les plus connus et les plus utilisés.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	----------

Chapitre I

Rappels Bibliographiques

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
I.1.Généralités sur les liquides ioniques.....	3
I.1.1.Définition	3
I.2.Constitution et structure des liquides ioniques LIS.....	3
I.2.1.Constitution des LIS	3
I 1.2.1.1. Exemples de cations	4
I 1.2.1.2 .Exemples d'anions.....	4
I.1.2.1. 3. Exemples de liquides ioniques	5
I.2.2.Structure des LI	5
I.3.Préparation et purification des liquides ioniques(LIS).....	8
I.3.1. Synthèse des liquides ioniques (TOMA ⁺ S ⁻), (THTDPCl) et (THTDPS).....	8
I. 3.2. Spectres Infrarouges des liquides ioniques du TOMAS.....	10
I. 3.3. Analyse par RMN duTOMAS	12
I. 3.4. Analyse élémentaire (N, C, H et S, en%) du TOMAS	12
I. 3.5. Synthèse de liquides ioniques de type N-alkylimidazolium.....	13
I. 4. Propriétés physiques et chimiques des liquides ioniques	14
I. 4.1.Température de fusion et stabilité thermique.....	15
I.4.2. Densité et viscosité	15
I. 4.3. Solubilité des LI	16
I. 4.3.1. Solubilité de LI dans l'eau	16

I. 4.3.2. Solubilité des LI dans les solvants organiques.....	16
I.4.4.Toxicité des liquides ioniques.....	16
I.5. Conclusion	17
Références bibliographiques	19

Chapitre II

Applications des Liquides Ioniques (Li)

II .Applications des Liquides Ioniques (Li).....	21
II.1.Introduction.....	21
II. 2. Liquides ioniques les plus utilisés	21
II.3.Applications des liquides ioniques	23
II. 3. 1. Applications des liquides ioniques en hydrométallurgie	23
II. 3. 2. Applications des liquides ioniques dans les techniques séparatives.....	25
II. 3. 3. Désulfuration des carburants	25
II. 3. 4. Extraction liquide-liquide de composés organiques	26
II.3.5. Application des LI en chromatographie en phase gazeuse	26
II.4.Utilisation des LI comme capteurs de gaz à effet de serre	26
II. 4.1. Solvants chimiques	27
II.4.2. Solvants physiques.....	27
II.4.3.Solvants hybrides	27
II. 4.4. Liquides Ioniques (LI)	27
II.5.Application des LI en synthèse organique et en catalyse	28
II.6. Application des LI en électrochimie	28
II.7.Avantages des liquides ioniques	29
II.8.Conclusion	30
Références bibliographiques	31
CONCLUSION GENERALE.....	35

INTRODUCTION

Depuis ces vingt dernières années, le développement du secteur de la chimie a apporté de nombreux avantages pour les êtres humains et leur vie sociale en général. Parmi les domaines de la chimie qui ont le plus contribué à l'amélioration de notre vie quotidienne, on peut citer celui de la chimie médicale et pharmaceutique, de l'informatique, de l'électronique, de l'industrie agro-alimentaire, des plastiques et des cosmétiques. On constate aujourd'hui que la plupart des produits chimiques utilisés dans ces différents domaines présentent des dangers qu'on ne peut plus ignorer. Ils sont, en particulier, potentiellement nocifs, cancérigènes et responsables de la pollution de l'environnement et du réchauffement climatique. Afin de réduire tous ces inconvénients, le concept de la chimie verte a été inventé dans les années 1990 et dont les objectifs sont la conception, et la synthèse de produits chimiques moins nocifs. Dans l'optique d'un remplacement des produits chimiques potentiellement toxiques et couramment utilisés dans plusieurs domaines de la chimie, les liquides ioniques (LIs) ont été les premiers à être proposés comme réactifs alternatifs beaucoup moins toxiques.

Dans ce travail de master, nous présentons une revue bibliographique sur les liquides ioniques structurée comme suit :

Dans le premier chapitre, nous exposerons des généralités sur les liquides ioniques (définition des liquides ioniques, préparation des liquides ioniques, structure des liquides ioniques, propriétés physico chimiques et stabilité)

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons une étude bibliographique sur quelques applications sommaires des liquides ioniques dans les divers domaines de la chimie organique et minérale. Nous exposerons quelques travaux de recherche portant sur leur utilisation en tant qu'agents d'extraction de métaux par les procédés d'extraction liquide-liquide et membranaires.

Nous terminons par une conclusion générale

CHAPITRE I

Rappels Bibliographiques

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Généralités sur les liquides ioniques

I.1.1. Définition

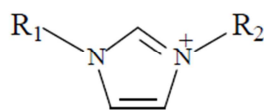
Les liquides ioniques LI sont des sels caractérisés par une température de fusion proche de la température ambiante et inférieure à 100°C. La plupart d'entre eux sont liquides à température ambiante et ils sont différents des sels fondus inorganiques dont les températures de fusion sont beaucoup plus élevées. Les liquides ioniques notés (Q^+X^-) sont constitués d'un cation organique Q^+ , associé à un anion inorganique ou organique X^- avec des combinaisons cations/anions permettant de former un nombre élevé d'autres liquides ioniques [1]. Parmi les cations organiques : le cation tétra alkylammonium ($R^+R_3N^+$) et le tétra alkylphosphonium ($R^+R_3P^+$) sont les plus étudiés. Dans le tableau I.1., nous avons porté les anions inorganiques, organiques et polynucléaires. Le premier liquide ionique a été trouvé dans la réaction de Friedel-Crafts au 19^{ème} siècle. En 1914, Walden synthétisa le nitrate d'éthylammonium ($EtNH_3^+(NO_3)^-$) qui fût le premier liquide ionique (RTIL) à être préparé à la température ambiante. Dans les années qui suivent plusieurs liquides ioniques ont été préparés. A partir des années 60, en raison de leurs propriétés remarquables, les liquides ioniques ont commencé à trouver plusieurs applications potentielles dans différents domaines industriels et la chimie de ces composés a connu un essor considérable.

I.2. Constitution et structure des liquides ioniques LI_s

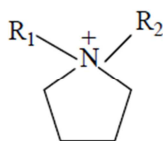
I.2.1. Constitution des LI_s

Il existe un grand nombre de liquides ioniques. Ils sont formés par l'association d'un cation organique hétérocyclique constitué de radicaux organiques formés de carbone et d'hydrogène et d'un hétéroatome basique tel que l'azote, le phosphore ou le soufre et d'un anion qui peut être également organique ou minéral. Des exemples de structure de cations organiques, d'anions organiques et minéraux et de quelques structures de liquides ioniques sont présentés sur les Figures 1.1. et 1.2.

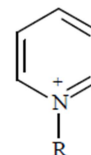
1.2.1.1. Exemples de cations



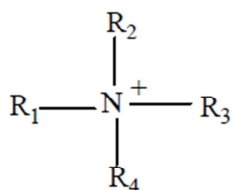
1,3-dialkyl- imidazolium



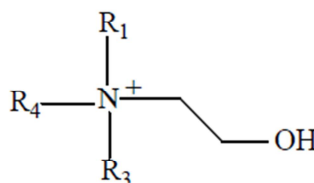
dialkyl-pyrrolidinium



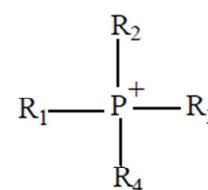
pyridinium



ammonium quaternaire



cholinium



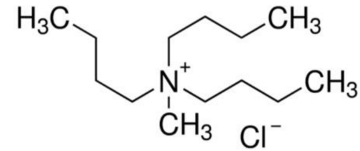
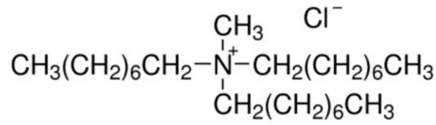
phosphonium

1.2.1.2 .Exemples d'anions

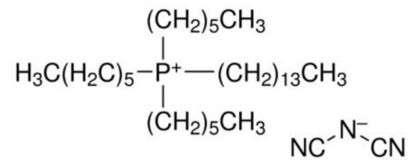
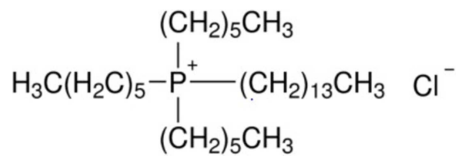
Nature de l'anion		
Mononucléaire		Polynucléaire
Inorganique	Organique	
F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , BF ₄ ⁻ et PF ₆ ⁻ , (B(CN) ₄) ⁻ , (C ₂ F ₅ BF ₃) ⁻ , (CH ₃ BF ₃) ⁻ (AlI ₄) ⁻ , SCN ⁻	(CF ₃ SO ₂) ₃ C ⁻ , (CF ₃ SO ₃) ⁻ , (CF ₃ CO ₂) ⁻ , (C ₄ F ₉ SO ₃) ⁻ , (CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	Cl ⁻ /AlCl ₃

Tableau I.1: structures de quelques anions associés aux liquides ioniques

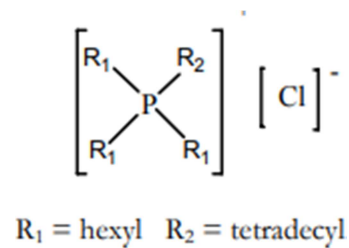
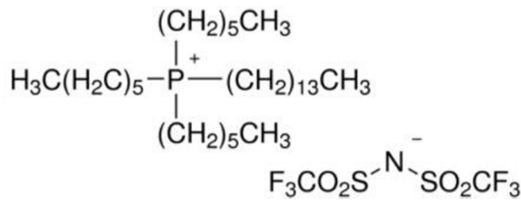
1.2.1.3. Exemples de liquides ioniques



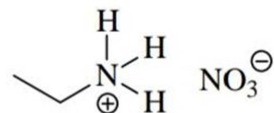
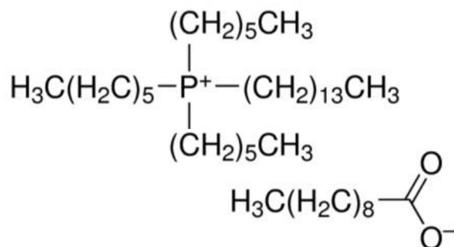
Aliquat 336 (chlorure de diméthyl et hyltrioctylammonium) chlorure de tributylméthylammonium



Chlorure de trihexyltetra de cylophosphonium dicyanamide de trihexyltetra de cylophosphonium

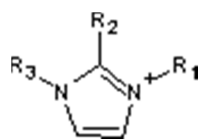


amide de Trihexyltetra de cylophosphonium chlorure de trihexyl (tetradecyl) phosphonium
bis(trifluorométhyle et hylsulfonyl) CyphosIL101

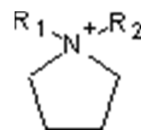


Trihexyltetra de cylophosphonium de canoate

Nitrate d'éthylammonium



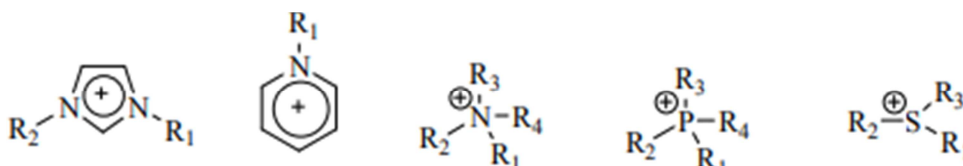
Alkylimidazolium



Alkylpyrrolidinium

Figure I. 1: Exemples de cations et d'anions et structures de quelques LI

- Les liquides ioniques les plus étudiés sont à base de cations imidazolium, pyridinium, ammonium, phosphonium et sulfonium.
- Les chaînes alkyles les plus utilisées couramment sont : méthyl, éthyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, octyl, et decyl [2].

**Figure I. 2:** Les chaînes alkyles les plus utilisées

I.2.2. Structure des LI

Bien que le terme « liquides ioniques » laisse à penser que ces derniers sont des composés complètement dissociés, plusieurs de leurs paramètres expérimentaux dont la viscosité et la conductivité électrique montrent qu'ils sont associés et existent sous forme de composés d'ions : cation-anion. Les différentes récentes études de modélisation et d'analyse des liquides ioniques par diffraction des rayons X montrent que ces derniers sont bien structurés et se présentent sous forme de paire d'ions, de clusters ioniques et de systèmes de dimension intermédiaire entre macroscopique et microscopique (mésoscopiques) avec des réseaux de liaison hydrogène et à l'état liquide cristallin [3-6]. La figure I.3 présente ces différentes structures.

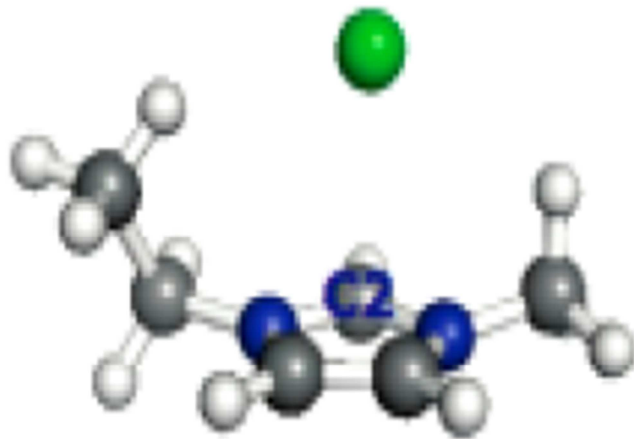


Figure I. 3: paire d'ions

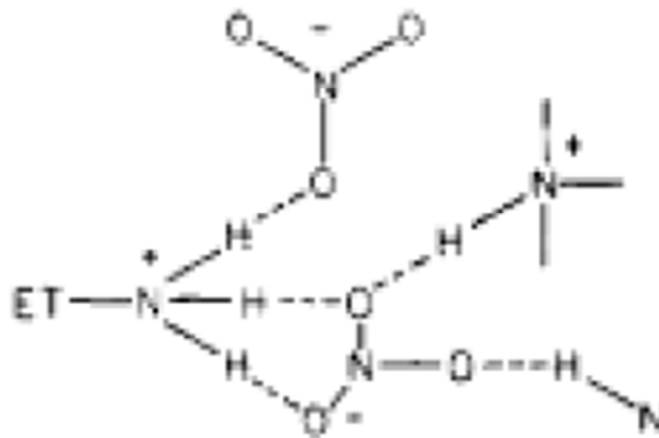


Figure I. 4: Réseaux liaison H

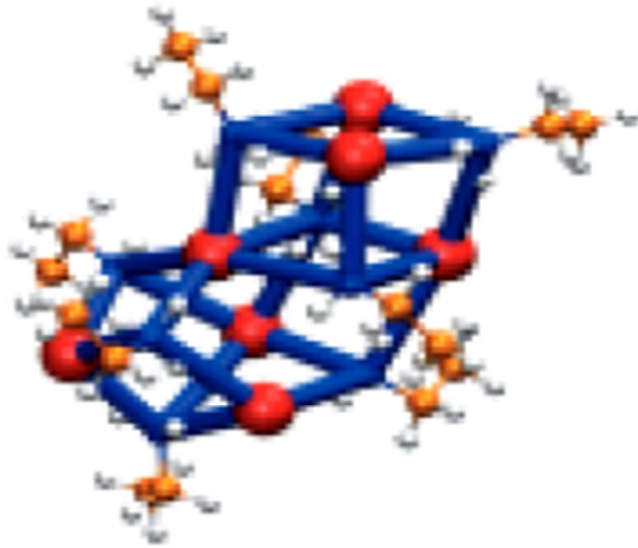


Figure I. 5: Clusters ioniques

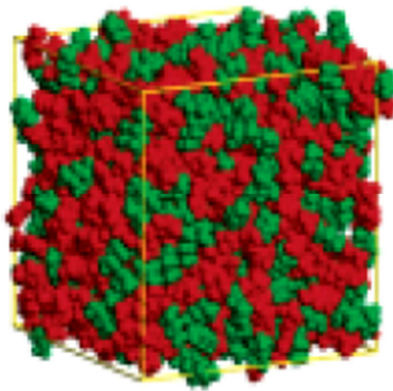


Figure I. 6: Cristal 1-3-méthylimidazolium

I.3. Préparation et purification des liquides ioniques (LIs)

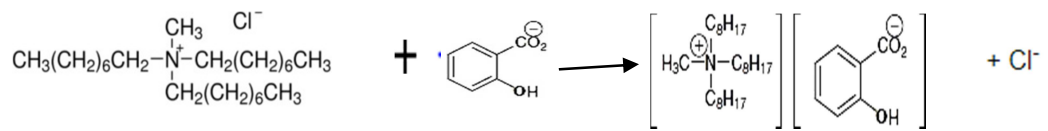
La synthèse d'un liquide ionique se déroule en général en deux étapes. La première réaction est une réaction de quaternarisation qui permet d'obtenir le cation souhaité et le second est une réaction d'échange d'anions. Il existe une multitude de cations et d'anions pouvant composer un liquide ionique. Les combinaisons cation/anion sont donc très nombreuses. Dans la plupart des cas, il est possible d'obtenir commercialement et à faible coût le cation souhaité sous forme d'halogénure. La grande diversité de cations organiques et d'anions d'une part et les nombreuses combinaisons possibles entre eux d'autre part, font que les liquides ioniques peuvent être préparés par plusieurs voies qui dépendent de la structure du liquide ionique. On peut préparer ainsi des liquides ioniques en fonction des propriétés voulues et de leurs applications. Leur synthèse est relativement simple.

Nous présentons dans ce mémoire quelques exemples de préparation de liquides ioniques les plus utilisés dans les procédés d'extraction et de la récupération des métaux que nous avons préparés dans notre laboratoire et des exemples de synthèse de sels de type imidazolium II.

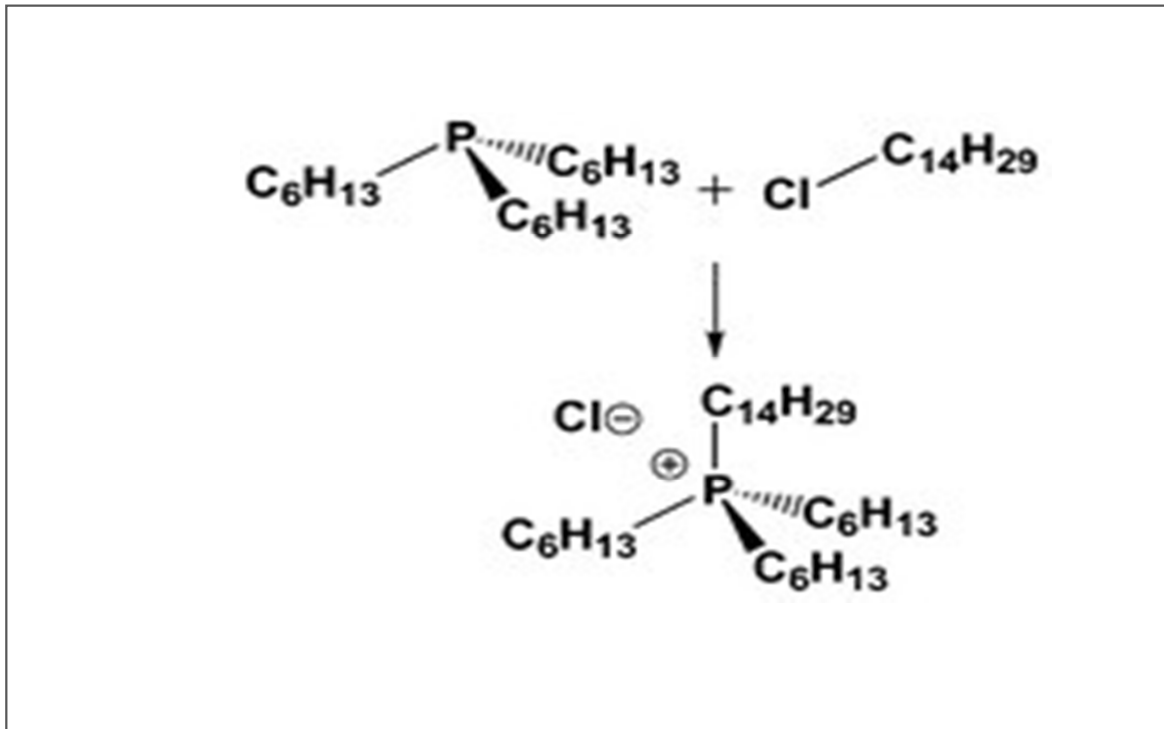
I. 3.1. Synthèse des liquides ioniques (TOMA⁺S⁻), (THTDPCI) et (THTDPS) [7]

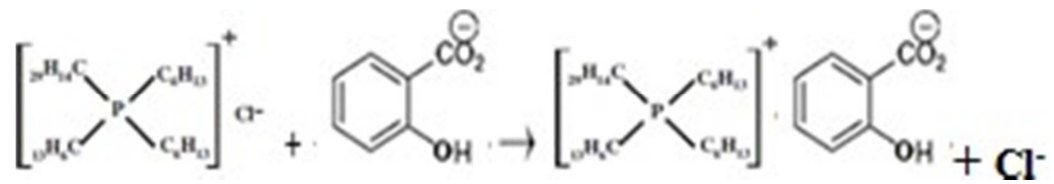
Il s'agit du salicylate et du thiosalicylate de trioctylammonium (TOMA⁺S⁻) et (TOMA⁺TS⁻), préparés à partir d'un sel d'ammonium quaternaire, le chlorure de trioctylammonium (TOMA⁺Cl⁻) et des sels salicylate et thiosalicylate de sodium (Na⁺S⁻) et (Na⁺TS⁻). Du chlorure de trihexyl (tétradécyl) phosphonium (THTDPCI) et du salicylate de trihexyl(tétradécyl)phosphonium (THTDPS) préparés à partir de du trihexylphosphonium et du chlorure de tétradécyl (Cl-C₁₄H₂₉) et du salicylate de sodium. La procédure de préparation utilisée est la même que celle utilisée pour la synthèse de liquides ioniques soufrés.

La formation d'un liquide ionique (Q⁺X⁻) se fait généralement par une réaction de substitution (appelée métathèse) de l'anion X⁻ du réactif de base par l'anion Cl⁻ ou S⁻ ou du sel chlorure (Cl-C₁₄H₂₉) ou salicylate de sodium selon les trois réactions suivantes dans le cas de la préparation du TOMATS et du THTDPCI et THTDPS



Pour la préparation du THTDPCl (appelé aussi Cyphos IL 101) et du THTDPS , les réaction de leur synthèse sont les suivantes:





I. 3.2. Spectres Infrarouges des liquides ioniques du TOMAS

Les figures I.7 (a) et (b) illustrent les deux spectres infrarouges du liquide ionique TOMAS obtenus par deux méthodes de synthèse différentes.

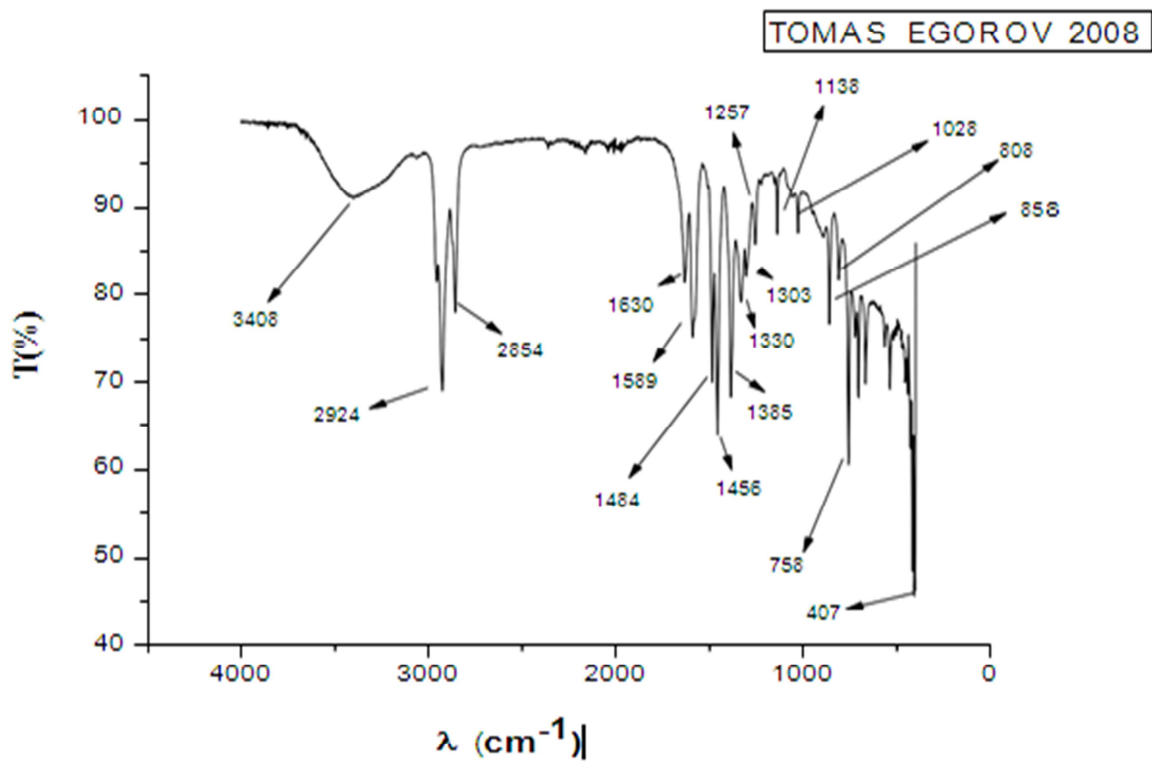


Figure I.7 (a): spectre infrarouge du TOMAS

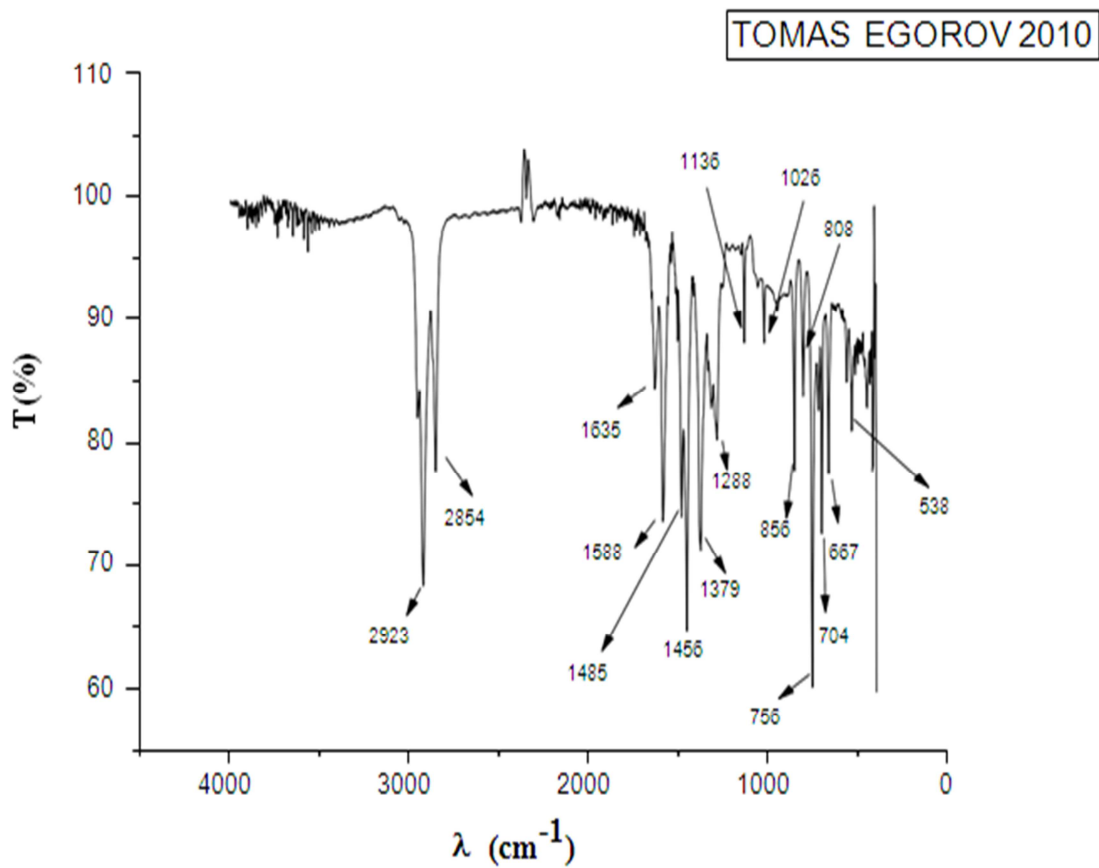


Figure I. 7 (b): spectre infrarouge du TOMAS

I. 3.3. Analyse par RMN du TOMAS

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3 , / ppm par rapport au TMS): 0,88 (t; 9H), 1,22 (m; 30 H), 1,53 (m; 6 H), 2,98 (s;3

H), 3,13 (m; 6H), 6,86 (t; 1H), 6,92 (d; 1H), 7,38 (t; 1H), 7,88 (d; 1H), 15,6 (s; 1H). RMN ^{13}C (126 MHz,

DMSO-

d_6 , / ppm par rapport au TMS): 13,80 ($\text{C}^*\text{H}_3\text{C}$); 21,93 ($\text{C}^*\text{H}_2\text{CH}_3$); 21,25, 25,68, 28,27, 28,32,

31,04 (divers CH_2CH_2); 47,41 (CH_3N);

I. 3.4. Analyse élémentaire (N, C, H et S, en%) du TOMAS

Elément	TOMAS	
	Théorique	Analysé
N	2.80	2.67 ± 0.04
C	75.90	75.38 ± 0.01
H	11.70	12.69 ± 0.15
S	0.00	0.82 ± 0.09

Tableau I.2: Analyse élémentaire (N, C, H et S, en%) du TOMAS

-Le trioctylmethylammonium salicylate (TOMAS) est un liquide-ionique dérivé du cation ammonium quaternaire trioctylmethylammonium de formule brute ($\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{N}^+$) et de l'anion salicylate $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-COO}^-$. Il est visqueux, légèrement jaunâtre avec une densité de $0,942 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$, plus léger que l'eau, donc immiscible à elle. Il ne gélifie pas à une température de -18°C [8, 9]. Les ions ammonium quaternaires sont des amphiphiles, c'est à dire ils possèdent à la fois un groupe hydrophile et un groupe hydrophobe. Cette structure originale leur permet d'être solubles en milieu aqueux sous forme ionique (R_4N^+) et d'exister en milieu organique engagés dans des paires d'ions faiblement liés ($\text{R}_4\text{N}^+, \text{X}^-$).

-Les deux autres liquides ioniques de formule THTDPCl et THTDPS sont des sels de

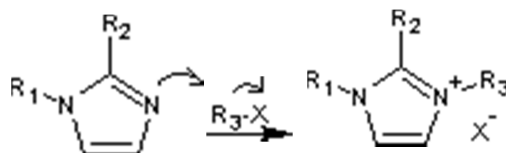
phosphonium. Ce sont des liquides ioniques qui sont légèrement visqueux à la température ambiante, non miscible à l'eau et peu soluble dans l'eau. Le THTDPC est une molécule organophosphorée de densité égale à $0,8819 \text{ g.cm}^{-3}$ à 25°C et celle du THTDPS est égale à $0,925 \text{ g.cm}^{-3}$

- Les sels de phosphonium sont thermiquement plus stables que les sels d'ammonium et les sels d'imidazolium correspondants. Ceci est très important pour les procédés fonctionnant à des températures supérieures à 100°C . En outre, la prévention des contaminations par les conditions préalables à l'utilisation multiple de solvants par recyclage

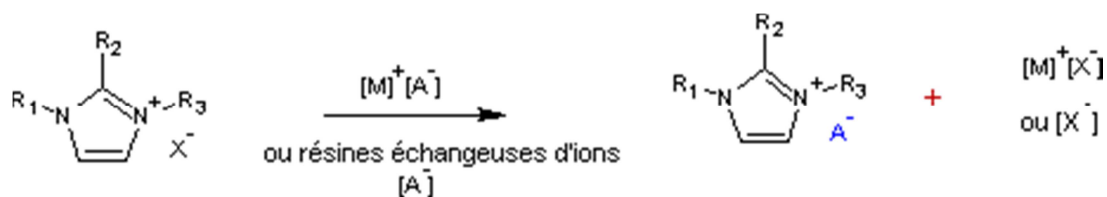
L'utilisation des liquides ioniques à base de phosphonium est très avantageuse, notamment les sels de phosphonium qui sont en général moins denses que l'eau, ce qui pourrait être bénéfique lors des étapes de préparation du produit.

I. 3.5. Synthèse de liquides ioniques de type N-alkylimidazolium

Pour les liquides ioniques de type N-alkylimidazolium ou alkylpyrrolidinium ou alkylphosphonium, la synthèse se fait par quaternisation d'une molécule N-alkylimidazole avec un halogénoalcane selon les réactions suivantes [10].

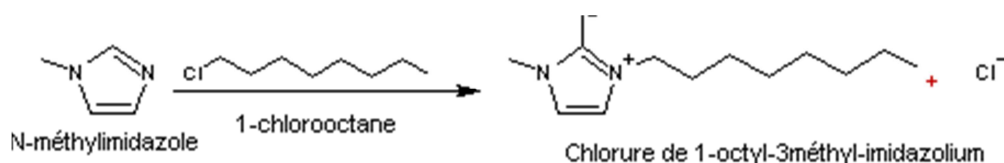


Il s'agit d'une substitution nucléophile; les halogénoalcanes les plus utilisés étant les chloroalcanes, les bromoalcanes et les iodoalcanes; La réaction sera plus rapide dans l'ordre $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$. La longueur de la chaîne influencera aussi la vitesse ; plus la chaîne sera longue et moins la vitesse sera grande. On change par métathèse l'anion obtenu par "quaternisation" (l'ion halogénure résultant de l'halogène de l'halogénoalcane) afin d'obtenir le couple anion-cation recherché en fonction des propriétés voulues.



L'échange d'anion par résines est peu répandu pour les préparations à grande échelle.

Exemple :



On peut travailler au micro-ondes, puissance 240W (on chauffe puis on agite alternativement toutes les 20 secondes) et on obtient un rendement de l'ordre de 80% en moins de deux minutes.

Il faut cependant remarquer que cette technique ne peut s'appliquer qu'à de faibles quantités de réactifs. On peut travailler au bain d'huile à 100°C mais il faudra chauffer et agiter pendant au moins 24h pour le même rendement.

I. 4. Propriétés physiques et chimiques des liquides ioniques

Les propriétés physiques et chimiques des liquides ioniques LIs varient selon la structure de son cation et la nature hydrophile ou hydrophobe de son anion. Elles dépendent aussi beaucoup de la pureté du produit et varient beaucoup avec la présence d'eau ou d'ions halogénures.

Les liquides ioniques possédant par exemple comme anion Cl^- , Br^- ou trifluoroacétate, sont hydrophiles (solubles dans l'eau). Par contre, les liquides ioniques avec PF_6^- ou bis(trifénoyl) amidure, ils sont hydrophobes et forment deux phases liquides avec l'eau.

- Concernant la pureté du LI, les résultats de leur synthèses effectuées au sein de notre laboratoire ont montré que la pureté du produit final est très influant sur leurs propriétés physico-chimiques. La présence de contaminants tels que l'eau ou/et les ions

halogénure, à un effet significatif sur les analyses physico-chimiques telles que le spectre IR, la densité, la viscosité, le point de fusion et la conductivité comme il a été également mentionné dans la littérature [11,12].

I. 4.1. Température de fusion et stabilité thermique

La température de fusion est le paramètre qui permet de différencier un liquide ionique d'un sel fondu. Un sel fondu est défini comme étant un liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100 (arbitrairement fixé en référence à la température d'ébullition de l'eau). Les liquides ioniques ont des points de fusion bas et des températures de décomposition élevées compris entre 350 et 400 °C. Ils existent à l'état liquide entre 200 et 300°C. La température de fusion dépend de la nature du cation mais surtout de celle de l'anion. Le point de fusion est d'autant plus bas que l'anion est volumineux. Le point de fusion des LIs est plus bas lorsque les cations sont encombrés et portent des substituants dissymétriques. Généralement, les LI constitués de cations à courte chaîne alkyle sont des solides cristallins dans lesquels les interactions sont fortes à l'état solide. Ceux qui portent des chaînes alkyles de longueurs modérées possèdent de grands domaines liquides et ont tendance à se solidifier à l'état vitreux. Enfin les LIs ayant de longues chaînes alkyles se comportent comme des composés amphiphiles et conduisent à la formation de mésophases et la cristallisation en feuillets [13-15].

Les liquides ioniques présentent une grande stabilité thermique et chimique. Les propriétés thermiques dépendent surtout de la nature de l'anion. Généralement, Les LI ayant un anion faiblement coordonnant donc peu nucléophile sont les plus stables jusqu'à 400°C [16]. Ils sont également ininflammables sauf les nitrates et les picrates.

I.4.2. Densité et viscosité

Les liquides ioniques présentent des viscosités très élevées par rapport aux solvants organiques classiques, Elles diminuent au fur et à mesure que la température augmente.

Elles s'expliquent par les importantes interactions entre les ions qui les composent et qui entraînent une moins grande mobilité de l'ensemble du liquide ionique. A température ambiante, la viscosité des solvants organiques varie de 0,2 à 10 cPo, alors celle de LI, varie de 10 à 1400 cPo et augmente au fur et à mesure que les chaînes alkyles du cation du LI sont longues et que la taille de l'anion du LI est petite [17-19].

I. 4.3. Solubilité des LI

I. 4.3.1. Solubilité de LI dans l'eau

La solubilité dans l'eau d'un LI (caractère hydrophile et hydrophobe du LI) est régie par la structure de l'anion et de son aptitude à former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. La nature du cation et la présence de radicaux alkyles ou de substituants hydrophobes favorisent le caractère hydrophobe du LI. Les Liquides ioniques dont l'anion est un des sels hydrophiles $[\text{BMIM}^+][\text{Br}^-]$, $[\text{BMIM}^+][\text{CF}_3\text{COO}^-]$, $[\text{BMIM}^+][\text{CF}_3\text{SO}_3^-]$ et $[\text{BMIM}^+][\text{BF}_4^-]$ sont très solubles dans l'eau par contre Le même LI dont l'anion est un des sels ioniques hydrophobes $[\text{PF}_6^-]$ et $[\text{CF}_3\text{SO}_2]_2^-$ à 20°C[20].

I. 4.3.2. Solubilité des LI dans les solvants organiques

Les LI sont solubles dans les solvants polaires comme l'acétone, le chloroforme, le dichlorométhane, le THF ; en revanche, ils sont non solubles dans les solvants non ou peu polaires comme les alcanes, le toluène et l'éther éthylique.

I.4.4.Toxicité des liquides ioniques

La toxicité des LI n'est pas connue à ce jour et il y' a très peu d'études sur leurs propriétés toxicologiques. Le peu d'études réalisées sur leur toxicité a montré que cette dernière dépend de leur composition. Sont notablement toxiques ceux ayant PF_6^- comme anion ou les ions imidazolium comme cation et que la toxicité augmentant avec la longueur des chaînes alkyles.

I.5. Conclusion

A la lumière de ces rappels bibliographiques, il ressort que les liquides ioniques sont dotés

- ininflammables,
- non volatils,
- hydrophobes ou hydrophiles ;
- grande stabilité thermique et chimique,
- large fenêtre électrochimiques (jusqu'à 6volts),
- bon conducteurs jusqu'à 20 mS/cm).

Ces propriétés dépendent de la nature et de la taille du cation et de l'anion du liquide ionique.

Références Bibliographiques

- [1] P. Wasserscheid, T. Welton. *Ionic liquids in synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim. (2003).
- [2] B. Haddad. Nouveaux liquides ioniques Bis-Pipéridinium : Synthèse, Etude des propriétés thermiques et relaxation diélectrique. Université Djilali Liabes Sidi Bel Abbès. (2012).
- [3] I. Billard, G. Moutiers, A. Labet, A. El Azzi, C. Gaillard, C. Mariet, K. Lutzenkirchen, Stability of Divalent Europium in an Ionic Liquid: Spectroscopic Investigations in 1-Methyl-3-butylimidazolium Hexafluorophosphate; *Inorg. Chem.* (2003), 42, 1726-1733.
- [4] J. S. Wilkes, M.J. Zaworotko, Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992), 13, 965-967.
- [5] A. Zaoui, Synthèse et caractérisations des liquides ioniques par catalyse verte Université Belbachir. Highly conductive and polymers synthesized by copolymerization of thiophene. (2019), Oran 1.
- [6] D. E. Kherroub, L. Bouhadjar, B. Boukoussa, A. Rahmani, K. Dahmani, M. with paramethoxybenzaldehyde used clay catalyst, *Bull. Chem. React. Eng. Cata.* (2019).
- [7] I. Ait Khaldoun, L. Mitiche, A. Sahmoune, C. Fontàs. An efficient polymer inclusion membrane-based device for monitoring in seawater. *membranes*. (2018), 8, 61. All Databases ISSN 2077-0375, E-ISSN 2077-375.
- [8] V. M. Egorov, D. I. Djigailo, D. S. Momotenko, D. V. Chernyshov, I. I. Torocheshnikova, S. V. Smirnova, et I. V. Pletnev. « Task-specific ionic liquid trioctylmethylammonium salicylate as extraction solvent for transition metal ions ». *Talanta*. (2010), 80, 3, 1177-1182.
- [9] V. M. Egorov, Svetlana V. Smirnova, Igor V. Pletnev, Separation and purification technology. (2008), 63, 710-715.
- [10] G. Gomez, Les liquides ioniques.
<https://tice.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille6/LIQUIDIONIQU.htm>.

- [11] C.A.Angell, W. Xu, M.Yoshizawa, A.Hayashi, J-P.Belieres, P.Lucas, M.Videa, In electrochemical aspects of ionic liquids, h. ohno, ed., wiley-interscience.(2005).
- [12] J-P. Belieres, C.A.Angell, Protic ionic liquids: preparation, characterization, and proton free energy level representation, *J. Phys. Chem B.* (2007), 111,4926-4937.
- [13] G. Thibaut, Les liquides ioniques, leur utilisation et leur rôle comme solvants de réaction catalytique, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard I Lyon (France)(2007).
- [14] P.A. Hunt, Why does a reduction in hydrogen bonding lead to an increase in viscosity for he1-butyl-2, 3- dimethyl-imidazolium-based ionic liquids , *J. Phys. Chem.B* (2007), 111, 4844-4853.
- [15] J.D. Holbrey, Seddon, The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals ; *K. R. Dalton Trans.* (1999),2133-2139.
- [16] S. Derkaoui, D.E. kherroub, M. Belbachir, Green synthesis, anionic polymerization of 1,4- bis(methacryloyl)piperazine using Algérien clay as catalyst, *Bull Green Processing and Synthesis.* (2019), 8, 611-621.
- [17] F. Yan, W. He, Q. Jia, S. Wang, P. Xia, Ma Prediction of ionic liquids viscosity at variable temperatures and pressures, *Chem. Eng. Sci.* (2018), 184,134-140.
- [18] M. S. Kelkar, E. J. Maginn, Effect of temperature and water content on the shear viscosity of ionic liquids 1-ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl) imide as studied by atomistic simulations, *J. Phys. Chem. B* (2007),11,4867-4876.
- [19] A. Baghban, M. N. Kardani, M. Habibzadeh, Prediction of viscosity ionic liquids using a hybrid LSSVM and group contribution method, *J. Mol. Liq.* (2017), 236,452-464.
- [20] M.V.Quental,M.M.Peirera,A.M.Feirera,S.N.Pedro,S.Shahriara,A.Mohamadou,J.P.C.C outinho, M.G. Feire, Enhanced separation performance of aqueous biphasic systems formed by carbohydrates and tetraalkylphosphonium or tetraalkylammonium-based ionic liquids, *Green Chem.* (2018),2, 2978-2983.

CHAPITRE II

Applications Des Liquides Ioniques

II .Applications des Liquides Ioniques (Li)

II.1.Introduction

Les liquides ioniques ont été synthétisés en 1914 et leurs remarquables propriétés physico chimiques n'ont été découvertes que vers les années 60, date à laquelle, ils ont commencé à trouver des applications dans de nombreux domaines de pointe. Les premiers LI à avoir des applications pratiques dans les piles et les batteries étaient les cations dialkylimidazolium associés aux anions nitrates, sulfates, acétates, tétrafluoroborates, hexafluorophosphates. A partir des années 90, leur application s'est étendue à plusieurs domaines de la chimie et ils étaient devenus une classe de solvants et de sels chimiques liquides considérés comme une nouvelle chimie verte. Aujourd'hui, ils sont utilisés dans des réactions chimiques impossibles à réaliser avec les solvants volatils et toxiques et avec les sels classiques. La littérature rapporte un grand nombre d'exemples d'applications dans les divers domaines de la chimie. Ils sont, notamment, utilisés en synthèse organique, en catalyse, en chromatographie, dans la préparation de nanoparticules, les additifs de polymères, en électrochimie (électrolytes de batteries et dépôts métalliques) et dans les extractions (désulfuration des carburants par exemple ou extraction des métaux de transition, des terres rares, des actinides et des effluents de centrales nucléaires).

Dans cette partie du mémoire, nous présenterons quelques applications de liquides ioniques les plus utilisés dans les divers domaines de la chimie et particulièrement, dans le domaine de l'extraction et la récupération de métaux rares.

II. 2. Liquides ioniques les plus utilisés

Parmi les sels de liquides ioniques ayant connu un grand nombre d'applications, les plus connus sont les sels d'imidazolium, de pyridinium, d'ammonium, de phosphonium et de sulfonium regroupés dans le tableau II.1.

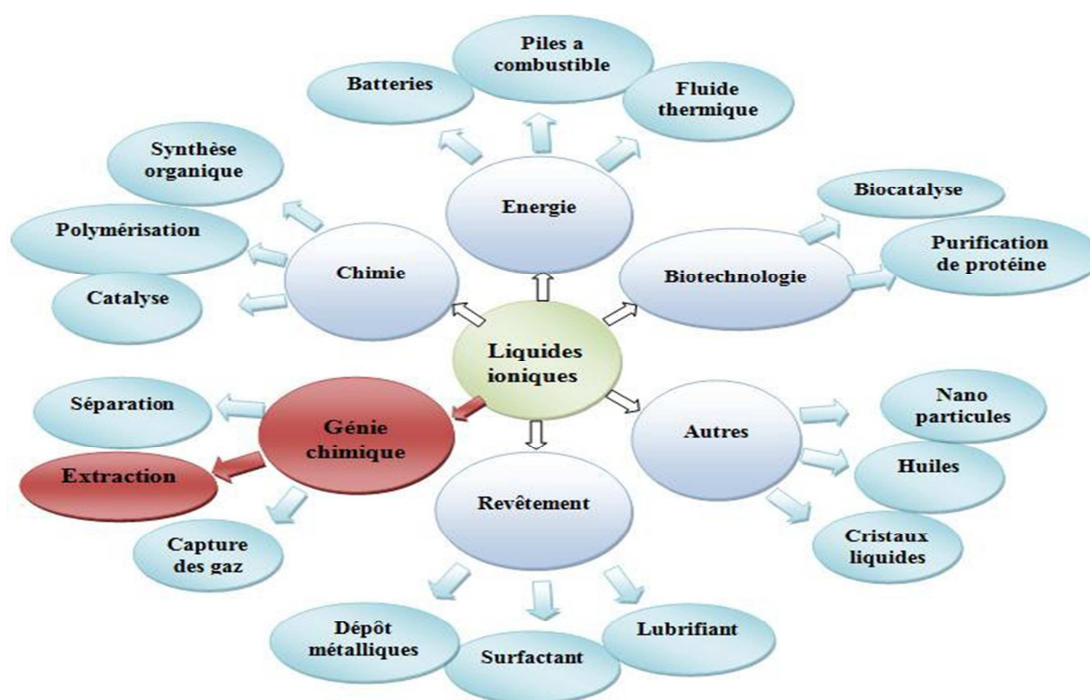
- Les liquides ioniques à base de cation phosphonium, ammonium sont beaucoup plus utilisés dans les procédés hydrométallurgiques pour l'extraction et la récupération des métaux
- Les liquides ioniques à base des cations imidazolium, pyrrolidinium et pipéridinium sont particulièrement utilisés dans la synthèse organique, en catalyse, en biotechnologie et les séparations et les extractions.

Nom	Acronyme	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1-Ethyl-3- méthylimidazolium	EMIM	C ₂ H ₅	H	CH ₃	
1-Butyl-3- méthylimidazolium	BMIM	C ₄ H ₉	H	CH ₃	
1-Hexyl-3- méthylimidazolium	HMIM	C ₆ H ₁₃	H	CH ₃	
1-Octyl-3- méthylimidazolium	OMIM	C ₈ H ₁₇	H	CH ₃	
1-Décyl-3- méthylimidazolium	DMIM	C ₁₀ H ₂₁	H	CH ₃	
1,3-Dibutylimidazolium	BBIM	C ₄ H ₉	H	C ₄ H ₉	
1-Butyl-2,3- diméthylimidazolium	BMMIM	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	
N-Butyl-N- méthylpyrrolidinium	BMPIM	C ₄ H ₉	CH ₃	C ₉ H ₂₀	
N-méthyl-N- propylpipéridinium	MPPPIM	CH ₃		C ₃ H ₇	
Trihexyl(tétradécyl) phosphonium	THTDP	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	(CH ₂) ₃ CH ₃
Methyltrioctyl- ammonium	TOMA	CH ₃	-CH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₃	-CH ₂ (CH ₂) ₆ -CH ₃	-CH ₂ (CH ₂) ₆ -CH ₃

Tableau II.1: liquides ioniques (le cation) les plus connus et les plus utilisés.

II.3.Applications des liquides ioniques

Les applications des liquides ioniques sont nombreuses et concernent plusieurs domaines de pointe qu'il n'est pas possible de décrire de façon exhaustive dans ce travail. Nous décrirons par des exemples d'application pour montrer l'intérêt et les avantages de quelques liquides ioniques. Les principaux LI secteurs d'utilisations sont répertoriés sur la figure II.1..



FigureII.1:Principales applications des liquides ioniques

II. 3. 1. Applications des liquides ioniques en hydrométallurgie

Les liquides ioniques ont trouvé de nombreuses applications dans plusieurs domaines. En hydrométallurgie, différentes études ont été effectuées sur la récupération des métaux par les procédés d'extraction liquide-liquide, par les membranes d'affinité et par les adsorbants dont la surface a été modifiée par imprégnation ou par greffage par divers liquides ioniques. Les liquides ioniques utilisés à l'état pur ou dissous dans un diluant se sont avérés très efficaces et très sélectifs vis-à-vis de plusieurs métaux stratégiques et/ou toxiques. Les valeurs des paramètres D (coefficient de distribution en extraction liquide-liquide), C (capacité

d'adsorption pour les adsorbants) et RF (facteur de récupération pour les membranes d'affinité) obtenues avec les liquides ioniques sont plus élevées que celles des extractants organiques habituellement utilisés. Les métaux sont généralement extraits sous la forme d'une espèce anionique par un mécanisme en échangeant leur anion avec celui du liquide ionique. Les premiers travaux scientifiques sur l'extraction des métaux par les liquides ioniques ont été réalisés vers les années 90.

A partir de l'année 2010 des travaux sont publiés chaque année sur la valorisation de métaux surtout stratégiques et sur la dépollution de rejets contenant des métaux lourds par les liquides ioniques. Dans cette étude, nous citerons quelques-uns de ces travaux sur la récupération des métaux par les procédés d'extraction liquide-liquide et par membranes d'affinité.

La première publication de l'extraction des métaux par les LI est celle du strontium (II) par les éthers couronnes où les auteurs ont noté une forte extraction du strontium (II) [1].

Les deux premiers liquides ioniques qui ont fait l'objet de plusieurs études sont le chlorure de trihexyl (tétradécyl) phosphonium (THTDPCl) et le chlorure de methyltrioctylammonium (Aliquat 336). Ainsi, un dispositif spécial intégrant une membrane polymère d'inclusion MPI composé de 50% de triacétate de cellulose (TAC) , de 40% de plastifiant ; le nitrophényloctyl éther (NPOE) et de 10% de THTDPCl comme extractant a été élaborée et appliquée au transport quantitatif et à la pré concentration de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd d'un échantillon d'eau de mer dans une solution de HNO_3 à 0,5 M. Cette étude a montré que l'efficacité de la membrane MPI n'est pas affectée par la salinité élevée, ni par la présence de grandes quantités d'autres ions, elle constitue un système de surveillance du cadmium dans les échantillons d'eau de mer très efficace[2].

L'extraction de Cd(II) par deux types de membranes d'affinité : une membrane polymère plastifiée MPP et une membrane liquide supportée MLS dans un dispositif classique et dans un dispositif microfluidique qui est une cellule constituée de deux compartiments à multicanaux a été étudiée. Les membranes MPP sont constituées de CTA, de 2-NPOE et le transporteur qui est le liquide ionique l'Aliquat 336 et les MLS sont à base de polypropylène [3]. Les résultats de la comparaison des performances des deux membranes dans le dispositif microfluidique et dans le dispositif conventionnel ont montré que les taux d'extraction du cadmium sont, respectivement, de 100% et 80% dans les cellules microfluidique et conventionnelle après 8 h de transport.

Vasquez *et al* [4]. ont étudié l'effet de la concentration de polymère de base et de support et du liquide ionique l'aliquat 336 sur les caractéristiques physico-chimiques des membranes polymères d'inclusion (MPI). Les résultats ont montré que l'élasticité de la membrane semble être fortement dépendante à la fois de la concentration en polymère de base et en Aliquat 336, ce qui affectent le module d'Young et l'allongement à la rupture. La concentration en liquide ionique affecte également la constante diélectrique et la conductivité des MPI des deux polymères. Les résultats de la spectroscopie d'impédance, montrent un caractère plutôt conducteur aux deux types d'échantillons pour une teneur en Aliquat 336 supérieure à 40% (conductivité moyenne d'environ $10^{-3} (\Omega \text{ m})^{-1}$). P. D. Ola *et al.* [5] ont étudié l'extraction liquide-liquide du Fer (III) et du Manganèse (II) avec Aliquat 336 et le Cyphos IL101. L'extraction du Fe (III) par l'Aliquat 336. L'extraction du Fe(III) avec l'aliquat336 est quantitative. Elle s'avère meilleure que celle obtenue avec le cyphosIL101. Un grand nombre de nouveaux liquides ioniques préparés à partir du cation ammonium et du cation phosphonium sont utilisés dans l'extraction des métaux de transition [6, 7]. Les métaux précieux [8]. Et les terres rares [31,32]. en utilisant différentes techniques.

II. 3. 2. Applications des liquides ioniques dans les techniques séparatives

Les techniques séparatives concernent plusieurs domaines de l'industrie chimique où les liquides ioniques sont envisagés en tant qu'agents d'extraction non toxiques et très efficaces. Ils sont notamment utilisés comme capteurs de gaz à effet de serre, dans l'extraction liquide-liquide de composés comme les alcools, aromatiques, la distillation extractive, la désulfuration des carburants etc.. [11].

II. 3. 3. Désulfuration des carburants

La principale source d'émission de particules et d'oxydes de soufre est la combustion des carburants par les automobiles. La première des nuisances de la présence du soufre dans l'atmosphère est la production de pluies acides. Une désulfuration des carburants et des produits pétroliers a été étudiée par différents procédés. A titre d'exemple, la monoéthanolamine, une amine primaire qui est un solvant chimique, est très utilisée pour désulfurer les composés soufrés tels que le sulfure de carbone(CS), le disulfure de carbone (CS₂) et les mercaptans. Cependant, elle présente l'inconvénient d'être corrosive et d'avoir une pression de vapeur élevée, ce qui entraîne des pertes importantes par évaporation [12]. En revanche, l'utilisation de liquides ioniques a montré de plus grandes performances d'extraction du soufre avec beaucoup moins d'inconvénients que les solvants chimiques [13].

II. 3. 4. Extraction liquide-liquide de composés organiques

Les liquides ioniques sont également très utilisés dans l'extraction de composés organiques. Nous citerons à titre d'exemples, l'extraction liquide-liquide et la séparation des composés aromatiques tels que le benzène et l'hexane par le LI 1-alkyl-3-methylimidazolium bis{(trifluorométhyle) sulfonyle}amide [14].

[14]. Une extraction sélective de composés aromatiques hydrocarbonés à partir du mélange contenant des alcanes est obtenue du fait que la solubilité des n-alcanes est très faible dans les liquides ioniques [15].

Les LI sont également utilisés comme procédés alternatif d'extraction des alcools moins coûteux que la distillation habituellement utilisée [16].

II.3.5. Application des LI en chromatographie en phase gazeuse

Les propriétés des liquides ioniques telles que leur non-volatilité, leur bonne solubilité, leur polarité et leur grande viscosité sont des paramètres essentiels pour préparer des phases stationnaires stables en chromatographie en phase gazeuse. Les premiers liquides ioniques utilisés sont les sels à base de cation alkylammonium et alkylphosphonium qui se sont avérés instables et leur fenêtre de température faible [17]. Actuellement, des liquides ioniques à base de cation imidazolium et pyridinium dotés d'une stabilité thermique élevée et d'une large fenêtre de température sont utilisés à la place des LI utilisés précédemment [18].

II.4. Utilisation des LI comme capteurs de gaz à effet de serre

Les gaz à effet de serre sont des composants gazeux qui absorbent le rayonnement infrarouge émis par la surface terrestre et contribuent ainsi à l'effet de serre. L'augmentation de leur concentration dans l'atmosphère terrestre est l'un des facteurs à l'origine du réchauffement climatique. Les principaux gaz provoquant cet effet de serre (appelés GES gaz à effet de serre) sont la vapeur d'eau (H_2O_v) et le gaz carbonique (CO_2), le méthane (CH_4), l'ozone (O_3) et le protoxyde d'azote (N_2O) appelé aussi « gaz hilarant ». Le premier responsable de cet effet de serre est le CO_2 , ensuite le méthane et le N_2O . Leur présence dans l'atmosphère à de faibles concentrations est bénéfique pour maintenir la température de la surface terrestre bien au dessus de $-18^\circ C$. Cependant, avec l'industrialisation, leur concentration et leur émission dans l'atmosphère ont fortement augmenté en atteignant des valeurs largement au dessus des normes requises. A ces gaz, il faut ajouter également la production d'autres gaz artificiels de

type halocarbures n'existant pas à l'état naturel : on les retrouve entre autres dans les systèmes de climatisation ou les bombes aérosols. Ces dernières années, la communauté internationale a pris conscience de l'importance du danger que représentent toutes ces émissions de toutes sortes de gaz sur la planète et en particulier le réchauffement climatique. Pour résoudre le danger des GES, les deux solutions proposées sont la réduction des émissions des GES et le développement de technologies propres non émettrices de gaz à effet de serre ou bien des technologies capables de capturer les GES dans les émissions des industries et les stocker.

Parmi ces technologies, la capture par absorption des GES par des solvants organiques est la plus intéressante et fait l'objet de plusieurs études [19]. Plusieurs solvants absorbants de gaz ont été utilisés et les plus intéressants sont les solvants présentant une faible tension de vapeur et une grande stabilité thermique. Il y'a les solvants chimiques, physiques et hybrides.

II. 4.1. Solvants chimiques

Parmi les solvants chimiques les plus utilisés, on trouve les amines et notamment les amines primaires telle que la monoéthanolamine adsorbant très efficace dans l'absorption du gaz carbonique et également disponible à bas prix. Cependant, elle présente l'inconvénient du coût élevé de sa régénération et de sa dégradation [20,21].

II.4.2. Solvants physiques

Les solvants physiques absorbent les gaz par dissolution de ce dernier dans le liquide. Ils ont l'avantage de présenter des pressions de vapeur faibles qui font que leur régénération peut se faire par simple abaissement de pression et de façon plus économique que les solvants chimiques [22].

II.4.3.Solvants hybrides

Un solvant hybride est un mélange d'un solvant chimique et d'un solvant physique. Les solvants hybrides combinent les avantages des deux solvants et sont particulièrement utilisés pour le traitement du gaz naturel et du gaz de synthèse.

II. 4.4. Liquides Ioniques (LI)

Les liquides ioniques présentent de remarquables propriétés physico chimiques qui font d'eux les solvants les plus appropriés à la capture des gaz. Plusieurs travaux ont été

réalisés sélectivité et les résultats sont concluants quant à leur grande capacité d'absorption et leur sélectivité d'adsorption des gaz [23, 24]. Des membranes liquides supportées (MLS) imprégnées par des LI à base d'imidazolium non volatils ont été également testées pour la séparation des gaz : CO₂/N₂ et CO₂/CH₄. Les membranes se sont avérées plus efficaces que les membranes imprégnées par des solvants classiques volatils[25,26].

II.5. Application des LI en synthèse organique et en catalyse

La majorité des réactions de la synthèse organique se font dans des solvants organiques souvent volatils, inflammables et nocifs. Leur remplacement est donc un enjeu crucial en raison de ces effets néfastes. Les liquides ioniques se présentent comme les composés les plus intéressants au remplacement des solvants organiques. La plupart des LI possèdent une réactivité élevée, ils sont faciles à préparer et ne présentent pas de toxicité. A partir des années 1990, la plupart des réactions de la chimie organique ont été ré étudiées dans ces nouveaux solvants et souvent les vitesses de réaction sont meilleures. Les sels de dialkyimidazolium associés aux anions tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, nitrate, sulfate ou acétate sont les plus utilisés. Quelques applications industrielles impliquant ces nouvelles espèces sont inventoriées, notamment en Allemagne (BASF) et en France avec le procédé DIFASOL de l'IFP, issu des travaux de l'équipe d'Yves Chauvin, prix Nobel de chimie 2005[27].

Les sels de dialkyimidazolium sont également utilisés dans les réactions de condensation catalysés par les acides de Lewis [28, 29].

II.6. Application des LI en électrochimie

Les liquides ioniques sont utilisés dans divers domaines de la chimie et le choix du liquide ionique se fait en fonction de l'importance des propriétés chimiques spécifiques du LI pour l'application envisagée. Dans le domaine de l'électrochimie, les liquides ioniques ont trouvé des applications grâce à leurs propriétés électrochimiques dont l'excellente conductivité ionique, la grande stabilité thermique, la réactivité élevée et la large plage accessible de température qui sont exploitées par exemple dans la fabrication de cellules photovoltaïques, les batteries thermiques et les dépôts métalliques. Une autre propriété des LI particulièrement intéressante en tant qu'électrolyte concerne leur fenêtre électrochimique. Par fenêtre électrochimique, il faut entendre le domaine de potentiels électrochimiques pour lequel l'électrolyte utilisé est inerte, c'est à-dire la plage de potentiel où il n'est ni réduit ni

oxydé [18]. Leurs premières applications sont par exemple leur utilisation en tant qu'électrolytes dans les batteries thermiques et ce, grâce, à leur température de fusion relativement faible (170°C) en remplacement des sels fondus classiques dont la température de fusion est de 355°C [30].

Leur large fenêtre électrochimique a permis également leur utilisation avec succès comme électrolyte pour l'électrodépôt de la plupart des éléments du tableau périodique et dans la production d'alliages métalliques tels Bi-Mn, Zn-Cu, Pd-Ag, Al-Zn, Tl-In , etc.. [31]. et des semi-conducteurs tels que Zn-Te, $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, ZnS, GaSb, GaN, InSb, GaAs, etc.. [32]. En solution aqueuse, ces métaux ne peuvent pas être électrodéposés car l'eau est décomposée bien avant que le métal ne puisse être électrodéposé [33]. Ainsi, le liquide ionique constitué d'un mélange de chlorure d'aluminium et d'un halogénure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium [EMIMCl] est l'électrolyte qui démontra la faisabilité de la fabrication de batteries à partir de ce type d'électrolyte [34]. A Partir du succès qu'a connu cet électrolyte, de nombreuses nouvelles études ont été effectuées sur l'application des LI dans le domaine de l'électrochimie. C'est ainsi par exemple que l'utilisation des liquides ioniques comme électrolyte dans les batteries rechargeables aux ions Li^+ ont permis d'avoir une conductivité cinq fois supérieure aux électrolytes à base de solvant organique et de sel [35]. Après ces résultats obtenus, plusieurs autres travaux sont menés sur l'électrodéposition des métaux par des liquides ioniques dans l'industrie et dans les laboratoires de recherche.

II.7. Avantages des liquides ioniques

- solvants moins dangereux (non volatils et ininflammables).
- Optimisation des procédés : meilleures sélectivités et augmentation des rendements.
- Immobilisation du catalyseur ou biocatalyseur dans les liquides ioniques.
- Modulation des caractéristiques physico-chimiques pour une application ciblée par changement de la nature du couple cation/anion et modifications structurelles aisées.
- Fort pouvoir solvant sur une grande variété de composés : matériaux organiques, inorganiques, métaux de transition, enzymes, cellulose, polyols, polymères, etc.
- Recyclages sans perte d'activité.

II.8.Conclusion

Cette brève étude bibliographique a permis de décrire quelques propriétés importantes des liquides ioniques et d'exposer quelques applications dans les divers domaines de la chimie.

-Les liquides ioniques sont impliqués dans de nombreux domaines d'activité et touchent particulièrement les domaines de la catalyse, de la synthèse organique, de l'électrochimie et de l'hydrométallurgie. Ils sont relativement peu coûteux, non polluants et faciles à synthétiser. On peut aussi facilement les régénérer et les recycler.

- Toutes ces propriétés offrent d'intéressantes opportunités aux LI comme nouvelles molécules de la chimie verte qui peuvent être utilisées dans de nombreux procédés industriels. En hydrométallurgie, leurs propriétés chimiques permettent de réaliser des extractions sélectives de métaux à partir des minerais, de déchets industriels et des équipements électroniques usés.

Références Bibliographiques

- [1] S. Dai, Y.H. Ju, .C.E Barnes. Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room- temperature ionic liquids. *J. Chem. Soc. , Dalton Trans.*, (1999), 8,1201.
- [2] I. Ait Khaldoun, L. Mitiche, A. Sahmoune, C. Fontàs. An Efficient Polymer Inclusion Membrane- Based Device for Cd Monitoring in Seawater. *Membranes.*, (2018),8,61.
- [3] K.Annane,A.Sahmoune,P.Montels,S.Tingry.Polymerinclusionmembraneextractionofcadmium (II) withAliquat 336 in micro-channel cell. *Chem. Eng. Res. Des.* (2015),94, 605-610.
- [4] M. I. Vázquez, V. Romero, C. Fontàs, E. Anticó, J. Benavente. Polymer inclusion membranes (PIMs) with the ionic liquid (IL) Aliquat 336 as extractant: Effect of base polymer and IL concentration on their physical–chemical and elastic characteristics. *J. Membr. Sci.* (2014), 455:312.
- [5] P. D. Ola, Y. Kurobe, M. Matsumoto. Solvent Extraction and Stripping of Fe and Mn from Aqueous Solution Using Ionic Liquids as Extractants, *Chemical Engineering Transactions*,(2017),57.
- [6] M. Bacznska, M. Waszak, M. Nowicki, D. PrZadka, S. Borysiak , M. Regel-Rosocka Characterization of polymer inclusion membranes (PIMs) containing phosphonium ionic liquids as Zn(II) carriers, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2018) ,57,5070.
- [7] P. Rybka, M. Regel-Rosocka, Nickel (II) and cobalt (II) extraction from chloride solutions with quaternary phosphonium. salts. *Sep. Sci. Technol.* (2012) ,47,1296.
- [8] W. Wei,C. Woong Cho, S. Kim, M. Hee Song,J. KwaneBediako,Y .Sang Yun. Selective recovery of Au(III), Pt (IV) and Pd(II) from aqueous solutions by liquid-liquid extraction using ionic liquid Aliquat 336. *J. Molecule. Liqu.* (2016) , 216,18.
- [9] M. Gras, N.Papaiconomou, E. Chainet, F. Tedjar, I. Billard. (2017) Separation of cerium(III) from lanthanum(III), neodymium(III) and praseodymium(III) by oxidation and liquid-liquid extraction using ionic liquids, *Sep. Purif. Technol.* (2017), 178,169.
- [10] A. Kumari, M.K Sinha, S.K. Suhu, B.D. Pandey, (2016) Solvent extraction and

- separation of trivalent lanthanides using cyphos IL 104, a novel phosphonium ionic liquid as extractant, *Solv. Extr. Ion Exch.*(2016), 34: 469.
- [11] A.L. Revelli. Etude thermodynamique des liquides ioniques : applications à la protection de l'environnement Thèse de doctorat Nancy université institut national polytechnique de Lorraine(2010).
- [12] M.DuPart, T. Bacon, D. Edwards, 'Understanding corrosion in alkanolamine gas treating plants'. *Hydrocarbon Process.* (1993), 72, 4,75–80.
- [13] J. Holbrey, I. López-Martin, G. Rothenberg, k. Seddon, G. Silvero, X. Zheng, 'Desulfurisation of oils using ionic liquids : Selection of cationic and anionic components to enhance extraction efficiency'. *Green Chem.* (2008), 10, 1,87–92.
- [14] A. Arce, M. Earle, H. Rodríguez, K. Seddon, 'Separation of benzene and hexane by solvent extraction with 1-alkyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide ionic liquids : Effect of the alkyl-substituent length'. *J. Phys. Chem. B.*(2007), 111, 18,4732–4736.
- [15] A. Arce, M. Earle, H. Rodríguez, K. Seddon, A. Soto, bis(trifluoromethyl)sulfonylamideionic liquids as solvents for the extraction of aromatic hydrocarbons from their mixtures with alkanes : Effect of the nature of the cation - Extension to C7– and C8– fractions'. *Green Chem.*(2009), 11, 3,365–372.
- [16] L. Simoni, A. Chapeaux, J. Brennecke, M. Stadtherr, 'Extraction of biofuels and biofeedstocks from aqueous solutions using ionic liquids'. *Comput. Chem. Eng.*34,9,1406-1412.
- [17]C.F. Poole, H.T. Butler, M.E. Coddens, S.C. Dhanesar, F. Pachole, *J. Chromatogr.* (1984),289-299.
- [18] I. Billard, C. Lagrost, *Liquides ioniques, espoirs et raison, de la recherche à l'industrie. Techniques de l'Ingénieur. Physique Chimie*, (2020).ffhal-03011403.
- [19] H. Pennline, D. Luebke, K. Jones, C. Myers, B. Morsi, Y. Heintz, J. Ilconich, 'Progress in carbon dioxide capture and separation research for gasification-based power generation point sources'. *Fuel Process. Technol.* (2008), 89, 9,897–907.
- [20] E. Da Silva, H. Svendsen, 'Study of the carbamate stability of amines using ab initio

- methods and free-energy perturbations'. *Ind. Eng. Chem. Res.*(2006), 45, 8,2497–2504.
- [21] A. Bello, R. Idem, 'Comprehensive study of the kinetics of the oxidative degradation of CO₂ loaded and concentrated aqueous monoethanolamine (MEA) with and without sodium metavanadate during CO₂ absorption from flue gases'. *Ind. Eng. Chem. Res.*(2006), 45, 8,2569–2579.
- [22] P. Jean-Baptiste, R. Ducroux, 'The role of CO₂ capture and sequestration in mitigation of climate change'. *Geoscience.* (2003), 335, 6-7,611–625.101.
- [23] J. Anthony, E. Maginn, J. Brennecke, 'Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate'. *J. Phys. Chem. B.*(2002), 106, 29, 7315–7320.
- [24] J. Anthony, J. Anderson, E. Maginn, J. Brennecke, 'Anion effects on gas solubility in ionic liquids'. *J. Phys. Chem. B.*(2005), 109, 13,6366–6374.
- [25] P. Scovazzo, J. Kieft, D. Finan, C. Koval, D. DuBois, R. Noble, 'Gas separations using non- hexafluorophosphate [PF₆] – anion supported ionic liquid membranes'. *J. Membr. Sci.* (2004), 238, 1-2, 57–63.
- [26] J. Bara, D. Camper, D.Gin, R. Noble, Room-Temperature ionic liquids and composite materials , Platform technologies for CO₂ capture. *Acc. Chem. Res.* (2010), 43, 1,152–159.
- [27] J. C. Plaquevent. Qu'attendre des liquides ioniques en chimie organique ? La revue du Comité pour l'histoire du CNRS Tome I. 2. (2012).126-133.
- [28] J. Fraga-Dubreuil, K. Bourahla, M. Rahmouni, J.P. Bazureau, J. Hamelim, Catalysedesterificationsin room temperature ionic liquids with acidic counteranion as recyclable reaction media; *J. Catal. Commun.*(2002), 3,185.
- [29] A. M. Paul, A. C. Khandekar, B. M. Khadilkar, Baeyer Condensation in Chloroaluminate Ionic Liquid. *J. Chem. Res.*(2003),168.
- [30] G. Thibaut , thèse de doctorat, « les liquides ioniques, leur utilisation et leur rôle comme solvants de réaction catalytique », (2007), l'université Claude Bernard - Lyon1.

- [31] N. Borisenko, A. Lahiri, et F. Endres, Electrodeposition of Semiconductors from Ionic Liquids. In Electrodeposition from Ionic Liquids, Wiley ed.; F. Endres, A. Abbott, D. MacFarlane, Eds.(2017),pp 187- 210.
- [32] I. W. Sun, P. Y. Chen, Electrodeposition of alloys. In electrodeposition from ionic liquids, F. endres, A. A. a. D. M., Ed. (2017), pp157-186.
- [33] T. Schubert, - Electrodeposition of metals. In electrodeposition from ionic liquids, F. Endres, A. Abbott, et D. MacFarlane, Eds.(2017); pp95-155.
- [34] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* (1982), 21,1263.
- [35] J. Caja, T. D. J. Dunstan, V. Katovic, D. M. Ryan, In proceedings of the 39 the power Sources conference. (2000),124.

CONCLUSION GENERALE

Dans cette étude bibliographique, nous avons décrit les différentes méthodes de synthèse, les propriétés physico-chimiques les plus importantes ainsi que quelques-unes des nombreuses applications des liquides ioniques dans les différents domaines de la chimie.

Les liquides ioniques se présentent généralement sous une forme de pair d'ions (Q^+X^-) avec un cation organique Q^+ et un anion minéral ou organique X^- ou bien de clusters ioniques avec une structure moléculaire bien ordonnée. Leur préparation est relativement simple et se fait en deux étapes. Leurs propriétés physico chimiques sont facilement modulables par échange de l'anion X^- par un autre anion qui peut être minéral ou organique. Ils sont caractérisés par des températures de fusion inférieures à 100 °C, une viscosité élevée, une faible tension de vapeur et une grande stabilité thermique sur une large gamme de température où l'état liquide est favorisé lorsque l'anion X^- est plus volumineux et encombré. Leur solubilité dans l'eau et dans les solvants organiques dépend fortement du caractère hydrophobe ou hydrophile du cation et de l'anion. Les radicaux alkyles hydrophobes du cation favorisent le caractère hydrophobe du liquide ionique. Les liquides ioniques sont par contre non-miscibles avec les solvants organiques moins polaires.

D'un point de vue des applications, leurs remarquables propriétés physico chimiques ont permis un grand nombre d'utilisation dans différents domaines tels que: la synthèse organique, la catalyse, l'électrochimie, le stockage de l'énergie, les batteries comme solutions électrolytes, les capteurs électrochimiques et en hydrométallurgie.

Dans ce dernier domaine, les liquides ioniques se sont avérés être des extractants très performants et très sélectifs vis-à-vis de l'extraction et de la séparation de plusieurs métaux.

Les différents travaux de recherche et les applications réalisées avec les liquides ioniques ont montré que ces derniers sont une nouvelle classe de molécules organiques non ou peu toxiques et constituent une alternative très intéressante aux solvants et aux extractants nocifs habituellement utilisés en chimie.