



## Mémoire de Master

Présenté par :

- AIT ARAB Louiza
- CHEKKAL Kenza

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Chimie Analytique*

**Thème :**

**Extraction liquide-liquide de l' $\alpha$ -naphтол  
du toluène avec les solvants à eutectique  
profond.**

Soutenu le : 6/7/2022

Devant le jury composé de :

Nom&Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BERKANI Madjid	Chimie	Président(e)
TOUATI TALANTIKITE Djahida	Chimie	Examineur (rice)
SIFAOUI Hocine	Chimie	Encadreur
RABHI Fadhila	Chimie	Co-encadreur

## Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier dieu qui nous a donné la santé, la volonté et le courage d'accomplir ce travail.

Il nous tient à cœur d'exprimer nos tendres et sincères remerciements à notre encadreur le professeur **Mr SIFAOUI Hocine**, pour sa disponibilité, ses conseils avisés, son aide et sa patience pour la réalisation de ce travail.

Nous souhaitant aussi d'adresser nos remerciements à Mm. **RABHI Fadhila**, Co-encadreur de ce travail, pour ses conseils judicieux et ses encouragements permanents et son soutien moral, vous n'avez pas hésité à nous faire part de votre expérience pour mener à bien ce travail

Nous tenons également à remercier vivement le professeur **Mr BERKANI Madjid**, pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant la présidence du jury de ce travail

Ainsi nous tenons à remercier les enseignants membre de jury, pour nous avoir fait l'honneur d'examiner ce travail

Nous remercions également toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

## **Dédicace**

Je dédie ce modeste travail en premier lieu à ma chère mère, Qui m'a aidé avec tous les moyennes possibles pour m'encourager surtout dans ma carrière d'études et je prie DIEU l'offre

la haute paradis ;

A mon père

A mes chères sœurs et frères

A ma famille et mes amis

A tous mes camarades de section de chimie

**CHEKKAL kenza**

## **Dédicace**

Je dédie ce travail :

A ma très chère mère qui m'a tout donné, pour avoir toujours été là pour moi, et pour m'avoir donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance.

A la mémoire de mon père que dieu l'accueille dans son vaste paradis

A mes frères, mes sœurs et leurs familles

A mon fiancé zouaoui fares

A mes oncles, mes tantes, cousins et cousines

A tous mes amis, mes collègues et tous ceux qui m'estiment.

**AIT ARAB Louiza**

## Listes des figures

<b>Figure I1</b> : Évolution du nombre de publications sur les solvants eutectiques profonds.	03
<b>Figure I2</b> : Structures chimiques d'accepteurs de liaisons hydrogène (à gauche) et de donneurs de liaisons hydrogène (à droite) couramment utilisés dans la préparation des SEP.	04
<b>Figure I3</b> : Diagramme de phases solide-liquide théorique d'un SEP.	05
<b>Figure I4</b> : Distribution des publications sur les SEP dans différents domaines selon Scopus 2019.	15
<b>Figure II1</b> : Schéma du principe d'extraction liquide-liquide.	20
<b>Figure III1</b> : spectrophotomètre UV- visible	28
<b>Figure III2</b> : matériel utilisé pour la préparation des SEPs.	29
<b>Figure III3</b> : spectre électromagnétique et ses différents domaines de rayonnements.	30
<b>Figure III4</b> : principe de spectrophotomètre UV-visible	31
<b>Figure III5</b> : courbe d'étalonnage de l' $\alpha$ -naphtol dans le toluène	33
<b>Figure III6</b> : le rendement de SEP1 pour les trois temps d'agitation	34
<b>Figure III7</b> : le rendement de SEP2 pour les trois temps d'agitation	35
<b>Figure III8</b> : la comparaison les deux SEP pour les trois temps d'agitation.	36

## Liste des tableaux

<b>Tableau I1</b> : Classification des SEPs	06
<b>Tableau I2</b> : Quelques SEPsN avec leurs compositions molaires	07
<b>Tableau I3</b> : Température de fusion des accepteurs de liaisons hydrogène (HBA), donneurs de liaisons hydrogène (HBD) et des SEPs qui en résultent, d'après Smith <i>et al.</i>	09
<b>Tableau I4</b> : quelques exemples de SEPs avec leurs masses volumiques	10
<b>Tableau I5</b> : quelques exemples de SEPs avec leurs viscosités.	12
<b>Tableau I6</b> : quelques exemples de SEPs avec leurs températures de décomposition thermique.	13
<b>Tableau I7</b> : quelques exemples de SEPs avec leurs pourcentages de biodégradabilité.	14
<b>Tableau III1</b> : Produits chimiques utilisés et leurs propriétés (Formule brute, masse molaire, masse volumique, viscosité et la température de fusion).	25
<b>Tableau III2</b> : Produits chimiques utilisés et leurs propriétés (Formule développée, apparence, la pureté et l'origine).	26
<b>Tableau III3</b> : Verrerie et petit matériel utilisé	28
<b>Tableau III4</b> : matériel de mesure et d'analyse utilisé	29
<b>Tableau III5</b> : propriétés des deux SEPs utilisés	30
<b>Tableau III6</b> : Valeurs de l'absorbance en fonction de la concentration de l' $\alpha$ -naphтол dans le toluène.	34
<b>Tableau III7</b> : Préparation des SEPs	35
<b>Tableau III8</b> : les valeurs du K et du R obtenues avec le SEP1 ( $C_{\alpha N}^0/T$ : concentration initiale de l' $\alpha$ -naphтол dans le toluène, $C_{\alpha N}/RT$ : concentration restante de l' $\alpha$ -naphтол dans le toluène, $C_{\alpha N}/SEP1$ : concentration de l' $\alpha$ -naphтол extraite par le SEP1).	35
<b>Tableau III9</b> : les valeurs du K et du R obtenues avec le SEP2 ( $C_{\alpha N}^0/T$ : concentration initiale de l' $\alpha$ -naphтол dans le toluène, $C_{\alpha N}^0/RT$ : concentration restante de l' $\alpha$ -naphтол dans le toluène, $C_{\alpha N}^0/SEP1$ : concentration de l' $\alpha$ -naphтол extraite par le SEP2).	35

# **Sommaire**

# SOMMAIRE

Introduction générale	01
Chapitre I : Les solvants à eutectiques profond et leurs applications	
I.1 Introduction	03
I.2 Les solvants à eutectique profond	04
I.2.1 Définition	04
I.2.2 Les différents types de solvants à eutectique profond	05
I.2.2.1 Les solvants à eutectique profond classiques	05
I.2.2.2 Les solvants eutectiques profonds naturels	06
I.2.3 Préparation des solvants à eutectique profond	07
I.2.4 Propriétés physico-chimiques des solvants à eutectique profond	08
I.4.1 Point de fusion	08
I.4.2 Masse volumique	10
I.4.3 Viscosité	11
I.4.4 Stabilité thermique	13
I.4.5 Toxicité et biodégradabilité	14
I.3 Applications des solvants à eutectique profond	15
I.3.1 Dans la synthèse organique	15
I.3.2 Dans l'électrochimie	16
I.3.3 Dans la capture des gaz à effet de serre	16
I.3.4 Dans l'extraction des composés inorganiques du milieu aqueux	17
I.3.5 Dans l'extraction liquide-liquide des composés organiques	18
I.4 conclusion	18
Chapitre II : La technique d'extraction liquide-liquide	
II.1 Introduction	19
II.2 Principe de la technique d'extraction liquide-liquide	20
II.3 Processus de l'extraction	21
II.4 Coefficient de partage	21
II.5 Le rendement	22
II.6 La sélectivité	22
II.7 Les facteurs influençant l'extraction liquide-liquide	23
II.8 Notion de miscibilité ou de solubilité	23
II.9 Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide	23
II.10 Conclusion	24
Chapitre III : Partie expérimentale	
III.1 Introduction	25
III.2 Produits, Matériels et Protocole expérimental	25
III.3 Résultats expérimentaux et discussion	34
Conclusion générale	37
Références bibliographiques	



# **Introduction**

## **Introduction générale**

Le réchauffement climatique induit par les gaz à effet de serre est l'un des problèmes majeurs pour lequel l'humanité doit faire face. Les scientifiques n'arrêtent pas de tirer la sonnette d'alarme sur ce phénomène qui risque de rendre la vie sur terre très difficile dans les siècles à venir si les précautions nécessaires ne sont pas mises en marche dès maintenant. L'origine de ce phénomène est l'augmentation dans l'atmosphère des gaz à effet de serre au-delà de la norme naturelle. L'activité humaine en générale est la cause principale de l'augmentation des gaz à effet de serre. L'activité principale de la production des gaz à effet de serre est l'utilisation du charbon et du pétrole dans la production de l'énergie.

En plus de l'effet de serre, certains gaz comme les oxydes de soufres ( $S_xO_y$ ) et les oxydes d'azotes ( $N_xO_y$ ) sont à l'origine des pluies acides. Les émissions des oxydes de soufres et des oxydes d'azotes résultent en général de sources industrielles et des moyens de transports en raison des processus de combustion.

Pour remédier à ces deux phénomènes, deux options sont adoptées, l'organisation et la recherche scientifique. Sur le plan organisationnel plusieurs protocoles et conventions ont été signés par les différentes nations pour réduire la production des gaz à effet de serre. Une conférence sur le climat dite COP (Conférences Of Parties) organisée chaque année par les nations unis dont la dernière COP26 s'est déroulée à Glasgow en Angleterre en 2021. La deuxième option qui est scientifique vise à apporter des solutions à des différents niveaux de la production et de la diffusion des gaz à effet de serre dans l'atmosphère :

1/ Au niveau de la production, les scientifiques travaillent sur la réduction de l'utilisation des énergies fossiles et leur remplacement par des énergies renouvelables, propres et respectueuses de l'environnement. Comme l'utilisation de l'eau pour des centrales hydroélectriques, le vent pour des centrales éoliennes, le soleil pour des panneaux solaires.

2/ Au niveau de la diffusion, les scientifiques travaillent sur le captage des gaz à effet de serre et en particulier le  $CO_2$  et son enfouissement souterrain.

3/ Et pour lutter contre les pluies acides qui portent atteinte à l'environnement et à l'écosystème les scientifiques travaillent sur la minimisation maximale des oxydes de soufres ( $S_xO_y$ ) et des oxydes d'azotes ( $N_xO_y$ ) dans l'atmosphère qui sont à l'origine de ce phénomène.

Depuis la fin du siècle dernier, les chimistes en particulier orientent leurs recherches sur le développement d'une chimie propre et respectueuse de l'environnement qu'on appelle la chimie verte. L'objectif de cette nouvelle chimie est la synthèse et l'utilisation des produits chimiques moins polluants, recyclables voir biodégradables. Parmi ces produits on trouve les

solvants à eutectique profond qu'on appelle les SEPs ou en anglais les DESs (Deep eutectic solvents), ont été décrits comme une alternative sérieuse et économiquement plus abordable que les autres solvants. En effet, les mélanges de type eutectique profond, sont généralement composés de deux espèces capables de s'associer entre elles par des liaisons intermoléculaires non-covalentes. Généralement, les liaisons hydrogènes représentent les principales forces d'association entre ces molécules.

Les oxydes d'azotes et les oxydes de soufres qui sont à l'origine des pluies acides sont produits en partie de la combustion des composés azotés et des composés soufrés que contiennent les différents carburants (essence, gasoil, kérosène,...etc.).

Ce travail s'inscrit dans la réduction maximale des composés hétéroaromatiques dans les hydrocarbures. Pour cela à défaut des hétéroaromatiques, nous avons opté pour le produit existant de la famille des aromatiques, l'alpha-naphtol, qui est une molécule composée de deux cycles benzéniques et d'une fonction alcool, à extraire de l'hydrocarbure toluène. Cette étude a été réalisée avec la technique d'extraction liquide-liquide, en utilisant deux solvants à eutectique profond, à savoir, un solvant à eutectique profond naturel (SAPN), l'acide citrique + la glycérine (SEP1) et solvant à eutectique profond classique, le chlorure du zinc + l'éthylène glycol (SEP2).

Ce travail en plus de cette introduction et de la conclusion est structuré en trois chapitres :

- Chapitre I : Les solvants à eutectique profond et leurs applications ;
- Chapitre II : Présentation de la technique d'extraction liquide-liquide ;
- Chapitre III : Partie expérimentale.

# **Partie Théorique**

## Chapitre I. Les solvants à eutectique profond et leurs applications

### I.1 introduction

La pollution atmosphérique est due à la présence de différents types de polluants dans l'atmosphère, pouvant engendrer des effets néfastes pour l'homme ou pour les écosystèmes. La présence de ces polluants dans l'atmosphère, peut être due à des émissions pouvant être d'origine naturelle ou liées aux activités humaines. Les polluants atmosphériques peuvent être classés en deux catégories : [1]

- Les polluants primaires : émis directement des sources dans l'atmosphère. Les principaux polluants primaires sont les oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ), le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ), l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et les composés organiques volatils (COVs).
- Les polluants secondaires : ceux qui ne sont pas émis directement dans l'atmosphère mais qui sont issus de la transformation chimique des polluants primaires. C'est notamment le cas de l'ozone ( $\text{O}_3$ ) et des différents polluants photochimiques (aldéhydes et cétones...).

La thématique des SEPs s'est imposée depuis le 2003 suite à l'étude par l'équipe d'Abbott sur le SEP formé de chlorure de choline (noté  $\text{ChCl}$ ) et d'urée, [2]. Encore aujourd'hui, la choline est le SEP le plus étudié et le plus utilisé en laboratoire. Ces solvants sont souvent considérés comme verts et peu coûteux, de plus certains sont aussi biodégradables [3,4]. Les SEPs sont également faciles à préparer, puisqu'il suffit de mélanger les composés tout en chauffant au-dessus de la température de fusion des produits purs, ainsi aucune étape de purification n'est nécessaire [4,5]. Depuis 2010 l'apparition des publications augmente d'une façon exponentielle comme on peut voir sur la figure I1. [6,7]

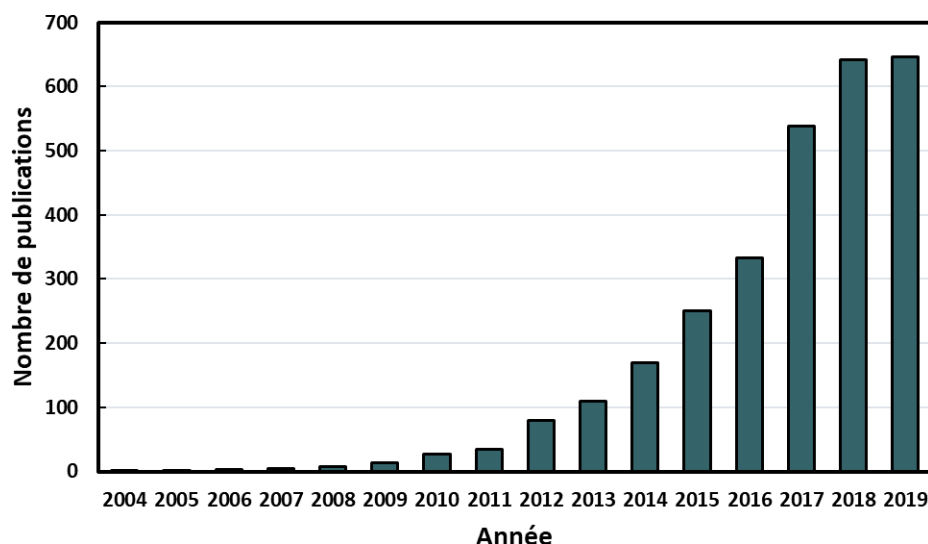


Figure I1 : Évolution du nombre de publications sur les solvants eutectiques profonds [6].

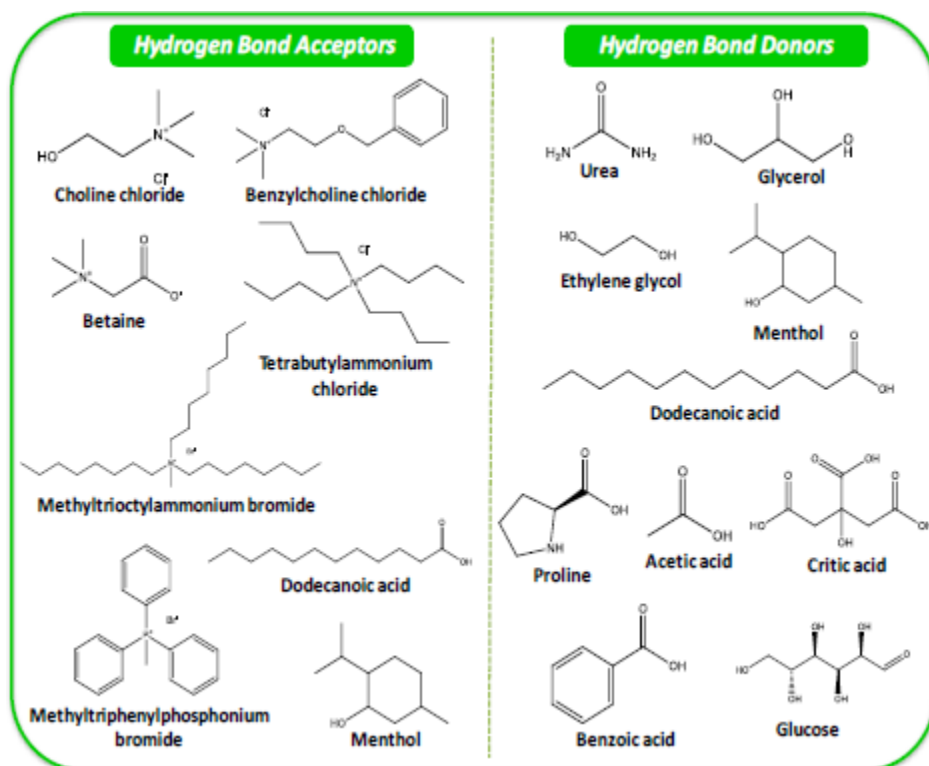
## I.2 les solvants à eutectique profond

### I.2.1 Définition

La définition la plus utilisée des SEPs, est un mélange de composés présentant un point de fusion largement inférieur à ceux des composés purs dont il est formé. En général, un SEP est formé de donneur et d'accepteur de liaisons hydrogène (DLH et ALH respectivement) en anglais (HBD et HBA) [4]. La notation la plus fréquemment rencontrée pour citer les composés du SEP est (HBD : HBA). Exemple de réaction :  $3\text{ZnCl}_2 + \text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH} \rightarrow 3\text{Zn} + 2\text{CO} + 6\text{HCl}$

Chlorure de zinc + éthylène glycol = zinc + monoxyde de carbone + chlorure d'hydrogène

Quelques exemples de HBA et HBD. Couramment utilisés sont présentés dans la figure I2.



**Figure I2 :** Structures chimiques d'accepteurs de liaisons hydrogène (à gauche) et de donneurs de liaisons hydrogène (à droite) couramment utilisés dans la préparation des SEP [6&&].

Les SEPs les plus étudiés sont en général composés de sels d'ammonium quaternaire comme HBA, en particulier le chlorure de choline [4-9]. Depuis quelques années, il est possible de trouver de nouveaux HBA tels que des acides aminés ou des molécules destinées à la médecine comme l'ibuprofène [10,11].

Le choix du donneur de liaison hydrogène est très vaste, il est possible d'utiliser par exemple

des acides gras, des alcools et des sucres [4-10]. Il existe une très grande possibilité de combinaisons des molécules HBA et HBD, permettant d'adapter les propriétés physico-chimiques du SEP à l'application désirée.

Un SEP est souvent caractérisé par son diagramme de phases solide-liquide, la figure I3 représente le diagramme de phases théorique d'un SEP. La fusion du mélange est appelée liquidus (courbe verte). La transition eutectique, appelée solidus, a toujours lieu à la même température (droite rouge). La composition correspondante au point où la température de fusion est la plus faible de tout le diagramme de phases est la composition eutectique. De plus, le point eutectique correspond au solvant à la composition et à la température eutectique [5]. Pour illustrer cette définition, nous pouvons prendre l'exemple du SEP formé de chlorure de choline ( $T_f = 302\text{ °C}$ ) et de l'urée ( $T_f = 133\text{ °C}$ ) dont la composition eutectique est au rapport molaire (2:1) soit 67 mol % (en urée) et la température eutectique est de  $25\text{ °C}$ , largement inférieure à celle des composés purs [12].

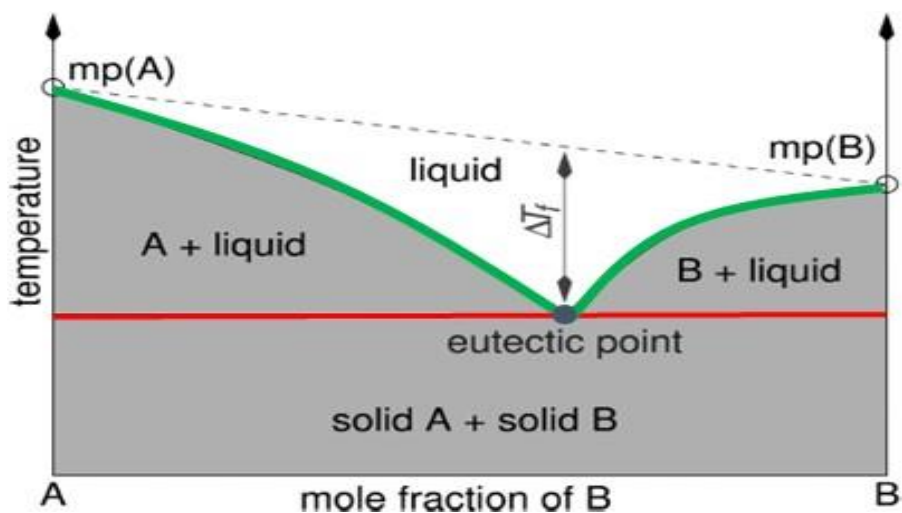


Figure I3 : Diagramme de phases solide-liquide théorique d'un SEP. [4]

## I.2.2 Les différents types de solvant à eutectique profond

Les solvants eutectiques profonds sont classés en deux types :

- 1- les solvants eutectiques profonds SEP classiques.
- 2- les solvants eutectiques profonds naturels SEP.N.

### I. 2.2.1 Les solvant à eutectique profond classiques

Les SEPs ionique sont formés à partir de l'association des sels organiques comme les ammoniums quaternaires et des sels minéraux ou des composés moléculaires. Ce type de SEPs sont classés en quatre catégories, selon leurs compositions. ils peuvent être définis selon la formule générale

[R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>X<sup>-</sup>:zY] tel que :

X : est une base de Lewis, généralement un anion halogénure.

Y : acide de Lewis ou un acide de Bronsted.

z : désigne le nombre de molécules Y qui interagissent avec l'anion.

**Tableau I1** : Classification des SEPs [13].

Type 1	Sel d'ammonium quaternaire	Sels de métaux
Type 2	Sel d'ammonium quaternaire	Sels de métaux hydratés
Type 3	Sel d'ammonium quaternaire	Donneur de liaison d'hydrogène
Type 4	Sels de métaux hydratés	Donneur de liaison d'hydrogène
Type 5	SEP non-ioniques	Composé uniquement de substances moléculaires

**Type 1** : sont formés de sels d'ammoniums quaternaires et d'halogénures métalliques.

**Type 2** : sont formés à partir de sels d'ammonium quaternaire et d'halogénures métalliques hydratés. Les halogénures métalliques hydratés sont bon marché et ne sont pas affectés par l'air ou l'humidité, ceci les rends applicables pour traitement à grande échelle.

**Type 3** : sont formés de sels d'ammoniums quaternaires et d'un donneur de liaison hydrogène. Ce type de SEP sont les plus recherchés et ils ont montré leur potentiel dans plusieurs domaine d'applications, comme la synthèse de nanoparticules, le transfert de chaleur dans les fluides, l'électro-dépôt de métaux, séparation liquide-gaz et comme catalyseur dans les réactions chimiques.

**Type 4** : sont formés à partir d'halogénures métalliques et de DLH inorganiques. Les cations possèdent une densité de charge élevée et sont incapables de former des eutectique. Cependant, les mélanges d'urée avec des halogénures forment des eutectiques [13].

**Type 5** : ce type de SEPs sont formés uniquement de composés moléculaires [14].

### **I.2.2.2 Les solvants eutectiques profonds naturels (SEPsN)**

En 2011, Choi et son équipe ont introduits de nouveaux SEPs nommés, solvants à eutectique profond naturel (SEPsN). Les SEPsN peuvent être préparés à partir de différentes combinaisons de sucres, d'acides aminés, d'acides organiques et de dérivés de la choline ; et ces systèmes préparés à partir de composants naturels sont intrinsèquement biocompatibles et biodégradables, présentant beaucoup moins de toxicité par rapport à d'autres solvants alternatifs [15-16]. Dans le tableau I2 ci-dessous on a rassemblé quelques SEPsN avec leurs rapports molaires.



**Tableau I2** : Quelques SEPN avec leurs compositions molaires [16].

<b>Composition SEPN</b>	<b>Composition molaire</b>
Acide aconitique : ChCl	1:1
Acide citrique : Glucose	2:1
Acide citrique : Saccharose	1:1
Acide maléique : Glucose	4:2
Acide maléique : Saccharose	1:1
Acide malique : Fructose	1:1
Acide malique : Glucose	1:1
Acide malique : Saccharose	1:1
Glucose : Fructose	1:1
Fructose : Saccharose	1:1
Glucose : Saccharose	1:1

### **I.2.3 Préparation des SEPs**

La préparation des SEP est basée sur le mélange des composés à un rapport molaire bien précis. La méthode la plus simple consiste à mélanger les constituants des SEPs à l'aide d'un mortier et d'un pilon ou avec une extrudeuse, jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Cette méthode, facile à appliquer, pose cependant des problèmes de répétabilité en rapport avec la quantité d'eau présente dans le SEP. En effet, de nombreux SEPs sont formés par des composés hygroscopiques (comme le chlorure de choline).

La méthode la plus utilisée, et que nous avons adopté dans ce travail, est celle de mélanger les composés des SEPs dans un récipient hermétiquement fermé, en chauffant le mélange à température modérée.

Une autre méthode consiste à sécher les constituants du SEP dans une rampe sous vide pour éliminer l'eau des composés avant de les mélanger dans une boîte à gants pour éviter toute contamination du SEP ainsi préparé par l'humidité atmosphérique.

Les SEPs peuvent être également préparés par dissolution des composés dans une solution aqueuse puis en éliminant l'eau soit par cycles de lyophilisation soit par chauffage sous vide en utilisant un évaporateur rotatif [17].

Florindo et al. [22], ont comparé deux méthodes de synthèse d'une série de SEPs: par broyage à température ambiante et par chauffage à 373.15 K. Ils ont constaté que la pureté du SEP, à base de chlorure de choline et d'acide glutarique par exemple, est plus élevée en le préparant par la méthode de broyage, du fait de la formation d'HCl, où de la possibilité d'estérification entre l'acide carboxylique et la fonction OH du chlorure de choline à haute température.

## **I.2.4 Propriétés physico-chimiques**

Les propriétés physico-chimiques d'un SEP ou d'un mélange eutectique peuvent être modulées suivant le choix des composés qui les forment. D'autre part, leurs propriétés physico-chimiques varient avec la composition du mélange, ou avec l'ajout d'une troisième espèce au mélange.

Nous présenterons dans cette partie les propriétés physico-chimiques des SEP les plus décrits dans la littérature.

### **I.4.1 Point de fusion**

Comme mentionné ci-dessus, les SEPs sont formés à partir de mélange de deux constituants dont leurs températures de fusion est largement inférieure à la température de fusion de chacun des constituants à l'état pur. A titre d'exemple : le SEP, (choline chlorure + acide oxalique) (avec un rapport molaire (1:1) présente un point de fusion de 34°C, ce qui est clairement inférieure à celui de choline et l'acide oxalique (302 et 190°C, respectivement). La plupart des SEPs étudiés dans la littérature ont des points de fusion inférieure à 150°C. Néanmoins, les SEPs avec un point de fusion inférieure à 50°C sont très intéressants car ils peuvent être facilement utilisables dans divers domaines. D'après Zhang et al, aucune corrélation n'a été observée entre le point eutectique et les points de fusion des deux composants séparément. Il faut souligner que le type de l'ALH, a une grande influence sur la température eutectique de la formation des SEPs. Par exemple, lorsque l'urée est choisie comme DLH et mélangée avec différents sels d'ammonium (ALH) dans un rapport molaire de (2 :1) (urée : sel), les SEPs obtenus présentent des point de fusion très différents, allant de -38°C à 113°C. Le rapport molaire (DLH : ALH) a également un impact significatif sur la température de fusion. Par exemple le chlorure de choline mélange avec de l'urée à deux rapport molaire différent [1 :1] et [1 :2], forme des SEPs avec les températures de fusion 50°C et 12°C respectivement. Le tableau I3 regroupe quelques SEPs avec leurs points de fusion cités dans la littérature. [4, 19,21]

**Tableau I3** : Température de fusion des accepteurs de liaisons hydrogène (HBA), donneurs de liaisons hydrogène (HBD) et des SEPs qui en résultent, d'après Smith *et al.* [4]

HBA	T <sub>fus</sub> (°C)	HBD	T <sub>fus</sub> (°C)	Rapport molaire	T <sub>fus</sub> DES (°C)
ChCl	303	Urée	134	1 : 2	12
ChCl	303	Thiorée	175	1 : 2	69
ChCl	303	N-méthyl urée	93	1 : 2	29
ChCl	303	1,3-diméthyl urée	102	1 : 2	70
ChCl	303	1,1-diméthyl urée	180	1 : 2	149
ChCl	303	Acétamide	80	1 : 2	51
ChCl	303	Benzamide	129	1 : 2	92
ChCl	303	Ethylène glycol	-12,9	1 : 2	
ChCl	303	Glycérol	17,8		
ChCl	303	Acide adipique	153	1 : 1	85
ChCl	303	Acide benzoïque	122	1 : 1	95
ChCl	303	Acide citrique	149	1 : 1	69
ChCl	303	Acide malonique	134	1 : 1	10
ChCl	303	Acide oxalique	190	1 : 1	34
ChCl	303	Acide phénylacétique	77	1 : 1	25
ChCl	303	Acide phénylpropionique	48	1 : 1	20
ChCl	303	Acide succinique	185	1 : 1	71
ChCl	303	Acide tricarballoylique	159	1 : 1	90
ChCl	303	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	116	1 : 1	16
Bromure de méthyltriphenyl phosphonium		Glycérol	17,8		-403
Bromure de Méthyltriphenyl phosphonium		Ethylène glycol	-12,9		-49,34
Bromure de méthyltriphenyl Phosphonium		2, 2,2-trifluoroacétamide	73-75		-69,29
Bromure de benzyltriphenyl phosphonium	345-347	Glycérol	17,8		50,36
Bromure de benzyltriphenyl phosphonium	345-347	Ethylène glycol	-12,9		47,91
Bromure de benzyltriphenyl phosphonium	345-347	2, 2,2-trifluoroacétamide	73-75		99,72
ZnCl <sub>2</sub>	293	Urée	134		9
ZnCl <sub>2</sub>	293	Acétamide	81		-16
ZnCl <sub>2</sub>	293	Ethylène glycol	-12,9		-30
ZnCl <sub>2</sub>	293	Hexanediol	42		-23

## I. 4.2 Masse volumique

Dans la littérature, les SEPs peuvent être regroupés suivant leur densité. D'une part, les SEPs ayant une densité supérieure à  $1 \text{ g cm}^{-3}$  (généralement entre  $1.0$  et  $1.3 \text{ g cm}^{-3}$  à  $298.15 \text{ K}$ ) à l'exception des SEPs à base de sels métalliques possédants des densités autour de  $1,3-1,6 \text{ g cm}^{-3}$  d'autre part, les SEPs à caractère hydrophobe présentant des densités inférieures à celle de l'eau (entre  $0.889$  et  $0.930 \text{ g cm}^{-3}$ ) Avec les SEPs à base de thymol possédant les densités les plus élevées. Plusieurs études ont été publiées sur les propriétés physico-chimiques des SEPs à base de chlorure de choline. Nous pouvons ainsi constater l'effet du HBD sur la densité. Par exemple, l'augmentation de la longueur de la chaîne du diacide (oxalique, malonique, glutarique) entraîne une diminution de la densité. De plus, la densité augmente avec l'augmentation du nombre de groupements hydroxyle (densité d'éthylène glycol < densité de glycérol) et diminue avec l'introduction d'un cycle aromatique (phénol). Les sels quaternaires par exemple, en augmentant la chaîne des cations des sels de bromure tétra-alkyl-ammonium dans les SEPs à base d'éthylène glycol, la densité diminue (en passant du propyle au butyle la densité est réduite de 5% à  $303.15 \text{ K}$ ). L'anion possède également un effet sur la densité, en remplaçant l'ion chlorure par un ion bromure dans le sel de chlorure de tétrabutyl ammonium, la densité du SEP à base d'éthylène glycol augmente de 3.6 % à  $303.15 \text{ K}$ . Pour les SEPs hydrophobes, la densité décroît avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle des composés du SEPs. [7, 11,31].

**Tableau I4 :** quelques exemples de SEPs avec leurs masses volumiques

ALH		DLH	Ratio molaire	Masse volumique ( $\text{g/cm}^3$ )
Sel cationique	Contre ion			
Cholinium (Ch)	$\text{Cl}^-$	Urée	1:2	1,24 ( $40^\circ\text{C}$ )
Cholinium (Ch)	$\text{Cl}^-$	Glycérol	1:2	1,19 ( $25^\circ\text{C}$ )
Cholinium (Ch)	$\text{Cl}^-$	Glucose	1:1	1,24 ( $25^\circ\text{C}$ )
Cholinium (Ch)	$\text{AcO}^-$	Urée	1:2	1,206 ( $40^\circ\text{C}$ )
Ethyl ammonium	$\text{Cl}^-$	Acétamide	2:3	1,041 ( $40^\circ\text{C}$ )
Ethyl ammonium	$\text{Cl}^-$	Urée	2:3	1,14 ( $40^\circ\text{C}$ )
Methyltriphenyl Phosphonium	$\text{Br}^-$	Glycérol	1:3	1,30 ( $25^\circ\text{C}$ )
Methyltriphenyl Phosphonium	$\text{Br}^-$	Ethylène glycol	1:4	1,25 ( $25^\circ\text{C}$ )

### I.4.3 Viscosité

La viscosité est une propriété importante du point de vue des applications industrielles. De ce fait, celle des SEPs est bien renseignée dans la littérature. De nombreux SEPs possèdent des viscosités élevées, surtout les SEPs à base de sucres, ce qui peut limiter leurs applications malgré leurs propriétés environnementales intéressantes. Par exemple, le SEP à base de chlorure de choline et de glucose (avec un ratio molaire 1:1) possède une viscosité de 34400 mPa.s à 323.15 K. De même pour les SEPs contenant des composés métalliques (chlorure de choline et chlorure de zinc 1:2 (85000 mPa s à 295.15K).

De nombreux exemples de SEPs possédant une faible viscosité existent dans la littérature. Ces SEPs contiennent souvent de l'éthylène glycol, du phénol, de l'acide glycolique ou de l'acide lévulinique. Les DES hydrophobes possèdent des viscosités faibles, pouvant aller jusqu'à 7.66 mPa.s à 298.15 K. Leur viscosité est modulée par leurs composés. La viscosité du SEP décroît en remplaçant progressivement le sel d'ammonium par du menthol, du thymol ou des acides gras. De plus, la viscosité des SEPs diminue en augmentant la chaîne alkyle des sels d'ammonium. [27]

Il est important de noter qu'il y a des divergences entre les valeurs de viscosités publiées pour un même DES dans la littérature. Ces différences peuvent être dues à la méthode de préparation du SEP, à la méthode de mesure ou encore à la présence d'impuretés. Florindo *et al.* ont trouvé une différence de 6.5 % pour la viscosité d'un même SEP en le préparant par deux méthodes différentes : la première par chauffage traditionnel, et la deuxième en utilisant un mortier et un pilon. D'autre part, Hou *et al.* ont montré que certains SEPs sont des fluides non-newtoniens et que ce caractère doit être pris en compte pendant la mesure de la viscosité (principalement pour les SEPs à base de bromure de tétrabutyl ammonium et imidazole). De plus, la présence d'impuretés joue un rôle très important sur la variation de la viscosité. Plusieurs SEPs sont considérés comme des SEPs hygroscopiques. Yadac et Pandey ont montré que la viscosité des SEPs à base de chlorure de choline et d'urée (1:2 en ratio molaire) à 303.15 K diminue de 527.3 à 200.6 mPa.s en ajoutant 0.1 en fraction molaire d'eau. Concernant les SEPs les plus visqueux, Florindo *et al.* ont montré que le SEP à base de chlorure de choline et d'acide oxalique (avec un ratio molaire de 1:1) absorbe l'humidité atmosphérique jusqu'à 19.4 %, ce qui cause une diminution de sa viscosité de 53,63 à 44.49 mPa.s à 303.15K. [27, 31,33]

La viscosité dépend considérablement de la température, de sorte que les SEPs qui sont considérés visqueux à température ambiante, peuvent être appliqués dans des processus industriels à des températures plus élevées. En passant de 298 à 328 K, la viscosité du SEP à base de chlorure de choline diminue de 750 à 95 mPa.s avec l'urée (1:2), de 259 à 52 mPa.s avec le glycérol (1:2) et de 1124 à 161 mPa.s avec l'acide malonique (1:1). De même, pour les SEPs très visqueux à base de sucre, leur viscosité

diminue avec l'augmentation de la température. La viscosité du SEP à base de chlorure de choline et du glucose (avec un ratio molaire 2:1) passe de 7992 mPa.s à 298.15 K à 262 mPa.s à 328.15 K. Cette relation entre la viscosité et la température peut être représentée par une loi de type Arrhenius ou par une corrélation comme celle proposée par Vogel, Fulcher et Tamman (VFT). [28]

**Tableau I5** : quelques exemples de SEPs avec leurs viscosités. [28].

ALH		DLH	Ratio molaire	Viscosité (cP)
Sel Cationique	Contre ion			
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Urée	1:2	750 (25°C)
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Urée	1:2	169 (40°C)
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Glycéro	1:2	376 (20°C)
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Glycéro	1:2	279 (25°C)
Ethyle ammonium	Cl <sup>-</sup>	2, 2,2-Trifluoroacetamide	2:3	256 (40°C)
Ethyle ammonium	Cl <sup>-</sup>	Acétamide	2:3	64 (40°C)
Ethyle ammonium	Cl <sup>-</sup>	Glycérol	1:4	400 (40°C)
Tetrapropyl Ammonium	Br <sup>-</sup>	Glycérol	1:4	730 (25°C)
Tetrapropyl Ammonium	Br <sup>-</sup>	Imidazole	3:7	810 (20°C)
Tetrapropyl Ammonium	Br <sup>-</sup>	Imidazole	3:7	27,8 (70°C)

#### **I.4.4 La stabilité thermique**

La stabilité thermique des solvants à eutectique profond est un paramètre important qui informe sur la température maximale d'utilisation. Une étude de la stabilité thermique, des mélanges eutectiques à base d'urée et d'alcools ou de glucides, a révélé que les SEPs étudiés se décomposaient après chauffage pendant 7 heures à 80°C. et produisaient des carbonates et d'ammoniac. Dans une autre étude faite par Flurindo et al., en 2014, il a été démontré qu'une série de SEPs composée de ChCl et d'acides carboxyliques (acide glutarique, acide glycolique, acide malonique, acide oxalique et acide lévulinique) se décomposait dans une plage de température comprise entre 400 et 500 °K. Comme résumé dans le tableau I6 ci-dessous, pour divers rapports molaires acétate de choline/glycérol ont montré peu d'impact sur la stabilité thermique des mélanges, tandis que différentes combinaisons des sels de cholinium avec divers DLH ont exercé une grande influence sur la température de la dégradation thermique (Tdt). La

plupart des mélanges eutectiques profonds sont stables à 200°C environ, à l'exception des cas de chlorure de choline / éthylène glycol (1:2) et d'acétate de choline / urée (1:2) qui ont montré des valeurs de Tdt nettement inférieure 121 et 182°C, respectivement [20].

**Tableau I6** : quelques exemples de SEPs avec leurs températures de décomposition thermique. [20].

SEP	Ratio molaire	Tdt (°C)
Acétate de choline / glycérol	1:1	204
Acétate de choline / glycérol	4:5	216
Acétate de choline / glycérol	2:3	212
Acétate de choline / glycérol	1:2	205
Acétate de choline / glycérol	1:3	205
Acétate de choline / Ethylène glycol	1:2	121
Acétate de choline / Urée	1:2	182
Chlorure de choline / Urée	1:2	211
Chlorure de choline / glycérol	1:2	216

#### **I .4.5 Toxicité et biodégradabilité**

Le profil de toxicité des SEPs dépendait essentiellement de leur concentration, du type de [HBD : HBA] et de leur interaction avec les organismes vivants. Plusieurs études ont démontrés que les SEPs sont des solvants non toxiques, parmi ces études les tests de toxicité sur les bactéries à l'aide des SEPs à base de choline et de phosphonium comme HBD.

La biodégradabilité des SEP a été évaluée pour la première fois par Radosevic et ces collaborateurs, les résultats obtenus indiquent que tous les SEPs testés (ChCl : glucose, ChCl : glycérol, ChCl : Acide oxalique) sont biodégradables avec un pourcentage allant de 68 à 96%).

Les solvants à eutectique profond le plus biodégradables est le (ChCl : Glycérol) qui atteint 93% dans les 14 jours. (Juneidi et al ont également présenté une étude approfondie sur la biodégradabilité des SEPs à base de Choline contenant un sel métallique et un sel métallique hydraté (c'est-à-dire ZnCl<sub>2</sub> et ZnN). (Juneidi et al 2015). Ils ont montré qu'il y'avais une différence significative entre la dégradation du (N, N-diméthyléthanol chlorure d'ammonium : ZnN) et (N, N-diéthyléthanol chlorure d'ammonium : ZnCl<sub>2</sub>) respectivement. Même la biodégradabilité du premier était meilleure que celle du liquide ionique [BMPyr] [NTf<sub>2</sub>] conventionnel (77%). Ce qui confirme que la structure et la nature des HBD et les HBA, sont des facteurs de base qui détermine la biodégradabilité des différents Le tableau I7 ci-dessous

regroupe quelques exemples de SEPs avec leurs pourcentages de biodégradabilité, cités dans la littérature. [36]

**Tableau I7** : quelques exemples de SEPs avec leurs pourcentages de biodégradabilité.[36].

<b>SEP</b>	<b>(%) biodégradation</b>	<b>Réf</b>
Chlorure de choline/ glucose (2 :1) Chlorure de choline/ acide oxalique (1 :1) Chlorure de choline/ glycérol (1 :2)	Plus de 60% du niveau de biodégradation après 14 jours.	[36]
20 types de SEP	Tous les SEP avaient un niveau de biodégradation supérieur à 69,3 % après 28 jours. Les SEP à base d'acide ont été dégradés plus lentement que les autres.	[36]
Chlorure de choline ou l'acétate de choline/ Urée (U) (1 :1) / Glycérol (Gly) (1 :1)/ Acétamide (A) (1 :1)/ Ethylène glycol (EG) (1 :1)	Seuls ChCl/ U et ChCl/ A étaient facilement biodégradation.	[37]
Chlorure de choline / EG (1 :2) Chlorure de choline / Gly (1 :2) Chlorure de choline / U (1 :2) N, N-diéthyléthanol chlorure d'ammonium (ECA) EAC : EG (1 :2) – EAC :Gly (1 :2) EAC : Acide malonique (1 :1) EAC : ZnN (1 :1) EAC : Zn Cl <sub>2</sub> (1 :2)	Tous les SEP étaient facilement biodégradables. Tous Les SEP à base de ChCl avaient une biodégradabilité plus élevée que les SEP à base de DAC	[36]

### **I.3 Application des SEPs**

Depuis les années 2000, les SEPs ont été étudiés dans de nombreux domaines où leurs propriétés de solvation de différents types de solutés ont été mises en valeur. La figure I4 ci-dessous, montre la distribution de l'utilisation des SEPs dans différents domaines de la recherche. La majorité des publications ont été réalisées dans le domaine de la chimie, du génie chimique et des sciences des matériaux. Ces dernières années, les SEPs ont été employés pour la solubilisation de molécules pharmaceutiques comme ils sont utilisés dans le domaine de biologie moléculaire et génétique. [6]



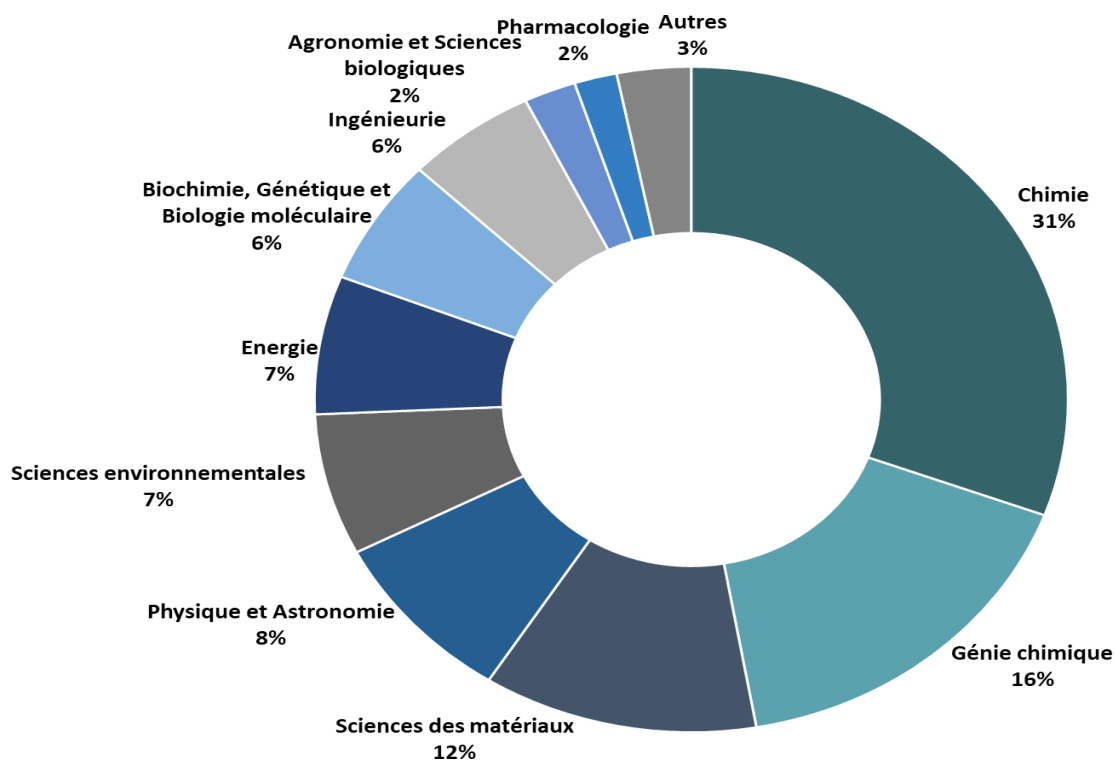


Figure I4 : Distribution des publications sur les SEP dans différents domaines selon Scopus-2019 [6].

### I.3.1 Dans la synthèse organique

Les SEPs sont utilisés comme un milieu réactionnel afin de dissoudre les réactifs et les catalyseurs, et par la suite les recycler après la récupération des produits. De nombreux oxydes de métaux sont solubles dans les SEPs à base de chlorure de choline. Gore et al. ont proposé la synthèse de dihydropyrimidinone (molécule bioactive) dans des SEPs en remplaçant les acides de Lewis suivant la réaction de Biginelli. L'emploi de SEPs à base d'acide tartrique et de diméthyle urée a donné un rendement de 96 %. La synthèse des dérivés quinazoline dans une réaction « one pot multicomponent » a été proposée par Zhang et al. Avec un rendement de 92 % pour le SEP à base de maltose. Les produits ont été isolés par cristallisation ou par extraction par l'acétate d'éthyle, permettant ainsi le recyclage du SEP. De plus, la synthèse de dérivés de quinoline a été étudiée dans le SEP à base d'acide tartrique. Azzi et al ont reporté une réduction chimio sélective significative de dérivés de carbonyles et d'époxydes dans le SEP à base de chlorure de choline et d'urée en présence de borohydrure de sodium. D'autre part. Ont proposé l'utilisation de SEP à base de menthol et d'acide carboxylique pour la synthèse de sondes photosensibles pour l'utilisation dans les cellules solaires. [13,32], Bahador et al.

### **I.3.2 Dans l'électrochimie**

Les oxydes de métaux possèdent une solubilité élevée dans les SEPs. Ainsi l'utilisation des SEPs dans le domaine de l'électrochimie, principalement dans l'électrodéposition métallique, est largement étudiée. Différents métaux comme le zinc, l'étain, le cuivre le nickel, l'argent, l'aluminium, le chrome, le cobalt et le samarium ont été déposés sur différents types d'électrodes. Abbott et al. ont proposé l'utilisation de SEP à base de chlorure de choline et de chlorure de chromium pour l'électrodéposition d'une couche adhésive de chromium en remplaçant des solutions acides conventionnelles. Le SEP à base de chlorure de choline et d'éthylène glycol a été utilisé pour électrodéposer l'argent sur une électrode de cuivre ou de platine, en formant une couche nanocristalline lisse. Le SEP à base de chlorure de choline et d'urée est utilisé pour l'électrodéposition d'une fine couche de cuivre-gallium utilisée dans les cellules solaires. De plus, Ont montré que, dans le même SEP, le gadolinium peut se déposer sur une électrode de molybdène d'une façon réversible tout en gardant le SEP intact. [6,10] Steichen et al.

### **I.3.3 Application dans la capture des gaz à effet de serre**

La solubilité du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) a fait l'objet de nombreuses études pour exploiter leur capacité à remplacer les amines et les solvants conventionnels utilisés actuellement. Les SEPs à base de chlorure de choline ont été testés vis-à-vis de leur capacité d'absorption du  $\text{CO}_2$  et leur efficacité s'est avérée comparable à celle des liquides ioniques. La variation de la solubilité du  $\text{CO}_2$  en fonction de la température, la pression, la composition et la teneur en eau a été étudiée. Trivedi et al. ont synthétisé des mélanges eutectiques qui captent le  $\text{CO}_2$  via une fonction carbamate. La capacité d'absorption de ces mélanges a été évaluée en présence d'eau. Cette capacité est restée stable avec l'augmentation de la température. De plus, les mélanges peuvent être recyclés en les chauffant à 373.15 K et l'efficacité de ces mélanges est restée stable après 5 cycles d'absorption et de désorption. Plus récemment, des SEPs à base d'acide décanoïque et d'une série de sels d'ammonium quaternaire ont été testés pour la solubilisation du  $\text{CO}_2$  à différentes températures et à différentes pressions. L'étude montre que les SEPs ne perdent pas leur capacité d'absorption même après recyclage.

La solubilité du  $\text{CO}_2$  dans les SEPs a été modélisée à l'aide de l'équation d'état de Peng-Robinson pour une variété de SEPs à base de chlorure de choline. Pour le SEP composé de chlorure de tétraalkylammonium et d'acide lactique (alkyl = méthyle, éthyle, butyle), la théorie des fluides (PCSAFT) a été appliquée à la modélisation. Les SEPs formés par le chlorure (ou le bromure) de tétraoctylammonium avec de l'acide décanoïque (ou de l'acide perfluorodécanoïque) ont également été modélisés par cette méthode pour la solubilité du  $\text{CO}_2$ . Des simulations de dynamique moléculaire ont été utilisées pour étudier les propriétés interfaciales des systèmes de chlorure de choline et d'urée,

glycérol, éthylène glycol ou d'acide malique vis-à-vis du CO<sub>2</sub> et du SO<sub>2</sub>. Des simulations de dynamique moléculaire ont également été utilisées dans une étude de l'interface liquide / vapeur sur la dissolution du CO<sub>2</sub> dans le SEP chlorure de choline / acide lévulinique. [6, 7,28].

### **I.3.4 Dans l'extraction des composés inorganiques du milieu aqueux**

Les SEPs non miscibles (ou faiblement miscibles) avec l'eau ont été proposés pour le traitement de l'eau afin d'extraire les polluants comme les métaux et les pesticides des eaux usées. L'utilisation de ce type de SEPs présente plusieurs avantages : une grande capacité d'extraction des polluants, une faible viscosité, qui facilite le transfert de masse entre les deux phases, et l'absence de contamination de la phase aqueuse par les SEPs. Van Osch et al. ont proposé des SEPs à base d'acide décanoïque et de lidocaïne pour l'extraction d'une série d'ions métalliques d'une solution aqueuse. Des SEPs à base de thymol ont été employés pour l'extraction sélective des ions de cuivre dans des solutions aqueuses légèrement acides. [18]

Les micropolluants persistants comme les pesticides (imidaclopride et thiaméthoxame), les insecticides néonicotinoïdes (nitenpyrame) et les plastifiants (bisphénol-A) ont été extraits de solutions aqueuses en utilisant des SEP ou des mélanges eutectiques avec une efficacité de 70 à 90 %. Makos et al. ont proposé l'utilisation de SEP à base de thymol et de camphre pour le traitement des eaux contaminées par des hydrocarbures aromatiques polycycliques [6].

### **I.3.5 Dans l'extraction liquide –liquide des composés organiques**

Les contaminations aromatiques dans les carburants posent des problèmes industriels. Les SEPs possèdent une capacité d'extraction des produits aromatiques élevée par rapport aux produits aliphatiques. Gonzalez et al. ont étudié l'extraction du benzène mélangé à l'hexane par les SEPs à base de chlorure de choline. Des SEPs formés par des sels d'ammonium ont été testés pour le même système et ont montré une performance comparable à celle des solvants commerciaux sans les inconvénients de volatilité, toxicité et inflammabilité. D'autre part, la désulfuration des carburants a été réalisée en utilisant des SEPs à base d'acide carboxylique. Les SEPs n'ont pas perdu leur efficacité même après trois cycles d'extraction. Les SEPs sont testés également pour la purification du biodiésel contaminé par le glycérol obtenu comme sous-produit. Ont montré une efficacité élevée (> 99 %) d'extraction du glycérol du biodiésel à base d'huile de palme. De plus, les SEPs ont gardé leur efficacité après trois cycles d'extraction. [34,35] Shahbaz et al.

Dans ce travail, nous intéressons à la technique de l'extraction par solvant qu'on appelle aussi l'extraction liquide-liquide, qui est la technique la plus répandue à l'échelle des laboratoires et dans les différents domaines industriels.

#### **I.4 Conclusion**

Cette revue bibliographique sur les propriétés physico-chimiques des solvants à eutectique profond et leurs applications, montre à quel point les chercheurs dans les différents domaines de la chimie s'intéressent à ces derniers dont l'objectif final est de les substituer aux solvants organiques usuels qui présentent beaucoup d'inconvénients soit à l'environnement soit à la santé humaine.

## **Chapitre II : La technique d'extraction liquide-liquide**

### **II. 1 Introduction**

L'extraction liquide-liquide est une technique utilisée pour extraire sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange initial, sur la base des propriétés chimiques ou physique. Il consiste à transférer un composé d'une phase à une autre, en utilisant des solvants, non miscible ou faiblement miscible entre eux. L'extraction liquide-liquide est une technique très utilisée aussi dans l'industrie chimique, à cause de son rendement et de son faible coût, elle fait l'objet de plusieurs études portant sur la récupération et la purification des composés organiques ou inorganique dans un milieu donnée. [36].

L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant est un procédé physico-chimique ayant connu un développement assez constant, comparativement à d'autre technique de séparation. Les premières industries qui ont développé cette technique, ce sont les industries pharmaceutique et nucléaire dans les années quarante. Dans les années cinquante, c'est au tour des industries pétrolière et pétrochimique de l'utiliser, dans les années soixante, l'extraction liquide-liquide est développée en hydrométallurgie pour récupérer les polluants organiques, continues dans les solutions aqueuses [36,37].

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

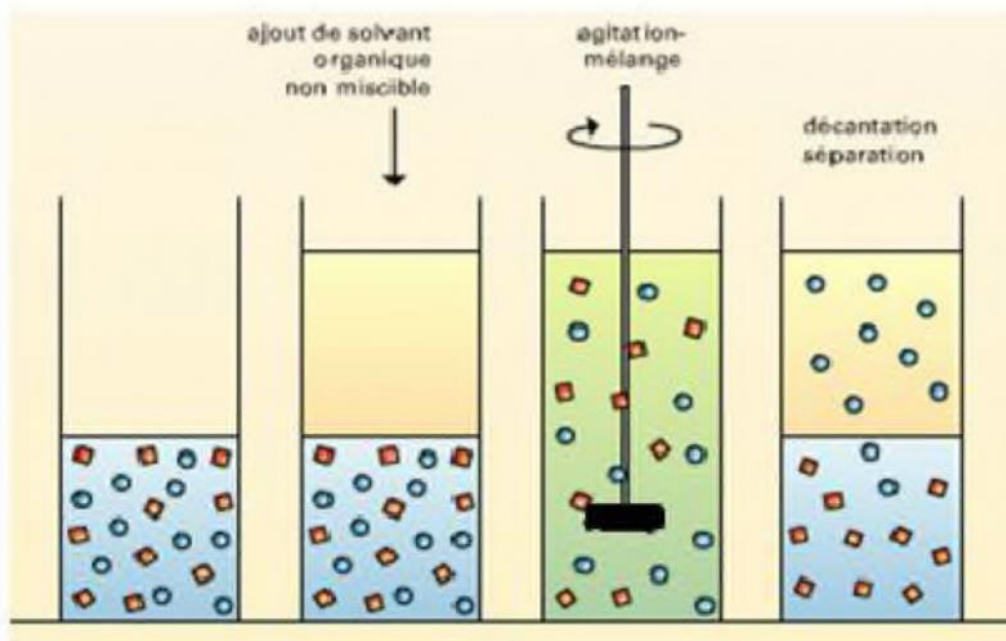
D'une manière générale, l'extraction liquide-liquide est une technique qui permet la séparation de deux ou plusieurs constituants en tirant profit des différences de leur distribution dans deux liquides pratiquement non miscibles. Cette technique permet d'extraire une substance dissoute dans un solvant, à l'aide d'un autre solvant, appelé solvant d'extraction, dans lequel elle est plus soluble. L'extraction liquide-liquide est réalisée par le contact du solvant d'extraction avec la solution contenant le composé à extraire. La séparation des phases s'obtient par décantation gravimétrique [38].

L'extraction liquide-liquide est une succession de trois étapes :

- La première étape c'est la mise en contact des deux phases pour augmenter la surface d'échange entre la phase à extraire et la phase d'extraction ;
- La seconde étape consiste à obtenir l'équilibre du système (saturation de la phase d'extraction) qui est régi par les lois de la diffusion et de la solubilité (coefficient de partage) ;
- La dernière étape est la séparation des phases (décantation).

## II. 2 Principe de la technique d'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une opération qui permet la séparation d'un ou plusieurs constituants par l'utilisation de leur distribution inégale dans deux liquides pratiquement non miscibles. En pratique l'utilisation d'un procédé liquide-liquide requiert deux opérations successives : une mise en contact des deux liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre pendant lequel le ou les solutés sont transférés du solvant de base vers le solvant d'extraction. A l'équilibre, le rapport des concentrations du soluté dans les deux phases est appelé coefficient de distribution ou de partage, donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases, ce principe est résumé sur la figure III ci-dessous. [38]



FigureIII1 : Schéma du principe d'extraction liquide-liquide

## II. 3 Processus d'extraction

Pour réaliser une extraction liquide-liquide, les étapes suivantes doivent être effectuées :

- 1- Préparation de la phase contenant le composé à extraire (solvant de base plus le composé à extraire) ;
- 2- Préparation de la phase d'extraction (solvant d'extraction et si nécessaire un déstabilisant d'émulsion) non miscible avec la phase contenant le composé à extraire ;
- 3- Mélanger et agiter les deux phases pendant un temps bien déterminé ;
- 4- Faire la séparation des deux phases par décantation, sous l'effet de la gravitation naturelle.

## II. 4 Coefficient de partage (ou de distribution)

L'extraction liquide-liquide repose sur la différence de miscibilité d'un soluté entre deux phases (phase 1 et phase 2) en général (aqueuse et organique). Le coefficient de distribution que l'on note  $K$  se définit comme un paramètre expérimental à une température donnée, qui exprime le rapport molaire ou massique d'un soluté entre ces deux phases.

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

Ce coefficient est donné par l'expression mathématique suivante :

$$K = \frac{C_{P2}}{C_{P1}} \quad (1)$$

Où :  $C_{P1}$  est la concentration du soluté dans la phase initiale

$C_{P2}$  est la concentration du soluté dans la phase d'extraction

Même si le principe de l'extraction liquide-liquide paraît simple, sa mise en œuvre est relativement complexe. Parmi les contraintes, il faut choisir les solvants qui donnent les meilleures performances en matière d'extraction. Le choix du solvant est primordial et souvent délicat.

Il devra assurer un compromis entre des caractéristiques physico-chimiques et des propriétés favorables du point de vue de la cinétique du transfert de matière de la sécurité d'emploi et de l'économie. Une grande sélectivité est souvent souhaitable [39].

### II. 4. 1 Paramètres influençant le coefficient de partage

Le coefficient de partage ou de distribution ( $K$ ) dépend de plusieurs facteurs à savoir :

- La température ;
- Les rapports des volumes  $V_{P1}/V_{P2}$  ;
- La concentration initiale de l'élément à extraire de la phase 1 ;
- Le pH initial de la phase initiale ;

### II.5 Le rendement de l'extraction $R$ (%)

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

Le rendement d'une extraction  $R$ , est la fraction de la quantité totale d'un élément dans un volume de la solution initiale qui est passé dans un volume de la solution d'extraction.

$$R = \frac{C_{P2}}{C_{P1}^0} * 100 \quad (2)$$

Avec :  $C_{P1}^0$  est la concentration initiale du soluté dans la phase 1  
 $C_{P2}$  est la concentration du soluté extraite par la phase 2

## II.6 La sélectivité :

Dans l'extraction liquide-liquide, le solvant extractant souvent il entraîne avec le soluté soit le diluant soit une impureté. Le solvant doit privilégier le soluté par rapport aux impuretés et aux diluants. La capacité à séparer deux solutés dépend de l'importance relative de leurs rapports de distribution. Pour les solutés A et B, dont les coefficients de distribution sont  $K_A$  et  $K_B$ , le facteur de séparation ou la sélectivité S est défini comme le rapport  $K_A/K_B$ .

Une séparation peut être rendue plus efficace en ajustant les proportions de phases organiques et aqueuses. Le rapport optimal pour la meilleure séparation est donné par l'équation de sélectivité suivante :

$$S = \frac{K_A}{K_B} = \frac{K_A^{P2}/K_A^{P1}}{K_B^{P2}/K_B^{P1}} = \frac{K_A^{P2} K_B^{P1}}{K_B^{P2} K_A^{P1}} \quad (3)$$

## II.7 Les facteurs influençant l'extraction liquide-liquide

Beaucoup de facteurs indépendants de la nature du solvant sont susceptibles d'influencer l'extraction du soluté, parmi ces facteurs :

- La nature du soluté à extraire ;
- La variation du pH ;
- La concentration de la phase aqueuse et organique ;
- Le rapport volumique des deux phases ;
- La température ;
- Le temps d'agitation ;
- Le temps de décantation du mélange des deux phases ;
- La vitesse d'agitation.

## II.8 Notion de miscibilité ou de solubilité

En terme général la miscibilité c'est le pouvoir entre deux composés chimiques de se mélanger pour former une seule phase. Dans la nature on trouve trois types de miscibilité :

- 1- Miscibilité totale entre les composés : dans ce cas le mélange de ces composés à différentes proportions donne une seule phase.



- 2- Miscibilité partielle entre les composés : dans ce cas la miscibilité entre ce type de composés est limitée.
- 3- Immiscibilité totale entre les composés : dans ce cas à l'importe quelle proportion entre ces composés, leur mélange se scinde en deux phases.

## **II.9 Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide**

### **1/ Les avantages**

- Le coût moins élevé : ce sont des techniques qui ne demandent pas d'investissement de gros matériel ;
- La concentration des échantillons : l'utilisation de solvants volatils permet de récupérer le soluté par évaporation et de le réutiliser ;
- La purification ;
- La possibilité de travailler sur des matrices très variées.

### **2/ Les inconvénients**

- Nécessite parfois de grandes quantités de solvant ; surtout lorsqu'il s'agit de plusieurs processus d'extraction ;
- La toxicité des solvants ;
- Ce sont des techniques manuelles, et elles demandent du temps et du personnel car elles ne peuvent pas être automatisées. [38,39]

## **II.10 Conclusion**

La technique d'extraction liquide-liquide, avec ses avantages et ses inconvénients, reste la technique la plus utilisée dans les différents laboratoires et dans le domaine industriel, et surtout dans le domaine de la dépollution.

# **Partie Pratique**

## Chapitre III : Partie expérimentale

### III.1 Introduction

Dans cette étude expérimentale, nous nous intéressons à l'extraction de l'alpha-naphtol du toluène en utilisant deux types de solvants à eutectique profond : un SEP classique composé de chlorure de zinc (donneur de liaisons hydrogène) plus éthylène glycol (accepteur de liaisons hydrogènes) avec un rapport molaire (1:4), et un SEP naturel composé de l'acide citrique (donneur de liaisons hydrogène) plus le glycérol (accepteur de liaisons hydrogènes) avec un rapport molaire (1:4). Dans cette partie, nous présentons le matériel et les produits chimiques utilisés. Nous décrirons également, la méthode de préparation des deux solvants à eutectique profond utilisés, la technique d'extraction liquide-liquide ainsi que le protocole expérimental et la méthode d'analyse utilisée. Nous présentons également les résultats obtenus et leurs interprétations.

### III.2 Produits, Matériels et Protocole expérimental

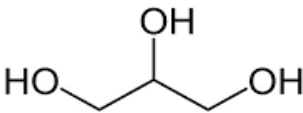
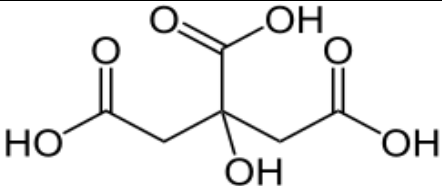

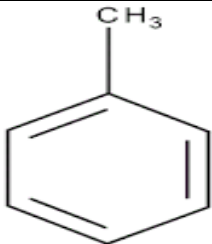
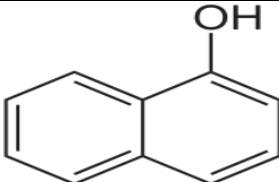
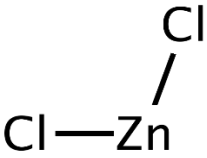

#### 1/ Les produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés dans cette étude sont exploités tel qu'ils sont dans les flacons d'origines. Ces produits sont : le glycérol et l'acide citrique utilisés pour la préparation du premier solvant à eutectique profond (SEP1), l'éthylène glycol et le chlorure de zinc pour préparer le deuxième solvant à eutectique profond (SEP2), le  $\alpha$ -naphtol composé à extraire et le toluène comme solvant de base. Les propriétés de ces derniers sont rassemblées dans les tableaux (III1-III2).

**Tableau III1** : Produits chimiques utilisés et leurs propriétés (Formule brute, masse molaire, masse volumique, viscosité et la température de fusion).

Produit	Formule brute	Masse molaire / $\text{gmol}^{-1}$	Masse volumique / $\text{g cm}^{-3}$	Viscosité / mPa S	$T_f / ^\circ\text{C}$
Toluène	$\text{C}_7\text{H}_8$	92.12	0.867	0.59	-95.
$\alpha$ -Naphtol	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$	144.17	1.28	-	95
Glycérol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	92.1	1.26	149	18.2
Ethylèneglycol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62.07	1.11	16.06	-12.9
Chlorure de Zinc	$\text{ZnCl}_2$	136.29	2.91	-	290
Acide citrique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	192.12	1.67	-	153

**Tableau III2 :** Produits chimiques utilisés et leurs propriétés (Formule développée, apparence, la pureté et l'origine).

Produit	Formule développée	Apparence	Pureté/ % en masse	Origine
Glycérol		Liquide incolore	98	Biochem
Acide citrique		Cristaux blancs	99	
Ethylène Glycol		Liquide incolore	99	
Toluène		Liquide incolore	98	
$\alpha$ -Naphтол		Cristaux blancs grisâtres	99	
Chlorure de Zinc		Cristaux blancs	98	
Ethylène Glycol		Liquide incolore	99	Prolabo

## **2/ Matériel utilisé**

En plus du petit matériel, nous avons utilisé, une plaque chauffante avec agitation pour la préparation des SEPs et de l'extraction de l'alpha-naphtol, une balance de précision  $\pm 0.1$  mg de marque Kern-ACS, pour la mesure des masses nécessaires à la préparation des SEPs et des solutions d'extraction et d'un spectrophotomètre UV-visible à un seul faisceau(UVmini-1240) de marque Shimadzu, pour l'analyse et la détermination des concentrations des échantillons étudiés.

### **2/1 : Verrerie et petit matériel utilisé :**

- Bécher en verre de 100ml
- Micropipette de 100 u1
- Eprouvette en verre de 5ml
- Pipette de 1ml
- Tubes à essayes à fond plat en verre, avec couvercle à vis en aluminium
- Pro-pipette
- Entonnoir
- Spatule

## 2/2. Matériel de mesure et d'analyse utilisé

- Balance Analytique
- Plaque chauffante avec agitateur magnétique
- Spectrophotomètre UV-visible



Figure III1 : spectrophotomètre UV- visible.

## 3/ Préparation des deux solvants à eutectique profond

Il existe plusieurs méthodes de préparation des solvants à eutectique profond et chaque méthode a ses avantages et ses inconvénients. Grâce à sa simplicité, la méthode de chauffage plus agitation qu'on a utilisé dans notre cas (voit figure III2) est la méthode la plus répondu dans la préparation des SEPs. Cette méthode consiste à la préparation du mélange eutectique dans un bécher et porter ce dernier à l'agitation plus chauffage jusqu'à 80 °C et maintenir ce dernier jusqu'à la formation d'une seule phase et puis le retirer et le laisser se refroidir jusqu'à la température ambiante. Dans cette étude nous avons choisi deux types de SEPs, un SEP normal, classique, composé d'un accepteur de liaisons hydrogènes, le chlorure du zinc ( $ZnCl_2$ ) et d'un donneur de liaisons hydrogène, l'éthylène glycol ( $C_2H_6O_2$ ) avec un rapport molaire [1:4] et d'un SEP naturel composé d'un accepteur de liaisons hydrogènes, l'acide citrique ( $C_6H_8O_7$ ) et d'un donneur de liaisons hydrogène, le glycérol ( $C_3H_8O_3$ ) avec un rapport molaire [1:4]. Les propriétés de ces deux SEPs sont rassemblées dans le tableau III3 suivant.

**Tableau III3** : propriétés des deux SEPs utilisés

SEP	ALH	DLH	Rapport molaire	$T_{fus} / ^\circ\text{C}$	Réf.
SEP1	Acide citrique	Glycérol	[1:4]	< 18	[39]
SEP2	Chlorure du zinc	Ethylène glycol	[1:4]	-30	[3,10]



**Figure III2** : matériel utilisé pour la préparation des SEPs

#### 4/ Protocole expérimental

Ce protocole est composé de trois étapes : extraction, décantation-séparation et analyse. Dans l'extraction une fois qu'on a préparé nos solutions qui sont composées du toluène avec le  $\alpha$ -naphtol à des concentrations bien déterminées, auxquelles on rajoute le SEP (SEP1 ou SEP2) on les portent à l'agitation pendant trois heures. Après l'agitation on verse la solution dans une ampoule à décanter et on la laisse se décanter pendant 24 heures pour avoir une bonne séparation entre la phase du toluène et la phase du SEP et après la décantation on sépare les deux phases. En dernière étape on analyse la phase du toluène récupérée après agitation et décantation par spectrophotomètre UV-visible pour déterminer la concentration de l' $\alpha$ -naphtol restante et par le bilan des concentrations on détermine la concentration de l' $\alpha$ -naphtol qui est passée dans le SEP.

#### 5/Technique d'analyse spectrophotométrique UV-visible

## 1- Définition

La technique d'analyse de spectroscopie UV-visible est la plus utilisée des techniques d'analyse dans les différents laboratoires. Cette dernière est utilisée beaucoup plus dans des analyses quantitatives par application de la loi de Beer-Lambert. Cependant, elle est très peu utilisée dans l'analyse qualitative. Elle consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée dans un solvant.

## 2- Spectre électromagnétique et le domaine de l'UV-visible

Le spectre électromagnétique englobe l'ensemble des rayonnements électromagnétiques est divisé en sept classes de rayonnements (rayons  $\gamma$ , rayons X, ultraviolet, visible, infrarouge, micro-ondes et ondes radio). Les rayonnements ultraviolet sont invisibles à l'œil nu. Ils se situent dans la zone spectrale (100-400 nm en longueur d'onde) et ceux du visible sont dans la zone (400-800 nm en longueur d'onde) (voir le schéma du spectre électromagnétique et ses différents domaines sur la figure III3). Dans la pratique le domaine UV utilisable dans l'analyse se situe entre 200 et 400 nanomètre.

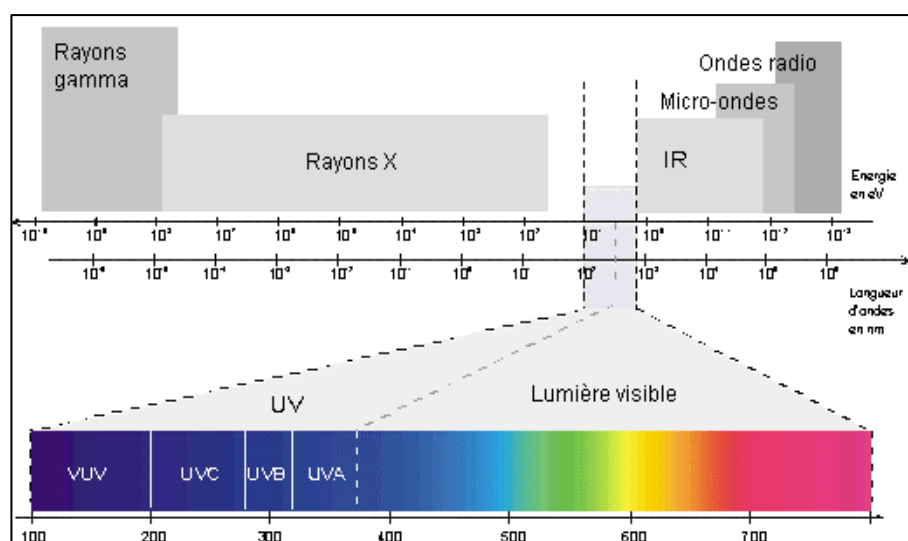


Figure III3 : spectre électromagnétique et ses différents domaines de rayonnements.

## 3-principe du spectrophotomètre UV-visible

Le spectrophotomètre est composé d'une source de lumière (lampe UV), d'un monochromateur qui a pour rôle de transformer la lumière polychromatique qui provient de la source de lumière en lumière monochromatique, d'une cellule d'analyse en quartz pour l'UV et qui peut être en verre ou en plastique pour le visible, d'un détecteur qui converti la lumière reçu en courant électrique, d'un traitement et du transfert du signal électrique en données numériques (voir le schéma représenté sur la figure III4).



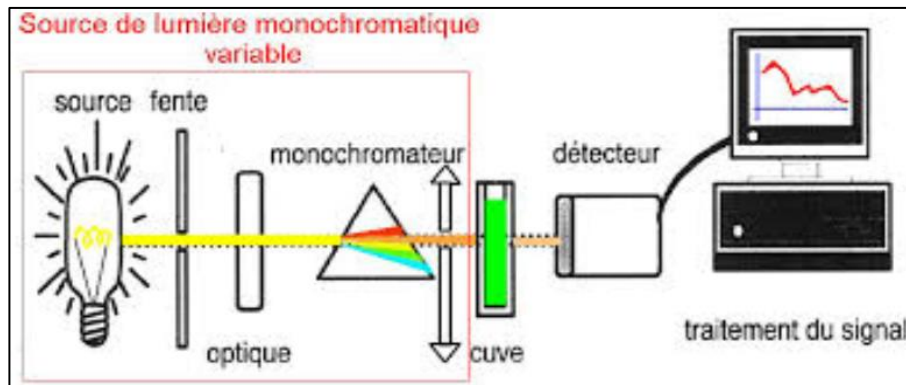


Figure III4 : principe du spectrophotomètre UV-visible

#### 4-loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert est une relation empirique qui relie l'absorption de la lumière aux propriétés de la solution qu'elle traverse. Ces propriétés à une longueur d'onde donnée sont la concentration des espèces en solution et la longueur du trajet optique.

$$A_{\lambda} = -\log_{10} \left( \frac{I}{I_0} \right) = \varepsilon_{\lambda} l c$$

Avec :

$A_{\lambda}$  : Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde donnée ;

$I_0$  : Intensité de la lumière incidente ;

$I$  : Intensité de la lumière transmise ;

$l$  : Distance traversée par la lumière (largeur de la cuve en cm) ;

$C$  : Concentration molaire ;

$\varepsilon_{\lambda}$  : est le coefficient d'extinction molaire ; Il dépend de la température, de la nature de la substance et enfin de la longueur d'onde. L'unité de  $\varepsilon$  est en  $\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  quand on parle de coefficient d'absorption molaire et  $\text{lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$  quand on parle de coefficient d'absorption spécifique.

On écrit la loi sous la forme :  $A_{\lambda} = -\log_{10} T = \varepsilon_{\lambda} l c$

Avec  $T = \frac{I}{I_0}$  est la transmittance.

#### +/Conditions de validité de la loi de Beer-Lambert

- La lumière doit être monochromatique ;
- Les solutions doivent être diluées, inférieur ou égal à  $10^{-2}$  mol/l ;
- Les solutions utilisées doivent être homogène.

#### 6/ Décantation et séparation

La décantation est une opération de séparation, sous l'action de la gravitation de deux

phases non miscible de densités différentes. Lorsque deux liquides ne sont pas miscibles entre eux, il suffit de laisser leur mélange au repos pendant quelques minutes, vous allez remarquer la séparation du mélange en deux phases, une phase inférieure de basse densité et une phase supérieure de haute densité. Aux laboratoires, ce procédé est couramment employé, lors des extractions liquide-liquide impliquant une phase aqueuse et une phase organique. Le matériel utilisé est une ampoule à décanter permettant de séparer les deux phases.

## **7/Extraction de l' $\alpha$ -Naphtol**

L'étude de l'extraction de l' $\alpha$ -naphtol du toluène a été réalisée avec deux SEPs différents (SEP1 et SEP2) à trois temps d'agitation (15 min, 30 min et 60 min). Cette extraction a été réalisée en préparant une solution à concentration bien déterminée, de l' $\alpha$ -naphtol dans le toluène. Et à partir de cette solution on verse dans trois béchers de 50 ml un volume de 5 ml auxquels on rajoute un volume égal (5 ml) du SEP. On porte les trois béchers sur le même agitateur magnétique et après chaque temps d'agitation on retire un bécher et on verse le mélange dans une ampoule à décanter et on laisse se décanter pendant 24 heures. Après la décantation on sépare les deux phases et avec le spectrophotomètre UV-visible on analyse la phase de toluène.

### **III.3 Résultats expérimentaux et discussion**

Dans cette partie nous présentons les résultats expérimentaux de l'extraction de l' $\alpha$ -naphtol obtenus et leur discussion.

#### **1/ Courbe d'étalonnage**

Pour des raisons du manque en quantité suffisante, des produits chimiques utilisés dans ce travail, nous avons été obligé de réaliser uniquement une seule courbe d'étalonnage, celle de l' $\alpha$ -naphtol dans le toluène. A partir de cette courbe on détermine la concentration de l' $\alpha$ -naphtol restante dans le toluène et on détermine celle passée dans le solvant d'extraction (SEP1 ou SEP2) par le bilan des concentrations. Les concentrations de l' $\alpha$ -naphtol dans le toluène qu'on a préparé pour déterminer la courbe d'étalonnage sont rassemblées dans le tableau III4 et la courbe d'étalonnage est représentée sur la figure III5. Avant la détermination de la courbe d'étalonnage, nous avons d'abord déterminé la longueur d'onde d'absorption de l' $\alpha$ -naphtol dans le toluène par balayage automatique qui est de 288nm.

**Tableau III4 :** Valeurs de l'absorbance en fonction de la concentration de l' $\alpha$ -naphtol dans le toluène.

A	0.991	0.545	0.276	0.259	0.162	0.123
C/10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup>	0.310	0.150	0.075	0.050	0.030	0.020

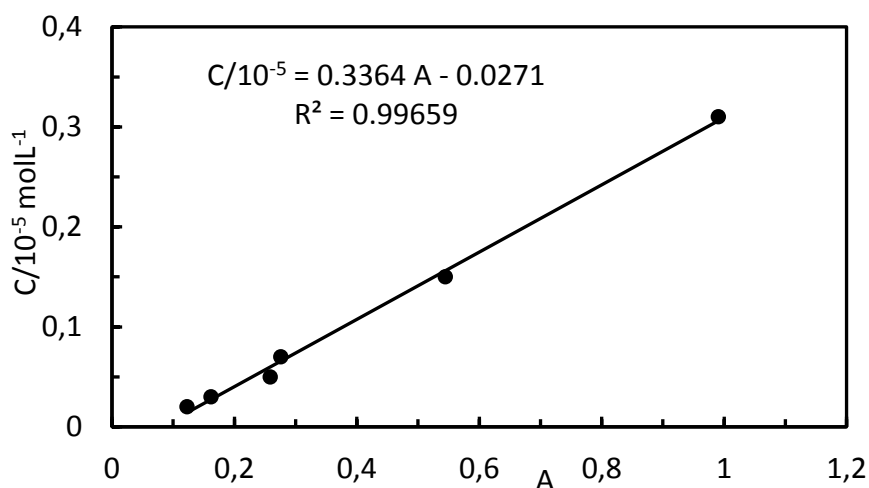


Figure III5 : courbe d'étalonnage de l' $\alpha$ -naphtol dans le toluène.

## 2/ Préparation des SEPs

La préparation du SEP1 {acide citrique (ALH) + glycérol (DLH) avec un rapport molaire [1:4]} et du SEP2 {chlorure du zinc (ALH) + éthylène glycol (DLH) avec un rapport molaire [1:4]} est réalisé par pesée avec une balance analytique des masses des constituants de chaque SEP, les mesures sont regroupées dans le tableau III5.

Tableau III5 : Préparation des SEPs

	m (ALH) / g	m (DLH) / g	m (Totale) / g
SEP1	82	79	161
SEP2	18	33	51

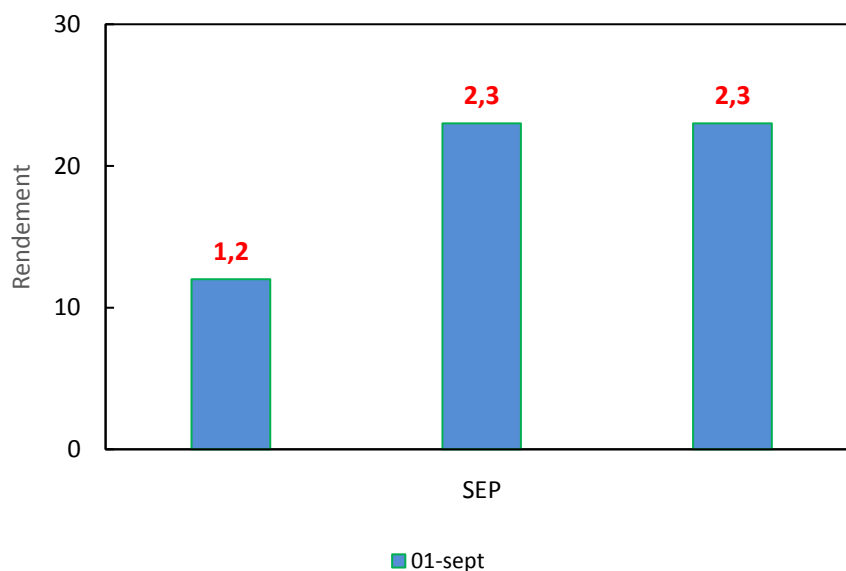
## 3/ Résultats de l'extraction de l' $\alpha$ -naphtol

Les valeurs du coefficient de partage (K) et du rendement (R%) de l'extraction de l' $\alpha$ -naphtol du toluène, obtenues avec les deux solvants à eutectiques profond à température ambiante à la pression atmosphérique aux différents temps d'agitation sont regroupées dans les tableaux (III6, III7) être présentées sur les figures (III6, III7).

Tableau III6 : les valeurs du K et du R obtenues avec le SEP1 ( $C_{\alpha N/T}^0$  : concentration initiale

de l' $\alpha$ -naphtol dans le toluène,  $C_{\alpha N/RT}$  : concentration restante de l' $\alpha$ -naphtol dans le toluène,  $C_{\alpha N/SEP1}$  : concentration de l' $\alpha$ -naphtol extraite par le SEP1).

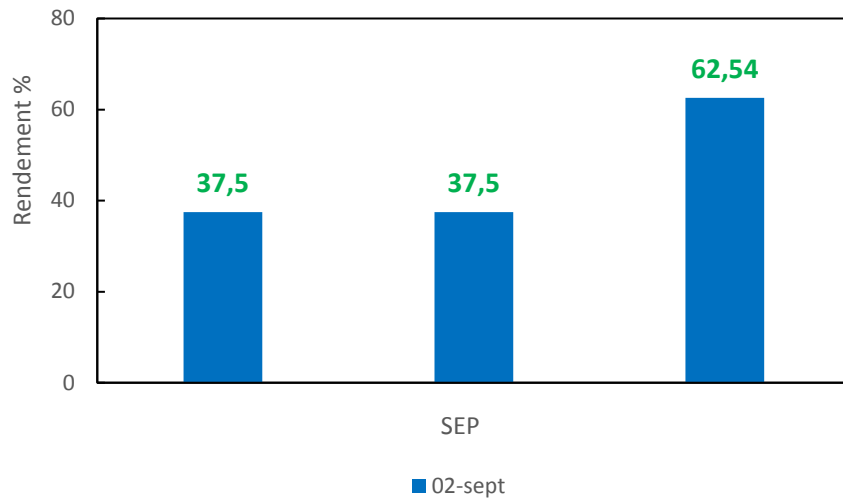
Temps agitation / min	$C_{\alpha N/T}^0 / 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup>	$C_{\alpha N/RT} / 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup>	$C_{\alpha N/SEP1} / 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup>	K	R /%
15	0.86	0.85	0.01	0.012	1.2
30	0.86	0.84	0.02	0.024	2.3
60	0.86	0.84	0.02	0.024	2.3



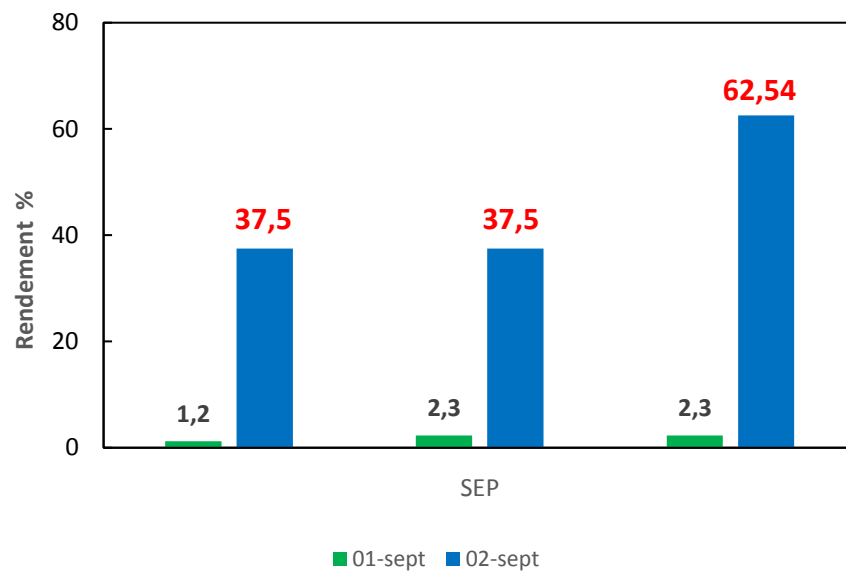
**Figure III 6** : le rendement de SEP1 pour les trois temps d'agitation.

**Tableau III 7** : les valeurs du K et du R obtenues avec le SEP2 ( $C_{\alpha N/T}^0$  : concentration initiale de l' $\alpha$ -naphtol dans le toluène,  $C_{\alpha N/RT}$  : concentration restante de l' $\alpha$ -naphtol dans le toluène,  $C_{\alpha N/SEP2}$  : concentration de l' $\alpha$ -naphtol extraite par le SEP2).

Temps agitation / min	$C_{\alpha N/T}^0 / 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup>	$C_{\alpha N/RT} / 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup>	$C_{\alpha N/SEP2} / 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup>	K	R /%
15	0.4	0.25	0.15	0.6	37.5
30	0.4	0.25	0.15	0.6	37.5
60	0.4	0.15	0.25	1.7	62.54



**FigureIII7** : le rendement de SEP2 pour les trois temps d'agitation.



**Figure III8** : la comparaison entre les deux SEPs pour les trois temps d'agitation.

#### **4/ Discussion**

D'après les résultats obtenus, on remarque que pour le SEP1, l'extraction de l'alpha naphthol est très faible. A 15 minutes du temps d'agitation le rendement est de 1.2 pour cent et à 30 et 60 minutes du temps d'agitation le rendement est le même, il est de 2.3 pour cent ce qui veut dire que à 30 minutes du temps d'agitation, on a atteint le maximum d'extraction de l'alpha naphthol dans les conditions de réalisation de cette extraction qui sont la température ambiante et la pression atmosphérique. Ce faible taux d'extraction est dû certainement à la viscosité élevée de ce SEP. Par contre pour le SEP2 l'extraction est satisfaisante car à 15 et 30 minutes du temps d'agitation, on a obtenu le même rendement qui est 37.5 pour cent et à 60 minutes du temps d'agitation on a obtenu le rendement le plus élevée qui est de 62.54 pour cent. Donc on peut dire que le SEP2 est le SEP le plus adéquat pour l'extraction de l'alpha naphthol du toluène.

# **Conclusion**

## **Conclusion générale**

Ce travail c'est un travail original composé de trois chapitres, dans le premier chapitre une large étude bibliographique a été faite sur les solvants à eutectique profond. Où nous avons exposé leurs propriétés physico-chimiques à savoir, le point de fusion, la masse volumique, la viscosité, la stabilité thermique, leur toxicité et leur biodégradabilité. Comme on a présenté aussi leur exploitation dans les différents domaines de la chimie, comme la synthèse organique, l'électrochimie, la capture des gaz à effet de serre, dans l'extraction des composés inorganique du milieu aqueux et dans l'extraction liquide-liquide des composés organiques. Dans le deuxième chapitre une présentation détaillée a été faite sur la technique d'extraction liquide-liquide ainsi que ces avantages et ses inconvénients. Dans le troisième chapitre, la partie expérimentale, une étude est réalisée sur l'extraction de l'alpha naphthol, qui est un composé aromatique possédant une fonction alcool, du milieu hydrocarbure (toluène) avec la technique d'extraction liquide-liquide en utilisant deux solvants à eutectique profond différents, l'acide citrique + glycérol (SEP1), comme solvant à eutectique profond naturel, le chlorure de zinc + l'éthylène glycol (SEP2) comme solvant à eutectique profond classique. Cette étude est menée en fonction de la variation du temps d'agitation à température ambiante et à pression atmosphérique.

Les résultats de cette étude expérimentale, montrent que le rendement d'extraction de l'alpha naphthol du toluène le plus élevé qui est de **62.54** pourcent est obtenu avec le SEP2. D'après ce résultat on peut conclure et dire que le SEP2 et le SEP le plus adapté à l'extraction de l'alpha naphthol du toluène.



# **Références Bibliographiques**

### Références Bibliographique :

- [1] C. ; seigneur, pollution atmosphérique : concepts, théorie et application ; belin, Ed, Humens Is : France, 2018.
- [2] D.V.; Waggle, H.; Zhao, et G. A.; Baker, « Deep Eutectic Solvents: Sustainable Media for Nan scale and Functional Materials», *Acc. Chem.Res.*, vol. 47 2299- 2308, août2014.
- [3] Q. ; Zhang, K. D. O. ; Vigier, S. ; Royer, et F. ; Jérôme, « Deep Eutectic solvants : synthèses, propreté San d'applications», *Chem. Soc. Rev.*vol. 417108- 7146, oct. 2012.
- [4] E. L.; Smith, A. P.; Abbott, ET K. S.; Ryder, « Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications », *Chem. Rev.*, vol. 11411060- 11082, nov. 2014
- [5] A.P.; Abbott, Capper, G.; Davies, D.L.; Rasheed, R. K.; Tambyrajah, V.; Novel Solvent Properties of Choline Chloride / Urea Mixtures *Chem. Commun*70–71. 2003, 9 (October2002)
- [6] C.; Florindo, L. C.; Branco, et I. M.; Marrucho, « In the quest for Green-Solvent Design: From Hydrophilic to Hydrophobic (Deep) Eutectic Solvents », *Chem Sus Chem*,vol. 121549- 1559, avril.2019.
- [7] G.; García, S.; Aparicio, R.; Ullah, et M.; Atilhan, « Deep Eutectic Solvents: Physicochemical Properties and Gas Separation Applications», *EnergyFuels*, vol.29, 2616- 2644, avril.2015.
- [8] M.; Francisco, A; Van den Bruin horst, ET M. C.; Kroon, « Low-transition-temperature mixtures (LTTMs): a new generation of designer solvents», *Angew. Chem. Int .Ed Engl.*vol. 52 3074- 3085, mars 2013.
- [9] X.; Meng, K.; Ballerat-Busserolles, P.; Husson, ET J.-M.; Anderson, « Impact of water on the melting temperature of urea + choline chloride deep eutectic solvent », *New J. Chem.*, vol. 40, 4492-4499. 2016.
- [10] A.P.; Abbot, J.C.; Barron, K.S.; Ryder , D.; Wilson eutectic-Based ionic liquids with metal-containing anions and cations, *Chem. Eur. J*, 13,6495-6501, 2007.
- [11] D.O.; Abranches , M.A.R.; Martins, L.P.; Silva, Schaeffer N., Pinho S.P., Coutinho J.A.P. Phenolic hydrogen bond donors in the formation of non-ionic deep eutectic solvents : The quest for type V DES. *Chem. Commune*. 55, 10253-10256. 2019.
- [12] Y.; Liu, et al. Natural deep eutectic solvants propretés, applications, and perspectives, *Journal of Natural Product*, 81,679-690, 2018.
- [13] Y.; Dai, J.; van Spronsen, G.-J.; Witkamp, R.; Verpoorte, Y.H.; Choi, Natural Deep EutecticSolvents as New Potential Media for Green Technology. *Anal. Chim. Acta*, 766, 61–68. 2013.
- [14] Y.H.; Choi, van Spronsen ,J.; Dai,Y.; Verberne, M.; Hollmann, F.; Arends, I.W.C.E.; Witkamp, G.-J.; Verpoorte, R. Are Natural Deep Eutectic Solvents the Missing Link in

- Understanding Cellular Metabolism and Physiology? *PLANT Physiol.* 156(4), 1701–1705. 2011.
- [15] Y.; Liu, J.B.; Friesen, J.B.; M Calpine, D.C.; Lank in, S.-N.; Chen, G.F.; Pauli, Natural Deep Eutectic Solvents: Properties, Applications, and Perspectives. *J. Nat. Prod.* 81(3), 679–690. 2018.
- [16] I.M.; Aroso, J.C.; Silva, F.; Mano, A.S.D.; Ferreira, M.; Dionísio, I.; Sá-Nogueira, S.; Barreiro's, R.L.; Reis, A.; Paiva, A.R.C.; Duarte, Dissolution Enhancement of Active Pharmaceutical Ingredients by Therapeutic Deep Eutectic Systems. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 98, 57–66. 2016.
- [17] ARC.; Duarte, ASD.; Ferreira, S.; Barreiro's, E.; Cabrita, RL.; Reis, A.A.; Paiva, Comparison bet ween pure active pharmaceutical ingredients and therapeutic deep eutectique solvent: solubility and permeability studies . *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 114, 296–304. 2016.
- [18] D.J.G.P.; Van Osch, L.F.; Zubeir, A.;Van Den Bruin horst, M.A.A.; Rocha, M.C.H.; Kroon, hydrophobic Deep Eutectic Solvents as Water-Immiscible Extract ants. *Green Chem.* 17 (9), 4518–4521. 2015.
- [19] J.; Chen, Y.; Wei, X.; Xu, W.; Xu, P.; Ni, R.; Wang, J.; Meng, First Investigation of the Micelles Formingina Novel Deep Eutectic Solvents-Based Aqueous Micelles Two-Phase System: Partitioning of Cationic/Neutral/Anionic Pigments. *ACS Sustain.Chem. Eng.* 7 (6), 6078–6092.2019.
- [20] M.C.; Gutiérrez, M.L.; Ferrer, C.R.; Mateo, F.; Del Monte, Freeze-Drying of Aqueous Solutions of Deep Eutectic Solvents: A Suit able Approach to Deep Eutectic Suspensions of Self –Assembl ed Structures.*Langmuir*, 25(10), 55095515. 2009.
- [21] A.P.; Abbot, G.; Capper, D.L.; Davies, R.K.; Rasheed, & Tambyrajah, V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures electronic supplementary information (ESI) a vailable : spectroscopic data. *Chemmun*, 70-71. 2003.
- [22] C.; Florindo, F.S.; Oliveiira, L.P.N.; Rebelo, A.M.; Ferman des, I.M.; Marrucho, Insights into the Synthesis ans Properties of Deep Eutectic Solvents Based on Cholinium Chloride and Carboxylic Acids. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(10), 2416-2425. 2014.
- [23] A.P.; Abbott, D.; Boothby, G.; Capper, D.L.; Davies, & R.K.; Rasheed, Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquidus. *Journal of the American Chemical Society*, 126(29), 9142-9147. 2004.
- [24] W.; Guo, Y.; Hou, S.; Ren, S.; Wu,W. Tian, Formation of Deep Eutectic Solvents by Phenols and Choline Chloride and Their Physical Properties. *J.Chem. Eng.Data*, 58(4), 866–872. 2013.
- [25] B.; Jibril, F.; Mjalli,Naser, J.; Gano, Z.; New Tetrapropylammonium Bromide-Based Deep Eutectic Solvents: Synthesis and Characterizations. *J. Mol.Liq*, 199,462–469. 2014.
- [26] F.S.; Mjalli, J.; Naser, B.; Jibril, V.; Alizadeh, Z.; Gano, Tetrabutylammonium Chloride

- Based Ionic Liquid Analogues and Their Physical Properties. *J. Chem. Eng. Data*, 59 (7), 2242–2251. 2014.
- [27] M.A.; Kareem, F.S.; Mjalli, M.A.; Hashim, I.M.; Al Nashef, Phosphonium-Based Ionic Liquids Analogues and Their Physical Properties. *J. Chem. Eng. Data*, 55(11), 4632–4637. 2010.
- [28] C.; D'agostion, R. C.; Harris, A. P.; Abbott, L.F.; Gladden, M.D.; Mantle, Molecular Motion and Ion Diffusion in Chloride Based Deep Eutectic Solvents Studied by <sup>1</sup>H Pulsed Field Gradient NMR Spectroscopy, *physique, Chem. Phys*, 13 (48), 21383. 2011.
- [29] K.R.; Siongco, R.B.; Li, M.-H. Leron, Densities, Refractive Indices, and Viscosities of N,N-Diethyl ethanol Ammonium Chloride–Glycerol or –Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvents and Their Aqueous Solutions. *J. Chem. Thermodyn*, 65, 65–72. 2013.
- [30] Y.; Hou, Y.; Gu, S.; Zhang, F.; Yang, H.; Ding, Y.; Shan, Novel Binary Eutectic Mixtures Based on Imidazole. *J. Mol. Liq.* 2008, 143(2–3), 154–159. 2008.
- [31] A.; Yadav, S.; Pandey, Densities and Viscosities of (Choline Chloride + Urea) Deep Eutectic Solvent and Its Aqueous Mixtures in the Temperature Range 293.15 K to 363.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 59(7), 2221–2229. 2014.
- [32] L.; Bahadori, M. H.; Chakrabarti, Mjalli, F. S.; Al Nashef, I. M.; Manan, N. S. A.; Hashim, M.A. Physicochemical Properties of Ammonium-Based Deep Eutectic Solvent and Their Electrochemical Evaluation Using Organometallic Reference Redox Systems. *Electrochim. Acta*, 113, 205–211. 2013.
- [33] A.; Yadav, S.; Trivedi, R.; Rai, S. Pandey, Densities and Dynamic Viscosities of (Choline Chloride + Glycerol) Deep Eutectic Solvent and Its Aqueous Mixtures in the Temperature Range (283.15–363.15). *Fluid Phase Equilib*, 367, 135–142. 2014.
- [34] S.P.; Simonov, C.A.M.; Afonso Basicity and stability of urea deep eutectic solvents, *RSC Adv.* 6, 5485-5490. 2016.
- [35] K.; Radosevic, M. Cvjetković Bubalo, V.; Gaurina Srcek, D.; Grgas, T. Landeka, C, I; Dragičević Radojčić, C; Redovniković, C.; *Ecotoxicol. Environ. Saf*, 112, 46-53. 2015.
- [36] I.; Juneidi, M; Hayyan, M. A; Hashim, Evaluation of toxicity and biodegradability for cholinium-based deep eutectic solvents, *RSC Advances*, 5, 83636-83647. 2015.
- [37] B.-Y. Xu. P.; Zhao, F.-X. Wu. H.; Yang, M.-H.; Lou, W.-Y.; Zong, Biocompatible Deep Eutectic Solvent Based on Choline Chloride : Characterization and Application to the Extraction of Rutin from *Sophora japonica*, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3, 2746-2755. 2015.  
«Extraction liquide-liquide» ; [en ligne] disponible sur le site.]
- [38] N. ; Mesikh, Application des réseaux de neurones pour prédire le rendement de l'extraction liquide-liquide du phénol, thèse de doctorat en génie des procédés, Université Badji Mokhtar-

Annaba 2015.

[39] E. ; Forest, étude des mécanismes de bio sorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industriels en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés, thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier-Grenoble, France.



## **Résumé :**

Très récemment, les solvants de type "mélanges eutectique profond (MEP)" ont été décrits comme une alternative sérieuse et économiquement plus réaliste. En effet, ces solvants qui consistent en un mélange d'un sel organique (ammonium) et d'un donneur de liaison hydrogène peuvent aussi être liquide à température ambiante, non volatils et présentant une excellente stabilité thermique. De plus, ces nouveaux solvants sont très facilement préparés et leur innocuité ainsi que leur bonne biodégradabilité sont sensiblement améliorées, il n'existe que très peu de publications décrivant des réactions de biotransformation en MEP.

Concernant l'extraction liquide-liquide repose sur la différence d'affinité d'un soluté entre deux phases liquide non miscibles. Au travers cette étude nous nous sommes investis à tester le potentiel des SEPs en tant que nouveaux milieux réactionnels "verts", ce travail on a eu comme objectif d'utilisation ces solvants dans le domaine de la chimie, mais surtout d'évaluer leur capacité à favoriser.

## **Summary:**

Very recently, "deep eutectic mixtures (DEM)" have been described as a serious and economically more realistic alternative. Indeed, these solvents, which consist of a mixture of an organic salt (ammonium) and a hydrogen bond donor, can also be liquid at room temperature, non-volatile and have an excellent thermal stability. Moreover, these new solvents are very easily prepared and their safety and good biodegradability are significantly improved, there are very few publications describing biotransformation reactions in PEM.

Liquid-liquid extraction is based on the difference in affinity of a solute between two immiscible liquid phases. Through this study, we have invested ourselves in testing the potential of SEPs as new "green" reaction media. The aim of this work was to use these solvents in the field of chemistry, but above all to evaluate their capacity to promote the use of SEPs.

## **ملخص:**

في الآونة الأخيرة، تم وصف المذيبات من النوع "المخاليط سهلة الانصهار (DEP)" بأنها بديل جاد وأكثر واقعية من الناحية الاقتصادية. في الواقع، يمكن أن تكون هذه المذيبات التي تتكون من خليط من

ملح عضوي (أمونيوم) ومانح رابطة هيدروجين سائلة في درجة حرارة الغرفة، وغير متطايرة وتظهر ثباتًا حراريًا ممتازًا. بالإضافة إلى ذلك، يتم تحضير هذه المذيبات الجديدة بسهولة شديدة كما تم تحسين ضررها وكذلك قابليتها للتحلل البيولوجي الجيد بشكل كبير، وهناك عدد قليل جدًا من المنشورات التي تصف تفاعلات التحول الأحيائي في الهندسة الكهربائية والميكانيكية.

فيما يتعلق بالاستخراج السائل السائل، يعتمد على الاختلاف في ألفة المذاب بين مرحلتين سائلتين غير قابلين للامتزاج. من خلال هذه الدراسة، استثمرنا في اختبار إمكانات SEPs كوسائط تفاعل جديدة "خضراء"، وكان الهدف من هذا العمل هو استخدام هذه المذيبات في مجال الكيمياء، ولكن قبل كل شيء لتقييم قدرتها على التعزيز.