

N° d'ordre : .....

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

-----  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE  
FILIERE : CHIMIE

## MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

### *THEME*

**Extraction par solvant et par membrane des ions Bi(III) par  
les liquides ioniques le TOMAS et le CYPHOS IL 101**

Présenté par : **NOM: MAZARI** **PRENOM: LILA**

Soutenu publiquement, le 01 / 07 / 2019, 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>Mme KLALECHE/ MITICHE Lynda</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>rapporteuse</i>
<i>Mr SAHMOUNE Amar</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Co-rapporteur</i>
<i>Mr BERRADJ Omar</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examineur</i>

# REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au département de chimie de la faculté des Sciences de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou sous la direction de Mme **KLALECHE/MITICHE Lynda**, Maître de Conférences Classe A et de Monsieur le Professeur **SAHMOUNE Amar** à l'UMMTO, que je remercie pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude et pour leurs conseils, ainsi que pour leur soutien et leur suivi permanent.*

*Je remercie très chaleureusement Mr **ADKHIS Ahmed** qui me fait honneur de présider le jury de soutenance et pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à notre travail.*

*Je ne saurais exprimer ma gratitude à Mr **BERRADJ Omar**, Maître de conférences Classe B à l'Université de Tizi-Ouzou, pour avoir voulu examiner ce travail.*

*Un grand merci à tous les membres de notre équipe de recherche pour leur aide et pour leur sympathie et particulièrement Melle **MEZIANI Rabea**, doctorante à l'UMMTO, pour son aide, sa gentillesse, son soutien moral et surtout sa disponibilité.*

*Je remercie très chaleureusement **SLIMANE**, qui m'a toujours soutenu et encouragé, aussi pour toute l'aide qu'il m'a apportée pour la réalisation de ce travail.*

*Enfin, je remercie ma famille et mes proches pour leurs soutiens et pour leurs encouragements permanents.*

# *DEDICACE*

*Je dédie ce travail :*

*Aux êtres les plus chers à mon cœur, ma **Mère** et mon **Père** pour leurs encouragements continus, leur aide et leurs sacrifices. J'espère qu'un jour, je pourrais leur rendre un peu de ce qu'ils ont fait pour moi, que DIEU leur prête bonheur et longue vie.*

*À mes grands-mères que le bon DIEU leurs donne la santé et les gardes encore longtemps avec nous*

*À mes sœurs: Malika, Farida, Dahbia et ma belle-sœur Assia*

*À mes chers frères: Kaci, Kamel, Samir et beaux frères Madjid, Hakim et Farid*

*À mes anges : Amelia, Islam, Dania, Malak, Yani, Younes et Milinda*

*À toute ma famille en particulier tonton Hocine*

*À toutes mes amies qui me sont chères: qu'elles trouvent ici l'expression de mes sentiments les plus dévoués et mes vœux les plus sincères*

*Que Dieu le tout-puissant vous préserve tous et vous procure sagesse et bonheur*



# **ANNEXES**

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1.</b> Les principaux secteurs d'utilisation du bismuth.....	05
<b>Figure I.2.</b> Schéma de Principe de l'extraction liquide-liquide.....	07
<b>Figure I.3.</b> Schéma d'une membrane sélective.....	14
<b>Figure I.4.</b> Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide épaisse MLV (La phase organique moins dense que la phase aqueuse).....	15
<b>Figure I.5.</b> Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide épaisse (La phase organique plus dense que la phase aqueuse).....	16
<b>Figure I.6.</b> Schéma de la cellule de transport à travers une MLE.....	16
<b>Figure I.7.</b> Schéma de la membrane liquide supportée MLS.....	17
<b>Figure I.8.</b> Transport simple.....	18
<b>Figure I.9.</b> Transport simple.....	19
<b>Figure I.10.</b> Co-transport.....	19
<b>Figure I.11.</b> Contre-transport (pompe à pH).....	20
<b>Figure I.12.</b> Schéma du mécanisme de transport à sites fixes dans une MPP.....	20
<b>Figure I.13.</b> Schéma du mécanisme de transport contrôlé par la diffusion dans une membrane MPP.....	21
<b>Figure I.14.</b> Diverses applications des liquides ioniques.....	22
-----	
<b>Figure II.1.</b> La structure chimique du TOMAS.....	27
<b>Figure II.2.</b> Préparation de Cyphos IL 101.....	27
<b>Figure II.3.</b> Image MEB d'une surface de la membrane Celgard 2500 avant transport....	28

<b>Figure II.4.</b> Procédé d'extraction liquide – liquide des métaux.....	29
<b>Figure II.5.</b> Cellule de transport classique « conventionnelle ».....	30
<b>Figure II.6.</b> Schéma d'une cellule de transport en téflon.....	30
<b>Figure II.7.</b> Principe de fonctionnement de la SAA.....	31
<b>Figure II.8:</b> Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge..	33
-----	
<b>Figure III.1.</b> Montage expérimental utilisé pour la synthèse du TOMAS.....	36
<b>Figure III.2.</b> Spectre infrarouge du TOMAS.....	37
<b>Figure III.3.</b> Taux d'extraction de bismuth en fonction de la concentration de TOMAS:	
Phase aqueuse : Bi(III) 20 ppm/5 ml de HCl 1M, phase organique :	
TOMAS /5ml CHCl <sub>3</sub> .....	40
<b>Figure III.4.</b> Effet de la concentration de Bi <sup>3+</sup> sur l'extraction par le TOMAS, phase	
aqueuse : Bi(III) 20 ppm, 15 ppm, phase organique : TOMAS 0,1M /5 ml	
de CHCl <sub>3</sub> .....	41
<b>Figure III.5.</b> Effet de la concentration de Cyphos IL 101 sur l'extraction de Bi <sup>3+</sup> dans	
HCl 1M. Phase aqueuse : Bi(III) 20ppm/5 ml de HCl 1M, phase organique:	
Cyphos IL 101: 5 10 <sup>-4</sup> M, 10 <sup>-3</sup> M, 10 <sup>-2</sup> M, 10 <sup>-1</sup> M/ 5 ml CHCl <sub>3</sub> .....	42
<b>Figure III.6.</b> Effet de la concentration de Bi (III) par le Cyphos dans le chloroforme	
Phase aqueuse : Bi(III) 5ppm, 10ppm, 15ppm, 20ppm dans 5 ml de	
HCl 1M, phase organique : Cyphos IL 101 0,1M/5 ml CHCl <sub>3</sub> .....	42
<b>Figure III.7.</b> Etude comparative de l'extraction L/L de Bi (III) par le TOMAS et par	
le Cyphos IL 101, Phase aqueuse : Bi(III) 15ppm/5 ml HCl 1M,	
phase organique: TOMAS 0,1M ou Cyphos IL 101 0,1M/ 5 ml CHCl <sub>3</sub> ....	43

<b>Figure III.8.</b> Transport de Bi(III) en fonction du temps, phase I : Bi(III)= 15 ppm, phase II : HNO <sub>3</sub> 0,5 M, membrane MLS Celgard 2500, Cyphos 0,1M.....	44
<b>Figure III.9.</b> Effet de la concentration du Cyphos IL 101 sur le transport de Bi (III) phase I : Bi (III) 20 ppm/HCl 1 M, membrane: Cyphos IL 101 (0,001M, 0,016 M, 0,1M) phase II: HNO <sub>3</sub> 0,5M.....	45
<b>Figure III.10.</b> Effet de la concentration initiale de Bi(III), Phase I: Bi(III) 5ppm, 10ppm, 15ppm et 20ppm, phase II: HNO <sub>3</sub> 0,5M, membrane: Cyphos IL 101 à 0,1M.....	46
<b>Figure III.11.</b> Effet de la nature de l'acide dans la phase réceptrice Phase I: Bi (III) = 15 ppm, phase II: HNO <sub>3</sub> 0.5M, membrane MLS, Cyphos 0,1M.....	47
<b>Figure III.12.</b> Comparaison du transport de Bi (III) par le TOMAS et le Cyphos Phase I: Bi (III) = 15 ppm, phase II: HNO <sub>3</sub> 0.5M, membrane MLS Cyphos 0,1M.....	48
<b>Figure III.13.</b> Diagramme d'existence des espèces de Bi(III) en milieu chlorure.....	49
<b>Figure III.14.</b> Mécanisme de transport de bismuth (III) à travers une MLS par l'extractant-transporteur TOMAS.....	50

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1.</b> Classification périodique des éléments.....	03
<b>Tableau I.2.</b> Propriétés physico-chimiques du bismuth.....	04
<b>Tableau I.3.</b> Exemples des extractants industriels utilisées en extraction liquide-liquide..	10
<b>Tableau I.4.</b> Les différents types d'extractants.....	13

-----

<b>Tableau II.1.</b> Liste des différents composés utilisés et leurs propriétés.....	25
<b>Tableau II.2.</b> Propriétés des solvants organiques utilisés.....	26
<b>Tableau II.3.</b> Caractéristiques des membranes Celgard 2500 utilisées.....	28

-----

<b>Tableau III.1.</b> Résultats de l'analyse élémentaire.....	38
---	----



# **LISTE DES ABRÉVIATIONS**

## **LISTE DES ABRÉVIATIONS**

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

**CYPHOS IL101:** Trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride.  $PR_4^+Cl^-$

**IR:** spectroscopie infrarouge

**LI:** Liquide ionique

**M:** Métal

**MEB:** Microscope Electronique à Balayage

**MLE:** Membrane liquide à émulsion

**MLS:** Membrane liquide supportée

**MLV:** Membrane liquide épaisse ou volumique

**MPP:** Membrane polymère plastifiée

**RMN:** spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

**RTIL:** Room Temperature Ionic Liquids (liquide ionique à température ambiante)

**SAA:** Spectrophotométrie d'Absorption Atomique

**Sal<sup>-</sup>:**  $HO-C_6H_4-COO^-$

**TOMAS:** Trioctylmethylammonium salicylate  $R_4N^+Sal^-$

**TMS:** Tetraméthylsilane



# **SOMMAIRE**

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b> .....	01
<b>Chapitre I: Étude bibliographique</b>	
I.1. Généralités sur les métaux.....	02
I.2. Aspect théorique sur le Bismuth.....	03
I.2.1. Propriétés du Bismuth.....	03
I.2.1.1. Propriétés physiques.....	03
I.2.1.2. Propriétés chimiques.....	04
I.2.2. Domaines d'utilisation.....	04
I.2.3. Impact du bismuth sur la santé humain et l'environnement.....	06
I.3. Procédés d'extraction des métaux.....	06
I.3.1. Définition de l'extraction liquide-liquide.....	06
I.3.2. Paramètre d'extraction par solvant.....	07
I.3.2.1. Coefficient de partition.....	07
I.3.2.2. Coefficient de distribution.....	08
I.3.2.3. Rendement.....	08
I.3.2.4. Le diluant.....	09
I.3.2.5. L'extractant.....	09
I.3.3. Mécanismes de l'extraction liquide-liquide.....	10
I.3.3.1. Extraction de cations métalliques par échange d'anions.....	10
I.3.3.2. Extraction de cations métalliques par solvation.....	11
I.3.3.3. Extraction de cations métalliques par échange de cations.....	12
I.3.3.4. Extraction de cations métalliques par chélation.....	12
I.4. Généralités sur le transport membranaire.....	13
I.4.1. Définition d'une membrane.....	14
I.4.2. Type des membranes.....	14
I.4.2.1. Définition d'une membrane liquide.....	14
I.4.2.2. Types des membranes liquides.....	15
I.4.2.2.1. Les membranes liquides épaisses ou volumiques (MLV).....	15
I.4.2.2.2. Membranes liquides à émulsion (MLE).....	16
I.4.2.2.3. Membrane liquide supporté (MLS).....	17
I.4.3. Types de transport.....	18

I.4.3.1. Transport simple (passif).....	18
I.4.3.2. Transport facilité simple.....	18
I.4.3.3. Transport couplé.....	19
I.4.3.3.1. Co-transport.....	19
I.4.3.3.2. Contre-transport .....	19
I.4.4. Membrane polymère plastifiée.....	20
I.5. Généralités sur liquides ioniques.....	21
I.6. Rappels bibliographiques sur le transport du bismuth.....	22

## Chapitre II: Matériels et Méthodes

II.1. Introduction.....	25
II.2. Produits chimiques.....	25
II.3. Solvants organiques .....	25
II.4. Transporteurs .....	26
II.4.1. Tri-octyl methyl ammonium salicylate (TOMAS) .....	26
II.4.2. Tétradecyl (trihexyl) phosphonium (CYPHOS IL 101) .....	27
II.5. Support polymère d'une MLS Celgard 2500.....	28
II.6. Procédure d'extraction liquide-liquide ... ..	29
II.7. Dispositif de transport.....	29
II.8. Techniques de caractérisation... ..	31
II.8.1. Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA) ... ..	31
II.8.2. Mesure de la densité par un pycnomètre.....	32
II.8.3. La spectroscopie infrarouge ... ..	32
II.8.4. Analyse élémentaire.....	33
II.8.5. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) .....	33

## Chapitre III: Résultats et discussions

III.1. Synthèse et Purification du liquide ionique (LIs) TOMAS ... ..	35
III.1.a. Méthode 1 ... ..	35
III.1.b. Méthode 2 ... ..	36
III.2. Caractérisation du TOMAS ... ..	36
III.2.1. Mesure de densité.....	36

III.2.2. Analyse Infrarouge .....	37
III.2.3. Analyse élémentaire .....	38
III.2.4. Analyse par RMN.....	38
III.3. Extraction liquide-liquide de Bi(III) par le TOMAS et le Cyphose IL 101 .....	39
III.3.1. Extraction liquide-liquide des ions Bi(III) par le TOMAS.....	39
III.3.1.1. Effet de la concentration du TOMAS sur l'extraction de Bi(III) .....	39
III.3.1.2. Effet de la concentration de Bi (III) sur l'extraction par le TOMAS dans le chloroforme .....	40
III.3.2. Extraction liquide-liquide du Bi(III) par le Cyphos IL 101 dans le chloroforme .	41
III.3.2.1. Effet de la concentration de Cyphos sur l'extraction de Bi(III) .....	41
III.3.2.2. Effet de la concentration de Bi (III) sur l'extraction par le Cyphos IL 101 dans le chloroforme.....	42
III.3.3. Etude comparative de l'extraction L/L de Bi(III) par le TOMAS et par le Cyphos IL 101 .....	43
III.3.4. Conclusion .....	36
III.4. Transport de Bi(III) à travers la MLS par le Cyphos IL 101.....	44
III.4.1. Transport de Bi(III) en fonction du temps.....	44
III.4.2. Influence de la concentration du transporteur .....	45
III.4.3. Effet de la concentration initiale de Bi(III) .....	46
III.4.4. Effet de la nature de l'acide dans la phase réceptrice.....	46
III.4.5. Comparaison du transport de Bi (III) par le TOMAS et le Cyphos .....	47
III.4.6. Diagramme de spéciation du bismuth en solution acide et mécanisme d'extraction et de transport .....	48
III.4.7. Conclusion .....	50
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>51</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>52</b>
<b>RÉSUMÉ</b>	



# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

## **INTRODUCTION GENERALE**

La récupération et la séparation d'ions métalliques à l'état de traces constituent le problème majeur dans le traitement des minerais, des équipements usés et des effluents industriels. Parmi les méthodes de traitement appropriées, l'extraction liquide-liquide et notamment les techniques membranaires sont les procédés les moins polluants qui permettent de séparer, de concentrer et de récupérer à l'état de traces la plupart des métaux stratégiques, les métaux lourds, les terres rares etc. Cependant, ces deux techniques nécessitent l'utilisation d'agents d'extraction dissous dans des solvants volatils néfastes sur la santé. L'utilisation, ces dernières années, de liquides ioniques moins toxiques, moins inflammables et moins polluants comme agents d'extraction des ions métalliques a donné un intérêt grandissant à leur application à l'échelle industrielle.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'extraction liquide-liquide et par membrane liquide supportée MLS de type Celgard 2500 du bismuth(III) par les liquides ioniques suivants: le salicylate trioctylmethylammonium(TOMAS) et le chlorure de trihexyltetradecylphosphonium (Cyphos IL 101). Le bismuth est un métal rare, coûteux peu toxique très utilisé dans divers domaines comme la fabrication des alliages spéciaux, la pharmacie, etc.. Il n'existe qu'à l'état de traces dans les minerais d'autres métaux, ce qui nécessite sa pré-concentration et son extraction par des technologies efficaces telles que les deux techniques préconisées dans ce travail. Nous avons d'abord préparé le TOMAS et procédé à sa caractérisation par différentes analyses chimiques. Après, nous avons étudié l'extraction et le transport à travers la MLS des ions de Bi(III) par les deux liquides ioniques en optimisant les paramètres des deux procédés. Une étude comparative des résultats obtenus par les deux extractants a été réalisée.

Le travail présenté dans ce mémoire sera organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre traite des rappels bibliographiques sur le bismuth et des généralités sur l'extraction liquide-liquide et le transport membranaire.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des moyens matériels et à la description des techniques d'analyse exploitées.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats de la synthèse du TOMAS et de sa caractérisation ainsi que les résultats des extractions et du transport des ions Bi(III) à travers une MLS . Un mécanisme d'extraction est également proposé.

Nous terminerons notre étude par une conclusion générale où sont récapitulés les principaux résultats obtenus.



**CHAPITRE I**

**ÉTUDE  
BIBLIOGRAPHIQUE**

## **I. Etude bibliographique**

### **I.1.Généralités sur les métaux**

Les activités humaines ont considérablement accru le rejet de divers polluants dans l'environnement, dont certains se révèlent toxiques non seulement pour la flore et la faune mais également pour l'espèce humaine. Ces activités comprennent notamment les industries agroalimentaires, métallurgiques, minières, pharmaceutiques, les centrales électriques, les raffineries de pétrole, les teintureries, les papeteries...

Le développement des transports et l'utilisation massive de produits phytosanitaires en agriculture sont également devenus une source importante de pollution de l'environnement. Parmi les rejets introduits, les métaux lourds occupent une place non négligeable. Les métaux lourds, ou éléments en traces (Cd, Pb, Zn, Cr, Hg, Cu, Ni, As, Se...), sont des éléments naturels présents dans les divers milieux de notre environnement : l'air, l'eau, et les sols. Malheureusement, l'activité de l'homme a changé leur répartition, leur concentration et leur spéciation par le biais de nouveaux modes de dispersion (fumées d'incinérateurs d'ordures ménagères ou de déchets industriels, voitures...), les rendant ainsi potentiellement dangereux.

Les métaux lourds sont toxiques même lorsqu'ils sont apportés des taux très faibles dans les organismes vivants car ils s'accumulent au fur et à mesure des adsorptions. Leurs toxicités se développent par bio-accumulation. La plupart du temps les effets toxiques de ces métaux touchent le système nerveux, le sang, la moelle osseuse et ils sont généralement cancérigènes. La nécessité d'éliminer ou de récupérer ces métaux polluants pour l'environnement n'est plus à discuter [1].

La toxicité des métaux lourds est due essentiellement à :

- Leur non-dégradabilité ;
- leur toxicité à faible concentration ;
- Leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques. La toxicité d'un élément métallique dans l'environnement dépend de la forme chimique sous laquelle il existe.

<b>Bloc S</b>		<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="width: 20px; height: 20px; background-color: #cccccc; margin-right: 5px;"></div> <b>Métaux lourds de densité &gt; 5</b> </div>										<b>Bloc p</b>					
H																	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	<b>Bloc d</b>										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	<b>Bloc f</b>														
Lanthanides		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Transuraniens		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr		

Tableau I.1: Classification périodique des éléments.

## I.2. Aspect théorique sur le Bismuth

Le bismuth, de symbole Bi, est l'élément chimique de numéro atomique 83. C'est le plus lourd du groupe V<sub>A</sub> de la classification périodique. Il vient après l'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine, mais contrairement à ceux-ci, son caractère métallique est net, il est très cher et peu abondant. C'est un métal dont tous les sels et les vapeurs sont toxiques, il est utilisé avant tout pour ses propriétés physiques à l'état métallique dans des alliages très facilement fusibles et pour ses propriétés thérapeutiques à l'état de composés de Bi<sup>3+</sup>. La production mondiale est de l'ordre de 2 000 tonnes par an.

Le bismuth (Bi) se trouve dans la nature soit sous sa forme métallique, soit dans des minerais tels que la bismuthite (carbonate) et la bismuthinite (sulfure double de bismuth et de tellure), dans lesquels il est accompagné d'autres éléments, principalement le cuivre, le plomb et l'antimoine.

### I.2.1. Propriétés du Bismuth

#### I.2.1.1. Propriétés physiques

Le bismuth est un solide cristallisé blanc avec quelques reflets rougeâtres. Dur, fragile, cassant, facilement pulvérisable, il donne des vapeurs d'un bleu verdâtre et présente, comme l'antimoine, le gallium et l'eau, la particularité d'être moins dense à l'état solide qu'à l'état liquide. Il est très diamagnétique, mais sa conductibilité thermique est

cinquante fois plus faible que celle de l'argent. La couche externe P incomplète comporte cinq électrons,  $6s^2$  et  $6p^3$ , dont la perte fournit les ions  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Bi}^{5+}$ .

### I.2.1.2. Propriétés chimiques

Les deux valences principales sont + 3 et + 5, la première étant, de loin, la plus importante. L'existence de composés chimiquement purs de  $\text{Bi}^{2+}$  et  $\text{Bi}^{4+}$  est incertaine.

Le bismuth est stable à l'air même humide. Il s'oxyde cependant à froid, de façon superficielle, en gardant son aspect métallique. Chauffé au rouge, il brûle et conduit à l'oxyde  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , de caractère amphotère. L'hydruure  $\text{H}_3\text{Bi}$  est très instable contrairement à  $\text{H}_3\text{As}$  et  $\text{H}_3\text{Sb}$ .

Le bismuth décompose à chaud la vapeur d'eau et se combine aux halogénures: chlore, brome et iode, pour donner des dérivés du bismuth (III). D'autres propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau I.2.

Numéro atomique	83
Masse atomique	208,9804 g.mol <sup>-1</sup>
Electronégativité de Pauling	1,9
Masse volumique	9,80 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
Température de Fusion	271 °C
Température d'ébullition	1420 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,152 nm
Rayon ionique	0,074 nm (+5) ; 0,120 nm (+3)
Configuration électronique	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>
Energie de première ionisation	703 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de deuxième ionisation	1610 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de troisième ionisation	2466 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de quatrième ionisation	4362,3 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de cinquième ionisation	5394 kJ.mol <sup>-1</sup>
Potentiel standard	0,32 V ( $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}$ )

Tableau I.2: Propriétés physico-chimiques du bismuth.

### I.2.2. Domaines d'utilisation

Le bismuth métallique est employé dans la fabrication de soudures de fonte et dans les alliages de fusibles comme dans les projectiles pour oiseaux et les platines pour pêcheur

avec une basse toxicité. Certains composés de bismuth sont également fabriqués et employés en pharmaceutique.

L'utilisation du bismuth et de ses dérivés en synthèse organique a rencontré un regain d'intérêt au cours de ces dernières années, avec des travaux mettant en jeu de nouveaux sels de bismuth (III). Ces derniers ont montré un caractère d'acide de Lewis permettant leur utilisation dans des réactions de couplage, de protection/déprotection et dans des processus d'oxydation. Ces systèmes réactionnels, souvent catalytiques, sont parfois utilisés en milieu aqueux ou sans solvant et impliquent un métal de faible toxicité. Ces caractéristiques constituent autant d'avantages dans le contexte de la « chimie verte ».

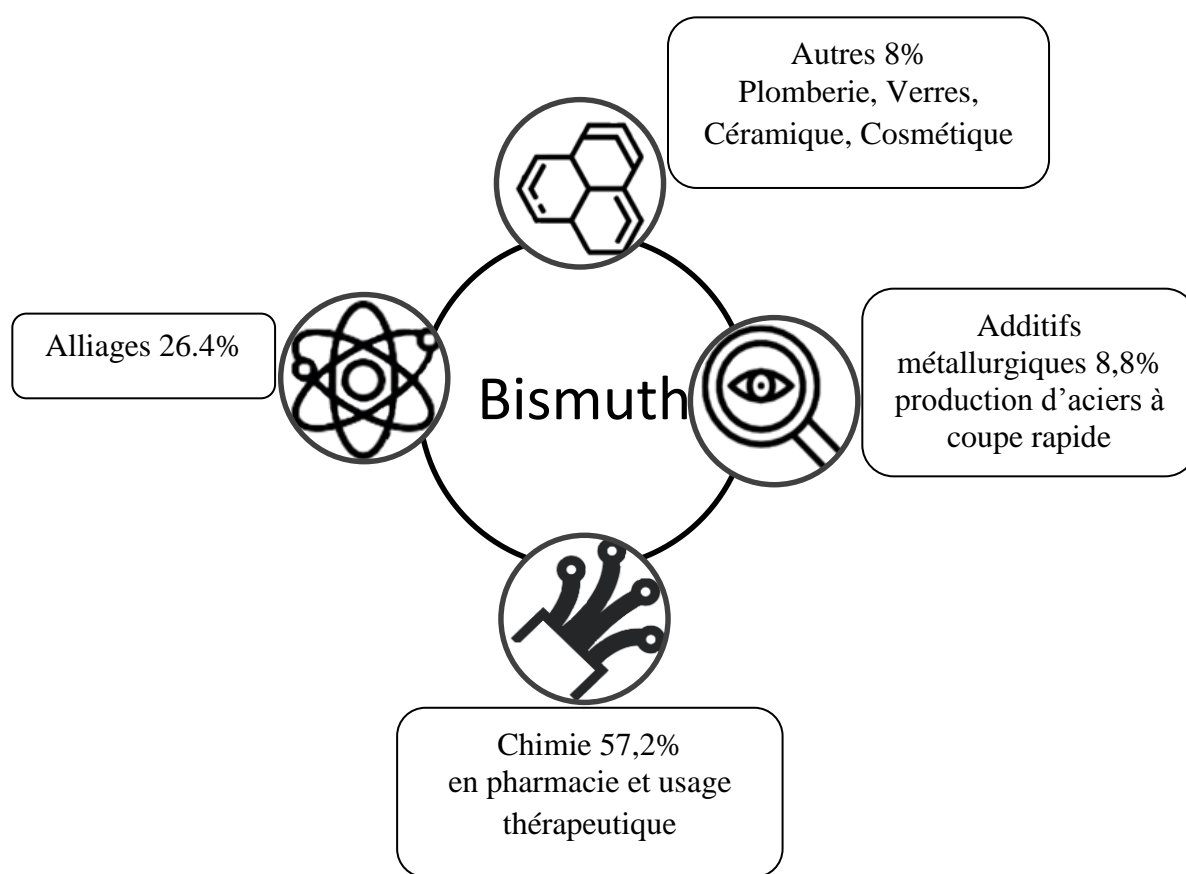


Figure I.1: Les principaux secteurs d'utilisation du bismuth.

### **I.2.3. Impact du bismuth sur la santé humain et l'environnement**

Le bismuth est un métal relativement moins toxiques que les autres tels que le Pb, Cr, Hg, Cd....Cependant, certains composés du bismuth donnent naissance à des composés chimiques dangereux. Ainsi le pentafluorure de bismuth se décompose sous l'effet de la chaleur et émet des vapeurs très toxiques.

Les sels minéraux insolubles, absorbés par voie orale pendant des périodes prolongées, à des doses généralement supérieures à une par jour, peuvent provoquer une affection cérébrale caractérisée par des troubles mentaux et musculaires, des troubles de la coordination motrice (perte d'équilibre, instabilité) et une dysarthrie. Ces troubles sont dus à une accumulation de bismuth dans les centres nerveux, qui se manifeste lorsque la bismuthémie dépasse un certain niveau, estimée à environ 50 mg/litre.

Des effets de ce type ont été observés en France et en Australie depuis 1973. Ils sont provoqués par un facteur qui n'a pas été complètement élucidé jusqu'ici, qui favorise l'absorption du bismuth par la muqueuse intestinale et conduit à une bismuthémie accrue pouvant atteindre plusieurs mg/litre. Le risque d'encéphalopathie provoquée par l'inhalation professionnelle de poussières métalliques ou de vapeurs d'oxyde est minime. La faible solubilité du bismuth et de l'oxyde de bismuth dans le plasma sanguin et leur élimination relativement rapide dans les urines (la demi-vie du bismuth est d'environ 6 jours) plaident contre la possibilité d'une imprégnation des centres nerveux suffisante pour atteindre le seuil pathologique.

Chez l'animal, l'inhalation de composés insolubles tels que le tellure de bismuth provoque la réponse pulmonaire usuelle à une poussière inerte. Néanmoins, une plus longue exposition au tellure de bismuth «dopé» avec du sulfure de sélénium peut produire, chez diverses espèces, une faible réaction granulomateuse réversible des poumons.

## **I.3.Procédés d'extraction des métaux**

### **I.3.1.Définition de l'extraction liquide-liquide**

L'extraction liquide-liquide est un procédé de transfert d'un ou plusieurs composés chimiques d'une phase liquide vers une deuxième phase liquide immiscible à la première. Le système biphasique est composé d'une solution aqueuse contenant un soluté et d'une

solution organique (solvant) composé d'un diluant non miscible à l'eau contenant un composé organique appelé extractant. L'extractant réagit avec le soluté par l'intermédiaire des groupements fonctionnels adéquats.

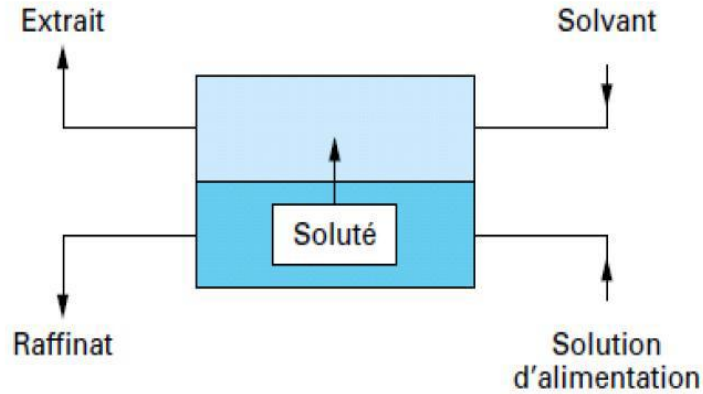


Figure I.2: Schéma de Principe de l'extraction liquide-liquide.

### I.3.2. Paramètre d'extraction par solvant

Pour évaluer le degré d'extraction d'une espèce par un système d'extraction donné, on fait appel au coefficient de partition " P " ou de distribution " E ". Sur le plan pratique, la notion la plus utilisée est celle du rendement d'extraction " R ".

#### I.3.2.1. Coefficient de partition

Le coefficient de partition " P " est donné par l'équation 1.

$$P = \frac{a_i^{aq}}{a_i^{org}} = e^{(\Delta\mu_i/RT)} \quad (1)$$

Où  $\Delta\mu_i$  : Représente l'énergie de transfert de soluté i d'une phase à l'autre.

$a_i$  : Activité de l'espèce i.

La relation entre l'activité et la concentration est donnée par l'équation 2.

$$a_i = \gamma \cdot C_i \quad (2)$$

Avec :

$\gamma$  : Coefficient d'activité.

$C_i$  : Concentration de l'espèce i.

$$D'o\grave{u} \quad P = \frac{a_i a_q}{a_i o_{rg}} = \frac{(\gamma_i C_i) a_q}{(\gamma_i C_i) o_{rg}} \quad (3)$$

En solution tr\`es dilu\`ee, le coefficient d'activit\`e ( $\gamma_i$ ) est proche de l'unit\`e. Donc, le coefficient de partition peut \^etre confondu avec le rapport des concentrations suivant l'\`equation 4.

$$P = \frac{C_i a_q}{C_i o_{rg}} \quad (4)$$

### I.3.2.2. Coefficient de distribution

La mise en contact par brassage d'une phase organique (extractant + diluant) et d'une phase aqueuse contenant un solut\`e, permet \`a ce dernier de se distribuer entre les deux phases jusqu'\`a ce que les potentiels chimiques s'\`egalisent entre eux.

Cette distribution est mesur\`ee par un coefficient de distribution (E) qui est donn\`e par l'\`equation 5

$$E = \frac{C_{Maq}}{C_{Morg}} = \frac{m_i - m_f}{m_f} \left( \frac{V_{aq}}{V_{org}} \right) \quad (5)$$

Avec :

$$C_M = \sum n_j C_j \quad (6)$$

O\`u  $C_{Maq}$ ,  $C_{Morg}$ : la concentration globale de l'\`element m\`etallique M respectivement dans la phase aqueuse et organique.

$j$ : repr\`esente une des formes chimiques de M,  $C_j$  sa concentration,  $n_j$  le coefficient st\`oechiom\`etrique,  $m_i$  et  $m_f$  \^etant les masses initiale et finale du m\`etal.

Le coefficient de distribution " E " d\`epend de plusieurs facteurs : la temp\`erature, le rapport des volumes  $V_{aq} / V_{org}$ , la concentration de l'extractant, le pH, la concentration initiale du m\`etal dans la phase aqueuse et la forme de complexation du m\`etal dans les deux phases.

### I.3.2.3. Rendement

Le rendement d'une extraction " R " est la fraction de la quantit\`e totale d'un \`element, initialement dans un volume ( $V_{aq}$ ) de solution aqueuse, qui est pass\`ee dans un volume ( $V_{org}$ ) de solution organique. Il est donn\`e par l'\`equation 7.

$$R(\%) = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \cdot 100 \quad (7)$$

Soit :

$$R = \frac{C_{\text{org}} \cdot V_{\text{org}}}{C_{\text{meq}} \cdot V_{\text{aq}} + C_{\text{org}} \cdot V_{\text{org}}} \cdot 100 \quad (8)$$

La relation entre E et R, est donnée par l'équation 9.

$$E = \frac{R}{100 - R} \cdot \left( \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}} \right) \quad (9)$$

### I.3.2.4. Le diluant

C'est un composé qui n'aurait d'influence sur l'extractibilité des ions métalliques que par ces propriétés physiques. 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, nitrobenzène...).

### I.3.2.5. L'extractant

L'extractant appelé aussi complexant ou agent d'extraction c'est un composé possédant le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé de coordination soluble dans la phase organique, il assure la séparation et le transport facilité des ions 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. Il peut être de nature acide, basique ou neutre. Le tableau I.3 montre quelques extractants utilisés en extraction liquide-liquide.

Nom chimique et marque commerciale	Structure chimique
<b>Echangeurs de cations</b> Acide diéthyl-2-hexyl phosphorique (HDEHP)	$[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{H}_5\text{C}_2)-\text{CH}_2-\text{O}]_2-\text{P}(\text{O})(\text{OH})$
<b>Agents chélatants</b> Hydroxyoxime (LIX 63) <b>LIX 64N</b>	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}(\text{N}-\text{OH})-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ LIX 65 N + LIX 63
<b>Agents solvatants</b> Polyoxyéthylène (23) lauryléther (Brij 35)	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n \text{OH } n=23$
<b>Echangeurs d'anions</b> Extractants Basique Sels d'ammonium quaternaire Aliquat	$(\text{R}_3\text{NCH}_3)^+ \text{Cl}^-$ avec R radical en $\text{C}_8$ à $10$

**Tableau I.3: Exemples des extractants industriels utilisées en extraction liquide-liquide.**

### I.3.3. Mécanismes de l'extraction liquide-liquide

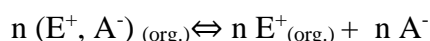
Suivant la nature chimique de l'extractant et la composition de la phase aqueuse, les phénomènes d'extraction peuvent être classés en quatre catégories essentielles.

#### I.3.3.1. Extraction de cations métalliques par échange d'anions

L'extraction d'un cation métallique par échange anionique nécessite : d'une part, que ce métal soit susceptible de former des espèces anioniques avec l'anion minéral  $\text{X}^-$  du type:



Et d'autre part, que le solvant ou l'extractant soit susceptible d'échanger des anions selon l'équilibre :

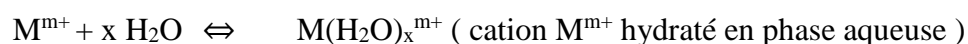


Ces complexes anioniques ne peuvent être extraits, que s'il existe dans le milieu des cations à caractère organique marqué capables de s'associer aux complexes anioniques

pour donner une paire d'ions soluble dans la phase organique. C'est le cas des sels d'ammonium.

### I.3.3.2.Extraction de cations métalliques par solvation

L'extractant neutre possède des groupements donneurs (O, S, P) sans hydrogène labile. C'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les cations métalliques de la phase aqueuse. L'extractant se substitue aux molécules d'eau (molécules d'hydratation) du cation, et solvate le métal. Celui-ci est alors coextrait avec un anion minéral sous forme de complexe neutre. Dans le cas d'un extractant E, d'un cation métallique  $M^{m+}$  et d'anions  $X^-$ , l'extraction est décrite par l'équilibre suivant:



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

La constante d'extraction est:

$$K_{ex} = [ MX_m E_{e (org.)} ] / [ M^{m+} ] [ X^- ]^m [ E_{(org.)} ]^e$$

Le coefficient de distribution du métal s'écrit:

$$D_M = [ MX_m E_{e (org.)} ] / [ M^{m+} ] = K_{ex} [ X^- ]^m [ E_{(org.)} ]^e$$

Donc :

$$\text{Log } D_M = \text{Log } K_{ex} + m \text{ Log } [ X^- ] + e \text{ Log } [ E_{(org.)} ]$$

Il est clair que l'augmentation de la concentration de l'extractant E accroît le rendement de l'extraction, ainsi que l'addition en phase aqueuse d'un sel NX, où N est non extractible (effet d'ion commun). De plus, l'étude des variations  $\log D = f(\log |E_{(org.)}|)$  renseignera sur la stœchiométrie des espèces extraites et permettra de déterminer la constante d'extraction  $K_{ex}$ .

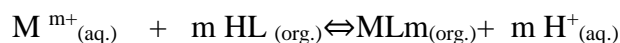
Les composés solvatants les plus utilisés sont : l'oxyde de tri-n-octyl phosphine (TOPO) :  $(\text{octyl})_3P=O$ ; les éthers: dibutylcarbitol, diéthyléther, éthers-couronnes, polyéthers linéaires; Et le tri-n-butyl phosphate (TBP) :  $(C_4H_9)_3P=O$ .

### I.3.3.3. Extraction de cations métalliques par échange de cations

Cette extraction est réalisée au moyen d'extractants qui sont des acides organiques lipophiles caractérisés par un groupement échangeur de proton (-COOH, -SO<sub>3</sub>H, =NH<sub>3</sub>, -SH, PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, ...). Les plus fréquemment employés sont :

- les acides carboxyliques : l'acide versatique et l'acide naphthénique ;
- les acides sulfoniques. Par exemple : l'acide dinonyl-naphtyl sulfonique (HDNNS) et les pyrazolones;
- les acides mono et dialkylphosphoniques l'acide di(éthyl-2-hexyl) phosphorique (HDEHP).

L'extraction d'un cation métallique M<sup>m+</sup> par un extractant acide HL est



$$\text{Avec } \log E = \log K + m \log [HL] + m \text{ pH}$$

### I.3.3.4. Extraction de cations métalliques par chélation

Dans ce cas, l'extractant possède un groupement fonctionnel acide proche d'un atome donneur de doublet électronique. La molécule d'extractant fonctionne à la fois comme échangeur de cation et comme solvant.

Dans un système d'extraction par chélation, l'extractant agit souvent à la fois comme un solvant et comme un échangeur de cation. Il est possible à un groupement fonctionnel acide faible (-OH ou -SH) se trouvant au voisinage d'un groupement donneur contenant les atomes d'oxygène ou d'azote susceptibles de se coordonner avec le métal. Celui-ci est alors extrait sous forme d'un chélate métallique [2]. Le tableau I. 4 résume quelques exemples d'extractant-transporteurs les plus étudiés :

Type d'extractants	Type	Exemple et abréviation	pka
<b>Extarctants basiques</b>	Les amines quaternaires	Aliquat 336 TOMAS	
	Les amines tertiaires	TOA	
<b>Extractants Solvatants ou neutres</b>	Ester d'acide phosphorique	TBP TOPO	
	Liquides ioniques	Cyphos IL101 Cyphos IL102 Cyphos IL104	
<b>Extractants acides</b>	Acide phosphorique	D2EHPA	3,50
		Cyanex 272	
		Cyanex 301	6,37
		Cyanex 302	2,61
	Cyanex 471X	5,63	
	Acides sulfoniques	DNNS	
	Acide carboxyliques	Lasalocid A	
$\beta$ -dicétones	HPBI HPMBP		
Hydroxoximes	LIX 860	8,85	
	LIX63	10,9	
<b>Agents chélatants</b>	Hydroxyquinoline	Kelex100	
		LIX26	

Tableau I.4 : Les différents types d'extractants [3].

#### I.4. Généralités sur le transport membranaire

Les procédés à membranes, industrialisés à partir des années soixante, se développent encore à un rythme rapide, il existe maintenant une grande variété de membranes adaptées à divers procédés de séparation. Cette diversité est à l'origine des applications dans des domaines très différents.

### I.4.1. Définition d'une membrane

Une membrane peut être définie comme étant une couche mince de matière, permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances dissoutes, sous l'action d'une force motrice de transfert (Figure I.3). Les critères de séparation des particules, des molécules et/ou des ions peuvent être suivant la dimension et la forme, la nature chimique, l'état physique ou la charge électrique etc.

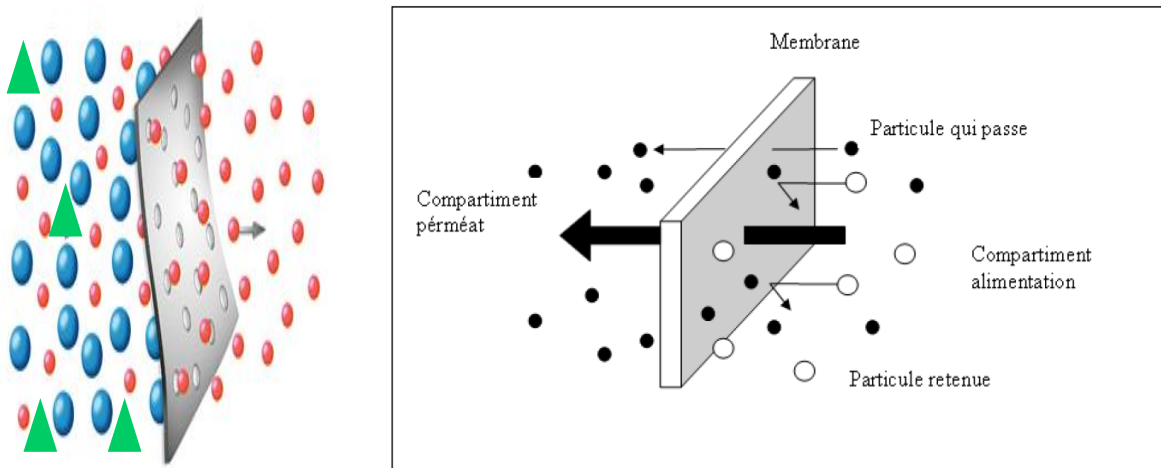


Figure I.3 : Schéma d'une membrane sélective.

### I.4.2. Type des membranes

On distingue trois catégories de membrane, qui sont : les membranes solides ; les membranes liquides et les membranes polymères à inclusion [4].

#### I.4.2.1. Définition d'une membrane liquide

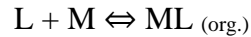
Une membrane est une interface qui contrôle le passage sélectif des substances dissoutes entre les deux phases qu'elle sépare elle est constituée d'une couche très mince de matière (de 100nm à 1mm) d'épaisseur (phase organique) qui sépare deux milieux aqueux (2 phases aqueuses)

1. La phase organique est constituée d'un transporteur et un diluant
2. La phase aqueuses une est une phase d'alimentation qui contient l'ion à extraire (l'espèce à transporter)
3. La phase aqueuse 2 est une phase réceptrice elle est constituée généralement d'eau distillée

La diffusion d'une espèce M à travers la membrane est facilitée par la présence d'un transporteur L qui joue le rôle de ligand.

La diffusion s'effectue sous quatre étapes:

- complexation de l'espèce M à la première interface : phase aqueuse I-membrane ;



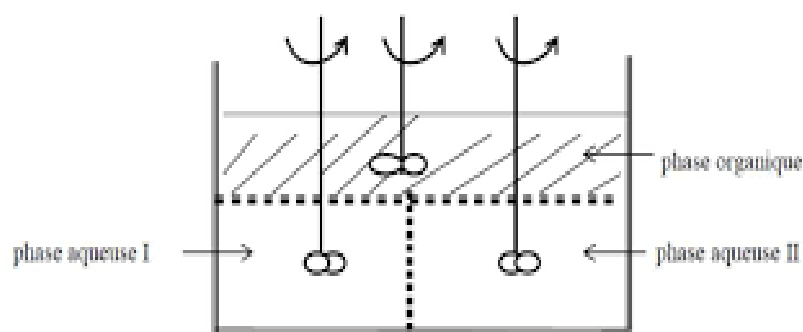
- diffusion du complexe à travers la membrane ;
- décomplexation de l'espèce à l'interface II: membrane-phase aqueuse II;
- diffusion en retour du transporteur.

### I.4.2.2. Types des membranes liquides

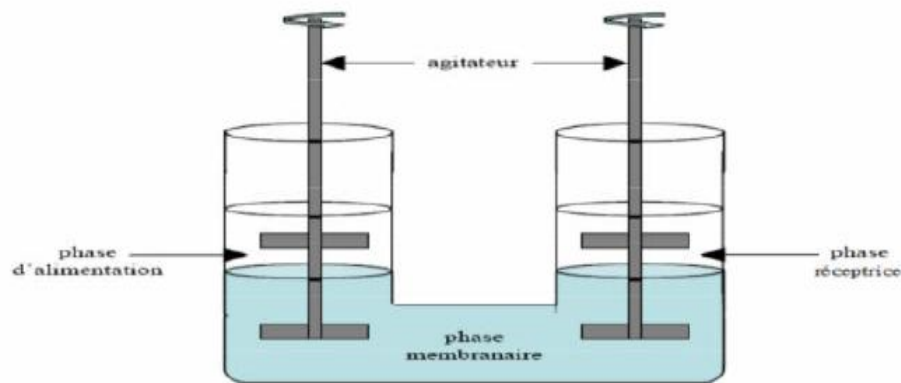
Suivant la méthode utilisée pour stabiliser un liquide organique entre deux phases aqueuses, on distingue trois catégories essentielles de membranes liquides.

#### I.4.2.2.1. Les membranes liquides épaisses ou volumiques (MLV)

Ce type de membrane liquide consiste à mettre en contact une phase organique (membrane) constituée d'un transporteur spécifique dissous dans un solvant organique) avec deux phases liquides (alimentation et réceptrice) pour éviter leurs mélange, la phase organique peut être plus ou moins dense, elle se représente selon les deux schémas suivant :



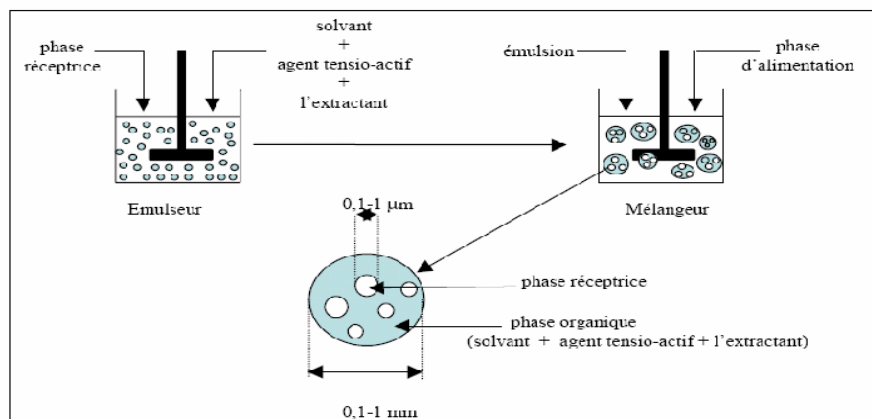
**Figure I.4: Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide épaisse (La phase organique moins dense que la phase aqueuse).**



**Figure I.5 : Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide épaisse (La phase organique plus dense que la phase aqueuse).**

#### I.4.2.2. Membranes liquides à émulsion (MLE)

Cette technique est élaborée en émulsifiant une phase aqueuse (réceptrice) avec un extractant, après agitation des deux phases on obtient une émulsion. Cette émulsion formée est mise en contact avec une deuxième phase aqueuse (phase extrême d'alimentation) qui contient le métal à extraire. Cette technique se présente par le schéma suivant



**Figure I.6: Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide à émulsion MLE.**

### I.4.2.2.3. Membrane liquide supporté MLS

Dans ce type de membrane, la phase organique est introduite dans différentes formes de support poreux. Le terme membrane liquide supportée définit les membranes solides poreuses dont les pores contiennent une phase organique. Ce terme se réfère également aux membranes liquides soutenues des deux côtés par des supports solides poreux. Afin de résister au liquide organique, le support doit être formé d'une matière inerte chimiquement stable [5].

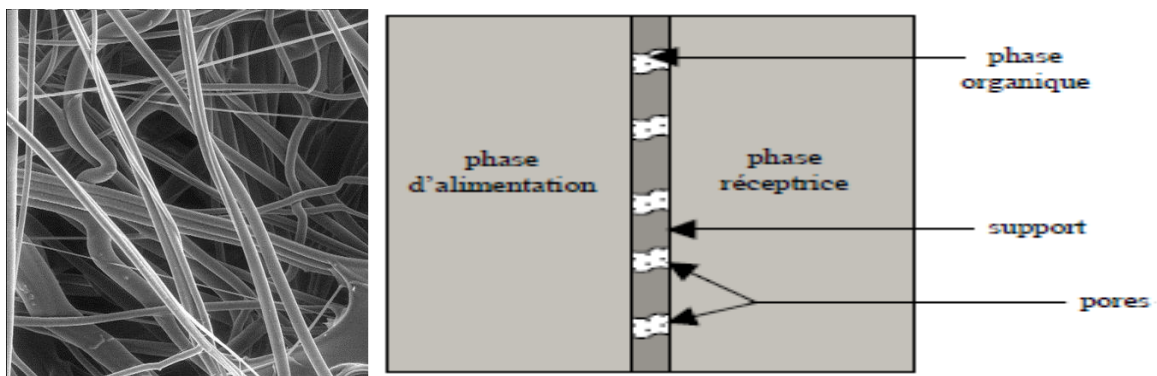


Figure I.7: Schéma de la membrane liquide supportée.

Les MLS présentent beaucoup d'avantages entre autres :

- Une consommation faible du solvant organique et de l'extractant et la facile régénération de ce dernier.
- Sélectivité élevée.
- Une faible consommation d'énergie.
- Traitement de solutions diluées.

Dans la littérature beaucoup de travaux de séparation et de récupération de métaux contenus dans des solutions aqueuses de compositions différentes ont été réalisés avec ce type de membrane entre autres : l'extraction de métaux alcalins [6] des métaux de transition [7-11] et de métaux précieux [12,13].

### I.4.3. Types de transport

Le transport d'une espèce M d'une phase à une autre peut se faire par diffusion des molécules individuelles ou par un flux induit de concentration, un courant électrique, une température, une pression ou autres gradients.

Nous nous limitons dans ce travail à l'étude du flux de diffusion créé par un gradient de concentration où l'espèce M diffuse à travers la membrane suivant la première loi de Fick:

$$J_M = \Delta n_M / S \cdot \Delta t = D \cdot \Delta C / l = P \cdot \Delta C$$

$J_M$ : flux molaire (moles, cm<sup>-2</sup> sec<sup>-1</sup>);

$\Delta n_M / \Delta t$ : nombre de moles de M qui traversent par unité de temps la surface S de la membrane;

S: surface de la membrane (cm<sup>2</sup>),  $\Delta C$ : gradient de concentration de M sur l'épaisseur de la membrane; l: épaisseur de la membrane; D: coefficient de diffusion dans la membrane;

P: coefficient de perméabilité de l'espèce M dans la membrane (cm h<sup>-1</sup>).

#### I.4.3.1. Transport simple (passif)

L'espèce M diffuse du milieu plus concentré (phase d'alimentation) au moins concentré (phase réceptrice) à travers la membrane.

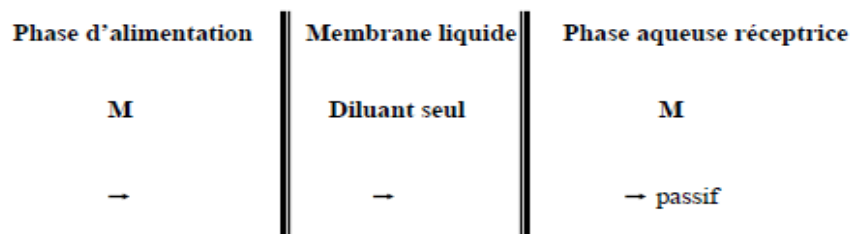


Figure I.8 : Transport simple

#### I.4.3.2. Transport facilité simple

La phase d'alimentation ne renferme qu'une seule espèce A ; le transporteur complexe A à la première interface diffuse à travers la membrane jusqu'à la deuxième interface où l'espèce est libérée dans la phase réceptrice, et le transporteur rediffuse vers la phase d'alimentation. Le phénomène s'arrête quand la concentration dans les deux phases aqueuses s'égalise (figure I. 9).

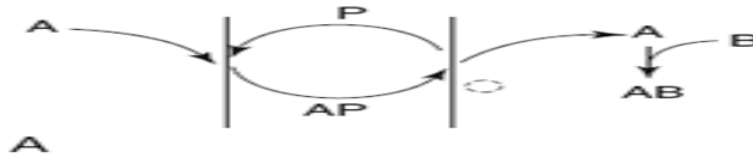


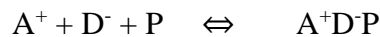
Figure I.9 : Transport simple

### I.4.3.3. Transport couplé

Il est caractérisé par la présence d'un transporteur qui met en jeu plusieurs espèces chimiques dans les phases aqueuses, deux types se présentent dans ce cas leco-transport et le contre-transport.

#### I.4.3.3.1. Co-transport

Deux espèces chimiques M et X de charges opposés dans le même sens



P est le transporteur ;

A et D sont les ions transportés de la phase aqueuse I vers la phase aqueuse II.

Les deux espèces A et D sont transportées sous forme d'une paire d'ions A<sup>+</sup>D<sup>-</sup>P.

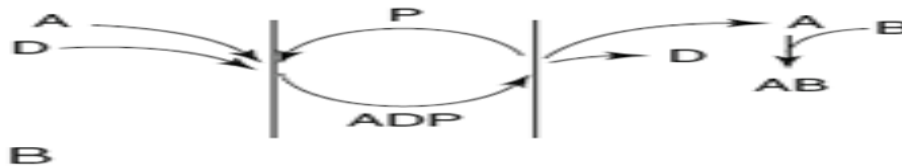
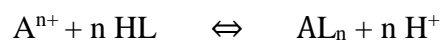


Figure I.10: Co-transport

#### I.4.3.3.2. Contre-transport

Le transporteur réagit avec deux espèces de même charge et dont les flux arrivent des directions opposés



A est l'ion qui est transporté de la phase aqueuse I vers la phase aqueuse II

D est l'ion qui est transporté de la phase aqueuse II vers la phase aqueuse I

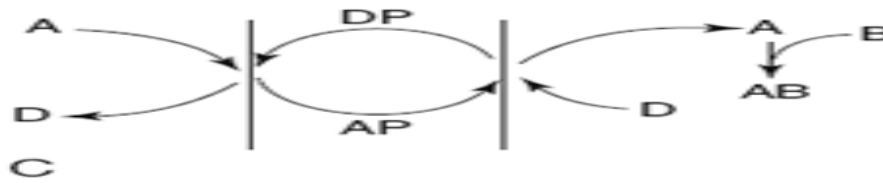


Figure I.11 : Contre-transport (pompe à pH).

#### I.4.4. Membrane polymère plastifiée

Une membrane polymère plastifiée dites aussi membranes polymères d'inclusion est un système constitué essentiellement d'un transporteur piégé dans une matrice polymère plastifié à l'aide d'un plastifiant approprié. La phase membranaire est composée d'un transporteur et d'un plastifiant mélangé avec le polymère de base déjà solubilisé dans un solvant approprié.

Elle présente une stabilité élevée. Elle est préparée en mouillant une solution composée d'un extractant, d'un plastifiant et d'un polymère de base pour former un film mince, flexible, homogène et stable.

La diffusion du complexe métal-complexant à travers une membrane MPP se fait par un transport par saut entre sites fixes de complexation (fixed-sites jumping) [14, 15]. Il peut se faire aussi par transport contrôlé par la diffusion du complexe métal-complexant à travers la membrane, qui est le plus probable et qui s'explique par le fait que lorsque la concentration en transporteur augmente au sein du polymère plastifié, des micro-domaines liquides ou des molécules de complexant deviennent solvatées par le plastifiant, coalescent pour former une sorte de réseau de chemins continus qui arrivent à joindre les deux interfaces [16]. Les figures I.12 et I.13 illustrent les deux mécanismes de transport à travers une MPP.

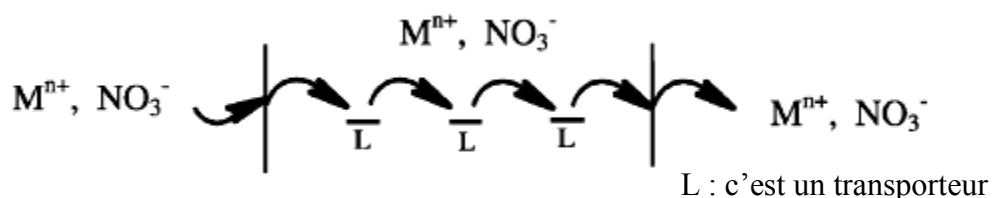
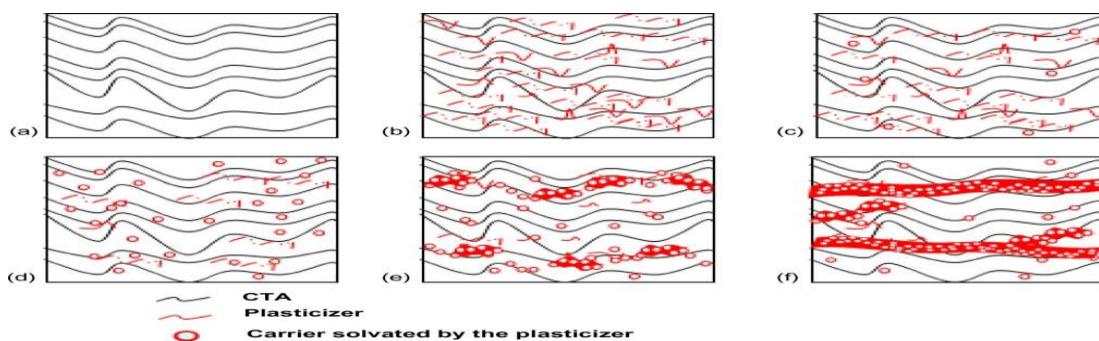


Figure I.12. Schéma du mécanisme de transport à sites fixes dans une MPP.



**Figure I .13. Schéma du mécanisme de transport contrôlé par la diffusion dans une MPP.**

## I.5. Généralités sur liquides ioniques

Les liquides ioniques (LI) sont des composés totalement ioniques, ce sont des sels liquides se différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100°C mais un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante. Ils sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique.

Ces dernières années, le remplacement des solvants organiques nocifs et volatils traditionnellement utilisés dans l'industrie par les liquides ioniques est devenu d'un intérêt important, comme partie de la chimie verte. Ils sont caractérisés par une faible tension de vapeur, permettant un recyclage facile et limitant les émissions de composés organiques volatils, ce qui leur a valu la dénomination de « solvants verts ». Ces liquides connaissent un intérêt grandissant du fait de leurs remarquables propriétés telles que :

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

Ces propriétés sont modulables, il suffit en effet de changer la nature du cation ou de l'anion pour modifier l'une des caractéristiques, ce qui en font des milieux propices pour leurs utilisations dans les procédés industriels et surtout dans le domaine de l'extraction liquide-liquide.

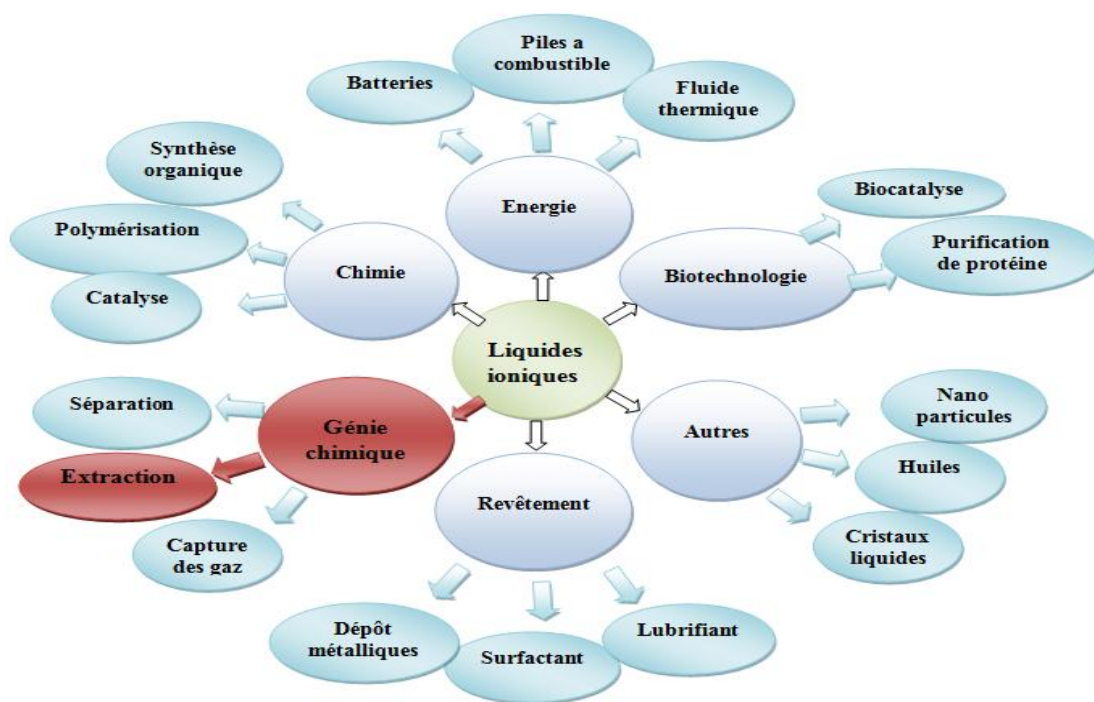


Figure I. 14. Diverses applications des liquides ioniques.

Un grand intérêt se manifeste pour les liquides ioniques utilisés comme de nouveaux solvants non volatils dans différents domaines de recherche comme la synthèse organique [17], la catalyse [18-20], les matériaux [21], les techniques de séparations [22,23], l'électrochimie [24] et la biotechnologie [25].

## I.6. Rappels bibliographiques sur le transport du bismuth

Très peu d'études ont porté sur le transport du bismuth à travers les membranes d'affinité, d'autres ont utilisés le Cyphos IL 101 et le TOMAS en tant qu'agents d'extraction, on peut citer quelques travaux réalisés dans ce cadre.

J.A. Reyes-Aguilera et coll [26] ont porté une étude sur l'extraction de Bi(III) à partir de solutions de  $H_2SO_4$  2M / HCl 0,5M en utilisant des MLS à l'aide de tri-n-octylphosphine l'oxyde (Cyanex 921) en tant qu'agent d'extraction. Leurs résultats indiquent que Cyanex 921 dissous dans du kérosène n'est pas capable d'extraire Bi (III) du milieu  $H_2SO_4$ . De plus, un transfert de  $H_2SO_4$  a été observé. L'addition de HCl à la solution d'alimentation jusqu'à une concentration maximale de 0,5 M augmente l'extraction de Bi (III).

Y. Yamini et coll [27] ont utilisé l'acide bis (2, 4,4-triméthylpentyl) dithiophosphinique (Cyanex 301) comme véhicule très efficace pour le transport des ions bismuth à travers une membrane liquide en vrac en tétrachlorure de carbone. En utilisant 5 M HNO<sub>3</sub> dans la phase réceptrice, la quantité de bismuth transportée à travers la membrane liquide après 2 h, était de 94,2%

G. Elias et coll [28] ont évalué deux liquides ioniques différents comme agents d'extraction basés sur le même cation (trioctylméthylammonium) mais portant l'anion thiosalicylate (TOMATS) ou le salicylate (TOMAS). Les deux ILs ont été incorporés en tant que vecteurs dans des membranes d'inclusion de polymères (PIM), et le mercure (Hg) a été préconcentré en utilisant un appareil spécial. Les résultats montrent que parmi les IL testés, TOMATS a donné de meilleurs résultats une PIM composé de 50% de triacétate de cellulose, de 30% de TOMATS et de 20% de nitrophényloctyl éther en tant que plastifiant a permis un transport efficace du mercure dans une solution de cystéine à 10<sup>-3</sup> M

V. M. Egorov et coll [29] ont utilisé le TOMAS comme agent d'extraction des ions de métaux de transition (Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>). L'effet de la valeur du pH sur la récupération des ions métalliques a été étudié. Ils ont constaté que le TOMAS s'est avéré être un solvant d'extraction extrêmement efficace pour la récupération de certains ions de métaux de transition de solutions aqueuses avec un rendement de 99%.

S. V. Smirnova et coll [30] ont étudié l'extraction de Cd(II), de pb(II), de Co(II), de Cu(II) et de Zn(II) avec des liquides ioniques de tétraoctylammonium N lauroylsarcosinate et de salicylate de trioctylméthylammonium. Ces métaux sont extraits quantitativement à partir de solutions neutres et faiblement alcalines en l'absence de réactifs supplémentaires.

S. S. Swain et coll [31] ont fait une étude sur l'extraction du cadmium à l'aide du Cyphos IL 101 dans le kérosène à partir d'un milieu sulfate. Le Cyphos IL 101 présente des propriétés extractives meilleures que l'Aliquat 336 pour l'extraction du cadmium. Extraction quantitative (99%) des ions cadmium a été obtenue avec 0,04 M de Cyphos IL 101 et 0,2 M Aliquat 336.

Le Cyphos IL 101 a été étudié par Z. Zhu et coll [32] pour la récupération de cobalt et manganèse de la solution de lixiviation au nickel synthétique contenant du chlorure. Il

est démontré que le cobalt et le manganèse ont été efficacement extraits de la solution contenant 100 g / L de Cl avec 0,5 M Cyphos IL 101 dans le pH compris entre 1,2 et 4,5, aucun nickel, magnésium et calcium significatifs n'a été extrait.

Des tests de comparaison avec d'autres réactifs, notamment Aliquat 336 et Alamine 336 (tri-octyl (décyl) amine) ayant des structures moléculaires similaires ont également été réalisés et il a été indiqué que Cyphos IL 101 était avantageux pour son extraction plus élevée de cobalt et de manganèse.

E. Rodríguez de San Miguel et coll [33]a étudié le transport du chrome (VI) à travers une MLS contenant le liquide ionique Cyphos IL101 en tant que support. Dans des conditions optimisées, 90% de récupération ont été obtenus à partir d'une solution d'alimentation contenant 7 mgL<sup>-1</sup> de Cr (VI) dans un milieu à 0,01 mol dm<sup>-3</sup> HCl après 5 h d'extraction.



**CHAPITRE II**

**MATÉRIELS  
ET MÉTHODES**

## II.1. Introduction

Le présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble du matériel et des produits chimiques utilisés dans cette étude. Nous décrirons ainsi la technique de dosage du bismuth et les méthodes de caractérisation de l'extractant TOMAS que nous avons synthétisé et utilisé dans les expériences d'extraction liquide-liquide et de transport du Bismuth à travers une membrane liquide supportée (MLS).

## II.2. Produits chimiques

Les différents produits chimiques utilisés dans ce travail sont consignés dans le tableau II.1.

Composés	Formule brute	Etat physique	Masse molaire (g/mole)	Fournisseur
<b>Aliquat-336</b>	$C_{25}H_{54}Cl N$	liquide visqueux	404,16	Sigma-Aldrich, UEA
<b>Cyphos IL 101</b>	$C_{32}H_{68}Cl P$	liquide visqueux	519,31	Sigma-Aldrich
<b>salicylate de sodium</b>	$C_7H_5NaO_3$	Poudre blanche	160,11	Fluka, Suisse
<b>Sulfate de magnésium</b>	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Solide blanc	246,47	Sigma-Aldrich, UEA
<b>Acide chlorhydrique</b>	HCl	Liquide	36,46	Sigma-Aldrich, UEA
<b>Acide sulfurique</b>	$H_2SO_4$	Liquide	92,08	MERCK
<b>Acide nitrique</b>	$HNO_3$	Liquide	63,01	CHEMINOVA
<b>Oxyde de bismuth</b>	$Bi_2O_3$	Poudre jaune claire	465,96	Sigma-Aldrich

**Tableau II. 1 : Liste des différents composés utilisés et leurs propriétés.**

## II.3. Solvants organiques

Le chloroforme et l'acétone sont définis comme étant des solvants ou des agents d'extraction industriels, ils sont utilisés au cours de notre travail comme diluants dans la synthèse du liquide ionique TOMAS et le chloroforme est aussi utilisé comme diluant de la

phase organique dans les expériences d'extraction liquide-liquide du bismuth. Leurs propriétés physiques sont les suivantes (tableau II.2).

<b>Solvant</b>	<b>Chloroforme</b>	<b>Acétone</b>
<b>Formule brute</b>	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O
<b>Etat physique</b>	Liquide	Liquide
<b>Densité</b>	1,47	0,786
<b>Masse molaire (g/mole)</b>	119,378	58,08
<b>Solubilité dans l'eau</b>	Insoluble	Insoluble
<b>Viscosité (mPa.s)</b>	0,58	0,33
<b>moment dipolaire (μ)</b>	1,15	2,86
<b>Température d'ébullition (°C)</b>	61,0 - 61,5	56,05
<b>Masse Volumique (g/ml)</b>	1,4798	0,79
<b>Constante diélectrique (ε)</b>	4,81	20,7
<b>Fournisseur</b>	CARLO ERBA	Janssen chimica

**Tableau II.2: Propriétés des solvants organiques utilisés.**

## II.4. Transporteurs

Dans ce travail, le salicylate de trioctylméthylammonium (TOMAS) qui est un liquide ionique à base d'ammonium quaternaire et le chlorure de trihexyl(tétradécyl)phosphonium (Cyphos IL 101), composé organophosphoré, qui est également un liquide ionique à température ambiante ont été testés comme agents d'extraction et de transport des ions de bismuth (III).

### II.4.1. Tri-octyl methyl ammonium salicylate (TOMAS)

Le trioctylméthylammonium salicylate (TOMAS) est un liquide-ionique dérivé du cation ammonium quaternaire trioctylméthylammonium de formule brute (C<sub>25</sub>H<sub>54</sub>N<sup>+</sup>) et de l'anion salicylate (HO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COO<sup>-</sup>). Il est visqueux, légèrement jaunâtre avec une densité de 0,942 g.ml<sup>-1</sup>, plus léger que l'eau, donc immiscible à elle. Il ne gélifie pas à une température de -18 °C [29,34].

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 ( $R_4N^+$ ,  $X^-$ ).

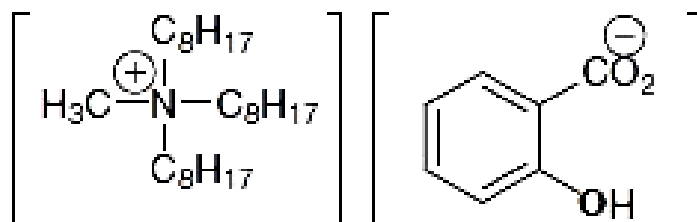


Figure II.1 : La structure chimique du Tri-octylmethyl ammonium salicylate (TOMAS).

#### II.4.2. Trihexyl (tétradecyl) phosphonium (Cyphos IL 101)

Ce liquide ionique de la formule générique  $[PR_3R']^+$  est un sel de phosphonium. Il est décrit comme un liquide ionique qui est légèrement visqueux à température ambiante, non miscible à l'eau, de viscosité 1824 mPa.s. C'est une molécule organophosphorée de masse molaire égale à 518,6 g/mole et de densité égale à 0,8819 g.ml<sup>-1</sup> à 25°C.

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 produits de décomposition est une condition préalable 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.

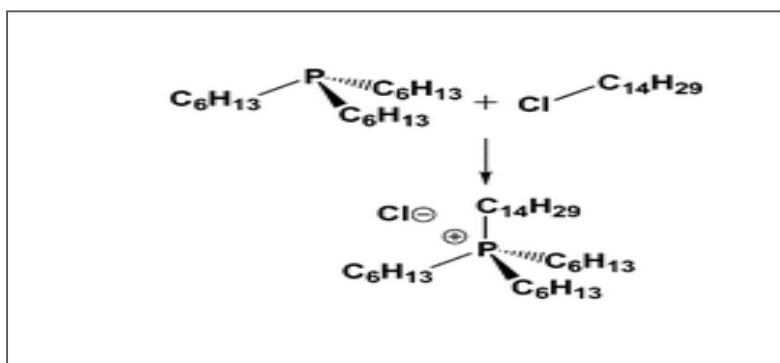


Figure II.2: Préparation du chlorure de trihexyl(tétradecyl)phosphonium (Cyphos IL 101).

## II.5. Support polymère d'une MLS Celgard 2500

La membrane polypropylène microporeuse Celgard 2500 a été utilisée comme support pour la préparation des membranes liquides supportées.

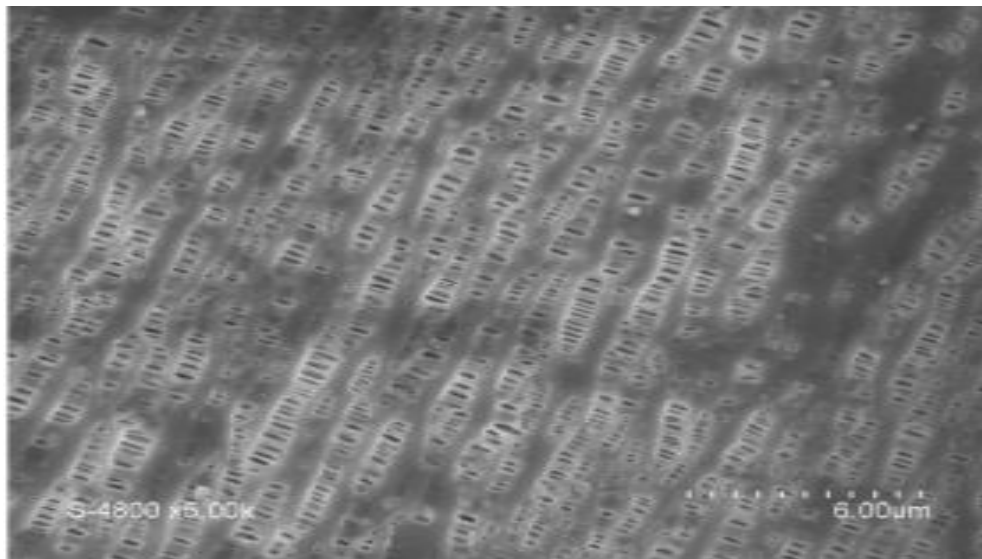
Elles sont relativement inertes, hydrophobes, non mouillables avec de l'eau, Elles sont aussi des séparateurs à haute porosité.

Ce sont des membranes à tricouches microporeuses composées de polypropylène dans les couches extérieures et une couche intérieure en polyéthylène. Le tableau II.3. Illustre ses différentes caractéristiques physiques.

Porosité (%)	Dimension des pores( $\mu\text{m}$ )	Tension superficielle critique (dynes/cm)	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	fournisseur
45	0.075x0.25	35	25 $\pm$ 2.5	Hoechst Celanese corporation

**Tableau II.3: Caractéristiques des membranes Celgard 2500 utilisées.**

L'image MEB d'une surface de la membrane avant transport a été illustrée par microscopie électronique à balayage de marque Phillips (Figure II.3) [35, 36].



**Figure II.3:Image MEB d'une surface de la membrane Celgard 2500 avant transport.**

## II.6. Procédure d'extraction liquide-liquide

Les expériences d'extraction liquide-liquide ont été réalisées dans des tubes en verre fermés, en mélangeant des volumes égaux de phase aqueuse contenant l'espèce métallique à extraire avec la phase organique chargée en extractant ( $V_{aq}/V_{org} = 1$ ). Les solutions sont mises en contact et agitées pendant un temps considéré nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre. Lorsque l'équilibre est atteint, on opère par une centrifugation des deux phases, aqueuse et organique, qui sont ensuite séparées et le bismuth est dosé par la spectrophotométrie d'absorption atomique Shimadzu 6800. Le procédé d'extraction est schématisé sur la figure II.4.

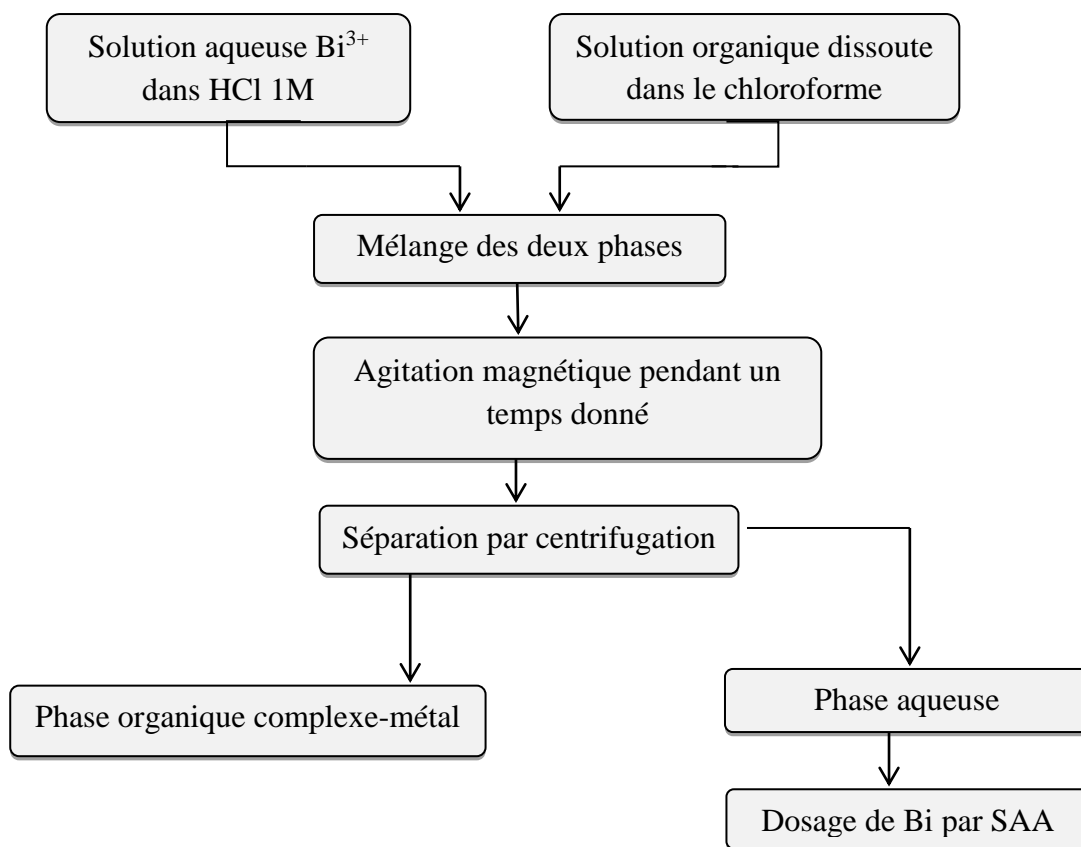


Figure II.4: Procédé d'extraction liquide-liquide des métaux.

## II.7. Dispositif de transport

Le dispositif de transport est constitué principalement de deux demi-cellules en téflon reliées avec deux joints en viton d'étanchéité résistante aux solutions organiques et qui permettent de maintenir la MLS entre les deux demi-cellules en évitant les fuites [35].

Le système de serrage est constitué de quatre boulons qui permettent de serrer les deux blocs l'un contre l'autre. Entre les écrous de serrage et la paroi de Téflon, nous avons placé une plaque d'aluminium pour éviter d'abîmer le bloc de Téflon lors du serrage de la membrane, des agitateurs magnétiques sont utilisés afin d'assurer le mélange et l'homogénéité des solutions aqueuses.

La MLS a une surface de contact de  $3,1 \text{ cm}^2$ . Ainsi à partir du compartiment d'alimentation, les solutions aqueuses vont mouiller la surface de la membrane au niveau d'un cylindre d'accès de rayon 1 cm (voir Figure II.5).

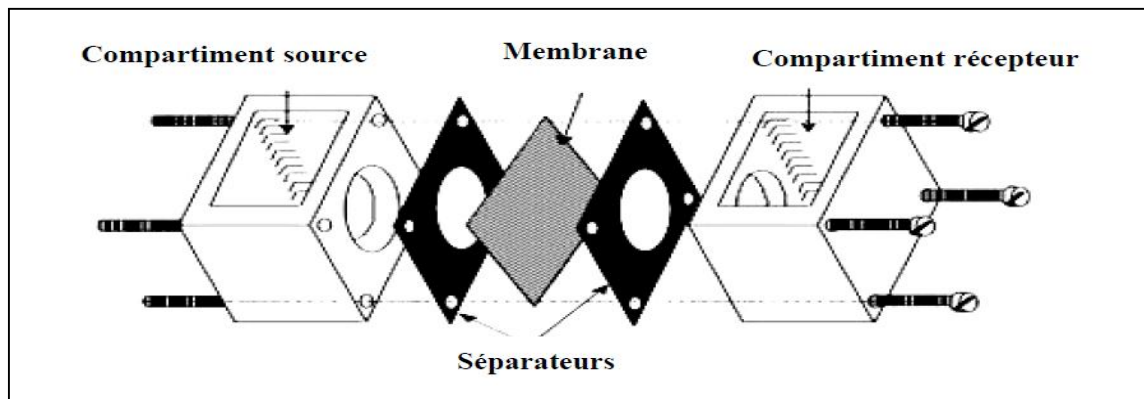


Figure II.5: Cellule de transport classique « conventionnelle ».

Les prélèvements des deux solutions source et réceptrice sont effectués à des intervalles de temps donné et la quantité de bismuth dans les deux phases est dosée par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA).



Figure II.6 : Schéma d'une cellule de transport en téflon.

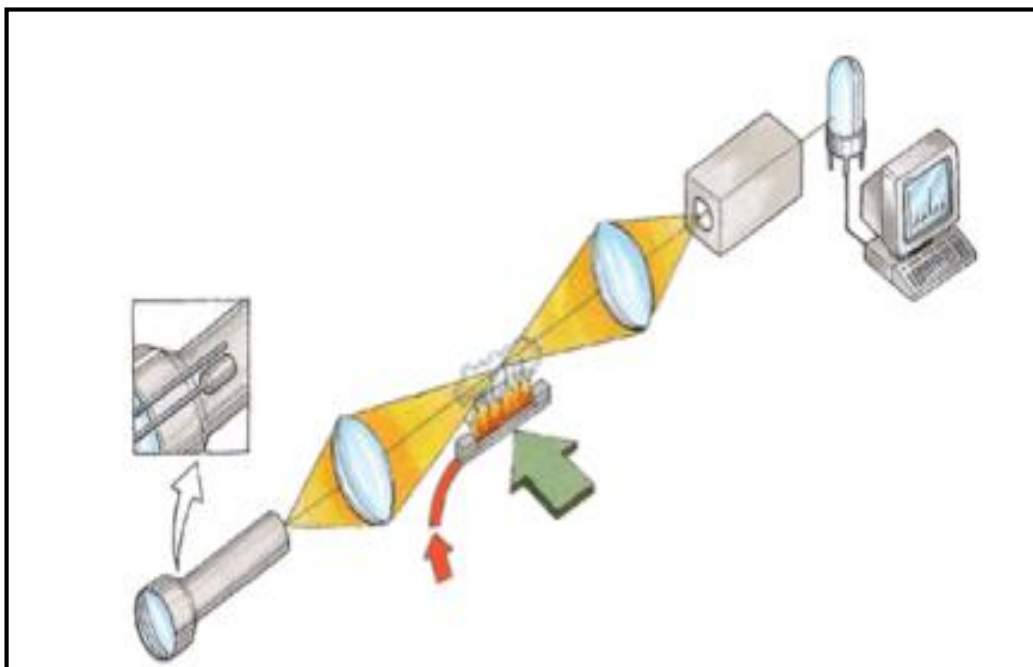
## II.8. Techniques de caractérisation

### II.8.1. Spectrophotométrie d’Absorption Atomique (SAA)

Cette méthode d’analyse dite élémentaire permet de doser des éléments chimiques à l’état de traces (en très faible quantité soit quelques ppm) contenus dans une solution. Ainsi, il est possible de déterminer des concentrations très faibles des espèces présentes dans un échantillon.

#### ➤ Principe

La solution contenant l’élément à doser est aspirée à travers un capillaire et dirigée vers le nébuliseur. Elle est ensuite pulvérisée à très grande vitesse à travers une chambre où s’éliminent les grosses gouttes grâce à une bille brise-jet. La solution ainsi vaporisée est entraînée par le combustible à travers le brûleur à la sortie duquel a lieu la combustion. Après dissociation thermique dans la flamme, les radiations incidentes qui sont fournies par une lampe à cathode creuse qui émet le spectre de l’élément que l’on veut doser sont absorbées. La mesure de cette absorption permet de déterminer la concentration de l’élément à doser.



**Figure II.7: Principe de fonctionnement de la spectrométrie d’adsorption atomique à flamme (SAA).**

### II.8.2. Mesure de la densité par un pycnomètre

Le flacon utilisé s'appelle un pycnomètre. Il est constitué d'un petit ballon sur lequel vient s'adapter un bouchon rôdé creux surmonté d'un tube capillaire et d'une ampoule de garde. Sur une balance adaptée, on réalise les trois pesées suivantes :

Pycnomètre rempli de produit liquide jusqu'au trait de jauge P<sub>2</sub>

Pycnomètre rempli d'eau distillée jusqu'au trait de jauge : P

Pycnomètre vide et sec : P<sub>1</sub>

Le nombre aqueux de pycnomètre est déterminée par

$$N = \frac{P - P_1}{0,9970} = 1,9445$$

0,997g est la différence entre  $d_{\text{H}_2\text{O}}^{20} - d_{\text{air}}^{20}$

c.à.d.:  $d_{\text{H}_2\text{O}}^{20}(0,9982) - d_{\text{air}}^{20}(0,0012) = 0,9970\text{g}$

La densité du produit est calculée comme suivant :

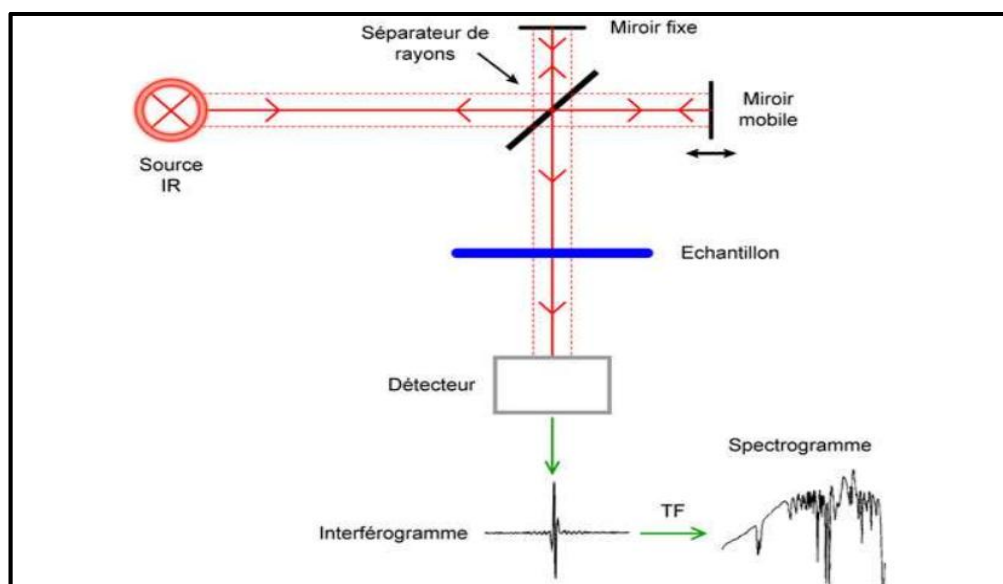
$$d_{\text{produit}} = \frac{P_2 - P_1}{N} + 0,0012$$

### II.8.3 La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique qui permet de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [37]. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites « fréquences de groupe », sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée [38].

#### ➤ Appareillage et protocole

L'appareillage utilisé est un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier. Il est constitué de quatre éléments fondamentaux : la source infrarouge, un interféromètre, un détecteur et l'électronique de calcul.



**Figure II. 8: Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.**

#### II.8.4. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire consiste à établir la formule brute d'un composé chimique. Elle détermine le nombre d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote contenus dans une molécule du composé. Le nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène contenus dans une molécule organique est déterminé par le dosage du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau formée lors de la combustion de l'échantillon, effectué dans une bombe à oxygène. La méthode de Kjeldahl donne le nombre d'atomes d'azote dans un composé en le décomposant au moyen d'acide sulfurique concentré et chaud. Les ions ammonium formés sont dosés par une réaction acide-base.

#### II.8.5. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique qui permet de déterminer la structure des molécules. Celles-ci mesurent en moyenne quelques nanomètres et sont trop petites pour être observées de manière directe par un microscope. La RMN permet de sonder la structure moléculaire en faisant interagir l'aimantation naturelle des noyaux avec un champ magnétique.

En RMN, l'interaction entre le noyau atomique et le champ magnétique est quantifiée et seule une fréquence particulière (appelée fréquence de Larmor) permet cette interaction. Cette fréquence dépend du type de noyau observé (proton, carbone, azote, etc.), mais aussi de l'environnement chimique de ce noyau, c'est-à-dire des autres noyaux présents autour, et des électrons impliqués dans la liaison chimique, ce qui signifie par exemple qu'un proton porté par un groupement méthyle ne résonnera pas à la même fréquence qu'un proton d'aldéhyde. La fréquence de résonance permet donc de remonter à la structure de la molécule.

- **Les spectres de RMN  $^1\text{H}$**  ont été enregistrés à 400 MHz sur un appareil Bruker AC 400. Les produits ont été analysés dans le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ) ou dans l'eau deutérée ( $\text{D}_2\text{O}$ ) avec comme référence interne le tétraméthylsilane (TMS). Les déplacements chimiques sont donnés en ppm et les constantes de couplage J en Hz. Les signaux sont désignés par les abréviations suivantes : s, singulet ; d, doublet ; t, triplet ; m, multiplet. 2-
- **Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$**  ont été enregistrés à 126 MHz avec découplage H en large bande sur un appareil Bruker AC 400. Les produits ont été analysés dans le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ) ou dans l'eau deutérée ( $\text{D}_2\text{O}$ ) avec comme référence interne le tétraméthylsilane (TMS). Les déplacements chimiques sont donnés en ppm et les constantes de couplage J en Hz.



**CHAPITRE III**

**RÉSULTATS  
ET DISCUSSIONS**

### III. Résultats et discussions

#### III.1. Synthèse et Purification du liquide ionique (LIs) TOMAS

Le trioctylammonium salicylate (TOMAS) a été préparé à partir du sel salicylate de sodium de formule brute  $C_7H_5NaO_3$  ou semi-développée  $[HO-C_6H_4-COO^-Na^+]$  et du chlorure de trioctylammonium (Aliquat 336) de formule brute  $C_{25}H_{54}N^+Cl^-$  ou semi-développée  $[CH_3(CH_2)_7]_3CH_3N^+Cl^-$  [34]. Le principe général de la synthèse consiste à substituer l'anion chlorure ( $Cl^-$ ) de l'Aliquat 336 par l'anion salicylate ( $HO-C_6H_4-COO^-$ ) du sel de sodium.

La pureté des LIs est un paramètre important pour la plupart des applications car la présence d'impuretés telles le produit de départ tels que l'Aliquat 336, le solvant ( $CHCl_3$ ), l'eau et l'anion chlorure ( $Cl^-$ ) dans notre cas, peut grandement affecter les propriétés physico-chimiques des LIs. La viscosité et la densité des LIs préparés dépendent principalement de la fraction de solvant ajouté. En général, l'ajout de solvant diminue la viscosité et la densité, en revanche, les impuretés de chlorure résultants de la préparation des LIs augmentent considérablement la viscosité [38]. Pour cela, dans ce travail, nous avons préparé le TOMAS par deux méthodes couramment utilisées et que nous avons validées en ce qui concerne les impuretés de chlorure.

Le TOMAS ainsi préparé a été par la suite analysé et caractérisé par les différentes méthodes chimiques suivantes : mesure de la densité, analyse par infrarouge (IR), analyse élémentaire et RMN.

##### a) Première méthode

La synthèse du tri-octyl methyl ammonium salicylate est réalisée en mélangeant une quantité adéquate de chlorure de tri-octyl méthyl ammonium (Aliquat 336) dissoute dans de l'acétone avec une quantité en excès de salicylate de sodium. Le mélange a été agité pendant 05 heures. A la fin de l'agitation, le précipité obtenu a été filtré et l'acétone a été évaporée du filtrat dans un rotavapor. Le liquide ionique à la température ambiante (ou RTIL Room Temperature Ionic Liquids) obtenu a ensuite été rincé plusieurs fois par de l'eau distillée et la phase liquide contenant le TOMAS a ensuite été centrifugée pour le séparer de l'émulsion de l'eau. Un liquide visqueux clair légèrement jaunâtre a été obtenu [28].

## b) Deuxième méthode

Dans cette méthode, une quantité de chlorure de trioctylméthylammonium Aliquat® 336 a été mélangé avec une quantité de salicylate de sodium dans le chloroforme. Le mélange a été agité puis rincé plusieurs fois par de l'eau distillée. Le chloroforme a été éliminé du produit final par évaporation dans un rotavapor. Un liquide visqueux clair légèrement jaunâtre et identique au produit préparé selon la première méthode a été obtenu [34].



Figure III.1: Montage expérimental utilisé pour la synthèse du TOMAS.

## III.2. Caractérisation du TOMAS

### III.2.1. Mesure de la densité

La détermination de la densité du produit final TOMAS préparé a été effectuée par pesée dans un pycnomètre en verre caractérisé par un volume très précis égal à 5,1035 g. Les pesées de la masse d'eau et de la masse de TOMAS ont été faites avec le même pycnomètre par une balance de précision de marque Sartorius qui permet d'avoir des mesures de masse volumique précises à  $\pm 0,0001$  g/mL. La densité du TOMAS a été déterminée par le calcul de la moyenne de trois pesées successives de la masse de l'eau et de la masse du TOMAS.

- 1- Pesée du pycnomètre vide  $P_1 = 5,1035$ g.
- 2- Pesée du pycnomètre rempli de H<sub>2</sub>O distillé  $\Rightarrow P = 7,0422$ g.
- 3- Pesée du pycnomètre rempli de TOMAS  $\Rightarrow P_2 = 6,9340$ g.
- 4- Détermination du nombre aqueux de pycnomètre

$$N = \frac{P - P1}{0,9970} = 1,9445$$

0,997g est la différence entre  $d_{H_2O}^{20} - d_{air}^{20}$

Où :  $d_{H_2O}^{20}(0,9982) - d_{air}^{20}(0,0012) = 0,9970g$

#### 5- Densité du TOMAS:

$$dTOMAS = \frac{P2-P1}{N} + 0,0012 = \frac{6,934-5,1035}{1,9445} + 0,0012 = 0,942g/ml$$

$$d = 0,942g/ml$$

La valeur de la masse volumique (densité) déterminée est la moyenne de trois mesures successives et sa valeur est de 0,942 g/mL. Cette valeur correspond bien à celle du produit recherché le TOMAS et est en accord avec celle trouvée par d'autres auteurs [29].

### III.2.2. Analyse Infrarouge

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour l'analyse du liquide ionique TOMAS synthétisé. La figure III.2 illustre le spectre infrarouge obtenu par les deux méthodes de synthèse du liquide ionique TOMAS.

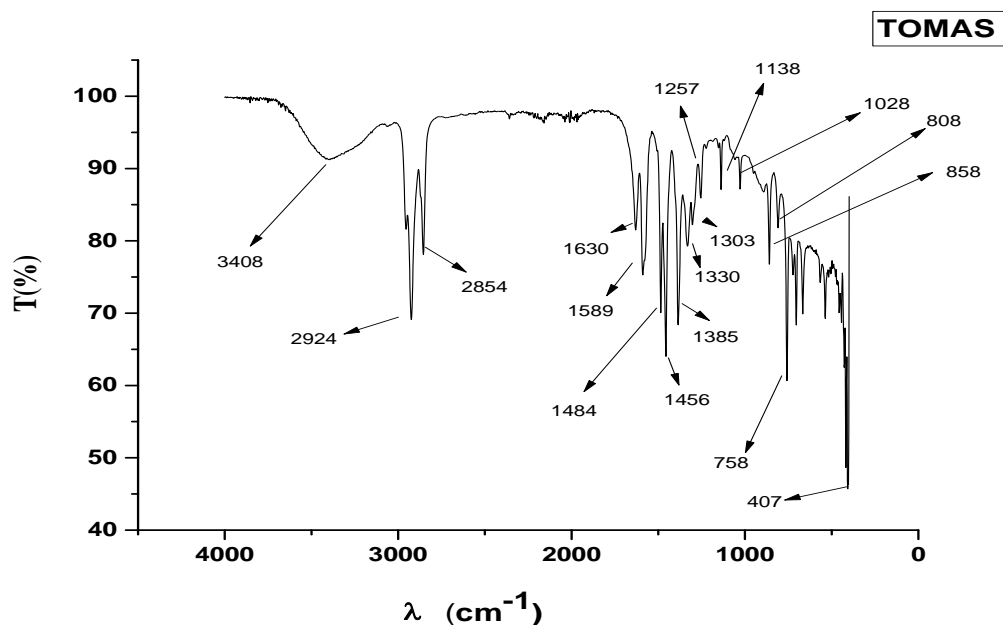


Figure III.2 : Spectre infrarouge du TOMAS.

Le spectre IR obtenu est représenté sur la figure III.2, On observe les bandes d'absorption du TOMAS suivantes :

- Une bande large intense autour de  $3408\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyle OH.
- Des bandes situées entre  $2900$  et  $2700\text{ cm}^{-1}$  qui sont attribuées aux vibrations d'élongation des groupes  $\text{CH}_3$ .
- Un pic située à  $1632\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent au groupement carbonyle  $\text{C}=\text{O}$ , elle n'est pas intense parce qu'elle est en conjugaison.
- Un pic à  $1400\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à double liaison  $\text{C}=\text{C}$ .
- Une bande à  $1462\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la liaison  $\text{N}=\text{C}$ .

### III.2.3. Analyse élémentaire

Les résultats de l'analyse élémentaire (N, C, H et S) de TOMAS préparé ont été enregistrés par un instrument de type Perkin Elmer EA2400. Les valeurs trouvées sont consignées dans le tableau III.1.

Elément	TOMAS	
	Valeurs théoriques (%)	Valeurs expérimentales (%)
N	2.80	$2.67 \pm 0.04$
C	75.90	$75.38 \pm 0.01$
H	11.70	$12.69 \pm 0.15$
S	0.00	$0.82 \pm 0.09$

**Tableau III.1 : Résultats de l'analyse élémentaire.**

Sachant que la formule du TOMAS est  $[\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{N}^+][\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-]$  et a partir des pourcentages de carbone, d'hydrogène, de soufre et d'azote obtenus expérimentalement, nous avons confirmé la formule de TOMAS qui correspond parfaitement au produit synthétisé.

### III.2.4. Analyse par RMN

Une RMN du proton du produit TOMAS ( $^1\text{H}$ ) a été réalisée dans le solvant chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ). Les résultats ont montré des pics à  $7.91$  (dd,  $J = 7,6\text{ Hz}$ ,  $J' = 1.6\text{ Hz}$ , 1H),  $7.21$  (ddd,  $J = 9.2\text{ Hz}$ ,  $J' = 7.2\text{ Hz}$ ,  $J'' = 2\text{ Hz}$ , 1H),  $6.81$  (dd,  $J = 8\text{ Hz}$ ,  $J' = 0.8\text{ Hz}$ ,

1H), 6.7 (td,  $J = 7.6$  Hz,  $J' = 1.2$  Hz, 1H), 3.65 (t,  $J = 6.4$  Hz, 1H), 3.25 (dd,  $J = 12$  Hz,  $J' = 8.4$  Hz, 5H), 3.15 (s, 3H), 1.6 (d,  $J = 3.6$ , 6H), 1.25 (t,  $J = 3.2$  Hz, 36H), 0.8-0.9 (m, 9H).

L'analyse des résultats du RMN de  $^{13}\text{C}$  du TOMAS (126 MHz, DMSO- $d_6$ , / ppm par rapport au TMS) montre l'apparition de pics à 13,80 (C \* H<sub>3</sub>C) ; 21,93 (C \* H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ; 21,25, 25,68, 28,27, 28,32, 31,04 (divers CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 47,41 (CH<sub>3</sub>N).

### III.3. Extraction liquide-liquide de Bi(III) par le TOMAS et le Cyphos

Dans cette partie, nous présentons l'extraction liquide-liquide des ions du bismuth (III) à partir d'une phase aqueuse fortement acide par le liquide ionique TOMAS et par le liquide ionique le Cyphos IL 101 dans le chloroforme. L'effet de la concentration de l'extractant de la phase organique et de la concentration initiale des ions Bi(III) de la phase aqueuse sur les rendements d'extraction de Bi(III) ont été examinés. Une étude comparative du transport des ions Bi(III) par le TOMAS et le Cyphos IL 101 est également présentée dans cette partie.

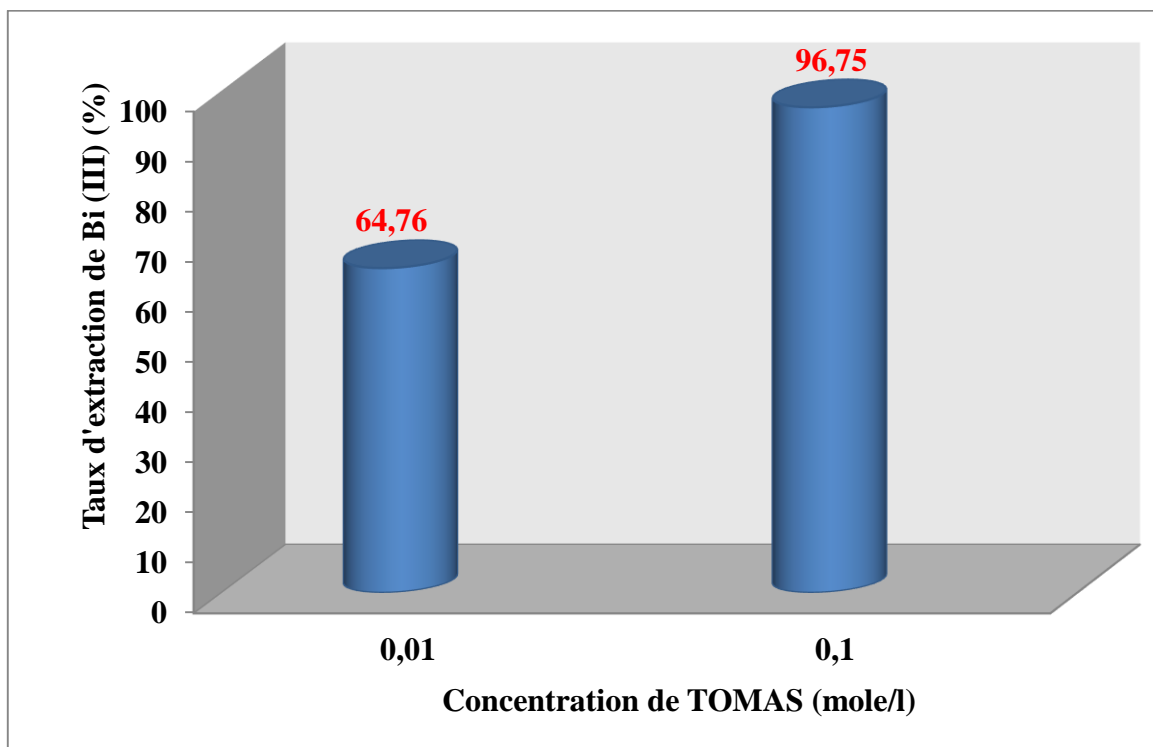
#### III.3.1 Extraction liquide-liquide de Bi(III) par le TOMAS

##### III.3.1.1. Effet de la concentration du TOMAS sur l'extraction de Bi(III)

Le choix de la concentration de l'extractant joue un rôle très important dans le processus d'extraction par solvant. Sa concentration est un facteur clé dans l'étude de l'extraction des ions métalliques.

L'extraction des ions Bi(III) à partir d'une phase aqueuse constituée des ions Bi(III) de concentration constante (20ppm), dans HCl à 1M par le TOMAS à la concentration de 0,01 et 0,1 M dissous dans le chloroforme a été étudiée. Sur la figure III.3, nous avons représenté, sous forme d'histogrammes, le taux d'extraction de Bi(III) obtenu par le TOMAS à la concentration de 0,01M et 0,1M.

Les résultats montrent que le TOMAS extrait quantitativement le bismuth (III) après 24h d'extraction. Le taux d'extraction augmente lorsque la concentration de l'extractant TOMAS augmente. Le pourcentage de bismuth extrait en phase organique est respectivement, de 64,76 % et 96,75 % pour des concentrations initiales en TOMAS égales à 0,01M et 0,1M après un temps d'extraction de 24h.



**Figure III.3 : Taux d'extraction de bismuth en fonction de la concentration de TOMAS:  
Phase aqueuse : Bi(III) 20 ppm/5 ml de HCl 1M, phase organique :  
TOMAS 0,01 et 0,1 M /5ml CHCl<sub>3</sub>.**

### III.3.1.2. Effet de la concentration de Bi (III) sur l'extraction par le TOMAS dans le chloroforme

Après avoir déterminé la concentration optimale d'extraction de Bi(III) de l'extractant (TOMAS) dont la valeur est de 0,1M, nous avons examiné l'extraction des ions de bismuth (III) à partir de solutions de concentrations initiales en Bi(III) égales à 15 ppm et 20 ppm par le TOMAS à 0,1 M. Les pourcentages d'extraction de Bi(III) obtenus sont représentés sur la figure III.4 sous forme d'histogrammes. Les pourcentages de Bi(III) extrait sont voisins pour les deux concentrations initiales (15 ppm, 20 ppm) avec une valeur avoisinant 97%.

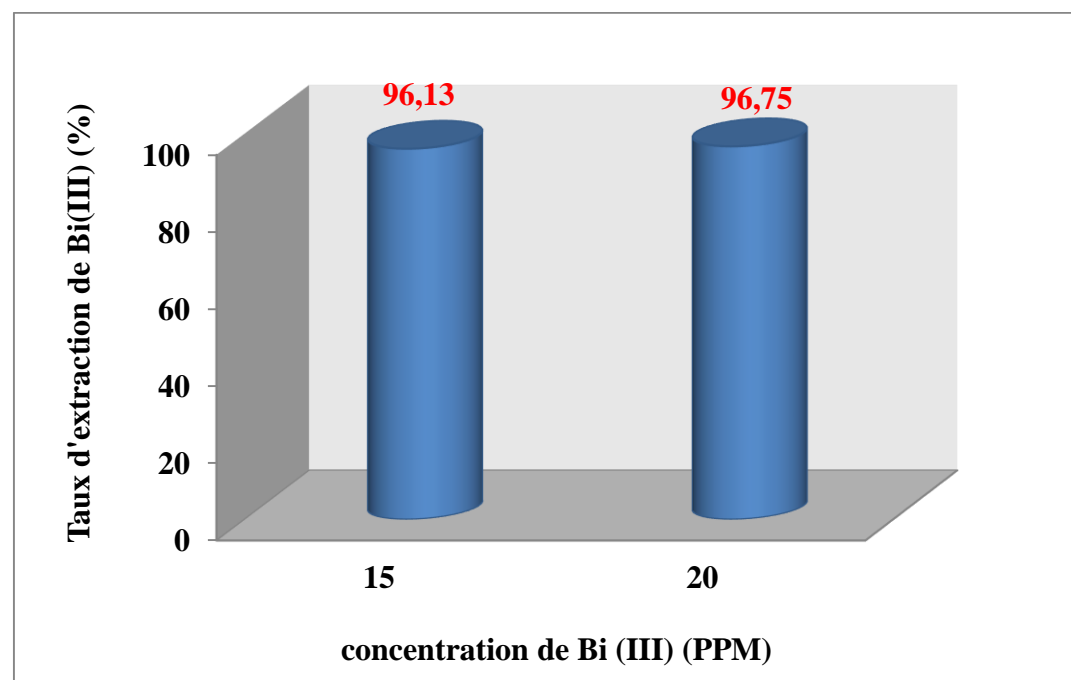


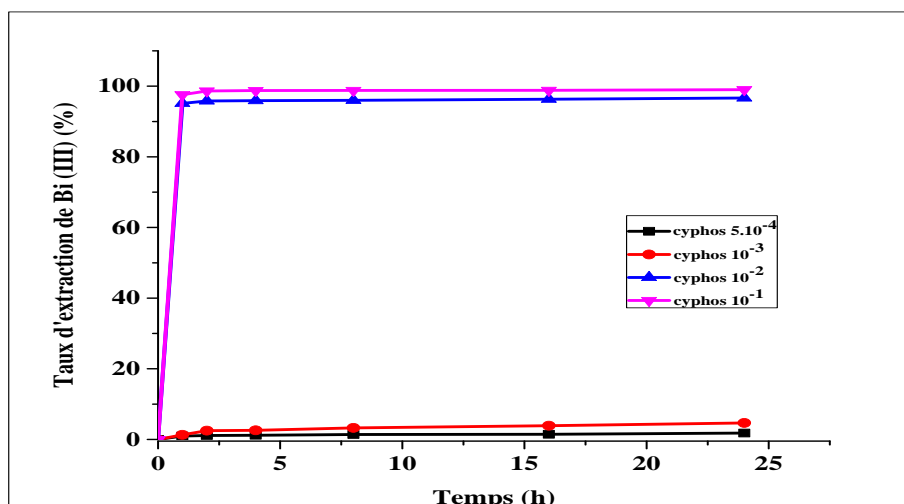
Figure III.4: Effet de la concentration de  $\text{Bi}^{3+}$  sur l'extraction par le TOMAS, phase aqueuse : Bi(III) 20 ppm, 15 ppm, phase organique : TOMAS 0,1M /5 ml de  $\text{CHCl}_3$ .

### III.3.2. Extraction liquide-liquide du Bi(III) par le Cyphos IL 101 dans le chloroforme

#### III.3.2.1. Effet de la concentration de Cyphos sur l'extraction de Bi(III)

Après avoir effectué des expériences d'extraction liquide-liquide par le TOMAS, nous avons réalisé des extractions de Bi(III) dans les mêmes conditions expérimentales par le Cyphos IL 101 qui est un extractant (LI) de type organophosphoré. Sur la figure III.5, nous avons représenté les courbes de la variation du pourcentage d'extraction du bismuth par le Cyphos IL 101 dans le chloroforme à différentes concentrations (0,0005 0,001M, 0,01M, 0,1M) en fonction du temps.

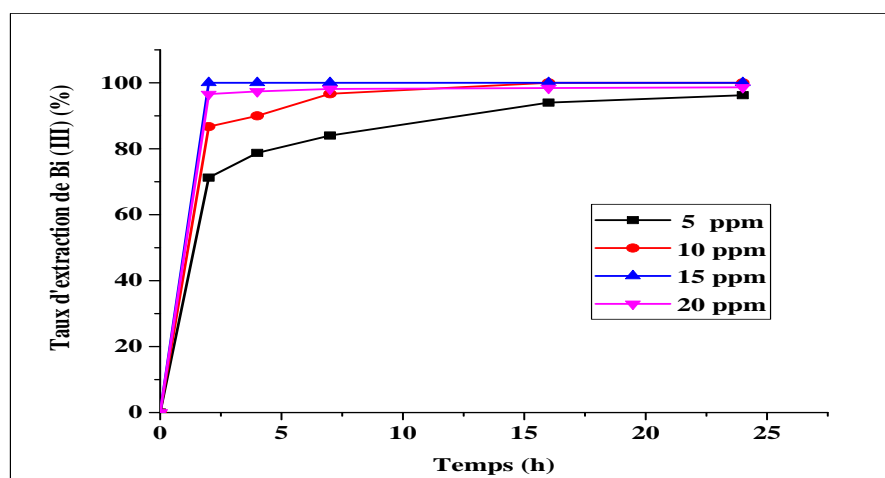
Comme le montre cette figure III.5, Le Cyphos IL 101 extrait fortement les ions Bi(III) au bout de 2 h d'expérience seulement. Le pourcentage de bismuth extrait par le Cyphos à la concentration égale à 0,1 M à partir d'une phase aqueuse de concentration initiale de 20 ppm en Bi(III) atteint une valeur maximale de 98 %.



**Figure III.5 : Effet de la concentration de Cyphos IL 101 sur l'extraction de  $\text{Bi}^{3+}$  dans HCl 1M. Phase aqueuse : Bi(III) 20ppm/5 ml de HCl 1M, phase organique : Cyphos IL 101 :  $5 \cdot 10^{-4}$  M,  $10^{-3}$  M,  $10^{-2}$  M,  $10^{-1}$  M/5 ml  $\text{CHCl}_3$ .**

### III.3.2.2. Effet de la concentration de Bi (III) sur l'extraction par le Cyphos IL 101 dans le chloroforme

Nous avons étudié l'extraction de Bi(III) à partir de solutions aqueuses de concentrations initiales en Bi égales à 5, 10, 15 et 20 ppm et HCl 1 M par le Cyphos IL 101 dissous dans le chloroforme à la concentration optimale de 0,1 M déterminée précédemment. Les courbes du taux d'extraction de Bi(III) en fonction du temps sont représentées sur la figure III.6.



**Figure III.6 : Effet de la concentration de Bi (III) par le Cyphos dans le chloroforme Phase aqueuse : Bi(III) 5ppm, 10ppm, 15ppm, 20ppm dans 5 ml de HCl 1M, phase organique : Cyphos IL 101 0,1M/5 ml  $\text{CHCl}_3$ .**

Nous remarquons que, quelle que soit la concentration initiale en Bi(III) dans la phase aqueuse, l'extraction de Bi(III) est quantitative et atteint une valeur maximale après 2h d'expérience. Une extraction totale de Bi(III) (100%) est obtenue à partir d'une solution aqueuse de concentration initiale en Bi(III) égale à 15ppm.

### III.3.3. Etude comparative de l'extraction L/L de Bi(III) par le TOMAS et par le Cyphos IL 101

Nous présentons dans cette partie, une étude comparative des résultats de l'extraction du bismuth obtenus par les deux liquides ioniques, le TOMAS et le Cyphos IL 101 dans les mêmes conditions expérimentales. Sur la figure III.7, nous avons représenté sous forme d'histogrammes les pourcentages d'extraction du bismuth par les deux extractants. Nous remarquons que les deux extractants extraient fortement le bismuth et l'extraction de Bi(III) par le Cyphos IL 101 atteint les 100 % au bout de 2 h tandis que le pourcentage d'extraction de Bi(III) par le TOMAS n'est que de 96,13 % après 24 h.

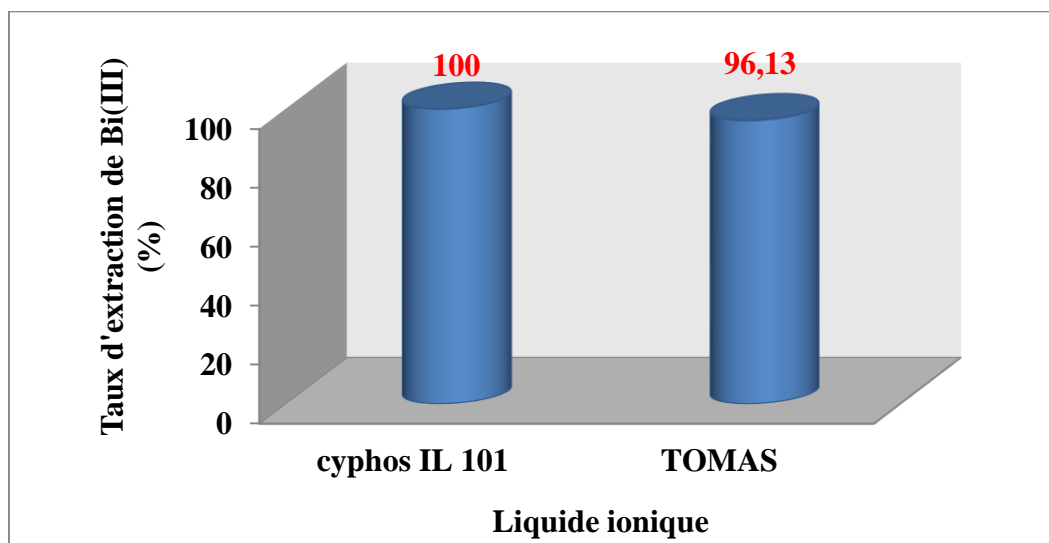


Figure III.7: Etude comparative de l'extraction de Bi (III) par le TOMAS et par le Cyphos IL 101, Phase aqueuse : Bi(III) 15ppm/5 ml HCl 1M, phase organique: TOMAS 0,1M ou Cyphos IL 101 à 0,1M/ 5 ml CHCl<sub>3</sub>.

### III.3.4. Conclusion

Les expériences d'extraction par solvant du bismuth effectuées ont montré que les deux liquides ioniques TOMAS et Cyphos IL 101 sont très sélectifs vis à vis de l'extraction de ce métal et que le Cyphos IL 101 présente un pouvoir d'extraction de Bi(III) plus élevé et une cinétique d'extraction plus rapide.

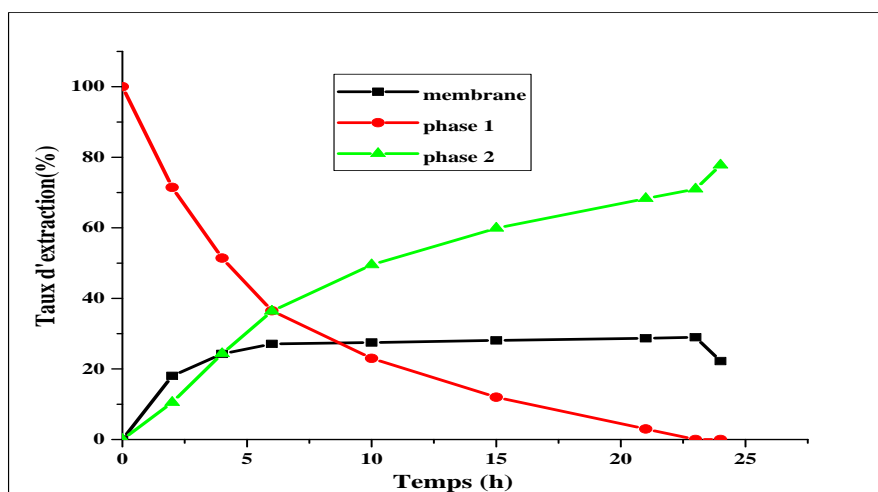
Leur utilisation dans la suite de ce travail, en tant qu'extractant-transporteur dans l'extraction du bismuth par les procédés membranes, serait donc très intéressante.

### III.4. Transport de Bi(III) à travers la MLS par le Cyphos IL 101

Le transport de Bi(III) à travers une membrane liquide supportée (MLS) de type Celgard 2500 par le Cyphos IL 101 a été réalisé en étudiant l'influence la concentration initiale en Bi(III) dans la phase aqueuse d'alimentation, l'influence de la concentration en cyphos dans la membrane MLS et l'effet de la nature de l'acide dans la phase aqueuse réceptrice II. Nous présenterons aussi une étude comparative du transport de Bi(III) par le Cyphos IL 101 et par le TOMAS obtenue dans les mêmes conditions expérimentales de transport.

#### III.4.1. Transport de Bi(III) en fonction du temps

Dans un premier temps, nous avons étudié le transport de Bi(III) par le Cyphos IL 101 à travers la MLS en fonction du temps sous les conditions optimales de la concentration initiale en Bi(III) et de la concentration en Cyphos déterminées dans les expériences d'extraction liquide liquide. Les courbes représentant la variation au cours du temps de la concentration en Bi(III) dans la phase source, la membrane et la phase réceptrice sont illustrées sur la Figure III.8.



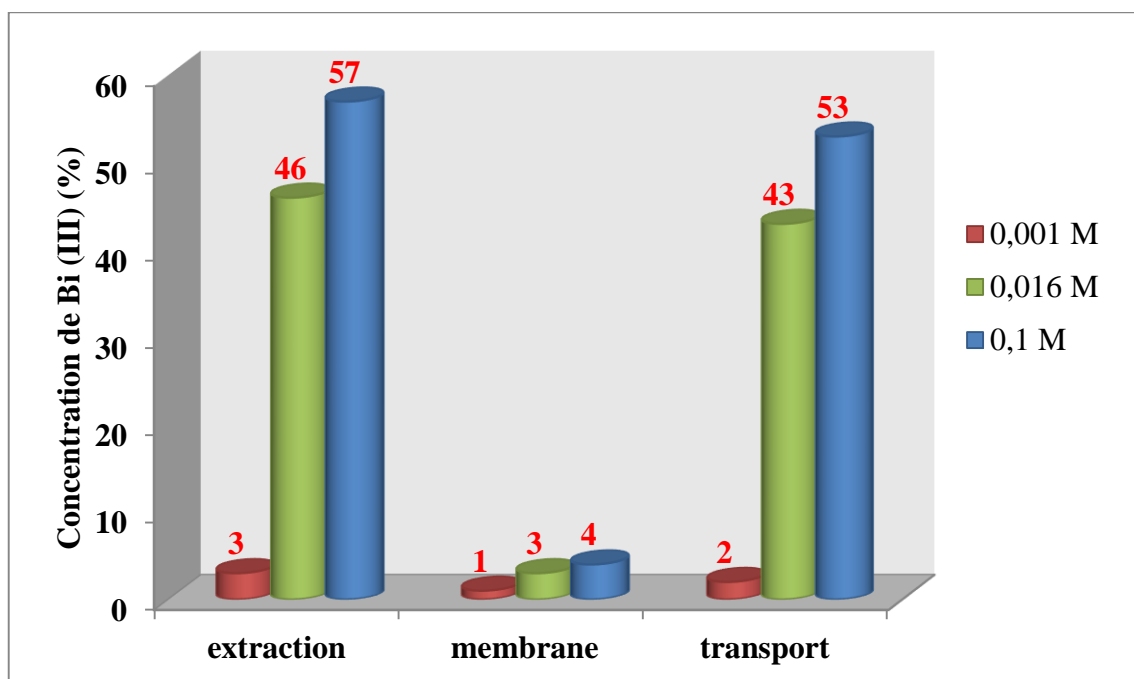
**Figure III.8. Transport de Bi(III) en fonction du temps, phase I : Bi(III)= 15 ppm, phase II : HNO<sub>3</sub> 0,5 M, membrane MLS Celgard 2500, Cyphos 0,1M.**

L'allure des courbes montre que la concentration du bismuth dans la phase source diminue durant les premières heures du processus d'extraction. Après 4h de transport la quantité de Bi(III) diminue de 50% puis de 100 % après 24h de transport. La concentration de

bismuth dans la phase réceptrice augmente linéairement jusqu'à 38% pendant 6h de transport, après ce temps, un état d'équilibre est alors établi entre la quantité de Bi(III) sortant de la phase aqueuse source et celle rentrant dans la phase réceptrice. Après 24h de transport, la quantité de Bi(III) atteint 78% dans la phase réceptrice et les 22 % restantes sont accumulés dans la membrane.

### III.4.2. Influence de la concentration du transporteur

Afin d'examiner l'influence de la concentration de l'extractant-transporteur sur les performances de la membrane liquide supportée (MLS), nous avons réalisé des expériences de transport de Bi(III) par le Cyphos à différentes concentrations. Sur la figure III.11 sont illustrés, sous forme d'histogrammes, les résultats du transport du Bi(III) dans les phases aqueuse d'alimentation (I), réceptrice (II) et membranaire après 24h de transport.



**Figure III.9. Effet de la concentration du Cyphos IL 101 sur le transport de Bi (III)**  
 phase I : Bi (III) 20 ppm/HCl 1 M, membrane: Cyphos IL 101 ( 0,001M, 0,016 M, 0,1M)  
 phase II: HNO<sub>3</sub> 0,5M

Les résultats obtenus montrent que le meilleur taux de transport est obtenu à la concentration en Cyphos IL 101 égale à 0,1M et que la capacité de la MLS à extraire le Bi(III) de la phase d'alimentation à la membrane (57%) et de la membrane à la phase réceptrice est faible et ce, malgré une faible accumulation de Bi(III) dans la membrane.

### III.4.3. Effet de la concentration initiale de Bi(III)

Après avoir optimisé les conditions de transport de Bi(III) par le Cyphos IL 101 0,1M à travers les MLS, nous avons examiné l'influence de la concentration initiale de Bi(III) de la phase aqueuse I sur le transport. Sur la figure III.10 sont consignés les résultats des variations de la concentration de Bi(III) en fonction du temps dans les trois phases : phase d'alimentation (I), phase réceptrice (II) et la phase membranaire. Nous remarquons que le Bi(III) est extrait quantitativement de la phase I vers la membrane pour les différentes concentrations initiales en Bi(III) de la phase I sauf à celle de 20 ppm alors que la réextraction de Bi(III) dans la phase II est moins bonne dans tous les cas. Le meilleur transport est obtenu pour une concentration initiale en Bi(III) égale 15ppm dans la phase aqueuse I, l'extraction de Bi(III) de la phase d'alimentation vers la membrane est de 100 % après 24 heures de transport tandis que la quantité de Bi(III) transportée vers la phase réceptrice II via la MLS n'est que de 78% seulement, les 22% restantes sont accumulés dans la membrane liquide supportée.

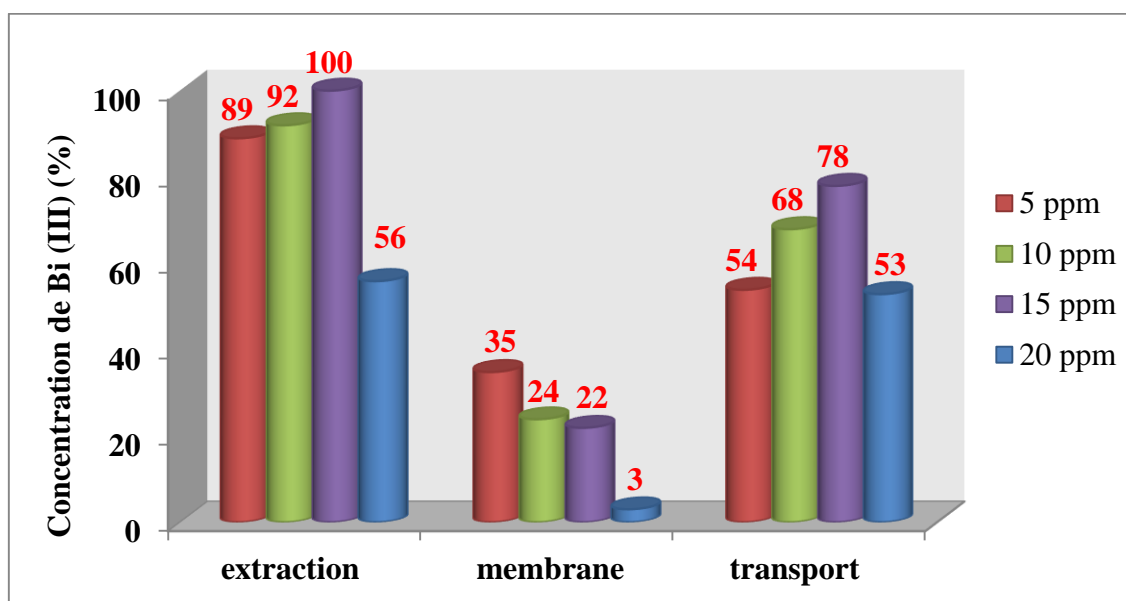
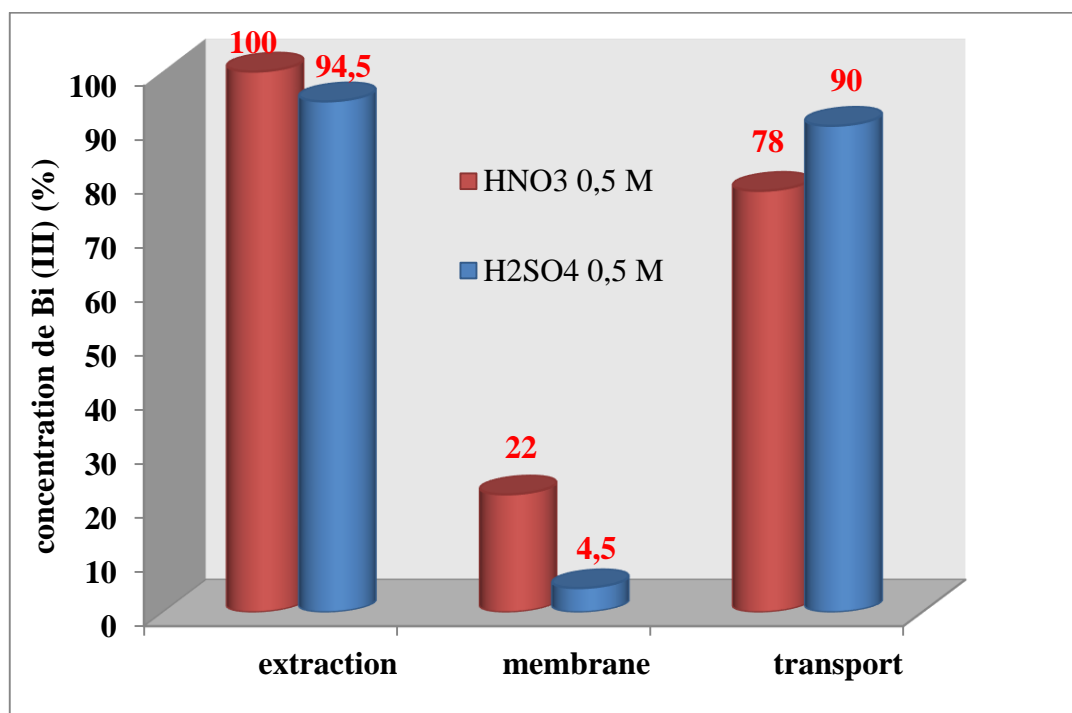


Figure III. 10. Effet de la concentration initiale de Bi(III), Phase I: Bi(III) 5ppm, 10ppm, 15ppm et 20ppm, phase II: HNO<sub>3</sub> 0,5M, membrane: Cyphos IL 101 à 0,1M.

### III.4.4. Effet de la nature de l'acide dans la phase réceptrice

Le transport de Bi(III) à partir de la phase I constituée de 15 ppm de Bi(III) + HCl 1M par la MLS constituée de Cyphos à 0,1M et la phase II constituée soit de HNO<sub>3</sub>, soit de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 été réalisé. Les résultats sont portés sur la figure III.15. Ils montrent que le meilleur taux d'extraction de Bi (III) (90%) dans la phase aqueuse II est obtenu en présence

de l'acide sulfurique et que la quantité de Bi (III) accumulée dans la membrane est très faible (4,5%).



**Figure III.11: Effet de la nature de l'acide dans la phase réceptrice**

**Phase I: Bi (III) = 15 ppm, phase II: HNO<sub>3</sub> 0.5M, membrane MLS, Cyphos 0,1M**

Le type et la concentration des acides utilisés dans la solution phase réceptrice sont des paramètres influençant l'efficacité de l'extractant. Parce que l'agent d'extraction dans cette étude est une base, la sélection d'un acide minéral dans la phase réceptrice convient aux réactions de protonation et d'échange.

### **III.4.5. Comparaison du transport de Bi (III) par le TOMAS et le Cyphos IL 101**

Les résultats des expériences de transport obtenus nous ont permis d'établir une comparaison entre l'efficacité des deux extractants à transporter le bismuth à travers la MLS.

Les histogrammes de la figure III.12 illustrent les résultats de la variation de la concentration de Bi(III) dans les trois phases lors du transport à travers la MLS par les deux extractants; le Cyphos IL 101 et le TOMAS. Il ressort de ces résultats que le Cyphos IL 101 est le transporteur le plus efficace.

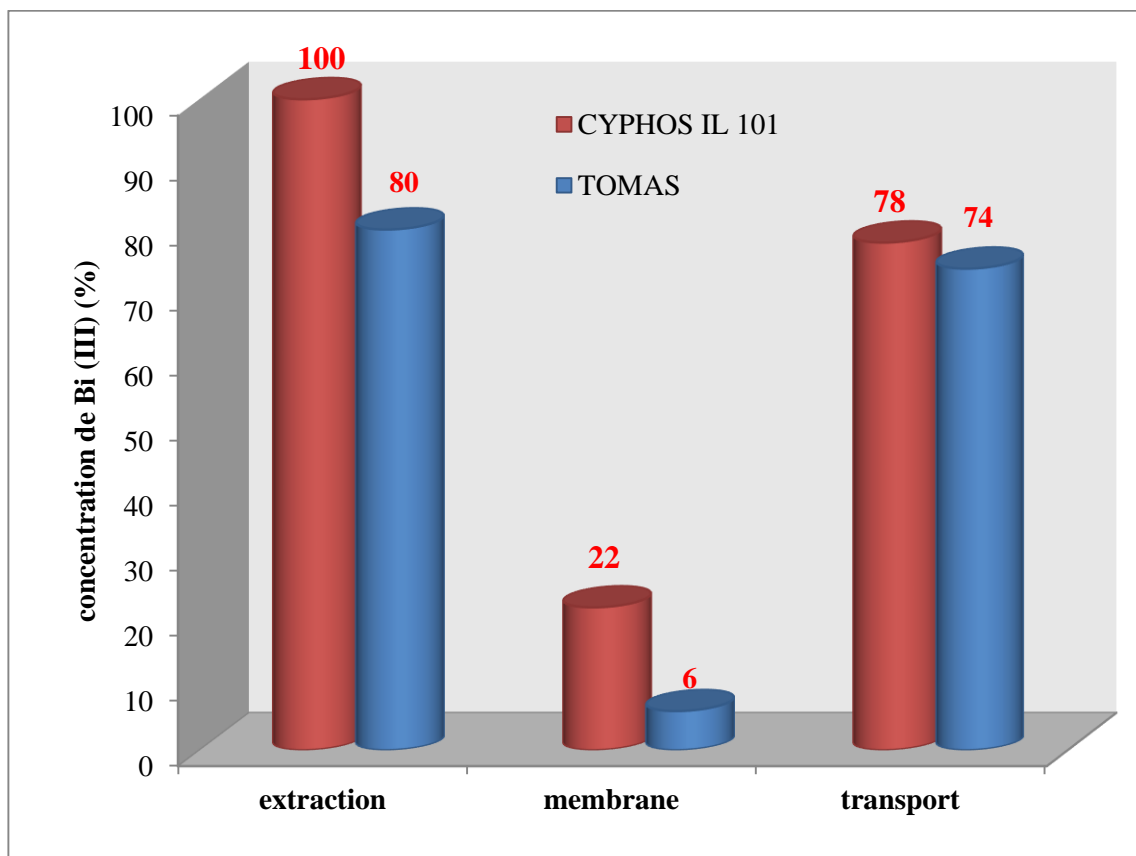


Figure III.12: Comparaison du transport de Bi (III) par le TOMAS et le Cyphos Phase I : Bi (III) = 15 ppm, phase II: HNO<sub>3</sub> 0.5M, membrane MLS Cyphos 0,1M

#### III.4.6. Diagramme de spéciation du bismuth en solution acide et mécanisme d'extraction et de transport

Le diagramme d'existence du bismuth en milieu acide en fonction de la concentration en chlorure est représenté sur la figure III.13. Cette figure montre qu'à partir de la concentration en chlorure supérieure à 0,5M, l'espèce de Bi(III) majoritaire en solution est BiCl<sub>4</sub><sup>-</sup>.

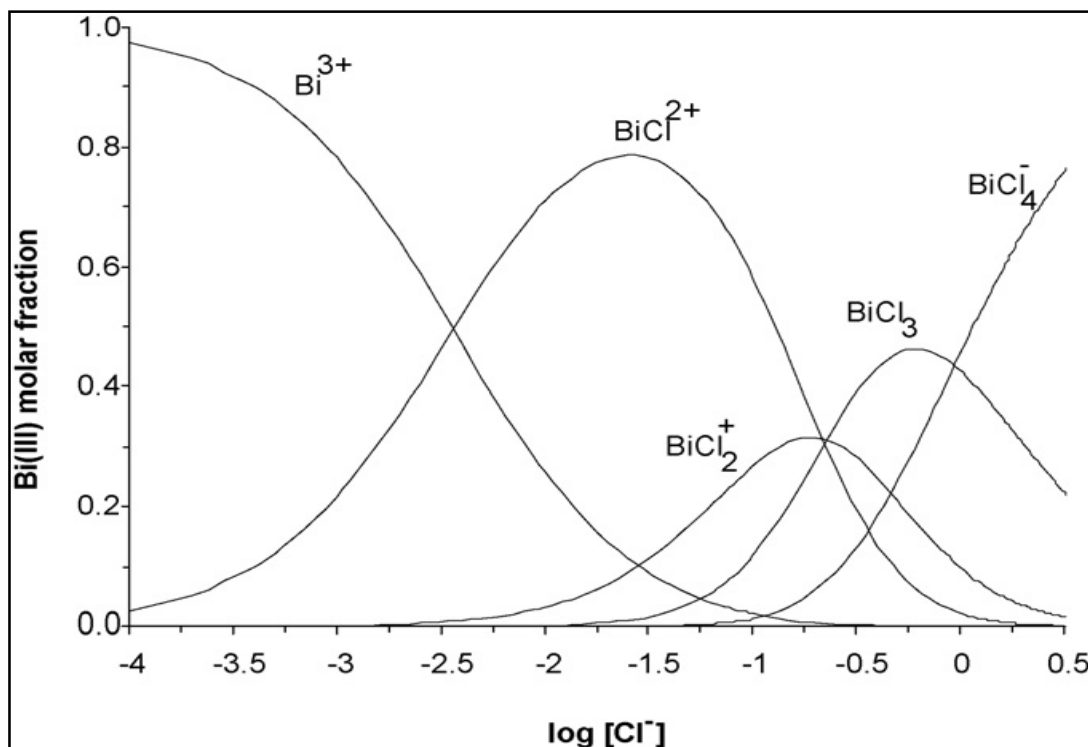
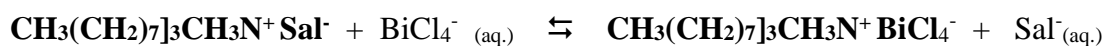


Figure III.13 : Diagramme d'existence des espèces de Bi(III) en milieu chlorure.

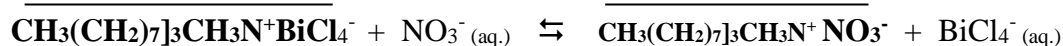
Dans le cas de notre étude, la concentration en chlorure est de 1M, nous avons donc considéré que  $\text{BiCl}_4^-$  est l'espèce de Bi(III) mise en jeu dans l'extraction et le transport de ce dernier.

Le mécanisme de transport de Bi(III) sous la forme  $\text{BiCl}_4^-$  par l'extractant-transporteur TOMAS ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3\text{N}^+ \text{Sal}^-$ ) à partir de la phase d'alimentation (I) de composition Bi(III), HCl 1M vers la phase réceptrice (II) de composition  $\text{HNO}_3$  0,5 M peut être représenté par les équilibres suivants :

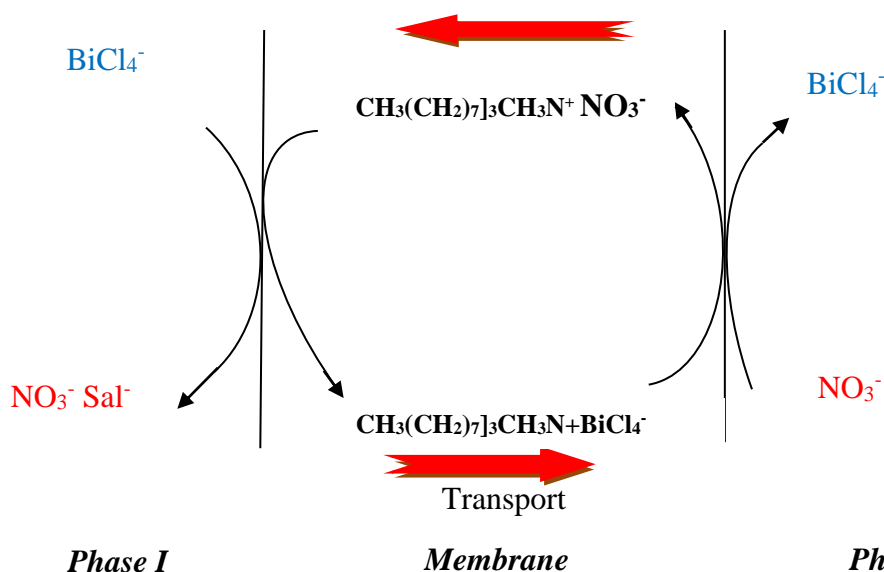
#### Réaction à l'interface I : phase I-membrane



#### Réaction à l'interface II : Membrane-phase II



Le schéma du mécanisme du transport est donné sur la figure suivante :



**Figure III.14 : Mécanisme de transport du Bismuth (III) à travers un MLS par l'extractant-transporteur TOMAS.**

### III.4.7. Conclusion

Nous avons préparé le liquide ionique, le TOMAS que nous avons caractérisé par différentes méthodes d'analyses (mesure de densité, IR, RMN et analyse élémentaire). Les propriétés extractives et de transport du TOMAS et d'un autre liquide ionique, le Cyphos IL 101, vis à vis des ions de Bi(III) à partir d'un milieu acide chlorhydrique 1M ont été par la suite explorées. L'influence de certains paramètres régissant le processus de l'extraction et du transport, telles que la concentration de l'extractant, la concentration initiale en Bi(III) dans la solution à traiter et la nature de la phase de réextraction, a été étudiée. Les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Les différentes analyses physico chimiques ont montré que le produit final de la synthèse correspond bien à la molécule de TOMAS recherchée.
- Une extraction des ions de Bi(III) est observée avec les deux liquides ioniques le Cyphos IL 101 et le TOMAS.
- Le Cyphos IL 101 présente un pouvoir extractant vis à vis du bismuth plus élevé et une cinétique d'extraction plus rapide que ceux du TOMAS.
- La comparaison des résultats des extractions de Bi(III) et la comparaison entre ceux du transport de Bi(III) par les deux liquides ioniques montrent que le Cyphos IL 101 s'avère l'extractant le plus efficace pour l'extraction et le transport du bismuth et l'espèce extraite est sous la forme anionique  $\text{BiCl}_4^-$ .



# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

## CONCLUSION GENERALE

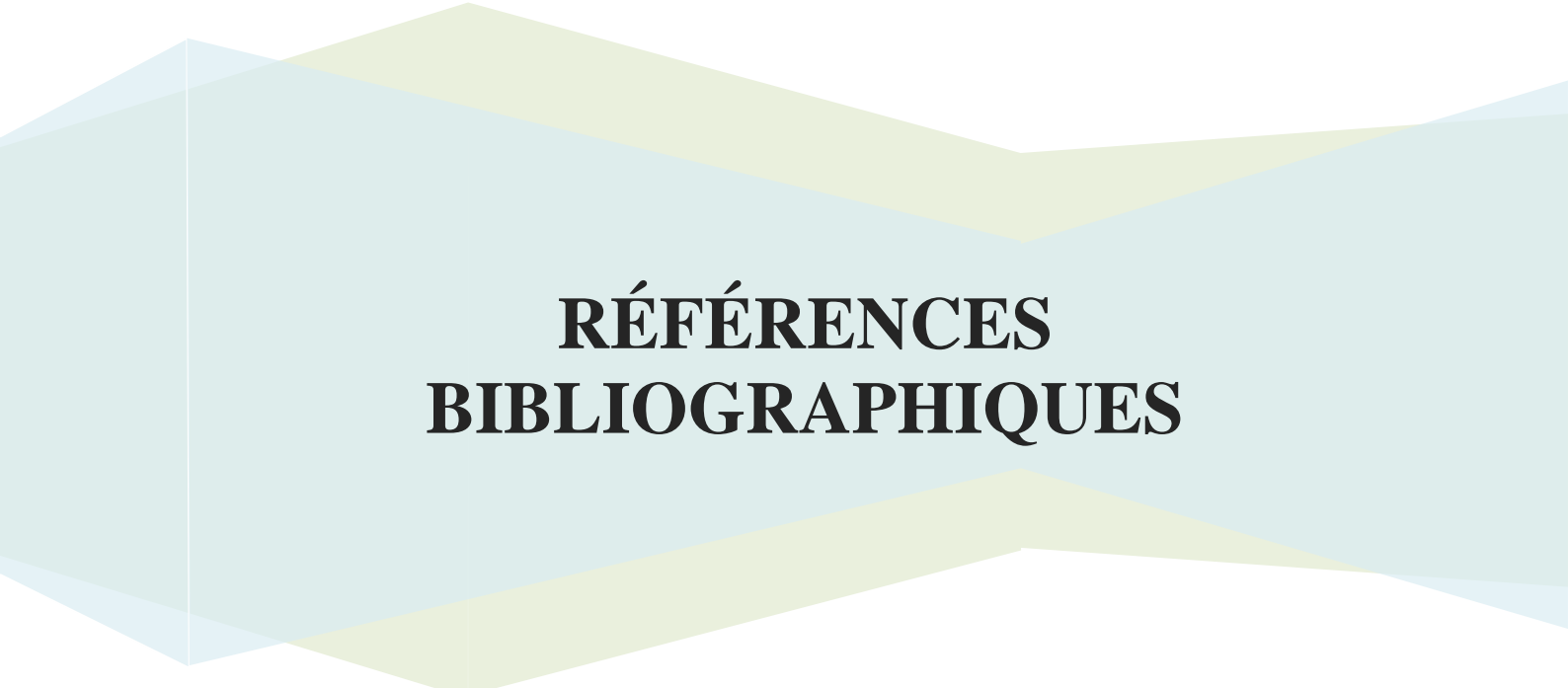
Le travail effectué dans ce mémoire de master porte sur l'extraction liquide-liquide et le transport par membranes liquides supportées (MLS) du bismuth (III). Deux liquides ioniques ont été utilisés, le trioctyméthylammonium salicylate (TOMAS) et le Cyphos IL 101 en tant qu'agent d'extraction et de transport.

Avant de réaliser les expériences d'extraction liquide-liquide et de transport du bismuth(III) par la MLS, nous avons d'abord synthétisé le TOMAS puis caractérisé par les différentes méthodes d'analyse physico chimiques : mesure de densité, IR, RMN du proton et analyse élémentaire.

Les opérations d'extraction liquide-liquide du bismuth ont été réalisées à partir du milieu aqueux acide chlorhydrique vers une phase organique constituée de l'extractant dissous dans le chloroforme. Les expériences de transport ont été effectuées par une membrane MLS de type Celgard 2500 imprégnée par une solution de l'extractant dissous dans le chloroforme. Les paramètres influençant le rendement de l'extraction et du transport ont été étudiés.

Dans la partie de la synthèse du liquide ionique, les résultats expérimentaux des analyses physico-chimiques du TOMAS élaboré ont confirmé la structure de cette molécule.

Dans la partie extraction liquide-liquide et transport du bismuth par les MLS, les résultats expérimentaux obtenus ont montré que le TOMAS et le Cyphos IL 101 présentent des propriétés extractives remarquables vis à vis du bismuth et que le Cyphos IL 101 s'avère l'extractant le plus efficace. L'espèce extraite de bismuth est une paire d'ions de forme  $R_4N^+BiCl_4^-$  par le TOMAS et  $PR_4^+ BiCl_4^-$  par le Cyphos IL 101.



# **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. E. Losi, C. Amrhein, jr. Wt. Frankenberger. « Environmental biochemistry of chromium », *Reviews of Envir. Cont. Toxicology*, (1994), 136, 91-121.
- [2] G.R. Choppin, A. Morgenstern, « Thermodynamics of solvent extraction, solvent extraction and ion exchange », 18(6), (2000), 1029-1049.
- [3] D. S. Flett, *Journal of Organometallic Chemistry*, 690 (2005) 2426-2438.
- [4] H.Strathmann, L.Giorno, E.Drioli, *An introduction to membrane science and technology*, Consiglio Nazionale Delle Ricerche, Roma, 2006.
- [5] J.HADDAOUI, «Propriétés complexantes, extractantes et de transport des calix[4]arènes couronnes diamides en conformation cône vis-à-vis des cations alcalins », Thèse du doctorat en chimie, Université Louis Pasteur de Strasbourg,(2004).
- [6] H. C. Visser, F. de jong. D. N. Reinhoudt, «Kinetics of carrier-mediated alkali cationtransport through supported liquid membranes: Effect of membrane solvent, co-transportedanion, and support». *J. Mem. Sci.*, 107 (1995) 267-276.
- [7] J. S. Gill, H. Singh, C. K. Gupta, « Studies on supported liquid membrane for simultaneous separation of Fe(III), Cu(II) and Ni(II) from dilute feed». *Hydrometallurgy*55, (2000) 113-116.
- [8] F. J. Alguacil, M. Alonso, « Iron(III) transport using a supported liquid membranecontaining Cyanex 921». *Hydrometallurgy* 58 (2000) 81-88.
- [9] L. Canet, P. Seta, « Extraction and separation of metal cations in solution by supportedliquid membrane using Lasalocid A as carrier». *Pure and Applied chemistry* 73 (2001) 2039-2046.
- [10] M. E. Campderros, J. Marchese, « Transport of niobium(V) through a TBP- Aliquat 336supported liquid membrane from chloride solutions». *Hydrometallurgy* 61(2001) 89-95.
- [11] F. J. Alguacil, Mechanistic study of active transport of copper(II) from ammoniacal/ammonium carbonate medium using LIX 973 as a carrier across a liquid membrane 61(2001) 177-183.
- [12] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, « Removal of gold as Au(Tu)<sup>2+</sup> complex with a supported liquid membrane containing macrocyclic polyethers liguands as a carrier». *Desalination* 144, (2002), 231-236.
- [13] C. Fontas, E. Antico, V. Salvado, M. Hidalgo, « Chemical pumping of rhodium by a supported liquid membrane containing Aliquat 336 as carrier». *Analytica Chimica Acta*

346(1997) 199-206.

[14] J. A. Riggs, B. D. Smith, « Facilitated Transport of Small Carbohydrates through Plasticized cellulose triacetate membranes. Evidence for fixed-site jumping Transport Mechanism». *Journal of the American Chemical Society* 119(1997) 2765-2766.

[15] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, E. Drioli, « Fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver(I), copper(II) and gold(III) ion transport ». *J. Mem. Sci.*, 228(2004) 149-157.

[16] C. Fontas, R. Tayeb, M. Dhahbi, E. Gaudichet, F. ThomINETTE, P. Roy, K. Steenkeste, M.P. Fontaine-Aupart, S. Tingry, E. Tronel-Peyroz, P. Seta, « polymer inclusion membranes: The concept of fixed sites membrane revised ». *J. Mem. Sci.*, 290(2007) 62-72.

[17] S. Chowdhury, R. S. Mohan, and L. Janet Scott. « Reactivity of ionic liquids ». *Tetrahedron*, 63, (2007), 2363-2389.

[18] T. Welton, Room-temperature ionic liquids. « Solvents for synthesis and catalysis ». *Chemical Reviews*, 99, (1999), 2071-2083.

[19] P. Wasserscheid, W. Keim, « Ionic liquids - New "solutions" for transition metal catalysis ». *Angewandte Chemie-International Edition*, 39, (2000), 3773-3789.

[20] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan. « Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications ». *Applied Catalysis A: General*, 373, (2010), 1-56.

[21] J. Lu, F. Yana, J. Texter. « Advanced applications of ionic liquids in polymer science ». *Progress in Polymer Science*, 34, (2009), 431-448.

[22] M. L. Dietz, « Ionic liquids as extraction solvents: Where do we stand? » *Separation Science and Technology*, 41, (2006), 2047-2063.

[23] F. Colin Poole, K. Salwa, « Extraction of organic compounds with room temperature ionic liquids ». *Journal of Chromatography A*, 1217, (2010), 2268-2286.

[24] D. Wei, A. Ivaska. « Applications of ionic liquids in electrochemical sensors ». *Analytica Chimica Acta*, 607, (2008), 126-135.

[25] N. Jain, A. Kumar, S. Chauhan and S. M. S. Chauhan. « Chemical and biochemical transformations in ionic liquids ». *Tetrahedron*, 61, (2005), 1015-1060.

[26] J.A. Reyes-Aguilera, M.P. Gonzalez, R. Navarro, T.I. Saucedo, M. Avila-Rodriguez « Supported liquid membranes (SLM) for recovery of bismuth from aqueous solutions ». *Journal of Membrane Science* 310 (1-2), (2008), 13-19.

- [27] Y.Yamini.M.Chaloosi, H. Ebrahimzadeh,. « Highly selective and efficient transport of bismuth in bulk liquid membranes containing Cyanex 301 ». Separation and purification technology,(2002),28(1), 43-51.
- [28] G. Elias, S. Díez, C. Fontàs, «System for mercury preconcentration in natural waters based on a polymer Inclusion membrane incorporating an ionic liquid», Journal of Hazardous Materials, 371, (2019),316-32.
- [29] 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, 80(3), (2010), 1177-1182.
- [30] S. V. Smirnova, V. E. Baulin, I. I. Torocheshnikova, and I. V. Pletnev. « Extraction of Cadmium, Lead, Cobalt, Copper, and Zinc Ions from Aqueous Solutions into Hydrophilic–Hydrophobic Ionic Liquids ».Moscow University Chemistry Bulletin, 71(1), (2016), 81-86.
- [31] S. S. Swain, B.Nayak, N. Devi , S. Das, N. Swain « Liquid–liquid extraction of cadmium(II) from sulfate medium using phosphonium and ammonium based ionic liquids diluted in kerosene ». Hydrometallurgy, 162, (2016), 63-70.
- [32] Z. Zhu , P. Yoko, C. Y. Cheng « Recovery of cobalt and manganese from nickel laterite leach solutions containing chloride by solvent extraction using Cyphos IL 101 ». Hydrometallurgy, 169, (2017), 213-218.
- [33] E. Rodríguez de San Miguel, X. Vital, J. Gyves « Cr(VI) transport via a supported ionic liquid membrane containing CYPHOS IL101 as carrier: System analysis and optimization through experimental design strategies ». Journal of hazardous materials, 273, (2014), 253-262.
- [34] V. M. Egorov, Svetlana V. Smirnova, Igor V. Pletnev, Separation and Purification Technology, 63 (2008) 710-715.
- [35] L. Mitiche, thèse Doctorat, « Extraction et transport des ions Cu(II), Zn(II) et Cd(II) par membrane liquide supportée (MLS) et par membrane polymère plastifiée (MPP) contenant la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI) », Université M. Mammeri de Tizi-Ouzou, 2010.

- [36] L. Mitiche, S. Tingry, P. Seta, A. Sahmoune, (Facilitated transport of copper (II) across supported liquid membrane and polymeric plasticized membrane containing 3-phenyl-4-benzoylisoxazol-5-one as carrier), *J. Mem. Sci.*, 325(2), (2008), 605-611.
- [37] M. Harrat. « contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique etude sur site » unité maghreb céramique de touggourt. Génie chimique. Université kasdimerbah. Ouargla. (2007).
- [38] M. Ibn Ghazala. « synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds ». Chimie physique. Université mohammed v –agdal, Rabat. Maroc. (2009)
- [39] K.Seddon, A.Stark, M.J.Torres,« Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids», *Pure. Appl. Chem.* 72, 12, (2000), 2275-2287.



# RÉSUMÉ

## RÉSUMÉ

Dans ce présent travail, la synthèse d'un liquide ionique, Le tri-octyl methyl ammonium salicylate (TOMAS) à propriétés extractantes d'ions métalliques, a été réalisée et sa structure a été caractérisée par différentes analyses chimiques. Une nouvelle approche dans l'étude de l'extraction liquide-liquide et du transport de bismuth(III) à travers une membrane liquide supportée (MLS) par ce dernier et par le chlorure de trihexyl tétradécyl phosphonium (cyphos IL 101) en tant qu'extractants a été décrite. Les paramètres importants influant l'extraction et le transport ont été examinés et optimisés. Les résultats des analyses chimiques ont montré que la structure du produit préparé correspond bien à celle du TOMAS. Les expériences d'extraction et de transport à travers la MLS du bismuth par les deux extractants ont montré que ces deux liquides ioniques ont un grand pouvoir d'extraction et de transport vis à vis du bismuth et que le Cyphos IL 101 est l'extractant le plus efficace. Le bismuth est extrait, respectivement, par le TOMAS et le Cyphos IL 101 sous forme des paires d'ions  $R_4N^+BiCl_4^-$  et  $PR_4^+BiCl_4^-$ .