

ÉCOLE DOCTORALE ED182

Institut Pluridisciplinaire Hubert CURIEN (IPHC)

THÈSE présentée par :
Abderrazak MASMOUDI

soutenue le : 02 Décembre 2020

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : **Chimie et Chimie Physique**

**Recyclage du lithium issu des batteries
usagées par extraction liquide-liquide dans
un milieu liquide ionique**

THÈSE dirigée par :

M. BARILLON Rémi

Professeur, Université de Strasbourg

Mme BOLTOEVA Maria

Docteur - HDR, CNRS, Université de Strasbourg

M. TRÉBOUET Dominique

Professeur, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. MEYER Michel

Docteur - HDR, CNRS, Université de Bourgogne

M. MOHAMADOU Aminou

Docteur - HDR, Université de Reims Champagne-Ardenne

PRESIDENTE DU JURY :

Mme HUBSHER Véronique

Professeur, Université de Strasbourg

A ma mère, à mon père et l'âme de mon grand père

A tous ceux qui m'aiment.

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au sein de l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (IPHC, UMR7178), à l'Université de Strasbourg. Il a été financé par la région Grand Est et le CNRS et je leur en suis gré.

J'adresse mes sincères remerciements à mes directeurs de thèse : le docteur Maria Boltoeva, le professeur Dominique Trébouet et le professeur Rémi Barillon. Ils m'ont fait confiance, ils m'ont fait partager leurs connaissances scientifiques, ils étaient toujours disponibles, ils m'ont toujours soutenu et ils m'ont permis d'élaborer ma thèse dans les meilleures conditions, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'exprime toute ma reconnaissance au docteur Aminou Mouhamadou, au professeur Véronique Hubsher et au docteur Michel Mayer pour avoir accepté de faire partie du jury.

Pendant mes trois années de thèse, j'ai eu l'opportunité de travailler dans deux groupes de l'IPHC, le groupe de Radiochimie où j'ai passé le plus de temps et le groupe Reconnaissance et Procédés de Séparation Moléculaire (RePSeM) où j'ai réalisé mes expériences de microcalorimétrie. Je remercie donc le docteur Mireille Del Nero et le professeur Barbara Ernst pour m'avoir accueilli au sein des deux laboratoires. Je tiens à remercier également tous les membres des deux groupes, sans leur bonne humeur, leur gentillesse et leur aide, ce séjour n'aurait pas été aussi agréable. J'adresse un merci particulier aux deux Sylvia (Georg et Michel) des deux groupes pour leur aide, leurs conseils et leur soutien. Un merci particulier est adressé également à Guillaume Zante avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à collaborer.

Un grand merci à Jérémy Brandel et Véronique Hubsher, qui sans leurs compétences en microcalorimétrie, la rédaction de cette partie du manuscrit aurait été bien fastidieuse.

Je suis également particulièrement reconnaissant aux responsables et techniciens de la plateforme d'analyse du RePSeM, le docteur Anne Boos, Pascale Ronot et Islah El-Masoudi pour leur aide précieuse concernant les analyses ICP-AES.

J'aimerais également remercier tous ceux qui me sont très chers : ma mère qui, pour tous ses sacrifices et son amour infini, est ma plus grande source de motivation et de force ; mon père qui m'a appris à être un homme ; ma sœur et mes trois frères qui m'épaulent depuis toujours ; mes deux grands-mères pour leurs invocations et la référence qui n'a jamais cessé de me soutenir.

Enfin, j'adresse mes remerciements à tous mes amis, thésards ou non, que j'ai rencontré au cours de ces trois années et avec qui j'ai passé de très bons moments : Nicolas, Mohammed, Guillaume, Virginie, Shang yao, Rawa, Chaimae, Yassine, Vera, Rida, Youssra, Gaston, Cléa, Nada, Nabil, Florian, Adil, Antoine, Ari, Cléopée, Ayoub, Paul, Marouane, Ali.

Liste de publications scientifiques

Publications dans des revues à comité de lecture :

1. G. Zante, M. Boltoeva, A. Masmoudi, R. Barillon, D. Trébouet, 2019. « Lithium Extraction From Complex Aqueous Solutions Using Supported Ionic Liquid Membranes », *Journal Of Membrane Science*, 580, 62-76.
2. G. Zante, A. Masmoudi, R. Barillon, D. Trébouet, M. Boltoeva, 2020. « Separation Of Lithium, Cobalt And Nickel From Spent Lithium-Ion Batteries Using Tbp And Imidazoliumbased Ionic Liquids », *Journal Of Industrial And Engineering Chemistry*, 82, 269-277.
3. G. Zante, M. Boltoeva, A. Masmoudi, R. Barillon, D. Trébouet, 2020. « Highly Selective Transport Of Lithium Across A Supported Liquid Membrane », *Journal Of Fluorine Chemistry*, 236, 109593-109599.
4. A. Masmoudi, G. Zante, D. Trébouet, R. Barillon, Et M. Boltoeva, 2020. « Understanding The Mechanism Of Lithium-Ion Extraction Using Tributyl Phosphate In Room Temperature Ionic Liquid ». *Journal Of Solvent Extraction And Ion Exchange*, 38, 777-99.
5. G. Zante, A. Braun, A. Masmoudi, R. Barillon, D. Trébouet, M. Boltoeva, 2020. « Solvent Extraction Fractionation Of Manganese, Cobalt, Nickel And Lithium Using Ionic Liquids And Deep Eutectic Solvents », *Journal Of Minerals Engineering*, 156, 106512-106521
6. A. Masmoudi, G. Zante, D. Trébouet, R. Barillon, Et M. Boltoeva, 2020. « Solvent Extraction Of Lithium Ions Using Benzoyltrifluoroacetone In New Solvents ». *Journal Of Separation And Purification Technology*, 255, 117653.
7. G. Zante, M. Boltoeva, A. Masmoudi, R. Barillon, D. Trébouet, 2020. « Selective Separation Of Cobalt And Nickel Using A Stable Supported Ionic Liquid Membrane ». *Journal Of Separation And Purification Technology*, 252, 117477.

Communications à des congrès :

1. A. Masmoudi, G. Zante, D. Trébouet, R. Barillon, et M. Boltoeva, 2018. « Liquides Ioniques pour l'Extraction du Lithium », 1ères Journées d'Etude de la Chimie sous Rayonnement et de la Radiochimie, Strasbourg, France. Présentation orale.
2. A. Masmoudi, G. Zante, D. Trébouet, R. Barillon, et M. Boltoeva, 2018. « Extraction of Lithium using Tributyl phosphate in Ionic Liquid », The 27th Conference on Molten Salts and Ionic Liquids – EuCheMSIL 2018, Lisbonne, Portugal. Présentation orale + Poster.
3. A. Masmoudi, G. Zante, D. Trébouet, R. Barillon, et M. Boltoeva, 2018. « Hydrophobic Ionic liquids and Deep eutectic solvents for lithium extraction, 4th International Conference on IL in Separation and Purification Technology, Melia Sitges, Espagne. Présentation orale.

Table des matières

Remerciements.....	I
Liste de publications scientifiques.....	III
Table des matieres.....	V
liste des figures.....	VIII
liste des tableaux.....	XIII
liste des abreviations et symboles.....	XV
INTRODUCTION GENERALE.....	1
1 BIBLIOGRAPHIE.....	6
1.1 INTRODUCTION.....	6
1.1.1 Lithium.....	6
1.1.2 Lithium : demande et production.....	7
1.1.3 Batteries au lithium.....	9
1.1.4 Ressources de lithium.....	15
1.1.5 Extraction du Lithium.....	17
1.2 EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE.....	29
1.2.1 Présentation générale.....	29
1.2.2 Evaluation d'un solvant d'extraction liquide-liquide.....	30
1.2.3 Des facteurs influençant l'extraction liquide-liquide.....	32
1.2.4 Choix du diluant.....	33
1.2.5 Extractants.....	33
1.2.6 Synergisme et Antagonisme.....	36
1.3 LIQUIDES IONIQUES.....	37
1.3.1 Définition et généralités.....	37
1.3.2 Liquides ioniques : passé, présent et futur.....	39
1.3.3 Propriétés des LIs.....	40
1.3.4 Hydrophobie des LIs.....	42
1.3.5 Extraction liquide-liquide des métaux.....	42
1.3.6 Solvants eutectiques profonds.....	47
1.4 ETAT DE L'ART SUR LES TECHNIQUES DE SEPARATION DU LITHIUM.....	48
1.4.1 Les différentes techniques utilisées pour l'extraction du lithium.....	48
1.5. CONCLUSION.....	58
2 EXTRACTION DU LITHIUM PAR TBP, VERS UNE MEILLEURE COMPREHENSION DES MECANISMES D'EXTRACTION.....	61

2.1	INTRODUCTION.....	61
2.2	MATERIELS ET METHODES.....	62
2.2.1	Réactifs.....	62
2.2.2	Extraction liquide – liquide.....	63
2.2.3	Caractérisation des phases.....	63
2.2.4	Méthodes pour la compréhension des mécanismes d'extraction.....	66
2.3	RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	68
2.3.1	Influence de la composition de la phase organique sur l'extraction	68
2.3.2	Influence du pH de la phase d'alimentation sur l'extraction	73
2.3.3	Influence de la concentration initiale en lithium	79
2.3.4	Mécanismes d'extraction.....	81
2.3.5	Extraction du lithium par transfert de paires d'ions seul.....	89
2.4	CONCLUSIONS	93
3	EXTRACTION DU LITHIUM PAR DES CRYPTANDS	95
3.1	INTRODUCTION.....	95
3.2	MATERIELS ET METHODES.....	96
3.2.1	Réactifs.....	96
3.2.2	Extraction liquide-liquide et caractérisation des phases	98
3.2.3	Méthodes analytiques et modes opératoires	99
3.2.4	Méthodes pour la compréhension des mécanismes d'extraction.....	100
3.3	RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	100
3.3.1	Mise en œuvre d'un solvant d'extraction du lithium associant extractant macrocyclique et LI.....	100
3.3.2	Etude des mécanismes d'extraction.....	107
3.3.3	Influence de la température et détermination des paramètres thermodynamiques	116
3.3.4	Evaluation de la sélectivité.....	118
3.4	CONCLUSION	120
4	EXTRACTION DU LITHIUM PAR HBTA DANS UN MILIEU LI.....	122
4.1	INTRODUCTION.....	122
4.2	MATERIELS ET METHODES.....	123
4.2.1	Réactifs.....	123
4.2.2	Extraction liquide-liquide et caractérisation des phases	124
4.2.3	Méthodes pour la compréhension des mécanismes d'extraction.....	125
4.2.4	Préparation des DESs	125
4.3	RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	126

4.3.1	Evaluation de l'extraction du lithium par HBTA et TOPO dans [C ₂ mim][Tf ₂ N].....	126
4.3.2	Mécanisme d'extraction.....	130
4.3.3	Effet du type de LI	137
4.3.4	Détermination des paramètres thermodynamiques	140
4.3.5	Etudes de sélectivité et de désextraction.....	142
4.3.6	Utilisation de certains solvants eutectiques profonds (DESS) comme diluants.....	145
4.4	CONCLUSION	146
5	DETERMINATION DE GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE COMPLEXATION DU LITHIUM PAR DIFFERENTS LIGANDS EN UTILISANT L'ITC	148
5.1	INTRODUCTION.....	148
5.2	MATERIELS ET METHODES.....	150
5.2.1	Réactifs.....	150
5.2.2	Présentation de la microcalorimétrie de titrage isotherme (ITC).....	150
5.2.3	Détermination des paramètres thermodynamiques par ITC.....	152
5.2.4	Procédure expérimentale des expériences de microcalorimétrie.....	154
5.3	RESULTATS ET DISCUSSION	156
5.3.1	Etude en milieu homogène.....	156
5.3.2	Etudes en milieu biphasique	169
5.4	CONCLUSION	173
	CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES.....	175
	Bibliographie.....	181
	Annexes	i
	Résumé	xvii
	Résumé en anglais	xvii

Liste des figures

Figure 1-1. Johan August Arfwedson, symbole chimique du lithium et la roche pétalite.....	6
Figure 1-2. Les principales utilisations finales du lithium et les quantités utilisées dans chaque application en 2011. Adaptée de la référence [5]......	8
Figure 1-3. Projection de la demande mondiale de lithium: scénario de base [30]......	9
Figure 1-4. (a) Les principales applications des batteries Li-ion. (b) L'évolution du marché mondial des batteries entre 1995 et 2016 [33]......	10
Figure 1-5. Demande prévue de batteries lithium-ion pour les véhicules électriques [38]......	11
Figure 1-6. Schéma et principe de fonctionnement d'une cellule Li-ion (en mode décharge) [40]......	12
Figure 1-7. Répartition géographique des ressources mondiales de lithium [48]......	16
Figure 1-8. Principaux pays producteurs de lithium en 2018 [49]......	16
Figure 1-9. Schéma général pour la production de composés de lithium à partir de sources minérales. Adaptée de la référence [52]......	19
Figure 1-10. Schéma général de la production de carbonate de lithium à partir de saumures continentales. Adaptée de la référence [51]......	20
Figure 1-11. Classification des procédés de recyclage des BLI [3]......	23
Figure 1-12. Récupération de matériaux à partir des BLI usagées par un procédé hydrométallurgique. Adaptée de la référence [82]......	25
Figure 1-13. Extraction du cobalt, du nickel, du manganèse et du lithium par le Cyanex® 272 (0,04 mol.L ⁻¹) préalablement saponifié (Na-Cyanex 272). Temps de contact = 10 min, T=25 °C, rapport des volumes des phases O/A=1 [94]......	28
Figure 1-14. Différents processus de transfert de matière d'une phase liquide, solide ou gazeuse à une autre liquide (source des données [100])......	29
Figure 1-15. Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide.	30
Figure 1-16. Schémas de (a) KCl fondu ; (b) Liquide ionique ; (c) Solution aqueuse de KCl [117] ; et (d) Toluène.....	38
Figure 1-17. Structures chimiques des principaux cations et anions des LIs.	39
Figure 1-18. Nombre d'articles publiés dans le monde par an sur les LIs (<i>Web of Science Citation Database</i> , septembre 2018).....	40
Figure 1-19. Représentation schématique d'un point eutectique sur un diagramme de phase à deux composants [164]......	48
Figure 1-20. Structures chimiques de certains extractants organophosphorés acides (D2EHPA) et neutres (TBP, TOPO).....	51
Figure 1-21. Equilibre céto-enol.....	52
Figure 1-22. Modes de coordination des β-dicétones [197]......	52
Figure 1-23. Cryptand 222 (à gauche) et 18-Couronne-6 (à droite).	55
Figure 2-1. Structure chimique des liquides ioniques à base d'imidazolium (1-Alkyl-3-méthylimidazolium bis (trifluorométhylsulfonyl)imide) et de TBP.	62
Figure 2-2. Rapports de distribution du lithium en fonction de la concentration en TBP. Phase aqueuse : LiCl / HCl ou LiNO ₃ / HNO ₃ ; phase organique : TBP / [C ₂ mim][Tf ₂ N] ou 1-octanol. Conditions expérimentales : pH _{aq,init} = 2 et [Li ⁺] _{aq,init} = 15,4 mmol.L ⁻¹ , température d'extraction = 25 °C ; durée du contact pour l'extraction = 30 minutes ; rapport volumique des phases A/O = 1.....	69

Figure 2-3. Solubilités des ions du LI ($[\text{Tf}_2\text{N}^+]_{\text{eq,aq}}$ et $[\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{eq,aq}}$) en fonction de la concentration en TBP dans la phase organique. Phase aqueuse : LiCl / HCl ($\text{pH}_{\text{aq,init}} = 2$ et $[\text{Li}^+]_{\text{aq,init}} = 15,4 \text{ mmol.L}^{-1}$) ou HCl ($\text{pH}_{\text{aq,init}} = 2$ sans lithium) ; phase organique : TBP / $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	70
Figure 2-4. Rapports de distribution du lithium en fonction de la longueur de la chaîne alkyle du cation du LI. Phase aqueuse : LiCl / HCl ; phase organique : TBP / $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Conditions expérimentales : $[\text{TBP}] = 40\% \text{ vol}$, $\text{pH}_{\text{aq,init}} = 2$ et $[\text{Li}^+]_{\text{aq,init}} = 15,4 \text{ mmol.L}^{-1}$, température d'extraction = $25 \text{ }^\circ\text{C}$; durée du contact pour l'extraction = 30 minutes ; $A/O = 1$	71
Figure 2-5. Spectres de réflectance IR du LI et du LI+TBP avant et après extraction en présence et en absence du lithium.....	72
Figure 2-6. Rapports de distribution du lithium en fonction du pH initial. Phase aqueuse : LiCl / HCl ; LiNO_3 / DNO_3 ou LiTf_2N / HTf_2N ; phase organique : TBP / $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Conditions expérimentales : $[\text{TBP}] = 40\% \text{ vol}$, $[\text{Li}^+]_{\text{aq,init}} = 14,4 \text{ mmol.L}^{-1}$, température d'extraction = $25 \text{ }^\circ\text{C}$; durée du contact pour l'extraction = 30 minutes ; $A/O = 1$. 73	73
Figure 2-7. Concentration de protons extraits dans la phase organique en fonction du pH initial des trois solutions acides utilisées.....	75
Figure 2-8. Concentrations des ions du LI à l'équilibre dans les différentes solutions acides utilisées en fonction du pH initial : (a) $[\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq}}$ et (b) $[\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{aq}}$	77
Figure 2-9. Sélectivité du lithium vis-à-vis du cobalt et du sodium en fonction du pH initial. Phase aqueuse : LiCl + CoCl_2 + NaCl / HCl ; phase organique : TBP / $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Conditions expérimentales : $[\text{TBP}] = 40\% \text{ vol}$; $[\text{Li}^+]_{\text{aq,init}} = 3,6 \text{ mmol.L}^{-1}$; $[\text{Co}^{2+}]_{\text{aq,init}} = 3,9 \text{ mmol.L}^{-1}$; $[\text{Na}^+]_{\text{aq,init}} = 7,7 \text{ mmol.L}^{-1}$; température d'extraction = $25 \text{ }^\circ\text{C}$; durée du contact pour l'extraction = 30 minutes ; $A/O = 1$	78
Figure 2-10. Effet de la concentration initiale du lithium dans la phase aqueuse : (a) rapports de distribution du lithium et sa concentration dans la phase organique ; (b) concentration des ions du LI dans la phase aqueuse à l'équilibre. Phase aqueuse : LiCl / eau déionisée ; phase organique : TBP / $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Conditions expérimentales : $[\text{TBP}] = 40\% \text{ vol}$ ($1,46 \text{ mol.L}^{-1}$), $[\text{Li}] = 60\% \text{ vol}$ ($2,33 \text{ mol.L}^{-1}$) température d'extraction = $25 \text{ }^\circ\text{C}$; durée du contact pour l'extraction = 30 minutes ; $A/O = 1$	80
Figure 2-11. Concentrations des ions du LI ayant participé à l'extraction des ions Li^+ , c'est-à-dire $[\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq,ext}}$, $[\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{org,ext}}$ et leur somme en fonction de la concentration de lithium extraite dans la phase organique ($[\text{Li}]_{\text{org,eq}}$).....	83
Figure 2-12. Isothermes d'extraction expérimentales et calculés pour l'extraction du lithium par les deux mécanismes (échange cationique et extraction de paires d'ions) en utilisant 40% vol de TBP dans $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Les concentrations sont exprimées en moles par litre.....	86
Figure 2-13. Rapports de distribution du lithium expérimental et calculé. Phase aqueuse : LiCl / HCl ; phase organique : TBP dans $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$; Conditions expérimentales : $\text{pH}_{\text{aq,init}} = 2$ et $[\text{Li}^+]_{\text{aq,init}} = 15,4 \text{ mmol.L}^{-1}$, température d'extraction = $25 \text{ }^\circ\text{C}$; durée du contact pour l'extraction = 30 minutes ; $A/O = 1$	89
Figure 2-14. Effet de la concentration de TBP sur l'extraction du lithium et détermination des stœchiométries d'extraction : (a) Rapports de distribution du lithium en fonction de la concentration en TBP dans la phase organique (b) Tracé de $(\log D_{\text{Li}^+} - \log [\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{aq}})$ en fonction du $\log [\text{TBP}]$. Phase aqueuse : LiTf_2N / eau déionisée ; phase organique : TBP / $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ou dans 1-octanol ; conditions expérimentales : $[\text{Li}^+]_{\text{aq,init}} = 72,6 \text{ mmol.L}^{-1}$, température d'extraction = $25 \text{ }^\circ\text{C}$; durée du contact pour l'extraction = 30 minutes ; $A/O = 1$	91
Figure 2-15. Rapports de distribution du lithium expérimental et calculé en faisant varier les nombres de coordination. Phase aqueuse : LiCl / HCl ; phase organique : TBP / $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Conditions expérimentales : $\text{pH}_{\text{aq,init}} = 2$ et $[\text{Li}^+]_{\text{aq,init}} = 15,4 \text{ mmol.L}^{-1}$; température d'extraction = $25 \text{ }^\circ\text{C}$; durée du contact pour l'extraction = 30 minutes ; $A/O = 1$	93
Figure 3-1. Rapports de distribution du lithium pour différents extractants macrocycliques. Phase aqueuse : LiCl / HCl. Phase organique : extractant / $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Conditions expérimentales : $[\text{Li}^+]_{\text{aq,init}} = 20 \text{ mmol.L}^{-1}$; $\text{pH} = 0,2$ et $\text{pH} = 5,2$; $[\text{extractant}] = 0,1 \text{ M}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; temps de contact entre les phases = 30 minutes ; $A/O = 1$... 101	101
Figure 3-2. Rapports de distribution du lithium en fonction du diluant utilisé en utilisant C222. Phase aqueuse : LiCl / HCl ; phase organique : C222 / diluant. Conditions expérimentales : $[\text{C222}] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{Li}^+]_{\text{aq,init}} = 20 \text{ mmol.L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,2$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; temps de contact entre les phases = 30 minutes ; $A/O = 1$	102

- Figure 3-3.** Rapport de distribution du lithium en fonction du pH en utilisant C221 et C222. Phase aqueuse: LiCl/ HCl ; phases organiques : C221 / [C₈mim][Tf₂N] ou octanol et C222 / [C₂mim][Tf₂N]. Conditions expérimentales : [C222] = [C221] = 0,12 M ; [Li⁺]_{aq,init} = 20 mmol.L⁻¹ ; T = 25 °C ; temps de contact entre les phases = 30 minutes ; A/O = 1. 103
- Figure 3-4.** Rapport de distribution du lithium en fonction du temps d'agitation. Phase aqueuse: LiCl/ HCl ; phases organiques : C222 / [C₂mim][Tf₂N] ; Conditions expérimentales : [C222] = 0,09 M ; [Li⁺]_{aq,init} = 20 mmol.L⁻¹ ; pH = 2 ; T = 25 °C ; A/O = 1. 104
- Figure 3-5.** Effet du rapport volumique des phases sur l'extraction du lithium. (a) Rapport de distribution de lithium en fonction du rapport volumique des phases ; (b) Rapport de distribution de lithium en fonction du rapport volumique des phases et de l'acidité de la phase de dés extraction. Phase aqueuse d'extraction : LiCl / HCl ; phase organique : C222 / [C₂mim][Tf₂N]. Conditions expérimentales : [C222] = 0,09 M ; [Li⁺]_{aq,init} = 29 mmol.L⁻¹, pH = 2 ; température d'extraction et de dés extraction = 25 °C ; durée du contact pour l'extraction = 10 minutes et pour la dés extraction = 30 minutes. 106
- Figure 3-6.** Effet de la concentration initiale du lithium dans la phase aqueuse : (a) rapports de distribution de lithium (courbe rouge) et sa concentration dans la phase organique (courbe bleue) ; (b) concentration des ions du Li dans la phase aqueuse à l'équilibre. Phase aqueuse : LiCl / eau déionisée ; phase organique : C222 / [C₂mim][Tf₂N]. Conditions expérimentales : [C222] = 0,09 M ; température d'extraction = 25 °C ; durée du contact entre les phases = 10 minutes ; A/O = 1. 109
- Figure 3-7.** Concentrations des ions du Li ([C₂mim⁺]_{aq,ext} + [Tf₂N⁻]_{org,ext}) ayant participé à l'extraction du lithium et concentration des ions lithium extraits dans la phase organique ([Li⁺]_{org,eq}) en fonction de la concentration initiale en lithium. 111
- Figure 3-8.** Rapports de distribution de lithium en fonction du contre-ion. Phase aqueuse: LiCl / HCl, LiNO₃ / HNO₃, LiTf₂N / HTf₂N ou Li₂SO₄ / H₂SO₄ ; phase organique : C222 / [C₂mim][Tf₂N]. Conditions expérimentales : [C222] = 0,09 M ; [Li⁺]_{aq,init} = 20 mmol.L⁻¹, pH = 2 ; température d'extraction = 25 °C ; durée du contact = 10 minutes ; A/O = 1. 112
- Figure 3-9.** Rapports de distribution de lithium en fonction de la concentration de C222. Phase aqueuse : LiCl / HCl ; phase organique : C222 / [C₂mim][Tf₂N]. Conditions expérimentales : [Li⁺]_{aq,init} = 12 mmol.L⁻¹ ; pH = 2 ; température d'extraction = 25 °C ; durée du contact pour l'extraction = 10 minutes ; A/O = 1. 114
- Figure 3-10.** Spectres de réflectance IR du [C₂mim][Tf₂N] seul et du C222 dans le [C₂mim][Tf₂N] avant et après extraction du lithium dans les conditions suivantes pH = 5,0, et température ambiante. 115
- Figure 3-11.** Effet de la température sur l'extraction du lithium : (a) rapports de distribution de lithium en fonction de la température ; (b) tracé de Log D en fonction de 1000/T. Phase aqueuse : LiCl / HCl ; phase organique : C222 / [C₂mim][Tf₂N]. Conditions expérimentales : [C222] = 0,09 M ; [Li⁺]_{aq,init} = 29 mmol.L⁻¹, pH = 2 ; durée du contact pour l'extraction = 10 minutes ; A/O = 1. 118
- Figure 4-1.** Structures chimiques de TOPO et HBTA. 124
- Figure 4-2.** Composés utilisés pour la préparation des DESs dans cette étude. 124
- Figure 4-3.** Rapports de distribution du lithium en fonction du pH. Phase aqueuse : LiCl / NH₄OH ou LiTf₂N / NH₄OH ; phase organique : HBTA - TOPO / [C₂mim][Tf₂N]. Conditions expérimentales : [HBTA] = 0,1 M ; [TOPO] = 0,025 ; [Li⁺]_{aq,init} = 20 mmol.L⁻¹ ; durée du contact pour l'extraction = 30 minutes ; A/O = 1. 127
- Figure 4-4.** Rapport de distribution du lithium (courbe noire) et concentration en lithium extrait dans la phase organique (courbe rouge) en fonction de la concentration initiale en lithium. Phase aqueuse : LiCl / NH₄OH ; phase organique : HBTA + TOPO / [C₂mim][Tf₂N]. Conditions expérimentales : [HBTA] = 0,1 M ; [TOPO] = 0,025 ; pH = 11,3 ; durée du contact pour l'extraction = 30 minutes ; A/O = 1. 128
- Figure 4-5.** Rapport de distribution du lithium en fonction de la fraction molaire d'HBTA dans la phase organique. Phase aqueuse : LiCl / NH₄OH ; phase organique : HBTA + TOPO / [C₂mim][Tf₂N]. Conditions expérimentales : [HBTA] + [TOPO] = 0,1 M ; [Li⁺]_{aq,init} = 28,8 mM ; pH = 11,3 ; durée du contact pour l'extraction = 30 minutes ; A/O = 1. XHBTA = [HBTA]_{org}[HBTA]_{org} + [TOPO]_{org}. 130

Figure 4-6. (a) Tracé de $[BTA]_{org,eq}$ en fonction de $[Li^+]_{org,eq}$. (b) Concentrations des constituants du LI dans la phase aqueuse à l'équilibre en fonction de la concentration initiale en lithium.	134
Figure 4-7. Concentrations des constituants du LI dans la phase aqueuse à l'équilibre en fonction de la fraction molaire d'HBTA.....	135
Figure 4-8. Concentrations des constituants du LI et de BTA^- dans la phase aqueuse à l'équilibre en fonction du pH initial de la phase aqueuse (sans lithium). Phase organique : 0,1M [HBTA] + 0,025M [TOPO] dans $[C_2mim][Tf_2N]$	137
Figure 4-9. Rapport de distribution du lithium en fonction du type de LI. Phase aqueuse : LiCl / NH_4OH ; phase organique : HBTA / $[C_nmim]Tf_2N$ (n= 2, 4, 6 or 8), [P666614][Tf_2N], [N1114][Tf_2N] ou $[C_2mim][FSI]$. Conditions expérimentales : [HBTA] = 0,1 M ; $[Li^+]_{aq, init}$ = 28,8 mM ; pH = 11,1 ; durée du contact pour l'extraction = 30 minutes ; A/O = 1.....	138
Figure 4-10. Effet de la température sur l'extraction du lithium. (a) rapports de distribution de lithium en fonction de la température ; (b) tracé de $\log D$ en fonction de $1000/T$. Phase aqueuse : LiCl / HCl ; phase organique : HBTA / $[C_6mim][Tf_2N]$. Conditions expérimentales : [HBTA] = 0,1 M ; $[Li^+]_{aq, init}$ = 29 mmol.L ⁻¹ , pH = 11,3 ; durée du contact pour l'extraction = 30 minutes ; A/O = 1.	141
Figure 4-11. Désextraction du lithium en fonction du rapport volumique des phases et de l'acidité de la phase de désextraction. Phase aqueuse d'extraction : LiCl / NH_4OH ; phase aqueuse de désextraction : HCl ; phase organique : HBTA / $[C_6mim][Tf_2N]$. Conditions expérimentales : [HBTA] = 0,1 M ; $[Li^+]_{aq, init}$ = 29 mmol.L ⁻¹ , pH = 11,3 ; température d'extraction et de désextraction = 25 °C ; durée du contact pour l'extraction et la désextraction = 30 minutes.....	145
Figure 4-12. Rapports de distribution de lithium en fonction du pH et du type de DES utilisé. Phase aqueuse : LiCl / NH_4OH ; phase organique : HBTA + TOPO / DES (DES_1, DES_2 ou DES_3). Conditions expérimentales : [HBTA] = 0,1 M ; [TOPO] = 0,025 ; $[Li^+]_{aq, init}$ = 20 mmol.L ⁻¹ ; durée du contact pour l'extraction = 30 minutes ; rapport volumique des phases est de A/O = 1. DES_1 (DL-menthol : Acide acétique), DES_2 (TBA : Acide décanoïque) et DES_3 (TBA : DL-menthol).....	146
Figure 5-1. Présentation générale du calorimètre TAM 2277 (a) ; éléments Peltier (b) ; canal de titrage (c) ; cellules de mesure et de référence (d) [327]......	152
Figure 5-2. Représentation du début (a), milieu (b) et fin (c) d'un titrage par ITC et de l'exploitation des données (d).	154
Figure 5-3. Titrages calorimétriques de 2,5 ml de ligand (L) à 0,01 M par 0,15 M de $LiTf_2N$ (24 ajouts de 10 μ L) dans $[C_2mim][Tf_2N]$: (a) L = 12C4 ; (b) L = C222 ; (c) L = C221 ; (d) L = TBP ; (e) L = HBTA et (f) Contrôle : Dilution de $LiTf_2N$ dans du $[C_2mim][Tf_2N]$ sans ligand.....	158
Figure 5-4. Titrage calorimétrique de 2,5 mL de $LiTf_2N$ à $1,34 \times 10^{-3}$ M par 0,657 M TBP dans $[C_2mim][Tf_2N]$ (24 \times 10 μ L) : (a) titrage ; (b) dilution	159
Figure 5-5. Ajustement de la chaleur générée lors du titrage corrigée de la dilution en fonction du rapport molaire entre les ions lithium et chaque ligand : (a) L = 12C4 ; (b) L = C222 ; (c) L = C221 ; (d) L = TBP.....	161
Figure 5-6. Titrages calorimétriques de 2,5 ml de ligand (L) à 0,01 M par 0,15 M de $LiTf_2N$ (24 ajouts de 10 μ L) dans $[C_2mim][Tf_2N]$ saturé en eau : (a) L = C222 ; (b) L = C221 et (c) Contrôle : Dilution de $LiTf_2N$ dans du $[C_2mim][Tf_2N]$ saturé en eau sans ligand.....	166
Figure 5-7. Titrages calorimétriques de 4 ml de ligand (L) à 0,01 M par 0,15 M de $LiTf_2N$ (24 ajouts de 10 μ L) dans l'eau ultrapure : (a) L = C222 ; (b) L = C221 et (c) Contrôle : Dilution de $LiTf_2N$ dans l'eau ultrapure sans ligand.....	167
Figure 5-8. Thermogramme de titrage de HBTA 0,01 M dans un système biphasique ($[C_6mim][Tf_2N]$ + NH_4OH (pH = 11,3)) par $LiTf_2N$ 0,15 M dans NH_4OH (pH = 11,3 ; thermogramme de contrôle : injection de $LiTf_2N$ dans le système biphasique sans HBTA.	170
Figure 5-9. Thermogramme de titrage de C221 0,01 M dans un système biphasique ($[C_8mim][Tf_2N]$ + eau ultrapure) par $LiTf_2N$ 0,15 M dans l'eau ultrapure ; thermogramme de contrôle : injection de $LiTf_2N$ dans le système biphasique sans C221.	170

Figure 5-10. Thermogramme de titrage de ligand (L) à 0,01 M dans un système biphasique ([C ₂ mim][Tf ₂ N] + eau ultrapure) par LiTf ₂ N 0,15 M dans l'eau ultrapure : (a) L = 12C4 ; (b) L = C222 et (c) L = TBP. Thermogramme de contrôle : injection de LiTf ₂ N dans le système biphasique sans ligand.	173
Figure 6-1. Schéma du procédé hydrométallurgique de récupération du lithium des BLI usagées en y intégrant l'étape d'extraction avec le système HBTA/[C ₆ mim][Tf ₂ N].....	180
Figure A-1. Composants principaux et disposition d'un instrument typique d'ICP-AES [342].	ii
Figure A-2. Les spectres et les droites d'étalonnage des différents métaux analysés par ICP-AES.	v
Figure A-3. Composants principaux d'un instrument de chromatographie ionique de type Eco IC de Metrohm et leurs rôles.	vi
Figure A-4. Schéma du montage de la chromatographie ionique.....	vii
Figure A-5. Chromatogrammes (gauche) et courbes d'étalonnage (droite) obtenus pour le dosage du C ₂ mim ⁺ , Tf ₂ N ⁻ et BTA ⁻ par CI.....	viii
Figure A-6. Schéma du montage de la RMN [343].	x
Figure A-7. Spectre RMN ¹ H du C ₂ mim ⁺ et du standard interne (C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ , 2H ₂ O) dans D ₂ O.	xi
Figure A-8. Spectre RMN ¹⁹ F du Tf ₂ N ⁻ et du standard interne (CF ₃ CO ₂ Na) dans D ₂ O.....	xi
Figure A-9. Schéma du circuit optique d'un spectrophotomètre UV-Vis [344].	xiii
Figure A-10. Spectre d'absorption UV-visible du cation C ₂ mim ⁺	xiv
Figure A-11. Représentation schématique d'un système ATR-FTIR [346].	xv
Figure A-12. Schématique d'un récipient de titrage Karl Fischer utilisé pour la détermination coulométrique de l'eau [347].	xvii

Liste des tableaux

Tableau 1-1. Principaux matériaux de cathode utilisés dans les BLI. Adaptée de la référence [41].	14
Tableau 1-2. Principaux matériaux d’anode utilisés dans des batteries Li-ion. Adaptée de la référence [41].	15
Tableau 1-3. Liste des principaux minerais contenant du lithium avec leur teneur en lithium. Adaptée de la référence [51].	18
Tableau 1-4. Composition d’une BLI en pourcentages massiques [58].	21
Tableau 1-5. Conditions de lixiviation des matériaux actifs des BLI usagées.	26
Tableau 1-6. Concentrations en métaux dans des solutions de lixiviation	27
Tableau 1-7. Classification des acides et des bases selon le principe HSAB de Pearson [107].	34
Tableau 1-8. Principales propriétés des LIs. Adaptée de la référence [130].	41
Tableau 1-9. Les différentes applications des LIs pour l’ELL de métaux [14] où M^{m+} : ion métallique ; L : extractant ; HX : acide minéral et Org : diluant moléculaire organique.	43
Tableau 1-10. Les différents mécanismes d’extraction d’ions métalliques en utilisant des extractants neutres dans des LIs où M^{+} : ion métallique ; L : extractant neutre ; C^{+} : cation du LI et $X^{+/-}$: cations ou anions supplémentaires.	45
Tableau 1-11. Les différents mécanismes d’extraction d’ions métalliques en utilisant des extractants échangeurs de cations dans des LIs [158] où M^{+} : ion métallique ; HL : extractant acide ; L^{-} : extractant acide déprotoné ; C^{+} : cation du LI ; A^{-} : anion du liquide ionique et X^{-} : anions supplémentaires.	46
Tableau 1-12. Le mécanisme d’extraction d’ions métalliques en utilisant des extractants échangeurs d’anions dans des LIs où $[MX_{xn-}]_{aq}$ est le composé anionique à extraire formé entre l’ion métallique (M) et l’anion qui lui est associé (X), et LA est l’extractant basique.	47
Tableau 1-13. Ordre de sélectivité de certains éthers couronnes [197].	54
Tableau 1-14. Principaux systèmes d’ELL du lithium.	56
Tableau 2-1. Réactifs utilisés dans cette étude.	62
Tableau 2-2. Constantes d’équilibre et coefficients stœchiométriques retenus pour les deux mécanismes d’extraction du lithium par TBP/ $[C_2mim][Tf_2N]$.	86
Tableau 3-1. Réactifs utilisés dans cette étude.	96
Tableau 3-2. Propriétés des LIs utilisés dans cette étude.	97
Tableau 3-3. Extractants utilisés dans cette étude.	98
Tableau 3-4. Paramètres thermodynamiques calculés à 298 K.	117
Tableau 3-5. Sélectivité du lithium vis-à-vis du sodium et du magnésium en fonction du cryptand utilisé et du pH. Phase aqueuse : $LiCl + NaCl + MgCl_2 / HCl$; phase organique : $C222 / [C_2mim][Tf_2N]$ ou $C221 / [C_8mim][Tf_2N]$. Conditions expérimentales : $[cryptand] = 0,09 M$; $[Li^{+}]_{aq,init} = 51,9 mmol.L^{-1}$, $[Na^{+}]_{aq,init} = 40,2 [Mg^{2+}]_{aq,init} = 21,8$; température d’extraction et de dés extraction = $25^{\circ}C$; durée du contact pour l’extraction = 10 minutes ; $A/O = 1$.	119
Tableau 3-6. Sélectivité du lithium vis-à-vis du magnésium en fonction du pH et du rapport de concentrations lithium/magnésium. Phase aqueuse : $LiCl + MgCl_2 / HCl$ ou NH_4OH ; phase organique : $C221 / [C_8mim][Tf_2N]$. Conditions expérimentales : $[C221] = 0,09 M$; $[Li^{+}]_{aq,init} = 55 mmol.L^{-1}$; température d’extraction et de dés extraction = $25^{\circ}C$; durée du contact pour l’extraction = 10 minutes ; $A/O = 1$.	120
Tableau 4-1. Réactifs utilisés dans cette étude.	123
Tableau 4-2. DESs utilisés dans cette étude et leurs compositions.	126

Tableau 4-3. Concentration de BTA ⁻ dans la phase aqueuse à l'équilibre en fonction de la concentration initiale en lithium. Les concentrations de Li ⁺ et de BTA ⁻ dans la phase organique (LI) à l'équilibre sont également présentées.....	133
Tableau 4-4. Paramètres thermodynamiques calculés.....	140
Tableau 4-5. Rapports de distribution du lithium, du sodium et du calcium en fonction du pH et du rapport métal-lithium ($[M] / [Li]$, avec M = Na ou Ca). [HBTA] = 0,1 M dans [C ₆ mim][Tf ₂ N], et [Li ⁺] _{aq,init} = 28,8 mM. Tous les cations sont présents dans la même solution aqueuse.....	144
Tableau 5-1. Récapitulatif sur la capacité des différents extractants étudiés en ELL à extraire le lithium.....	149
Tableau 5-2. Ligands, LIs et sels de lithium utilisés dans cette étude.....	150
Tableau 5-3. Constantes de stabilité (log <i>K</i>) et paramètres thermodynamiques des complexes de lithium avec trois ligands dans [C ₂ mim][Tf ₂ N], déterminés par ITC à 25 °C.....	163
Tableau 5-4. Constantes de stabilité et paramètres thermodynamiques de complexation de 12C4 et lithium (utilisant des sels contenant différents anions) dans l'acétonitrile et dans le carbonate de propylène à 298,15 K [335].	163

Liste des abréviations et symboles

$[X]_{\text{org}}$: concentration du soluté X en phase organique

$[X]_{\text{aq}}$: concentration du soluté X en phase aqueuse

M^{m+} : cation métallique

D : rapport (coefficient) de distribution

D' : rapport de désextraction

E : rendement d'extraction

$F_{A/B}$ = facteur de séparation du soluté A par rapport au soluté B

O/A ou A/O : rapport volumique des phases organique / aqueux ou (aqueux / organique)

ELL : Extraction Liquide-Liquide

L : extractant ou ligand organique

HSAB : Hard-Soft / Acid-Base (Dur-Mou / Acide-Base)

BLI : Batterie Li-Ion

LI : Liquide Ionique (LIs = Liquides Ioniques)

DES : solvants eutectiques profonds (*Deep Eutectic Solvents*)

VOCs : composés organiques volatils ou solvants organiques volatils

$C_2\text{mim}^+$: cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium

$C_4\text{mim}^+$: cation 1-butyl-3-méthylimidazolium

$C_6\text{mim}^+$: cation 1-hexyl-3-méthylimidazolium

$C_8\text{mim}^+$: cation 1-octyl-3-méthylimidazolium

P_{66614}^+ : cation Trihexyl(tetradecyl)phosphonium

N_{1114}^+ : cation N-triméthyl-N-butylammonium

$C_3\text{mmim}^+$: cation 1-propyl-2,3-diméthylimidazolium

$C_3\text{mpyrr}^+$: cation N-propyl-N-méthylpyrrolidinium

$C_4\text{mpyrr}^+$: cation 1-butyl- N-méthylpyrrolidinium

Tf_2N^- : anion bis ((trifluorométhyl) sulfonyl)-imide

FSI^- : anion bis(fluorosulfonyl)imide

D_2O : oxyde de deutérium

TBP : Tri(n-butyl)phosphate (phosphate de tributyle)

HBTA : benzoyltrifluoroacétone (BTA⁻ : HBTA déprotonée)

TOPO : oxide de trioctylephosphine

12C4 : 1,4,7,10-tetraoxacyclododécane

15C5 : 1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadécane

18C8 : 1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclooctadécane

C222 : 4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10 diazabicyclo[8.8.8]hexacosane

C221 : 4,7,13,16,21-Pentaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.5]tricosane

C21 : 1,4,10-Trioxa-7,13-diazacyclopentadecane

ΔH : variation d'enthalpie

ΔG : variation d'enthalpie libre

ΔS : variation d'entropie

ICP-AES : Spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (*Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry*)

IR : Spectroscopie d'absorption InfraRouge à transformée de Fourier

RMNq : Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire quantitative

CI : Chromatographie Ionique

ITC : Microcalorimétrie de Titration Isotherme

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)

Introduction générale

Le lithium (Li) est considéré comme un élément clé des appareils électriques et électroniques modernes, du moins à court et à moyen terme. Ses propriétés physico-chimiques uniques telles que sa très faible densité ($0,537 \pm 0,003$ [1]) et son grand potentiel électrochimique (E° (V/ESH) = $-3,0401$ [2]) en font un composant essentiel des batteries d'accumulateurs de type lithium-ion (BLI). En 2017, les BLI représentaient environ 37% du marché des batteries [3]. Dans la même année, 39% de la production annuelle de lithium était dédiée aux BLI [3]. Parallèlement, il existe de nombreux secteurs où le lithium est un élément crucial, comme ceux des céramiques et vitrocéramiques, des verres, des lubrifiants et des médicaments [3].

Au cours de ces dernières années, la production des BLI a principalement augmenté en raison de l'électrification des transports et de la croissance de l'utilisation des appareils électriques à batterie. Ces nouveaux usages en mobilité engendrent une demande croissante en lithium [4] qui devrait se prolonger dans les années à venir [4].

Aujourd'hui, le lithium est principalement extrait de deux types de ressources primaires, les saumures et les minerais [5]. Compte tenu des réserves de lithium et de la nécessité d'assurer un équilibre consommation-production sans augmenter considérablement son prix, le recyclage du lithium des BLI usées va devenir un enjeu majeur dans les années futures.

Le recyclage du lithium des BLI usées est encore considéré comme un processus non rentable en raison de sa complexité et de la concurrence des ressources primaires [6]. Les procédés de recyclage des BLI existants se concentrent principalement sur deux métaux, notamment le cobalt et le nickel, pour des raisons économiques et aussi environnementales [7].

Les principaux procédés proposés dans la littérature pour le recyclage des batteries sont des procédés pyrométallurgiques ou hydrométallurgiques [8]. Les procédés hydrométallurgiques conviennent davantage aux traitements des matières secondaires permettant le recyclage de métaux d'une manière plus économique et écologique. En effet, ils consomment moins d'énergie et émettent moins de gaz nocifs par rapport aux procédés pyrométallurgiques. De plus, dans le cas des procédés pyrométallurgiques, le lithium est souvent éliminé avec les déchets.

L'étape cruciale dans un procédé hydrométallurgique est l'étape de purification du soluté. Il existe de nombreuses techniques pour la purification des métaux à partir de solutions aqueuses, telles que l'extraction liquide-liquide (ELL), la précipitation, la filtration membranaire, l'électrodéposition, *etc.* [9]. Parmi toutes ces techniques, l'extraction liquide-liquide possède de nombreux avantages comme son faible coût d'exploitation, la simplicité de l'équipement et du fonctionnement, la possibilité de faire face à de faibles concentrations de métaux et la possibilité d'obtenir une bonne sélectivité et un haut niveau pureté ([10], [11]). Mais son principal inconvénient est la consommation d'énormes quantités de solvants organiques toxiques.

Le règlement européen de 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables aux substances chimiques (REACH) [12] a donné une forte impulsion au développement de processus industriels plus « verts » ce qui implique de limiter l'utilisation de solvants organiques toxiques. Ce règlement a donc engendré une mise en œuvre croissante de procédés plus respectueux de l'environnement, favorisant davantage l'utilisation de nouveaux solvants éco-compatibles comme les liquides ioniques (LIs). Ces solvants sont des sels ayant une faible température de fusion, par convention, inférieure au point d'ébullition de l'eau (100 °C) [13]. Contrairement aux composés organiques volatils (COV), les LIs sont non-volatils, non-inflammables et non explosifs [13]. Grâce à ces propriétés remarquables, ils sont donc considérés comme des alternatives potentielles aux COVs ayant un impact négatif sur l'environnement et la santé humaine.

Les LIs ont suscité un intérêt croissant depuis les années 2000 dans le domaine de l'extraction liquide-liquide des métaux. Leur utilisation, en plus de répondre à des enjeux environnementaux doit également présenter de bonnes performances. Ils doivent avoir au moins une efficacité et une sélectivité d'extraction au moins équivalente à celle des solvants organiques classiques. Toutefois, l'utilisation des LIs fait souvent intervenir des mécanismes d'extraction plus complexes que ceux connus dans le cas des solvants organiques classiques [14] ce qui a pour conséquence de limiter leur utilisation à l'échelle industrielle [15].

Une étape importante du processus hydrométallurgique implique la dissolution (lixiviation) des matériaux dans de l'acide minéral concentré. Par conséquent,

l'extraction du lithium pour son recyclage doit pouvoir être réalisée à partir d'une phase aqueuse acide. Toutefois, la solution de lixiviation peut avoir été préalablement traitée par des processus permettant l'élimination et la récupération d'autres espèces métalliques comme le fer le cobalt et le nickel. Dans ce cas, l'extraction du lithium doit alors fonctionner à partir d'un milieu basique qui sera moins complexe, mais où la présence de certains métaux tels que le sodium, le calcium etc. doit être prise en compte. Ainsi, nous avons décidé de chercher à mettre au point un système d'ELL pour extraire le lithium d'abord d'un milieu acide, et ensuite d'un milieu basique.

L'élément clé pour une extraction réussie d'un ion métallique est l'extractant (ligand organique spécifique). Ce dernier est le constituant actif d'un solvant responsable du transfert du cation de la phase aqueuse vers la phase organique. Son choix constitue une étape cruciale pour tout processus d'ELL.

L'étude bibliographique a montré que plusieurs ligands ont déjà été mentionnés comme extractants efficaces du lithium. Les extractants organophosphorés neutres et les β -dicétones sont les deux familles d'extractants les plus étudiées. Cependant, il reste beaucoup d'obstacles à la commercialisation de ce type de systèmes, tels que la corrosion des équipements, le coût élevé des extractants, le manque de compréhension du mécanisme d'extraction, ainsi que l'utilisation de solvants organiques toxiques.

Ce travail s'inscrit dans le cadre du développement d'un processus de recyclage du lithium à partir des BLI par voie hydrométallurgique. Dans ce contexte, cette thèse possède un double objectif pratique et fondamental : développer un système d'extraction liquide-liquide du lithium qui soit efficace, sélectif, respectueux de l'environnement et comprendre les mécanismes d'extraction qui interviennent.

Le manuscrit est organisé de la façon suivante :

- Le **chapitre 1** est consacré à la partie bibliographique qui a pour objectif de fournir les informations essentielles sur le lithium, les batteries au lithium et les bases de l'ELL ainsi que les connaissances actuelles sur les LIs et leur utilisation dans l'ELL des ions métalliques. En fin de ce chapitre, une section est dédiée à l'état de l'art sur l'extraction du lithium issu de différentes ressources.
- Les **chapitres 2, 3 et 4** traitent les principaux systèmes d'extraction étudiés lors de

cette thèse. En effet, les recherches effectuées sur l'ELL du lithium ont été subdivisées en différentes parties en fonction de l'extractant utilisé, à savoir le TBP, le HBTA et le C222. Pour une meilleure compréhension des mécanismes d'extraction, une approche quantitative basée sur le principe d'électroneutralité a été utilisée dans les différentes études.

- Le **chapitre 5** : dans ce dernier chapitre, les grandeurs thermodynamiques de la complexation et de l'extraction du lithium par les ligands préalablement étudiés ont été déterminées par microcalorimétrie en milieu homogène et biphasique. L'objectif principal de cette étude a été de mieux comprendre les systèmes d'extraction du lithium dans un milieu LI en s'intéressant à l'échelle moléculaire.

1 Bibliographie

1.1 Introduction

Ce premier chapitre traite les trois sujets clés de cette thèse, à savoir le lithium, l'extraction liquide-liquide et les liquides ioniques. En premier lieu, les propriétés du lithium et le contexte actuel du recyclage du lithium à partir des batteries de lithium sont énoncés. Dans un deuxième temps, les principes de l'extraction liquide-liquide (ELL) et de la chimie de coordination d'une façon générale sont présentés. Ensuite, les données de la littérature sur les liquides ioniques (LIs), leur utilisation en ELL et leurs mécanismes d'extraction seront présentés. Enfin un état de l'art des systèmes chimiques pour l'extraction du lithium est présenté.

1.1.1 Lithium

Le lithium (symbole chimique Li) est un élément chimique appartenant à la famille des métaux alcalins. Il est le 33^{ème} élément le plus abondant sur Terre avec une abondance moyenne de 0,0007% [16]. Le lithium a été découvert en 1817 par le chimiste suédois Johan August Arfwedson (**Figure 1-1**). Ce dernier avait détecté la présence d'un nouvel élément en analysant une roche minérale appelée pétalite ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$). Ce nouveau élément a été nommé « lithion/ lithina », à partir du mot grec « lithios » signifiant « pierre », en référence à sa découverte dans un solide minérale contrairement au potassium et au sodium [16]. Il existe deux isotopes stables du lithium, ^6Li et ^7Li , avec une abondance relative naturelle de 7,53% et de 92,4%, respectivement [17].



Figure 1-1. Johan August Arfwedson, symbole chimique du lithium et la roche pétalite.

A l'état naturel, le lithium n'existe pas sous forme de métal pur à cause de sa haute réactivité avec l'eau et l'air. Il existe donc uniquement sous forme de composés ioniques.

En solutions aqueuse, le nombre d'hydratation de l'ion lithium Li^+ est 4 ([18], [19], [20]). Cependant, certains auteurs proposent le nombre d'hydratation 6 [21]. Des rayons ioniques de 0,60 et 0,79 Å ont été proposés pour le lithium de coordination 4 et 6, respectivement [22]. Le lithium est l'élément le plus petit des métaux alcalins et le plus fortement hydraté ($-519 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [23]) avec la présence très probable d'une seconde couche d'hydratation [22].

1.1.2 Lithium : demande et production

La **Figure 1-2** indique les principales utilisations finales du lithium et les quantités utilisées pour chaque application en tonnes.

Le lithium est extrait essentiellement sous forme de carbonate de lithium (Li_2CO_3) [5]. Ce dernier est utilisé directement comme dans le cas des verres et céramiques, ou bien il est transformé en hydroxyde de lithium (LiOH) ou en chlorure de lithium (LiCl). LiOH sert à produire des composés inorganiques spéciaux comme absorbeurs de dioxyde de carbone ou est transformé en phosphate de lithium (Li_3PO_4), ou en hypochlorite de lithium (LiOCl). LiCl est utilisé dans les batteries comme électrolyte, dans le traitement de l'air ou également transformé en lithium métallique [24] qui est utilisé à son tour principalement dans la production de composés organolithiens [25].

Le lithium a également des applications importantes dans les industries nucléaire et pharmaceutique. L'isotope ^6Li trouve des utilisations dans les dispositifs thermonucléaires, le blindage neutronique et la production de tritium [25]. Dans l'industrie pharmaceutique, certains sels de lithium sont utilisés pour le traitement de certaines maladies comme les troubles bipolaires [26].

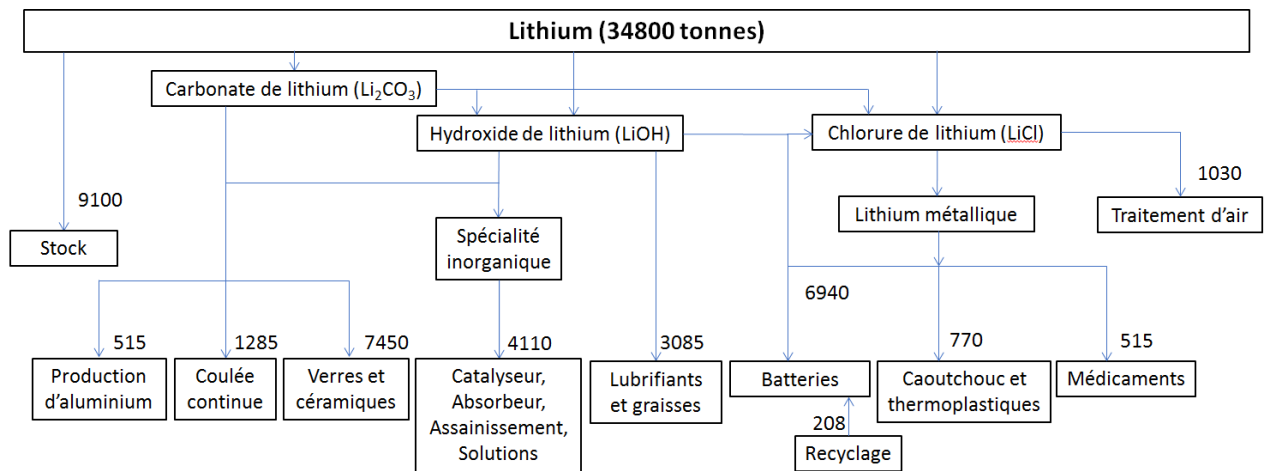


Figure 1-2. Les principales utilisations finales du lithium et les quantités utilisées dans chaque application en 2011. Adaptée de la référence [5].

La production mondiale de lithium en 2015 a été d'environ 49 400 tonnes [27], et la consommation a atteint environ 33 300 tonnes. Une augmentation de consommation d'environ 14% a été enregistrée en 2016. Cette augmentation soudaine a entraîné une hausse du prix du lithium d'environ 40 à 60% par rapport à 2015.

La **Figure 1-2** indique également que les batteries, les verres et les céramiques consomment la plus grande quantité de l'ensemble de la production mondiale du lithium. Ces dernières années, la proportion du lithium extrait annuellement dédiée aux batteries a connu une augmentation significative. En effet, elle est passée de 12% en 2003 à 35% en 2015 [28], et puis à 46% en 2019 comme le montre la **Figure 1-3**. Cette forte demande en lithium pour les batteries continuera très probablement à augmenter dans les prochaines années. En raison de cela et du fait de sa grande importance économique, le lithium est considéré comme un métal critique [29].

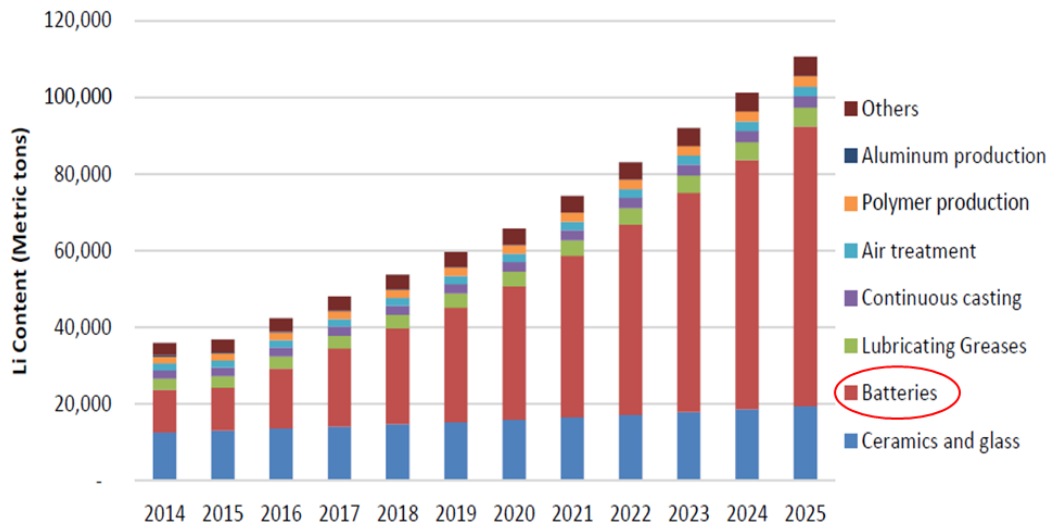


Figure 1-3. Projection de la demande mondiale de lithium: scénario de base [30].

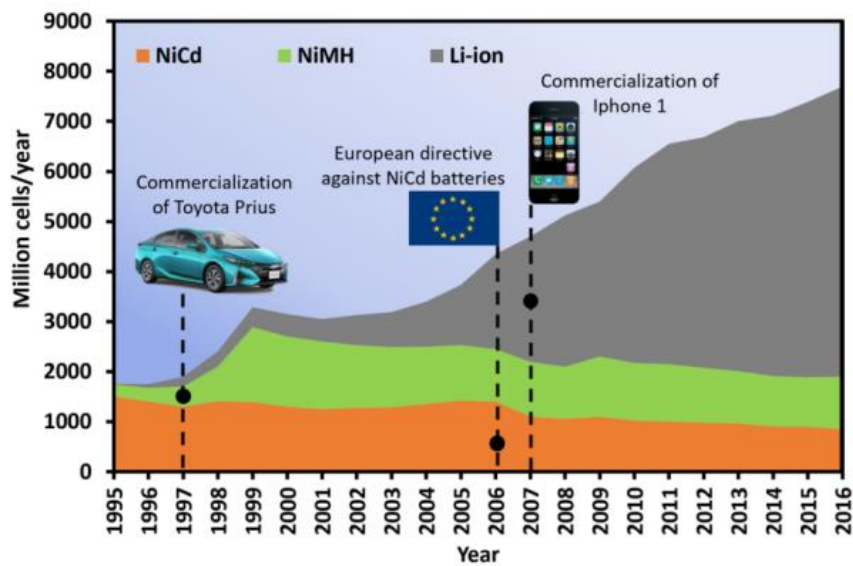
1.1.3 Batteries au lithium

Le lithium est le métal le plus léger, sa masse volumique est de $0,537 \pm 0,003$ g/cm³ [1]. Il possède également un grand potentiel électrochimique. Ces propriétés uniques lui permettent de stocker et de transporter l'énergie très efficacement, et par conséquent d'être un élément essentiel dans la fabrication de batteries.

Les batteries rechargeables au lithium appelées Batteries Li-Ion (BLI) sont très utilisées dans diverses applications (**Figure 1-4(a)**) en raison de leurs nombreux avantages, tels que leur densité d'énergie élevée, leur miniaturisation (réduction des facteurs de taille et de poids), mais aussi leur faible autodécharge, leur forte résistance thermique et leur longue durée de vie (c'est-à-dire, leur nombre de cycles charge-décharge élevé) [31]. Après leur commercialisation pour la première fois en 1991 par l'entreprise japonaise d'électronique *Sony Corporation* [32], les BLI ont rapidement dominé le marché des batteries (**Figure 1-4(b)**).



(a)



(b)

Figure 1-4. (a) Les principales applications des batteries Li-ion. (b) L'évolution du marché mondial des batteries entre 1995 et 2016 [33].

Les marchés des véhicules électriques et des véhicules électriques hybrides constituent des domaines clés pour lesquels la demande en lithium continue d'augmenter rapidement. En effet, la fabrication des batteries des voitures électriques nécessite de grandes quantités de lithium, contrairement à celles des appareils électroniques qui connaissent aussi une forte croissance de la demande. Par exemple, pour une batterie de 20 kWh, il faut environ 4 kg de lithium [34].

Le succès de la commercialisation des véhicules électriques dépend donc essentiellement, au moins à court et moyen terme, d'une fourniture de lithium suffisante et à un prix raisonnable. Cette dépendance provient du fait qu'il n'y a aucun matériau

actuellement connu pouvant rivaliser avec le lithium en termes de performances et de coût [35]. De plus, comme il a été mentionné précédemment, les BLI sont capables de stocker une grande quantité d'énergie pour un volume et un poids réduit, ce qui explique leur importance pour les constructeurs de voitures électriques.

La production d'énergie à partir des ressources renouvelables et l'électrification des moyens de transport sont des enjeux d'avenir essentiels. En Europe, l'augmentation de la production des véhicules électriques est hautement souhaitable afin d'atteindre l'objectif du Conseil européen de réduire l'émission des gaz à effet de serre (GES) à raison de 80 à 95 % à l'horizon de 2050 par rapport au niveau de 1990 ([36], [37]).

La **Figure 1-5** présente des projections de ventes mondiales annuelles de voitures électriques par pays entre 2017 et 2030 données par *Bloomberg New Energy Finance* [38]. Dans le même sens, l'Agence Internationale de l'énergie a donné un scénario détaillé sur l'évolution du marché des véhicules électriques et hybrides pour lesquels elle prévoit que leur production augmentera rapidement jusqu'à dépasser les 100 millions de véhicules en 2050 [39].

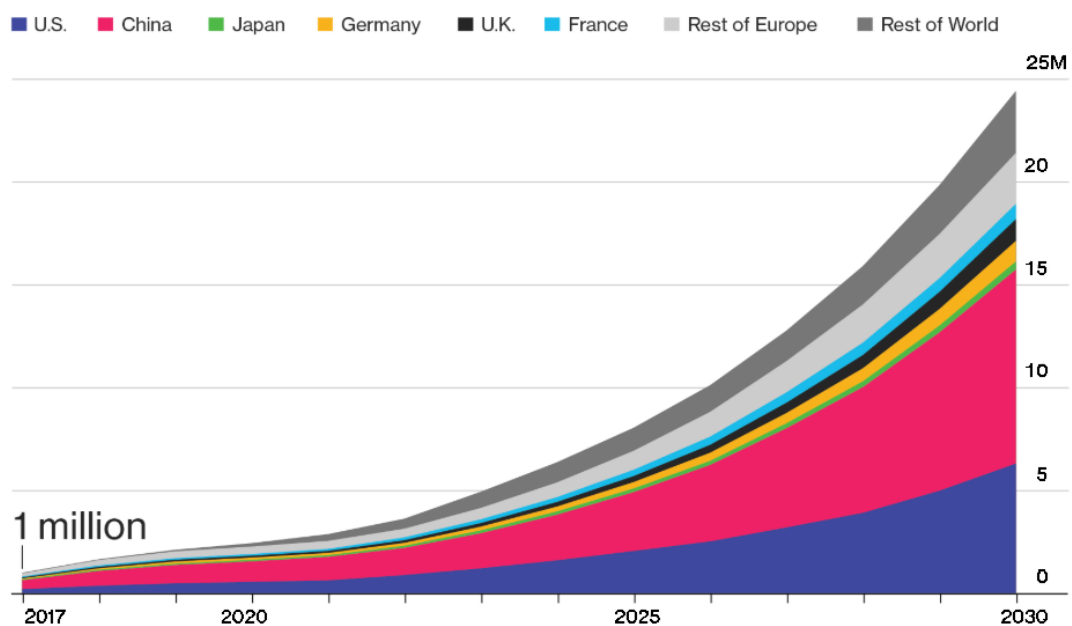


Figure 1-5. Demande prévue de batteries lithium-ion pour les véhicules électriques [38].

1.1.3.1 Fonctionnement des BLI

Une batterie est un ensemble d'accumulateurs. Un accumulateur est une cellule électrochimique constituée d'une électrode positive, d'une électrode négative et d'un électrolyte. Contrairement à une pile, un accumulateur est rechargeable. Il fonctionne comme un générateur lors de la décharge et un récepteur lors de la charge.

Dans le cas d'une BLI (**Figure 1-6**), une cellule est composée principalement de :

- Une électrode positive poreuse (= la cathode en mode décharge) ;
- Une électrode négative poreuse (=l'anode en mode décharge) ;
- Un électrolyte ;
- Des collecteurs de courant.

Le lithium est l'élément clé de cette cellule. Des ions lithium se déplacent entre les deux électrodes en passant à travers l'électrolyte.

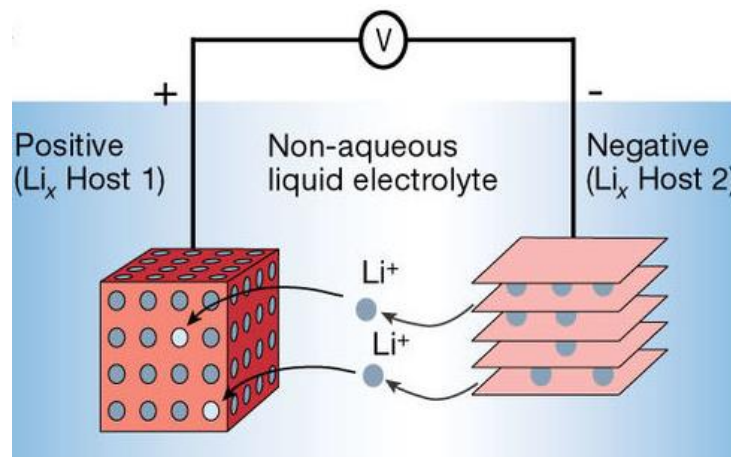


Figure 1-6. Schéma et principe de fonctionnement d'une cellule Li-ion (en mode décharge) [40].

Le principe de fonctionnement d'une cellule Li-ion est le suivant :

- **Lors de la décharge :**

A l'anode, il se déroule la réaction d'oxydation suivante :



Les ions de lithium libérés migrent vers la cathode à travers l'électrolyte non-aqueux ayant une bonne conductivité ionique et une mauvaise conductivité électrique.

Les électrons circulent dans un circuit extérieur permettant ainsi de générer un courant électrique.

A la cathode, il se déroule la réaction de réduction suivante :



Les ions lithium réagissent avec les électrons et s'insèrent dans les sites vacants du matériau cathodique.

- **Lors de la charge :**

Lors de la charge, le générateur impose le processus inverse. L'électrode positive devient anode où se déroule la réaction d'oxydation permettant de libérer les ions lithium et les électrons. Les ions lithium migrent vers l'électrode négative (devenue cathode). Ce processus permet à la cellule d'emmagasiner, à nouveau, de l'énergie électrique sous forme d'énergie chimique.

Il est important de noter qu'il existe différents types de BLI en fonction des matériaux utilisés comme électrode positive et comme électrode négative.

1.1.3.2 Matériaux de cathode

La principale condition pour qu'un matériau soit utilisé dans une BLI est de réagir avec le lithium d'une façon réversible sans que sa structure ne change durant le processus de charge/décharge (insertion/désinsertion du lithium) [41]. De plus, il doit être un bon conducteur électrique. Les principales familles de matériaux utilisés comme cathodes sont présentées dans le **Tableau 1-1**.

Tableau 1-1. Principaux matériaux de cathode utilisés dans les BLI. Adaptée de la référence [42].

Famille	Formule chimique	Abréviation	Capacité spécifique théorique (mAh.g ⁻¹)
Oxydes lamellaires (LiMO ₂) avec M=Co, Ni, Mn...	LiCoO ₂	LCO	160
	LiNi _{0,8} Co _{0,15} Al _{0,05} O ₂	NCA	200
	LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	NMC	180
Oxydes de type spinelle	LiMn ₂ O ₄	LMO	120
Phosphates de type olivine LiMPO ₄ M= Ni, Mn, Fe...	LiFePO ₄	LFP	170
Matériaux à base de soufre	Li ₂ S _n , n=1, 2, 3, 4, 6, 8	Li-S	1000

L'électrode en dioxyde de cobalt et de lithium (LiCoO₂) est la plus populaire dans les BLI, car elle présente une forte densité d'énergie et une synthèse relativement simple [43]. Cependant, cette électrode présente quelques inconvénients. D'une part, elle contient du cobalt qui est un élément relativement cher par rapport à d'autres métaux de transition (Fe, Ni, Mn...), et d'autre part ses performances se dégradent avec le nombre de cycles de décharge/charge (cyclabilité) [44].

La technologie des BLI à base de LiCoO₂ ne semble pas promise à un bel avenir. En effet, les fabricants de véhicules électriques, se dirigent vers des batteries plus sûres et mieux optimisées [45], notamment avec la substitution du cobalt par le nickel et/ou le manganèse.

1.1.3.3 Matériaux d'anode

Les principaux matériaux d'anode sont présentés dans le **Tableau 1-2**. Le graphite est le matériau de choix pour l'anode des BLI parce qu'il présente une bonne stabilité mécanique, une bonne conductivité, un faible coût et une faible expansion volumique [46].

Bien que le lithium métallique possède une capacité spécifique théorique très élevée, son application pratique comme anode (dans ce cas la batterie est appelée batterie lithium-métal) a été limitée, principalement pour sa faible cyclabilité. De plus,

elle présente des risques d'explosions à cause des courts-circuits engendrés par la croissance dendritique du lithium (agrégation du lithium) durant le cycle de recharge [47].

Tableau 1-2. Principaux matériaux d'anode utilisés dans des batteries Li-ion. Adaptée de la référence [42].

Famille	Formule chimique	Abréviation	Capacité spécifique théorique (mAh.g ⁻¹)
Lithium métallique	Li	Li	3800 - 4000
Matériaux carbonés, Graphite	LixC ₆	C	300 - 800
Alliages (Si, Sn, Ge, Pb...)	LiSi	LiSi	1000 - 3500
Matériau à base de titane	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	LTO	180

Actuellement, de nombreuses recherches se concentrent sur l'optimisation des batteries lithium-métal, qui présentent la capacité spécifique la plus élevée possible, afin d'améliorer l'autonomie des BLI. Ces recherches tentent de limiter la croissance des dendrites par l'utilisation d'électrolytes solides (polymères ou céramiques) [47]. Un éventuel développement industriel de ce type de batterie, utilisant le lithium métallique comme anode, engendrerait par la suite une augmentation encore plus importante de la demande en lithium.

1.1.4 Ressources de lithium

Le lithium se trouve essentiellement en Amérique du Sud (Bolivie, Chili, Argentine et Brésil), viennent ensuite l'Amérique du Nord, la Chine et l'Australie comme on peut le voir dans la **Figure 1-7**.

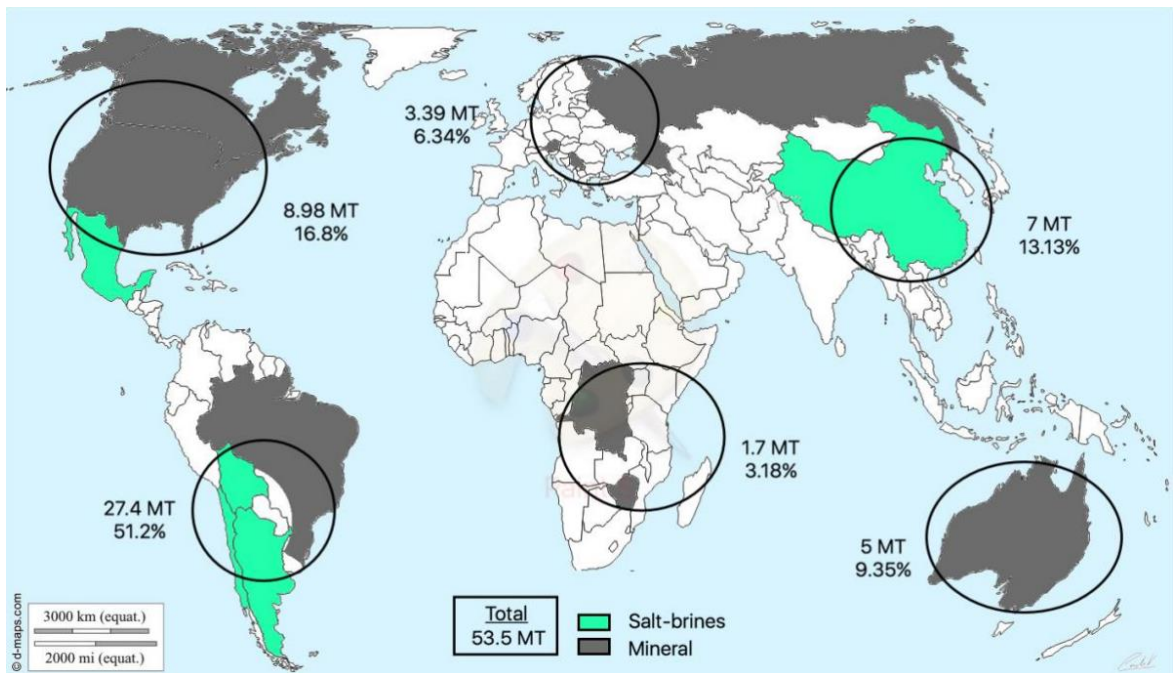


Figure 1-7. Répartition géographique des ressources mondiales de lithium [48].

Bien que la Bolivie soit le pays qui possède le plus de réserves, le marché de production du lithium est dominé par l’Australie (**Figure 1-8**). La production du lithium a augmenté considérablement ces dernières années afin de répondre à la hausse de la demande mondiale.

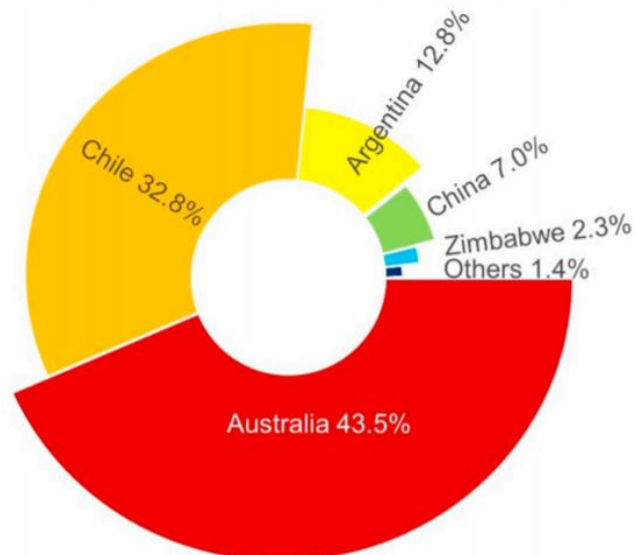


Figure 1-8. Principaux pays producteurs de lithium en 2018 [49].

Trois types de gisements de lithium peuvent être distingués :

- **Les minerais de lithium** : ce sont des roches contenant du lithium (spodumène, jadarite, argiles au lithium (ectorite)).
- **Les Saumures** : elles sont classées en trois catégories : saumures géothermiques (eaux géothermales), saumures de champs pétrolifères (saumures issues de l'exploitation du pétrole) et saumures continentales. Ces dernières sont des grands lacs salés asséchés ou partiellement asséchés. Elles constituent plus de 50% des réserves mondiales de lithium et sont les plus exploitables. On peut citer la saumure de Salar de Atacama au Chili qui contient 6,3 millions de tonnes (Mt) de lithium, ou encore la saumure de Salar de Uyuni en Bolivie (10,2 millions de tonnes de Li) [28]. La teneur en lithium de la plupart des saumures est estimée entre 200 et 700 mg.L⁻¹ et quelques saumures contiennent plus de 1000 mg.L⁻¹ de lithium.
- **Eau de mer** : la quantité de lithium dans les mers et les océans dépasse 230 Mt avec une concentration d'environ 0,17 mg.L⁻¹ [50].

Une étude détaillée a été menée par Vikström *et al.* [34] sur les réserves mondiales de lithium et leurs capacités de production. Ils ont quantifié les réserves en lithium de 112 sites dans le monde, comprenant à la fois des saumures et des dépôts rocheux, mais en écartant la possibilité d'extraire le lithium des océans. L'étude conclut que les ressources mondiales de lithium sont estimées à 65,32 Mt, mais les réserves de lithium accessibles (volumes récupérables) à court et moyen terme seraient de 15,5 Mt à 30,5 Mt dans le meilleur des cas. La différence entre les ressources disponibles et les réserves est due à la difficulté d'extraire le lithium de certaines ressources, ainsi qu'aux effets négatifs d'une éventuelle extraction sur l'environnement et la population.

1.1.5 Extraction du Lithium

Dans cette section, un bref aperçu des procédés utilisés pour extraire le lithium des différentes ressources primaires et secondaires est fourni.

1.1.5.1 Extraction du lithium à partir de minerais et d'argiles

Il existe plusieurs minerais contenant du lithium (**Tableau 1-3**). Les voies de traitement de ces minerais pour l'extraction du lithium sont relativement similaires (**Figure 1-9**). Ce processus minier classique implique tout d'abord une étape de broyage,

suivie d'une étape de séparation en utilisant des techniques telles que la séparation magnétique ou la flottation pour produire un concentré d'environ 6% en Li₂O de la masse du contenu. Ce concentré contenant Li₂O de structure α-spodumène subit un traitement thermique à environ 1040 à 1100 °C pour convertir la structure α-spodumène en β-spodumène. Cette dernière structure est considérée comme moins résistante aux attaques chimiques lors de la lixiviation. À ce stade, les processus divergent en trois catégories qui sont détaillés plus en détail par Fei Meng *et al.* [51]. Pour éliminer les principales impuretés (Ca, Al, Mg, Fe), une étape de purification par précipitation est ensuite effectuée suivie d'une concentration du lithium par évaporation ou une résine échangeuse d'ions. Les dernières étapes de cristallisation, de carbonatation ou d'électrodialyse sont enfin réalisées pour produire les composés de lithium (Li₂CO₃, LiCl, LiOH).

Tableau 1-3. Liste des principaux minerais contenant du lithium avec leur teneur en lithium.
Adaptée de la référence [52].

Minerai	Formule chimique	Li (%)
Spodumène	LiAlSi ₂ O ₆	3,73
Lépidolite	K(Li,Al) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (F,OH) ₂	3,58
Zinnwaldite	KLiFeAl(AlSi ₃)O ₁₀ (F,OH) ₂	1,59
Amblygonite	(Li,Na)Al(PO ₄)(F,OH)	3,44
Pétalite	LiAlSi ₄ O ₁₀	2,09
Argiles : Hectorite	Na _{0,3} (Mg,Li) ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	0,54

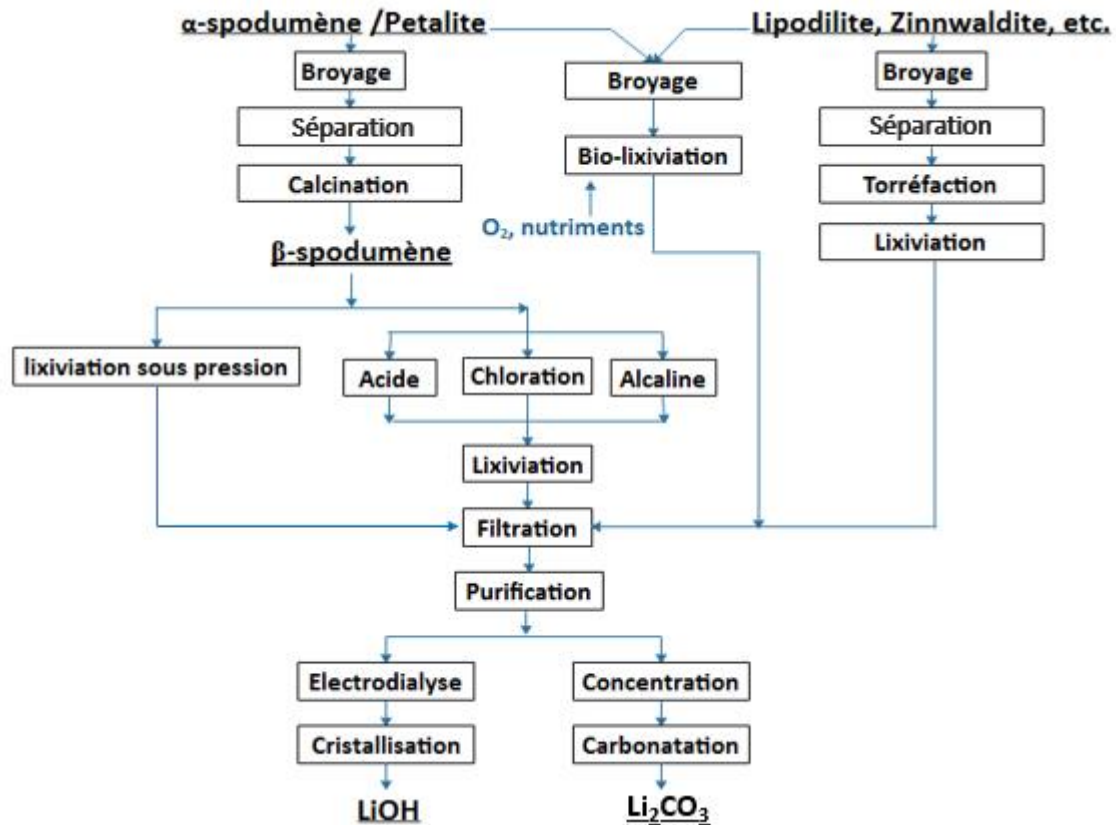


Figure 1-9. Schéma général pour la production de composés de lithium à partir de sources minérales. Adaptée de la référence [52].

1.1.5.2 Extraction du lithium à partir de saumures continentales

Comme cela a été évoqué précédemment, l'essentiel de la production mondiale du lithium (environ 65% en 2017) provient des saumures continentales [5]. L'importance des saumures continentales dans la production du lithium s'explique principalement par le faible coût d'extraction qui est 30 à 50% moins cher par rapport aux minerais [52]. La teneur massique en lithium dans les saumures varie entre 0,002% (Sua Pan, Inde) et 0,157% (Salar de Atacama, Chili) [53].

Les procédés d'extraction du lithium à partir des saumures consistent généralement en une série d'opérations commençant avec la concentration du lithium par évaporation, puis l'élimination des impuretés et enfin sa précipitation (**Figure 1-10**). Cependant, certaines étapes peuvent différer d'un procédé à l'autre en raison de la différence de la composition chimique des saumures et de la teneur en lithium par rapport aux impuretés présentes (Mg, Na, K, Ca, etc.). L'étape d'évaporation naturelle

peut durer entre un et deux ans en fonction du climat de la localisation de la saumure [5].

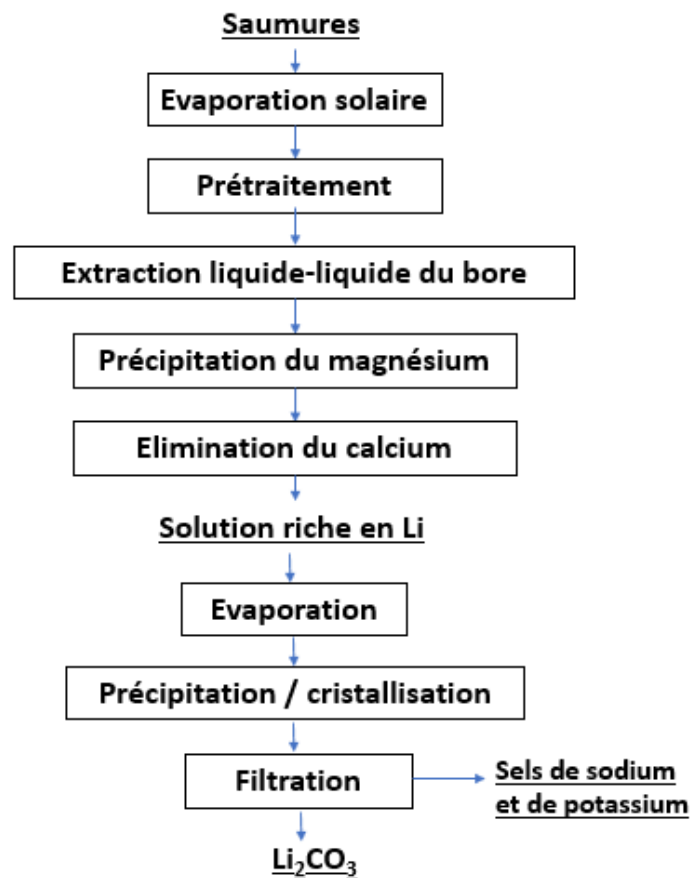


Figure 1-10. Schéma général de la production de carbonate de lithium à partir de saumures continentales. Adaptée de la référence [51].

1.1.5.3 Extraction du lithium à partir de l'eau de mer, des eaux géothermales et des saumures de champs pétrolifères

La concentration du lithium dans de l'eau de mer, les eaux géothermales et les saumures de champs pétrolifères est de l'ordre de $0,17 \text{ mg.L}^{-1}$ [50], 250 mg.L^{-1} [54] et 100 mg.L^{-1} [55], respectivement. A ce jour, il n'existe pas de dispositif à l'échelle industrielle pour l'extraction du lithium à partir de ces différentes ressources.

Pour l'eau de mer, la concentration du lithium y est très faible et par conséquent, son extraction par un procédé tel que celui utilisé dans le cas des saumures, représenterait de trop grands volumes d'eau à traiter pour de petites quantités de métal. Plusieurs autres procédés ont été développés à l'échelle du laboratoire et ils sont basés

sur différents processus tels que la co-précipitation, l'échange d'ions, l'extraction liquide-liquide ou les membranes [3], [51].

La concentration relativement importante du lithium dans les eaux géothermales a amené certains pays à envisager des protocoles d'extraction à partir de cette ressource. En France, les eaux géothermales d'Alsace contiennent 150 à 200 mg.L⁻¹ de lithium, avec une quantité totale accessible estimée à 2 Mt [56]. Cette eau géothermale est utilisée pour la production d'électricité. Elle est extraite d'une profondeur de 3 500 à 5 000 mètres et arrive à la surface à une température de 165 °C. Dans ce contexte, une opération-pilote pour l'extraction du lithium a été réalisée [56].

Les saumures issues de l'extraction pétrolière ont été largement ignorées en tant que sources commerciales de lithium, en partie à cause de leur faible teneur en lithium par rapport aux autres ions et de la difficulté que ces ions posent pour sa récupération [57]. Cependant, il y a de plus en plus d'études qui s'intéressent à ces saumures [57], [58].

1.1.5.4 Extraction du lithium à partir du recyclage des BLI

Le recyclage du lithium fait principalement référence au recyclage des BLI. Le Lithium utilisé dans d'autres applications comme les verres et les céramiques, ne peut pratiquement pas être recyclé en raison de l'impossibilité technique du recyclage. Comme vu précédemment, une BLI est constituée de plusieurs composants qui sont présentés dans le **Tableau 1-4**.

Tableau 1-4. Composition d'une BLI en pourcentages massiques [59].

Composant	m (%)
Enveloppe	~20-25
Electrode positive	~25-30
Electrode négative	~14-19
Electrolyte, Séparateur	~10-15
Feuille de cuivre	~5-9
Feuille d'aluminium	~5-7

Les feuilles de cuivre et d'aluminium jouent le rôle de collecteurs de courant à l'anode et à la cathode, respectivement. L'électrolyte est souvent sous forme d'un mélange d'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) et d'un solvant organique comme le carbonate d'éthylène ou le carbonate de diméthyle. Le séparateur est souvent du polypropylène ou du polyéthylène. Etant donné que le lithium n'existe que dans les électrodes et l'électrolyte, la contribution du lithium à la masse totale de la batterie reste faible et ne dépasse pas les 5% à 7% [60]. La quantité des autres métaux varie entre 5% et 20% pour le cobalt (Co) et entre 5% et 10% pour le nickel (Ni). Ces larges plages de valeurs viennent du fait que la composition exacte des BLI diffère d'un fabricant à l'autre.

Le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (UNEP) estime que le taux de recyclage actuel du lithium à partir des BLI en fin de vie est de l'ordre de 1% [61]. Seulement deux sociétés, sur l'ensemble des sociétés spécialisées dans le recyclage des batteries en Europe, recyclent le lithium (Accurec en Allemagne et Recupyl en France) [62]. Il faut noter également, que seulement environ 3% des BLI du monde entier sont recyclées [34]. Certains chercheurs prévoient que pour éviter une éventuelle crise d'approvisionnement en lithium, il faudrait un recyclage de 100% des BLI avec un minimum de 90% de récupération du lithium [63]. Il faut noter qu'à ce jour, les travaux de recherche sur le recyclage des BLI se concentrent principalement sur le Co et Ni pour des raisons économiques et environnementales [7], [8].

Les principaux procédés pour le recyclage des BLI sont présentés dans la **Figure 1-11**. Les plus utilisés sont les procédés pyrométallurgiques et hydrométallurgiques. Dans le cas des procédés bio-hydrométallurgiques, les acides produits par l'activité des microorganismes favorisent la lixiviation des métaux [64].

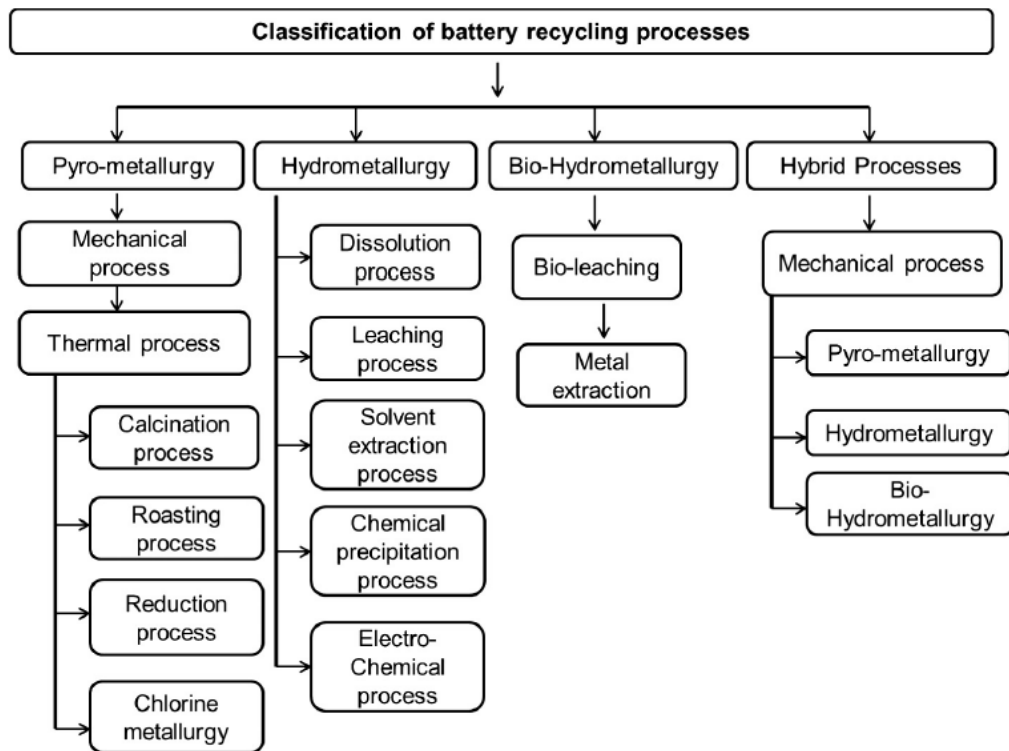


Figure 1-11. Classification des procédés de recyclage des BLI [3].

- **La pyrométallurgie** consiste en un traitement thermique des minerais/déchets pour amener des transformations physiques et chimiques dans les matériaux afin de permettre la récupération des métaux d'intérêt [65]. Un procédé pyrométallurgique typique pour recycler les métaux des BLI usagées est basé sur la fusion des batteries à haute température (1000 °C) où les composés organiques (graphite, électrolyte) sont éliminés; ensuite, les métaux comme le Co et le Ni sont récupérés sous forme d'alliages [66]. Ce type de procédés a l'avantage d'être « rapide », « simple » et d'accepter des intrants variés mais en revanche sa consommation d'énergie très élevée [67], et la pollution de l'environnement causée par les gaz émanants [68] entravent son application. De plus, dans les procédés pyrométallurgiques, le lithium et l'aluminium sont généralement perdus dans les cendres et les scories générées [69].
- **L'hydrométallurgie** consiste à récupérer des métaux par un traitement en phase liquide. Les procédés hydrométallurgiques doivent être précédés d'un processus mécanique tel que le broyage [65]. Ce type de procédés possède de nombreux avantages par rapport à la pyrométallurgie, comme la possibilité de récupérer une

plus grande quantité d'éléments avec une plus grande pureté, de plus faibles coûts d'exploitation et la libération de moins d'émissions [3]. Cependant, il présente certains inconvénients comme sa complexité, car chaque type de batterie nécessite un traitement chimique adapté aux métaux présents, et la formation d'une pollution secondaire en raison de l'utilisation de grandes quantités d'acide, de base et de précipitant [68].

Aujourd'hui, la voie pyrométallurgique est la plus courante pour le recyclage des BLI usagées. Elle est utilisée par la plupart des entreprises telles que Umicore (Belgique), Dowa et Sumitomo (Japon), Accurec (Allemagne), Batrec (Suisse) et Nickelhütte Aue GmbH (Allemagne) [70]. En parallèle, seulement trois entreprises exploitent la voie hydrométallurgique : Recupyl (France), JX Nippon Mining (Japon) et Retrie Technologies (USA) [70]. Il est intéressant de constater que la voie hydrométallurgique pour le recyclage des BLI a gagné en maturité au cours de ces dernières années malgré sa complexité et grâce aux nombreux travaux sur le sujet [71].

La **Figure 1-12** présente le schéma d'un procédé typique de recyclage des BLI par hydrométallurgie. Les risques potentiels du recyclage des BLI usagées sont principalement liées à leurs états de charge [72]. D'une façon générale, il est connu que les BLI présentent de réels dangers car elles peuvent exploser ou s'auto-enflammer [73]. La cause principale de ces dégradations est la formation de courts-circuits lorsque la cathode et l'anode entrent directement en contact, ce qui dégage beaucoup de chaleur en peu de temps [74]. Le **prétraitement** des BLI est donc une étape préliminaire primordiale dans un processus de recyclage par hydrométallurgie. Pour cette raison, deux méthodes ont été proposées dans la littérature : (i) l'utilisation de solutions diluées de chlorure de sodium (NaCl) [75], ou de sulfate de fer (FeSO₄) [76] ou (ii) la réfrigération des BLI usagées avec de l'azote liquide [77]. La deuxième étape est l'étape de **démantèlement**. En effet, les deux électrodes, la cathode et l'anode, contiennent des adhésifs qui permettent de relier les matériaux actifs des électrodes (par exemple LiCoO₂ et graphite) et les collecteurs de courant. L'adhésif le plus commun est le polyfluorure de vinylidène (PVDF) [78]. Or, il est important d'éliminer cet adhésif afin de pouvoir séparer les matériaux actifs des collecteurs de courant. L'élimination du PVDF permet aussi de s'affranchir des problèmes qui peuvent être rencontrés à l'étape

de lixiviation à cause de sa faible solubilité dans les phases aqueuses. Deux processus peuvent être utilisés : (i) le traitement thermique en mettant les électrodes dans un four à haute température pour brûler le carbone et les composants organiques ou (ii) le traitement par un solvant organique qui permet de dissoudre le PVDF. Dans ce dernier cas, plusieurs solvants organiques polaires ont été utilisés comme le *N*-methylpyrrolidone (NMP) [71] ou le diméthylsulfoxyde (DMSO) [79]. Il a été démontré que l'immersion des électrodes dans le NMP pendant 1h à 100 °C [80], ou encore à 80 °C avec une assistance par ultrasons [81], permet de dissoudre efficacement le PVDF.

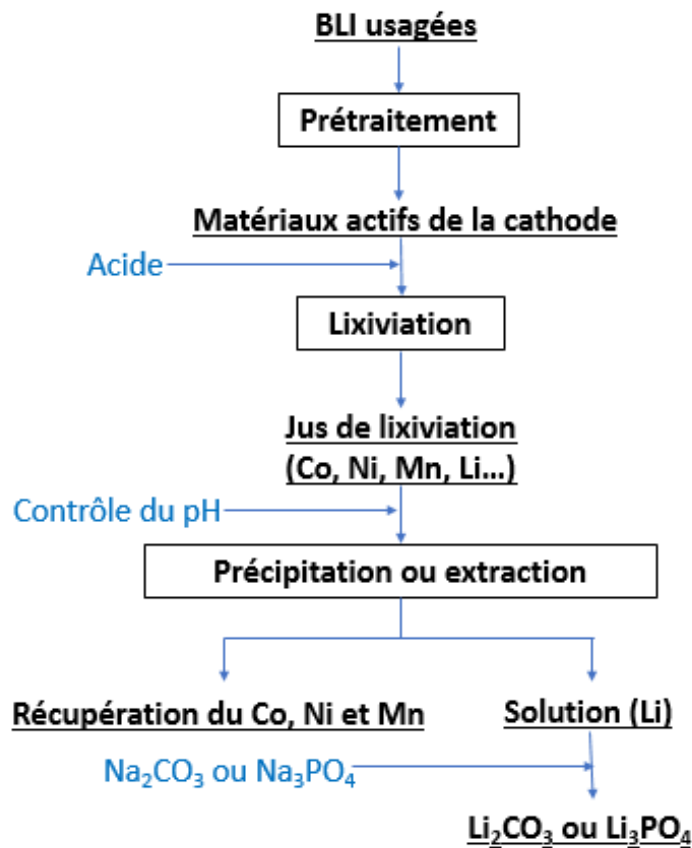


Figure 1-12. Récupération de matériaux à partir des BLI usagées par un procédé hydrométallurgique. Adaptée de la référence [82].

La troisième étape de recyclage des BLI par hydrométallurgie est l'étape de **lixiviation**. Elle correspond à la dissolution de matières solides dans des solvants appropriés. C'est une étape clé pour une récupération efficace des métaux des BLI. La solution aqueuse obtenue après conversion des métaux des matériaux actifs en ions est appelée lixiviat. Ces ions sont ensuite récupérés par **précipitation directe** ou par

extraction liquide-liquide suivie d'une précipitation, d'une électrodéposition ou d'une cristallisation. Dans la majorité des cas, ce sont des acides minéraux forts qui sont utilisés pour cette tâche de lixiviation des BLI [83]. Trois acides minéraux ont été souvent utilisés : l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide sulfurique (H₂SO₄) et l'acide nitrique (HNO₃) (**Tableau 1-5**). La comparaison de l'efficacité de ces acides a fait l'objet de plusieurs études qui montrent souvent de meilleurs résultats avec HCl. Néanmoins, c'est H₂SO₄ qui est le plus utilisé à l'échelle industrielle, puisqu'il est moins corrosif que HCl. Cependant, il faut noter qu'il est nécessaire d'utiliser un agent réducteur comme le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) ([84], [85]) avec H₂SO₄ pour améliorer la lixiviation.

Tableau 1-5. Conditions de lixiviation des matériaux actifs des BLI usagées.

Solution de lixiviation	Type d'électrode	Conditions opératoires : température °C, temps de lixiviation (h), le rapport solide / liquide (g.L ⁻¹)	Efficacité de lixiviation (%)	Réf.
4M HCl	LCO	80 °C, 1 h, 10 g.L ⁻¹	Li=99, Co=99	[86]
1M H ₂ SO ₄	Mélange	95 °C, 4 h, 50 g.L ⁻¹	Li=93, Co=66, Ni=96, Mn=50	[87]
1M HNO ₃ + 1,7 % vol H ₂ O ₂	LCO	75 °C, 1 h, 20 g.L ⁻¹	Li=95, Co=95	[85]
2M H ₂ SO ₄ + 5 % vol H ₂ O ₂	LCO	80 °C, 1 h, 50 g.L ⁻¹	Li=99, Co=99	[84]
2M H ₂ SO ₄ + 50 g.L ⁻¹ glucose	LCO	80 °C, 2 h, 35 g.L ⁻¹	Li=92, Co=88	[88]
3M H ₂ SO ₄ + 0,25 M Na ₂ S ₂ O ₃	LCO	90 °C, 3 h, 66,7 g.L ⁻¹	Li=100, Co=100	[75]
1,34M H ₂ SO ₄ + 0,45 g/g Na ₂ S ₂ O ₅	Mélange	20°C, 45 min, 10,9%	Mn=94, Cd=81, Zn=99, Co=96, Ni=68	[89]
1M H ₂ SO ₄ + 0,075 M NaHSO ₃	Mélange	95°C, 4 h, 20 g.L ⁻¹	Li=97, Co=92, Ni=96, Mn=88	[90]
3M HCl	Anode (graphite)	80°C, 90min, 20g.L ⁻¹	Li=99	[91]

La composition d'une solution de lixiviation varie en fonction du type de cathode traitée et des conditions expérimentales de lixiviation (**Tableau 1-6**). Il n'y a donc pas une composition représentative de tous les lixiviats.

Tableau 1-6. Concentrations en métaux dans des solutions de lixiviation

	Elément									Réf
	Co	Li	Ni	Fe	Mn	Cu	Al	Ca	Na	
[M]/ mg.L ⁻¹	24 880	3 000	3 794	1 595	1 606	7 827	1 800	13	376	[92]
	12 300	6 500	28 500	---	14 650	---	---	---	---	[93]

En général, les différentes approches proposées dans la littérature pour la récupération des ions métalliques présentant un intérêt économique suivent les étapes suivantes : précipitation des impuretés à faible pH comme le Fe et l'Al et la séparation du Co, Ni, Mn et Li par précipitation et/ou par ELL. Dans le cas de l'ELL, les extractants les plus utilisés sont les acides organophosphorés, comme l'acide bis(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinique (Cyanex 272), et l'hydrogène(2-éthylhexyl)phosphonate de 2-éthylhexyle (PC-88A) [86]. La **Figure 1-13** montre les isothermes d'extraction des principaux cations présents dans une solution de lixiviation avec le Cyanex 272 préalablement saponifié par la soude. Les rendements d'extraction du Co, du Ni et du Mn sont de 89,3% ; 95,6% et 91,2%, à des valeurs de pH de 3,5 ; 5 et 8, respectivement [94].

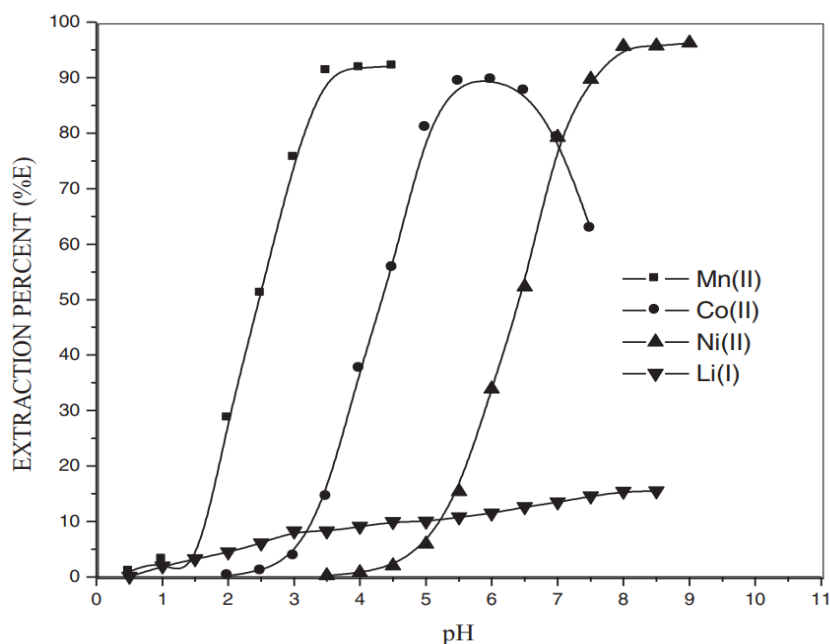
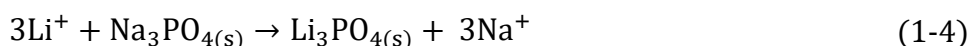
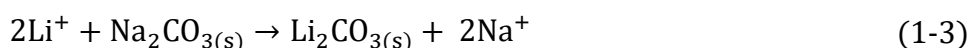


Figure 1-13. Extraction du cobalt, du nickel, du manganèse et du lithium par le Cyanex® 272 (0,04 mol.L⁻¹) préalablement saponifié (Na-Cyanex 272). Temps de contact = 10 min, T=25 °C, rapport des volumes des phases O/A=1 [94].

D'après la **Figure 1-13**, l'extraction du lithium varie très peu avec le pH. Historiquement, la récupération du lithium n'était pas d'une grande utilité. Par conséquent, dans la plupart des processus de recyclage des BLI, il était jeté comme déchet ou bien récupéré à la dernière étape par précipitation en ajoutant du Na₂CO₃ [95] ou du Na₃PO₄ [96] selon les réactions suivantes :



Le problème majeur rencontré à cette étape de précipitation directe est la très faible concentration en lithium. Cette faible concentration est due à la fois aux pertes accumulées du lithium au cours de la séparation des autres ions métalliques et à la fois au mélange des solutions générées lors des différents processus avec la solution où se trouve le lithium. Il est donc nécessaire de procéder à une étape d'évaporation pour concentrer le lithium avant sa précipitation sous forme de carbonates, car Li₂CO₃ est très soluble dans l'eau (13,3 g.L⁻¹ à 20 °C) [97]. Dans certains cas, Li₂CO₃ est précipité à haute

température, car sa solubilité dans l'eau est inversement proportionnelle à la température ($7,2 \text{ g.L}^{-1}$ à $100 \text{ }^\circ\text{C}$) [97].

Il est important de noter que la récupération de précipités de lithium avec une pureté de qualité batterie reste une tâche difficile à réaliser par voie de précipitation directe [98]. En effet, la pureté de Li_2CO_3 devrait être de l'ordre de 99,5% ou plus pour une éventuelle application dans la fabrication des batteries [99].

1.2 Extraction liquide-liquide

1.2.1 Présentation générale

L'extraction liquide-liquide (extraction par solvant) est un processus de transfert de matière entre deux phases liquides non-miscibles (**Figure 1-14**).

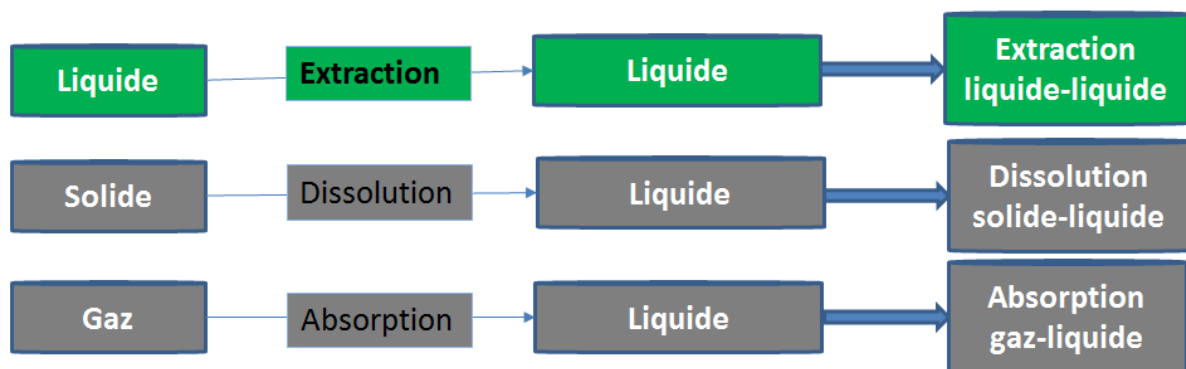


Figure 1-14. Différents processus de transfert de matière d'une phase liquide, solide ou gazeuse à une autre liquide (source des données [100]).

En pratique, l'ELL se fait par la mise en contact sous l'effet d'agitation d'une phase aqueuse appelée solution d'alimentation contenant le(s) soluté(s) à séparer avec une phase organique appelée solvant, souvent composée d'un extractant, d'un diluant, et parfois d'un modificateur. Les deux phases non-miscibles sont séparées soigneusement après extraction. L'équilibre est atteint lorsque les potentiels chimiques du soluté (μ) en phases aqueuse et organique sont égaux. La phase organique est désignée sous le terme d'extrait et la phase aqueuse est appelée raffinat (**Figure 1-15**).

La récupération du soluté de la phase organique se fait par dés extraction en utilisant une nouvelle phase aqueuse. Le soluté est donc de nouveau dans une solution aqueuse et peut être récupéré par plusieurs techniques, comme la précipitation dans le

domaine de l'hydroméallurgie ou par distillation en chimie organique. Cette étape de dés extraction du soluté permet aussi de régénérer le solvant pour sa réutilisation. Dans le cas où la sélectivité n'est pas optimale à l'étape d'extraction, la dés extraction peut être un moyen d'améliorer la sélectivité entre cations [10].

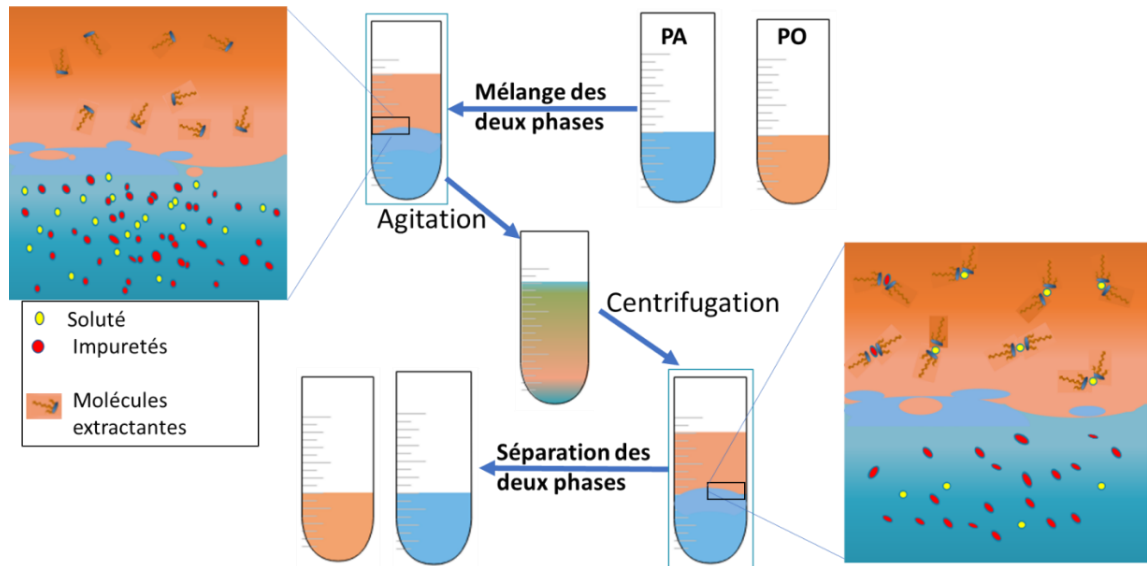


Figure 1-15. Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide.

L'ELL a été développée comme une technique de séparation dans les années 1940-1950 par les industries nucléaires et pharmaceutiques [101]. Actuellement, elle reste très utilisée dans divers domaines [102], [103]. Elle est toujours utilisée dans l'industrie nucléaire pour la purification des produits tels que l'uranium et le plutonium ou pour le traitement des déchets ; dans l'industrie métallurgique pour la récupération et la purification de nombreux métaux ; et dans l'industrie chimique pour la synthèse des polymères, pesticides, et autres produits de commodité.

1.2.2 Evaluation d'un solvant d'extraction liquide-liquide

1.2.2.1 Rapport de distribution et rapport de dés extraction

Le rapport de distribution (D) ou coefficient de distribution est le rapport de concentrations d'un soluté (cation métallique) entre la phase organique et la phase aqueuse. Il est défini comme suit :

$$D = \frac{[M]_{\text{org}}}{[M]_{\text{aq}}} = \frac{[M]_{\text{aq,init}} - [M]_{\text{aq}}}{[M]_{\text{aq}}} \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}} \quad (1-5)$$

où $[M]_{\text{aq,init}}$, $[M]_{\text{org}}$ et $[M]_{\text{aq}}$ sont respectivement la concentration initiale du cation métallique dans la phase aqueuse et les concentrations de ce dernier (quelle que soit sa forme chimique) et dans la phase aqueuse après extraction. Les termes V_{aq} et V_{org} sont respectivement les volumes de la phase aqueuse et organique.

Le rapport de distribution est souvent appelé coefficient de distribution, mais il est recommandé d'utiliser le terme « rapport » [104]. Il s'agit d'un paramètre déterminé expérimentalement qui permet de quantifier l'efficacité du solvant d'extraction utilisé. Ce paramètre varie en fonction des conditions expérimentales utilisées [105].

Lors d'une étude d'ELL, on distingue trois gammes de D :

- $D < 1$: Le processus d'extraction est qualifié d'« inefficace » ;
- $1 < D < 10$: le processus d'extraction est qualifié de « peu efficace » ;
- $D > 10$: Le processus d'extraction est qualifié d'« efficace ».

Comme pour l'extraction, le rapport de dés extraction (D') permet de quantifier l'efficacité de la dés extraction qui consiste à transférer les ions métalliques de la phase organique chargée vers une nouvelle phase aqueuse. Il est calculé comme suit :

$$D' = \frac{[M]_{\text{aq}}}{[M]_{\text{org}}} \quad (1-6)$$

1.2.2.2 Rendement d'extraction (fraction extraite)

Le rendement d'extraction ($E\%$) correspond au taux du soluté extrait en phase organique, c'est-à-dire au pourcentage du soluté initialement présent dans la phase aqueuse qui est passée dans la phase organique. Il est exprimé en (%) et peut être calculé comme suit :

$$E (\%) = \frac{[M]_{\text{init}} - [M]_{\text{aq}}}{[M]_{\text{init}}} \cdot 100 = \frac{D}{D + 1} \cdot 100 \quad (1-7)$$

1.2.2.3 Facteur de séparation

Le facteur de séparation (FS) est défini comme étant le rapport des rapports de distribution de deux solutés (A et B). D_A et D_B doivent être établis dans les mêmes conditions expérimentales. Ce facteur donne une information sur la sélectivité du système étudié, en comparant les rapports de distribution du soluté à extraire avec d'autres solutés contaminants (impuretés).

$$FS_{A,B} = \frac{D_A}{D_B} \quad (1-8)$$

1.2.3 Des facteurs influençant l'extraction liquide-liquide

D'une façon générale, indépendamment de la nature de la phase organique, il existe plusieurs facteurs qui sont susceptibles d'influencer l'extraction d'un cation métallique [101] :

- La composition de la phase aqueuse : les solutions d'alimentation sont souvent des milieux complexes, ce qui implique la présence d'une multitude de substances qui peuvent interférer avec l'extraction du cation cible. Par conséquent, une phase organique idéale est celle qui permettrait de n'extraire que le cation cible et de laisser dans la phase d'alimentation toutes les autres substances. Une telle phase organique est très difficile à concevoir, et donc, en pratique la phase organique devra être la plus sélective possible vis-à-vis du cation cible.
- Le pH : l'efficacité d'extraction et de dés-extraction dépend généralement fortement du pH des solutions aqueuses d'alimentation et de dés-extraction. Le contrôle du pH est d'autant plus important pour des systèmes faisant intervenir des échanges avec des protons labiles de la molécule extractante (extractants acides).
- La température : ce paramètre a des effets sur deux fonctions thermodynamiques à savoir l'enthalpie et l'entropie.

1.2.4 Choix du diluant

Le diluant est le composé majoritaire de la phase organique d'extraction. Selon la littérature, deux catégories de diluants peuvent être distinguées :

- **Les diluants actifs** : ils interviennent au niveaux thermodynamique et cinétique des échanges entre les deux phases liquides, ainsi qu'au niveau de la solubilisation du complexe extrait.
- **Les diluants inertes** : ils améliorent certaines propriétés physico-chimiques de l'extractant (solubilité, viscosité...), mais n'interviennent pas au niveau chimique pour influencer la complexation [106].

Enfin, les caractéristiques suivantes doivent être prises en compte dans le choix du diluant : non-miscibilité à l'eau ; faible viscosité ; bonne stabilité chimique et faible toxicité.

1.2.5 Extractants

1.2.5.1 Choix de l'extractant

L'extractant, appelé également ligand ou coordinat, réagit avec le cation métallique par l'intermédiaire de groupements fonctionnels adéquats et provoque le transfert du cation métallique de la phase aqueuse vers la phase organique. Son choix constitue donc une étape cruciale pour tout processus d'ELL en termes d'efficacité et de sélectivité. Ce choix est souvent basé sur un compromis entre les propriétés physico-chimiques et des considérations économiques. Un extractant doit, dans la mesure du possible, posséder les propriétés suivantes : une forte hydrophobie ; une bonne stabilité chimique ; une faible toxicité et un faible coût.

1.2.5.2 Principes de la chimie de coordination métal - ligand

Les principes régissant la formation d'un complexe métal - ligand dépendent à la fois des propriétés du ligand et du cation métallique. Le principe HSAB ou *Hard and Soft Acids and Bases* (acides et bases durs et mous) a été développé par Pearson en 1965 pour expliquer la stabilité des composés [107]. Ce principe postule que les acides durs préfèrent les bases dures, les acides mous préfèrent les bases molles et les acides limites

préfèrent les bases limites. Les termes « acide et base » sont à entendre dans le sens d'acide et de base de Lewis. Les acides et les bases classés comme « dures » sont ceux de petite taille et ayant une forte densité de charge alors que ceux qui sont volumineux et qui ont une faible densité de charge sont dits « mous ». Les acides et les bases qui ont un caractère dur/mou intermédiaire sont classés comme « limites ». La classification de Pearson des cations métalliques (acides) et des ligands (bases) est présentée dans le **Tableau 1-7**. La principale limite de ce concept HSAB est le fait qu'il est très général et n'a aucune échelle quantitative directe de la force des bases et acides. Ainsi, un extractant classé comme étant dur ne va pas forcément complexer l'ion Li^+ considéré comme un acide dur. En effet, l'expérience a montré que, par exemple, certaines bases telles que ROH et R_2O , qui sont répertoriées comme dures, ont peu d'affinité vis-à-vis d'un acide dur comme l'ion ferrique (Fe^{3+}) [108].

Tableau 1-7. Classification des acides et des bases selon le principe HSAB de Pearson [108].

Acides durs	Acides limites	Acides mous
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , La^{3+} , Gd^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+}	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+}	Cu^+ , Au^+ , Ag^+ , Tl^+ , Hg^+ , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+}
Bases dures	Bases limites	Bases molles
F^- , OH^- , H_2O , ROH, Cl^- , RO^- , R_2O , CH_3CO_2^- , NH_3 , RNH_2 , NH_2NH_2 , CO_3^{2-} , NO_3^- , O^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ClO_4^-	NO_2^- , Br^- , N_3^- , N_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, pyridine, imidazole	RSH, RS^- , R_2S , S_2^- , CN^- , RNC, CO, I^- , R_3As , R_3P , C_6H_5 , C_2H_4 , H_2S , HS^- , R^-

1.2.5.3 Classes des molécules extractantes

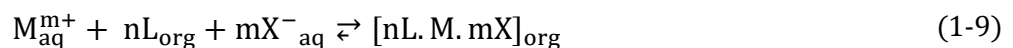
De nos jours, plus de 40 extractants commerciaux sont disponibles sur le marché, dont au moins une douzaine sont utilisés quotidiennement [109]. Ces extractants sont généralement classés en trois catégories : les extractants neutres ou solvatants, les extractants acides et les extractants basiques.

- **Extractants neutres :**

Les extractants de cette catégorie sont des composés organiques hydrophobes de nature basique et possédant un atome capable d'engager un doublet électronique dans une liaison. Cet atome peut être de l'oxygène, du soufre, du phosphore ou de l'azote.

L'espèce métallique extraite se trouve solvatée sous la forme d'un complexe électriquement neutre. Le complexe formé devient alors hydrophobe et par conséquent soluble dans la phase organique.

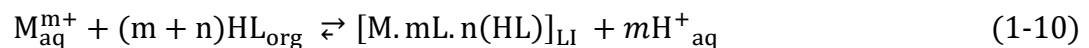
L'extraction de métaux avec ce type d'extractant est limitée par la nature des anions présents dans la phase aqueuse. Les anions fortement hydratés préfèrent rester dans la solution aqueuse, tandis que les anions faiblement hydratés préfèrent passer dans la phase organique selon la série d'Hofmeister [110], [111], [112]. Le mécanisme d'extraction est appelé extraction par solvation. Il peut s'écrire comme suit :



où L est l'extractant neutre ; M^{m+} est l'ion métallique extrait ; et X^{-} est l'anion qui lui est associé.

- **Extractants acides :**

Les extractants acides sont également appelés extractants échangeurs de cations car ils permettent d'échanger un ou plusieurs protons pour extraire un cation métallique de la phase aqueuse. Le mécanisme d'extraction d'un ion métallique par un extractant acide (HL) est appelé extraction par échange cationique. Il peut être décrit comme suit :

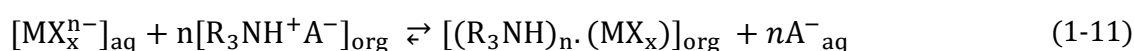


Les extractants acides les plus connus sont des dérivés organiques des acides phosphorés comme l'acide bis(2-éthylhexyl)phosphorique (HDEHP) et des acides monocarboxyliques.

Il existe une catégorie d'extractants acides, appelés également extractants chélatants, qui comporte de nombreux extractants très connus comme les β -dicétones ou les oximes. Ce sont des extractants possédant généralement deux ou plusieurs atomes donneurs capables de former des chélates avec les ions métalliques. Ces types d'extractant fonctionnent donc à la fois comme des extractants acides et comme des extractants neutres. Ils offrent une meilleure stabilité au complexe métallique formé.

- **Extractants basiques :**

Les extractants basiques dits aussi échangeurs d'anions sont essentiellement des sels d'ammonium qui permettent d'extraire les métaux se trouvant dans la phase aqueuse sous forme de complexes anioniques. En effet, certaines amines (R_3N) subissent une salification préalable par un acide minéral HA et deviennent des sels d'ammonium quaternaire ($R_3NH^+A^-$). Ces derniers sont des sels organiques solubles en phase organique. Ils échangent leur contre-ion (A^-) avec le complexe métallique anionique (MX_x^{n-}) présent dans la phase aqueuse de façon à conserver la neutralité électrique. L'équilibre de ce mécanisme d'extraction appelé échange anionique, s'écrit comme suit :



où $[MX_x^{n-}]_{aq}$ est le composé anionique à extraire comprenant le cation métallique (M) et l'anion qui lui est associé (X).

Ici, comme dans le cas des extractants neutres, l'extraction et la sélectivité dépendent essentiellement des anions présents dans la phase aqueuse et de la tendance de l'ion métallique à former des complexes anioniques avec ces anions [110]. En effet, un extractant basique n'entre pas dans la première sphère de coordination de l'ion métallique et par conséquent, l'extraction de l'ion métallique ne dépend pas de son affinité pour l'extractant lui-même, contrairement au mécanisme des extractants acides.

1.2.6 Synergisme et Antagonisme

En ELL, la synergie est définie comme une action coopérative entre deux extractants, dans des conditions bien définies de façon à ce que l'efficacité de l'extraction soit supérieure à la somme des effets par simple addition arithmétique des contributions individuelles de ces deux extractants [100]. Dans le cas inverse, l'effet est appelé antagonisme.

Il est possible de décrire ce phénomène à partir des rapports de distribution. Prenons par exemple un système constitué d'une combinaison de deux extractants (E1 et E2) pour l'extraction d'un métal (M). Le rapport de distribution $D_{M(E1, E2)}$ du système est :

$$D_{M(E1,E2)} = D_{M(E1)} + D_{M(E2)} + \Delta D_{M(E1,E2)} \quad (1-12)$$

$D_{M(E1)}$ et $D_{M(E2)}$ sont les rapports de distribution de M avec les extractants E1 et E2, pris indépendamment.

Selon la définition de la synergie, si la valeur de $\Delta D_{M(E1,E2)}$ est :

- **Positive** l'extraction à deux extractants combinés est plus efficace que les deux extractions à un extractant additionnées, on dit qu'il y a **synergie** ;
- **Négative** : l'extraction combinée est moins efficace, on dit qu'il y a **antagonisme** [113]. Cette situation peut résulter de l'existence des interactions entre les deux extractants qui conduisent à une diminution de leurs effets [103].

Le facteur principal qui permet l'obtention d'un effet synergique dans le cas de l'extraction de cations métalliques est la diminution du caractère hydrophile du complexe métallique formé [114].

1.3 Liquides Ioniques

1.3.1 Définition et généralités

Par définition, les liquides ioniques (LIs), appelés aussi sels fondus à basse température, ou solvants ioniques, ou encore fluides ioniques sont des sels organiques ayant une température de fusion inférieure à 100°C [115]. Cette température ne fait référence à aucune propriété fondamentale des LIs, mais elle est choisie arbitrairement, afin de les distinguer des sels fondus à haute température (en anglais : *Molten Salts*). Certains LIs à basse température sont à l'état liquide à température ambiante, on les appelle alors les liquides ioniques à température ambiante (en anglais : *Room Temperature Ionic Liquids*, RTILs).

Les LIs sont constitués d'un cation organique volumineux et asymétrique associé à un anion organique (comme le *bis*(trifluorométhylsulfonyl)imide), ou inorganique (comme le Cl⁻). La structure chimique des cations des LIs limite le nombre d'interactions électrostatiques au sein du réseau et empêche la formation de structures cristallines organisées. Par conséquent, le manque de cohésion entre les ions constitutifs

du LI permet de réduire la température de fusion de ce composé. C'est le contraire des sels formés d'ions relativement petits qui s'ordonnent sous la forme de structures compactes [116].

Les LIs sont à la fois des composés organiques et ioniques. La **Figure 1-16** illustre respectivement les structures d'un sel fondu, d'un LI, d'une solution aqueuse de KCl et d'un composé organique moléculaire [117].

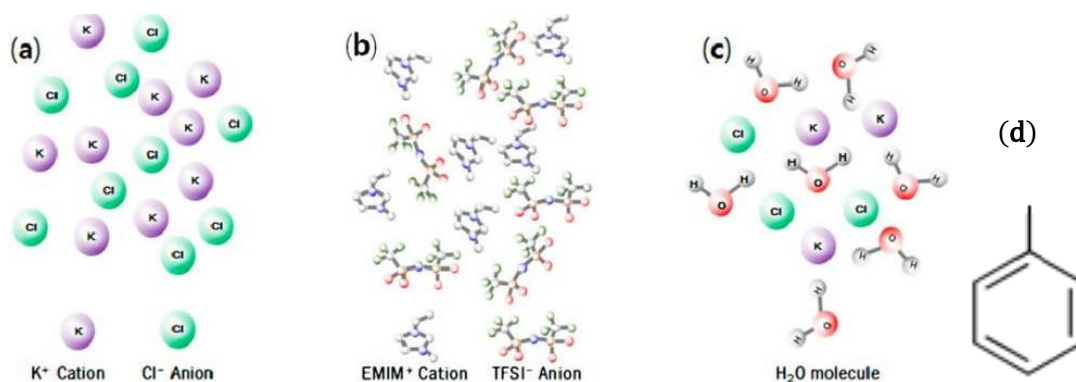


Figure 1-16. Schémas de (a) KCl fondu ; (b) Liquide ionique ; (c) Solution aqueuse de KCl [117] ; et (d) Toluène.

Il existe un nombre très important de combinaisons (pouvant atteindre 10^8) entre des cations et des anions susceptibles de constituer des LIs [118], [119]. Les structures chimiques des cations et des anions les plus fréquemment utilisées pour la préparation des LIs sont répertoriées dans la **Figure 1-17**. Dans le cas des cations, on trouve : les sels d'ammonium et de phosphonium quaternaires, les sels de sulfonium, ou ceux constitués d'hétérocycles aromatiques tels que l'imidazolium ou le pyridinium. Il existe également d'autres LIs basés sur des cations de type pipéridinium et pyrrolidinium. Dans le cas des anions, les anions inorganiques les plus courants sont : les halogénures (Br^- , Cl^-), l'hexafluorophosphate (PF_6^-) ou le tétrafluoroborate (BF_4^-). Pour les anions organiques on trouve : le dicyanamide (DCA^-), le trifluorométhanesulfonate (TfO^-) ou le *bis*(trifluorométhylsulfonyl)imide (Tf_2N^- noté aussi TFSI^- ou TFSA^-).

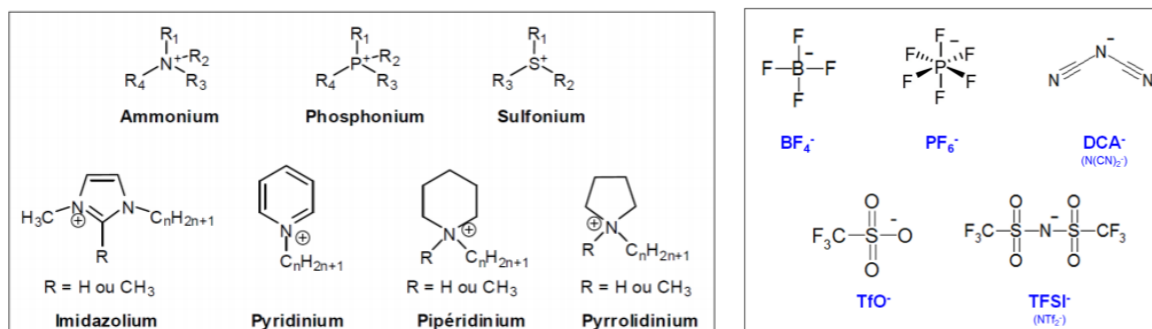


Figure 1-17. Structures chimiques des principaux cations et anions des LI.

1.3.2 Liquides ioniques : passé, présent et futur

La première synthèse d'un LI fut proposée par Walden en 1914 [120]. Cependant, cette découverte n'a pas suscité un grand intérêt auprès des chimistes en raison de la forte instabilité du composé obtenu. Il a fallu attendre les années 70 pour la synthèse de nouveaux LI à base de chlorure d'aluminium [121], [122], [123]. Toutefois, leur sensibilité à l'humidité les a également rendus peu attractifs. L'augmentation considérable de l'attention portée aux LI a commencé en 1992, quand, J. S. Wilkes et M. J. Zaworotko [124] ont décrit pour la première fois la synthèse des premiers LI stables au contact de l'air et à l'eau, basés sur un cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium.

L'augmentation exponentielle des publications relatives aux LI, des années 1990 à aujourd'hui (**Figure 1-18**), est liée aux avantages qu'ils peuvent avoir par rapport aux solvants organiques volatils (VOCs). En effet, contrairement aux VOCs, les LI sont très peu inflammables et volatiles. Pour cette raison, ils sont considérés comme des « solvants verts » capables de remplacer les VOCs. De plus, les propriétés physico-chimiques des LI sont modulables en fonction de la combinaison cation/anion sélectionnée, ce qui leur confère la particularité d'être des « designer solvents » [125].

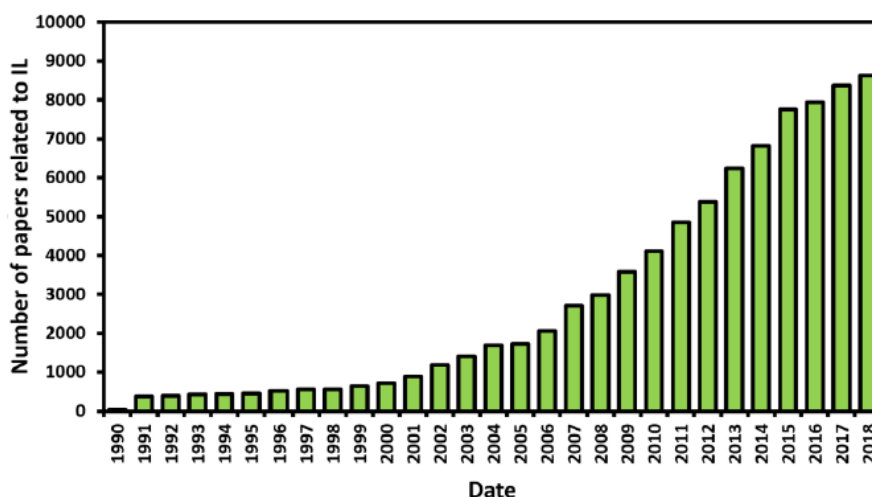


Figure 1-18. Nombre d'articles publiés dans le monde par an sur les LIs (*Web of Science Citation Database*, septembre 2018).

L'expression « liquides ioniques-solvants du futur » a été largement employée dans les années 2000, reflétant l'enthousiasme de la découverte des nouveaux LIs [13], [126]. Cependant, il est reconnu aujourd'hui, après environ trois décennies de recherche, que l'utilisation industrielle des LIs ne se développe que lentement. En effet, il n'existe qu'un nombre limité de procédés commerciaux utilisant des LIs [127]. L'un des obstacles majeurs au développement de ces nouvelles substances pour des applications industrielles est leur coût de fabrication élevé qui résulte de leur production à petite échelle et du coût élevé des matières premières. Certains chercheurs [127] prévoient un approvisionnement en LI à grande échelle d'ici 2022, accompagné d'une baisse de prix d'au moins 70% et par conséquent d'une commercialisation plus rapide. Le marché des solvants et des catalyseurs suivis de ceux des procédés de séparation, de la biotechnologie et des dispositifs électrochimiques, devraient être – dans l'ordre – les principaux secteurs d'utilisation de LIs en valeur et en volume au cours des prochaines années [127].

1.3.3 Propriétés des LIs

La propriété qui caractérise l'ensemble des LIs est leur faible température de fusion. Cette température est influencée par la taille et la flexibilité conformationnelle des ions ainsi que par la présence de liaisons hydrogène [128]. Les propriétés physico-chimiques des LIs (

Tableau 1-8) en font des milieux réactionnels fortement intéressants. En revanche, la densité et la viscosité des LIs sont souvent très élevées par rapport à celles des solvants organiques et de l'eau. Ces deux propriétés sont considérées comme des caractéristiques limitantes en vue d'une plus large utilisation des LIs [129]. La viscosité des LIs augmente avec l'augmentation du pouvoir coordinateur de l'anion et la taille du cation [130]. A l'avenir, le champ d'applications des LIs sera d'autant plus important qu'il existera une meilleure compréhension de leurs autres propriétés comme leur toxicité.

Tableau 1-8. Principales propriétés des LIs. Adaptée de la référence [131].

Propriétés	Valeurs
Pression de vapeur	Souvent négligeable
Inflammabilité	Souvent négligeable
Gamme Liquidus	Souvent > 200 °C
Stabilité thermique	Forte
Constante diélectrique	< 30 F.m ⁻¹
Polarité	Modérée
Conductivité ionique	< 10 mS/cm
Conductivité molaire	<10 Scm ² /mol
Fenêtre électrochimique	Souvent > 4 V
Viscosité	Entre 30 et 2000 mPa.s

De nos jours, il est intéressant de constater que la désignation des LIs comme des « solvants verts » est souvent remise en question [103]. Deux points de vue peuvent être distingués concernant la définition des « solvants verts » ou de la « chimie verte ». Certains considèrent que le mot « vert » fait référence à une réduction de l'utilisation et de la génération de substances dangereuses [132], alors que d'autres considèrent qu'il doit faire référence à la méthode d'évaluation normalisée (*Life Cycle Assessment*, LCA) [133]. Ce dernier point de vue implique qu'il faut prendre en considération l'impact environnemental d'un solvant tout au long de son cycle de vie pour déterminer s'il est vert ou non.

A mon avis, les LIs peuvent être désignés comme « solvant verts » dans la mesure où nous considérons seulement leur utilisation car en comparaison avec les solvants

organiques volatils souvent utilisés en ELL, les LIs causent moins de dommages environnementaux.

1.3.4 Hydrophobie des LIs

Le caractère hydrophobe des LIs est primordial pour leur utilisation dans les procédés d'ELL. Pour rappel, les composés hydrophobes n'ont pas la capacité de créer des liaisons hydrogène ou électrostatiques avec les molécules d'eau. Certains LIs sont hydrophobes bien qu'ils soient chargés. L'hydrophobie des LIs a été étudiée en mesurant leur coefficient de partage entre l'octanol et l'eau (K_{ow}) [134]. L'hydrophobie des LIs dépend fortement de leur anion. Par exemple, pour un même cation, le 1-butyl-3-methylimidazolium (C_4mim^+), le LI formé avec Tf_2N^- comme anion est hydrophobe alors que celui formé avec Cl^- est hydrophile. Comme pour la viscosité, c'est le pouvoir de coordination de l'anion qui apparaît être un facteur important pour déterminer l'hydrophobie du LI. En effet, les anions basiques comme Cl^- et NO_3^- coordonnent fortement alors que les acides comme Tf_2N^- ou PF_6^- coordonnent faiblement. Ainsi, l'hydrophobie du LI diminue avec l'augmentation du pouvoir coordonnant de l'anion [130]. Bien que l'anion soit actuellement utilisé pour contrôler l'hydrophobie d'un LI, le cation l'influence aussi. Par exemple, l'hydrophobie des LIs à base de cations imidazolium ou de pyridium a tendance à augmenter avec l'allongement de la longueur de leur chaîne alkyle.

1.3.5 Extraction liquide-liquide des métaux

Dans cette partie, nous abordons l'utilisation des LIs dans l'ELL des ions métalliques en décrivant tout particulièrement les mécanismes d'extraction.

En 1999, Dai *et al.* [135] ont mis en évidence que l'extractant dicyclohexyl-18-Couronne-6 (DCH18C6) dissous dans des LIs comme le $[C_4mim][PF_6]$ est capable d'extraire l'ion strontium Sr^{2+} . Ils ont montré pour la première fois que l'utilisation des LIs permet d'augmenter considérablement les rapports de distribution ($D > 1000$) par rapport aux solvants moléculaires classiques [136]. Les auteurs ont montré également que le mécanisme d'extraction diffère complètement de celui observé dans des systèmes d'extraction conventionnels [137].

Les LIs hydrophobes peuvent intervenir de quatre manières différentes dans le processus d'ELL des ions métalliques : en tant que (1) diluant ; (2) extractant ; (3) extractant et diluant (solvant pur) et enfin (4) additif (agent synergique) aux systèmes d'extraction conventionnels (**Tableau 1-9**).

Par soucis de simplicité, nous désignons les systèmes d'extraction comme suit : phase aqueuse // phase organique. A gauche, nous indiquons les principaux composants de la phase aqueuse, à savoir l'ion métallique et le type d'acide minéral (HX). A droite, nous indiquons le ligand organique (L) et le diluant (solvant moléculaire (Org) ou LI). La nature biphasique du système est notée par une double barre. Cela correspond à la notation générale : $M^{m+} / HX // L / LI$ (ou Org).

Tableau 1-9. Les différentes applications des LIs pour l'ELL de métaux [14] où M^{m+} : ion métallique ; L : extractant ; HX : acide minéral et Org : diluant moléculaire organique.

Utilisation	Système d'extraction	Références
(1) Diluant	$M^{m+} / HX // L / LI$	[138], [139], [140], [141], [142]
(2) Extractant	$M^{m+} / HX // LI1 / LI2$ ou Org	[143], [144]
(3) Solvant pur	$M^{m+} / HX // LI$	[145], [146], [147], [148], [149]
(4) Agent synergique	$M^{m+} / HX // (L+LI) / Org$	[150], [151]

Dans le premier cas (catégorie (1)), le LI remplace le diluant moléculaire organique en présence d'un extractant. Cette utilisation des LIs en tant que diluant est la plus étudiée. En s'appuyant sur les données de la littérature, Billard [14] a classé les systèmes d'extraction à base de LIs comme diluant en quatre catégories par comparaison avec les diluants moléculaires : les systèmes où les LIs apportent un avantage, c'est-à-dire qu'ils permettent d'atteindre des rapports de distribution plus élevés [138] ; les systèmes moins compétitifs [139] ; les systèmes affichant un comportement complètement différent [140] ; et enfin, les systèmes se comportant comme des systèmes moléculaires classiques [141].

Les systèmes d'extraction des catégories (2) et (3) présentent un point commun fondamental. Dans ces deux cas, c'est le LI qui joue le rôle d'extractant. Dans la catégorie (2), le LI est dissous soit dans d'autres LIs, soit dans des solvants moléculaires. Dans la

troisième catégorie, le LI est utilisé en tant que solvant pur, c'est-à-dire qu'aucun extractant ou diluant ne lui est ajouté pour effectuer l'extraction.

L'idée que les LIs soient capables d'extraire seuls les cations métalliques a été la base sur laquelle le domaine des LIs fonctionnalisés (en anglais task-specific ILs, TSILs) a émergé. Pour la conception de tels LIs, deux voies ont été envisagées. La première et la plus connue consiste à greffer des fonctions chélatantes ou des ligands organiques déjà bien connus pour leurs propriétés extractantes sur la partie cationique ([145], [146], [152]) ou même anionique du LI [153]. La deuxième consiste à utiliser pour la synthèse des LIs un anion possédant une forte affinité pour le métal cible en l'associant à un cation hydrophobe [147], [148], [149]. Concernant ce dernier cas, Boudesocque *et al.* [148] ont démontré en 2013 la possibilité de concevoir de manière simple des LIs capables d'extraire efficacement des métaux tels que le cuivre et le cadmium, en utilisant des anions coordinants tels que le dicyanamide (Dca^-).

Enfin, le dernier mode d'utilisation des LIs concerne leur introduction en tant qu'agent synergique dans des systèmes d'extraction classiques. Des LIs à base de sels de tétraalkylammonium, le plus connu étant l'Aliquat 336 (un mélange de chlorure de méthyl trioctyl et de méthyl tridécylammonium), sont utilisés comme agents synergiques pour l'extraction de lanthanides dans des diluants traditionnels [150], [151].

1.3.5.1 Mécanismes d'extraction des métaux dans un milieu LI

Les extractants utilisés avec les LIs comme diluants peuvent toujours être divisés en trois catégories : neutres, acides et basiques. Cependant, contrairement aux diluants moléculaires, des complexes chargés peuvent également être extraits en milieu LI en plus des composés neutres.

- **Extractants neutres :**

A ce jour, la plupart des publications sur l'utilisation des LIs pour l'extraction des métaux concerne leur rôle de diluant pour des extractants neutres. Un extractant neutre dissous dans le LI complexe les ions métalliques pour former des complexes plus hydrophobes et donc extractibles dans la phase organique. C'est pour de telles raisons que des extractants classiques tels que les éthers couronnes [110], les calixarènes [154]

l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) [155] et le phosphate de tributyle (TBP) [156] sont souvent utilisés dans les LIs.

Janssen *et al.* [157] ont publié un article décrivant les principaux mécanismes par lesquels les ions métalliques peuvent être extraits avec un extractant neutre dilué dans un LI, tout en maintenant la neutralité électrique (**Tableau 1-10**).

L'extraction neutre et la co-extraction-neutre sont des mécanismes d'extraction similaires. Dans le premier cas, l'anion fait partie de la composition du complexe extrait alors que dans le deuxième cas l'anion est transféré dans la phase LI uniquement pour garder la neutralité électrique. L'analyse de la sphère de coordination des cations extraits par spectroscopie d'absorption de rayons X sur une gamme étendue d'énergie (EXAFS) pourrait permettre de différencier ces deux mécanismes. Dans le présent travail, en raison de leur similitude, ces deux mécanismes seront confondus en un seul mécanisme appelé extraction par transfert de paires d'ions où il sera supposé que le complexe extrait soit neutre.

Tableau 1-10. Les différents mécanismes d'extraction d'ions métalliques en utilisant des extractants neutres dans des LIs où M^+ : ion métallique ; L : extractant neutre ; C^+ : cation du LI et $X^{+/-}$: cations ou anions supplémentaires.

Mécanisme		Réaction
Transfert de paires d'ions	Extraction neutre (extraction par solvation)	$M_{aq}^+ + L_{LI} + X_{aq}^- \rightleftharpoons [M. L. X]_{LI}$
	Co-extraction neutre	$M_{aq}^+ + L_{LI} + X_{aq}^- \rightleftharpoons [M. L]_{LI}^+ + X_{LI}^-$
Echange cationique	Echange cationique (cation du LI)	$M_{aq}^+ + L_{LI} + C_{LI}^+ \rightleftharpoons [M. L]_{LI}^+ + C_{aq}^+$
	Echange cationique (cation sacrificiel)	$M_{aq}^+ + L_{LI} + X_{LI}^+ \rightleftharpoons [M. L]_{LI}^+ + X_{aq}^+$

- **Extractants acides :**

Plusieurs extractants acides ont été impliqués dans de nombreux systèmes d'extraction à base de LIs. L'exemple le plus cité est celui de l'extraction des lanthanides par la thenoyltrifluoroacétone (HTTA) dissoute dans le $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ [158].

L'ensemble des mécanismes possibles lors de l'extraction d'un ion métallique avec un extractant acide, dilué dans un LI, sont illustrés dans le **Tableau 1-11** [159].

Les deux premiers modes d'extraction (extraction neutre et échange cationique) où un complexe neutre ($[M.L]_{LI}$) est extrait, sont ceux qui interviennent lorsqu'un extractant acide est dilué dans un diluant moléculaire. Dans le premier cas, la dissociation de l'extractant acide se déroule dans la phase aqueuse alors que dans le deuxième cas, elle se déroule dans la phase LI. Le proton sert à garder l'électroneutralité entre les deux phases. L'utilisation des LIs avec des extractants acides entraîne deux autres voies supplémentaires d'extraction d'ions métalliques faisant intervenir le transfert des ions du LI dans la phase aqueuse pour maintenir l'électroneutralité : le transfert du cation (échange cationique) ou le transfert de l'anion (échange anionique). Ces deux mécanismes interviennent seulement lorsque la charge du complexe formé n'est pas neutre : le cation du LI est transféré lorsque le complexe extrait est de charge positive alors que l'anion du LI est transféré lorsque la charge du complexe extrait est négative.

Tableau 1-11. Les différents mécanismes d'extraction d'ions métalliques en utilisant des extractants échangeurs de cations dans des LIs [159] où M^+ : ion métallique ; HL : extractant acide ; L^- : extractant acide déprotoné ; C^+ : cation du LI ; A^- : anion du liquide ionique et X^- : anions supplémentaires.

Mécanisme	Réaction
Extraction neutre	$M_{aq}^+ + H^+_{aq} + L^-_{aq} \rightleftharpoons [M.L]_{LI} + H^+_{aq}$
Echange cationique	$M_{aq}^+ + HL_{LI} \rightleftharpoons [M.L]_{LI} + H^+_{aq}$ Ou (seulement pour les cations de charge >2) : $M_{aq}^{3+} + 2HL_{LI} + C^+_{LI} \rightleftharpoons [M.2L]_{LI}^+ + 2H^+_{aq} + C^+_{aq}$
Echange anionique	$M_{aq}^+ + 2HL_{LI} + A^-_{LI} \rightleftharpoons [M.2L]_{LI}^- + 2H^+_{aq} + A^-_{aq}$

▪ **Extractants basiques :**

Le seul mécanisme par lequel les ions métalliques sont extraits avec des extractants échangeurs d'anions dans des LIs est semblable à celui observé dans les diluants moléculaires : l'échange anionique (

Tableau 1-12). L'ion métallique forme un complexe anionique avec les anions présents dans la phase aqueuse. Ce complexe de charge négative est extrait dans la phase LI par échange avec l'anion de l'extractant. Il est important de noter que de nombreux extractants échangeurs d'anions (sels d'ammonium quaternaire et de phosphonium) sont des LIs, car leur température de fusion est inférieure à 100 °C.

Tableau 1-12. Le mécanisme d'extraction d'ions métalliques en utilisant des extractants échangeurs d'anions dans des Lis, où $[MX_x^{n-}]_{aq}$ est le composé anionique à extraire formé entre l'ion métallique (M) et l'anion qui lui est associé (X), et LA est l'extractant basique.

Mécanisme	Réaction
Echange anionique	$[MX_x^{n-}]_{aq} + n[LA]_{LI} \rightleftharpoons [L_n \cdot MX_x]_{LI} + nA^-_{aq}$

1.3.6 Solvants eutectiques profonds

La recherche de nouveaux solvants encore plus « verts » que les Lis s'est poursuivie avec toujours l'objectif de remplacer les solvants organiques classiques. Dans ce contexte, de nouveaux solvants ont été « découverts » en 2001 [160] qui prennent plus tard le nom de solvants eutectiques profonds (en anglais : *Deep Eutectic Solvents, DES*). Ces solvants sont définis comme un mélange de deux composés solides ou plus, un accepteur et un donneur de liaison hydrogène selon un rapport molaire spécifique. Ce mélange présente la propriété d'avoir une température de fusion unique. Cette température de fusion (mp) est inférieure à la température de fusion du mélange des mêmes corps dans d'autres proportions (**Figure 1-19**) et conduit ainsi à la formation d'un liquide à la température ambiante [161].

Ces nouveaux solvants présentent des avantages très remarquables. En effet, la plupart des DESs sont issus de composés naturels comme les acides gras, l'urée, le glucose, le glycérol et le chlorure de choline. Par conséquent, la plupart des solvants obtenus sont respectueux de l'environnement, et bon marché. Au début de leur découverte, l'utilisation des DESs était limitée aux environnements polaires, car la plupart des DESs préparés étaient hydrophiles. Plus récemment, en 2015, Van Osch *et al.* [162] ont introduit le concept des DESs hydrophobes, en combinant des sels d'ammonium quaternaire avec de l'acide décanoïque. Depuis lors, les travaux sur le développement de nouveaux DESs hydrophobes se sont accentués pour des applications dans divers domaines [163].

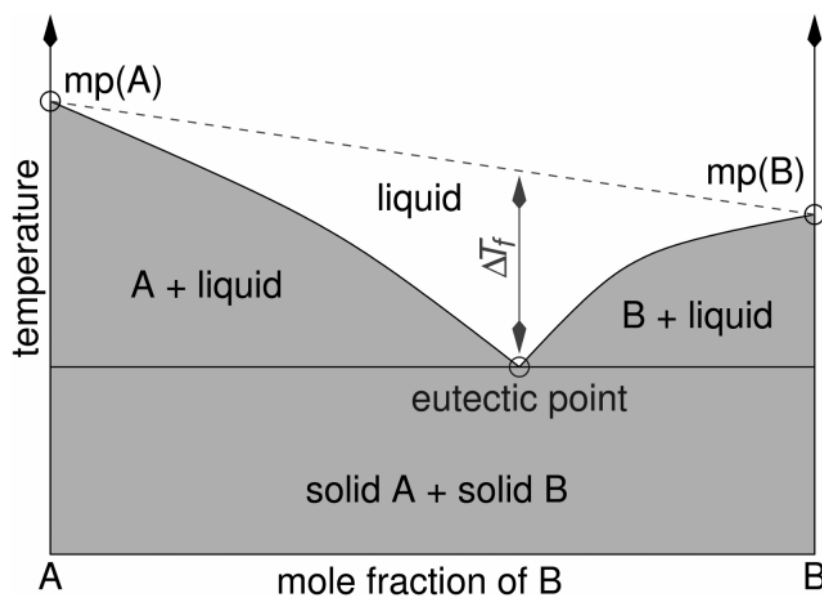


Figure 1-19. Représentation schématique d'un point eutectique sur un diagramme de phase à deux composants [164].

Les DESs se distinguent des LIs par leur facilité de préparation et leur biodégradabilité. Leur application en ELL n'est pas encore développée, comme dans le cas des LIs, et connaît plusieurs freins à cause de leur viscosité élevée et de la difficulté de séparation des phases [162].

1.4 Etat de l'art sur les techniques de séparation du lithium

1.4.1 Les différentes techniques utilisées pour l'extraction du lithium

Un nombre important d'études ont été menées pour l'extraction du lithium par des techniques telles que l'ELL, l'adsorption, les procédés électrochimiques et la séparation membranaire [49], [165].

1.4.1.1 Adsorption

Plusieurs adsorbants ont été proposés pour l'extraction du lithium issu des saumures ou de l'eau de mer. Les plus étudiés sont les adsorbants dits polymères à empreintes ioniques (*ion-imprinted polymers*) [166] et les adsorbants à tamis ionique (*ion-sieve adsorbents*) [165]. Ces derniers sont principalement divisés en deux types d'adsorbant : l'oxyde de lithium et de manganèse (LMO) [167], [168], et l'oxyde de

lithium et de titane (LTO) [169], [170]. Certaines articles ([11], [49], [53]) spécifiquement axés sur ces sujets permettent d'obtenir plus d'informations sur ces différents adsorbants, y compris leurs méthodes de synthèse, leurs structures, leurs mécanismes d'adsorption et leurs capacités d'adsorption. La société ERAMET [171] a récemment annoncé, qu'après plusieurs années de recherche, elle a réussi à mettre au point un nouveau procédé de production de carbonate de lithium issu des saumures. Ce procédé est basé sur un adsorbant de formule $(\text{LiCl})_x \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec n étant compris entre 0,01 et 10, et x étant compris entre 0,4 et 1 [172].

1.4.1.2 Technique électrochimique

Cette technique consiste à intercaler sélectivement les ions Li^+ dans une électrode capable de les capturer en appliquant un courant, et puis de les libérer dans une solution de récupération en commutant le sens du courant [173]. Elle a été appliquée pour la première fois en 1993 par Kanoh *et al.* [174] qui ont utilisé $\lambda\text{-MnO}_2$ comme électrode de travail et le platine comme contre-électrode. Récemment, cette technique a été renommée « pompage ionique électrochimique » (*electrochemical ion pumping*) [175], [176]. Cette technique nécessite une meilleure compréhension des réactions électrochimiques au niveau des électrodes pour éviter les réactions secondaires. Celles-ci augmenteraient la consommation d'énergie et affecteraient les performances [49].

1.4.1.3 Technique membranaire

La filtration sur membrane est une technique de séparation liquide – liquide, liquide – solide, liquide – gaz ou gaz – gaz qui fait intervenir une membrane semi-perméable et sélective sous l'effet d'une force motrice. Cette force motrice peut être soit un gradient de pression (nanofiltration par exemple), soit un gradient de concentration (membrane liquide, dialyse) soit un gradient de potentiel électrique (électrodialyse) [49]. Récemment, cette technique a été utilisée pour l'extraction du lithium par divers groupes de recherche dans le monde [177], y compris par notre groupe qui étudie l'application des membranes liquides supportées imprégnées par du LI [178]. Cette technique de membrane liquide supportée présente l'avantage de pouvoir fonctionner en continu [179]. Cependant, elle est encore considérée comme une technologie non

mature, avec des améliorations à apporter sur la stabilité des membranes et l'efficacité de la séparation [177].

1.4.1.4 Extraction liquide-liquide

La récupération du lithium par ELL a fait l'objet de nombreux travaux. Les principaux systèmes d'extraction étudiés, les conditions optimales d'extraction et les principaux résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 1-14**.

Les systèmes d'extraction classiques (sans LI) sont décrits dans un premier temps. Le solvant d'extraction le plus étudié et qui s'est avéré très efficace pour l'extraction du lithium, est le système TBP-FeCl₃ / kérosène. Dans ce cas, le TBP sert d'extractant neutre, FeCl₃ de co-extractant et le kérosène de diluant. Le mécanisme d'extraction du lithium est un processus d'échange cationique selon les réactions suivantes :



Le complexe HFeCl₄·2TBP ne se forme que dans un milieu à forte concentration de chlorure (Cl⁻) [180]. Le TBP a reçu beaucoup d'attention en tant qu'extractant du lithium parce qu'il est le seul capable de séparer le lithium du magnésium avec un facteur de séparation (FS_{Li/Mg}) pouvant dépasser 450 [181]. Un procédé d'extraction basé sur le système TBP-FeCl₃ / kérosène a été développé à l'échelle pilote [180]. Cependant, ce système est considéré comme inapproprié pour l'extraction du lithium à l'échelle industrielle parce qu'il peut entraîner une corrosion des équipements et une perte importante de l'extractant dans la phase aqueuse [182]. En effet, le risque de corrosion s'explique par l'emploi d'une solution de HCl à 6 mol.L⁻¹ pour la dés extraction du lithium [182]. De plus, la formation d'une troisième phase se produit lorsque la proportion de TBP en phase organique est importante [183].

Le TBP appartient à la famille des extractants organophosphorés. Ces extractants sont les plus connus et les plus utilisés de tous les extractants dans le domaine de l'ELL des métaux. Ils peuvent se comporter comme des extractants acides ou neutres (**Figure**

1-20). En pratique, ils peuvent être utilisés en tant qu'extractants principaux ou en tant qu'agents synergiques.

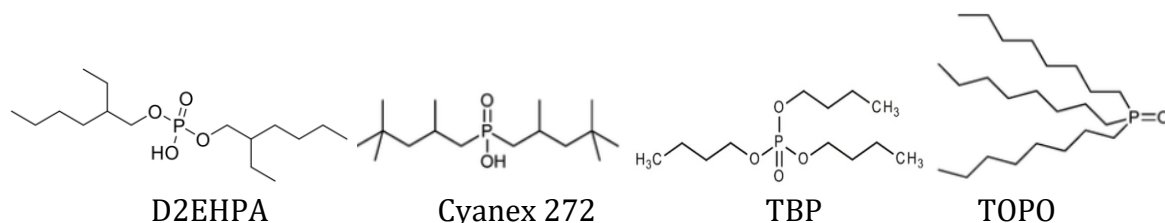


Figure 1-20. Structures chimiques de certains extractants organophosphorés acides (D2EHPA) et neutres (TBP, TOPO).

Ces extractants montrent des propriétés d'extraction intéressantes qui résultent de l'oxygène du groupe phosphoryle. En plus de TBP, les extractants les plus communément utilisés de cette famille sont TOPO, D2EHPA et Cyanex 272. A ce jour, leur principale application industrielle reste le domaine nucléaire pour l'extraction de l'uranium et du plutonium ([184], [185], [186], [187], [188]) mais aussi pour l'extraction d'autres métaux tels que les terres rares (yttrium, scandium etc.) [189], [190].

Le deuxième système qui s'avère très efficace pour l'extraction du lithium est le système β -dicétone-TOPO / diluant moléculaire (benzène, kérosène). L'utilisation d'un tel système pour l'extraction du lithium a été proposé pour la première fois dans les années 1970. Dans ce type de solvant, le synergisme est basé sur la combinaison de la β -dicétone en tant qu'extractant acide et du TOPO en tant qu'extractant neutre. L'extraction du lithium par des β -dicétones seules s'est avérée négligeable d'où l'importance d'un agent synergique [191]. La combinaison des deux extractants permet d'extraire sélectivement le lithium des ions alcalins tels que Na^+ et K^+ [192]. Les plus grands obstacles à la commercialisation de ce type de système sont le coût élevé des agents synergiques ainsi que le manque de compréhension des mécanismes d'extraction [49].

Les β -dicétones sont des composés organiques possédant deux groupes carbonyles séparés par un atome de carbone, appelé carbone α . Cette structure spécifique donne à ces molécules une capacité complexante intéressante vis-à-vis des métaux alcalins et par conséquent, ils sont très utilisés pour leur extraction [193]. Les β -dicétones peuvent exister sous différentes formes, soit sous la forme cétone, soit sous la forme énone soit un mélange des deux. Sous la forme énone, l'atome hydrogène de la

fonction alcool est lié à la fonction carbonyle. L'équilibre entre les deux formes est appelé tautomérisme céto-énolique. Cet équilibre est affecté par plusieurs facteurs tels que la polarité du diluant, la température et la présence d'autres espèces en solution qui sont capables de former des liaisons hydrogène [194]. La capacité des extractants β -dicétones à former des complexes stables avec des ions métalliques repose sur la présence de ces composés sous forme énol [195].



Figure 1-21. Equilibre céto-enol

Les β -dicétones sont considérées comme des acides faibles en raison de la présence des deux groupes carbonyles qui rendent le proton du carbone α assez acide [196]. La déprotonation de ces acides faibles peut être effectuée par des bases relativement faibles. Le proton éliminé est soit celui de l' α -carbone (forme cétone) soit celui du groupe alcool (forme énol). Les β -dicétones forment avec les ions métalliques des complexes de différents types : I, II, III et IV (**Figure 1-22**).

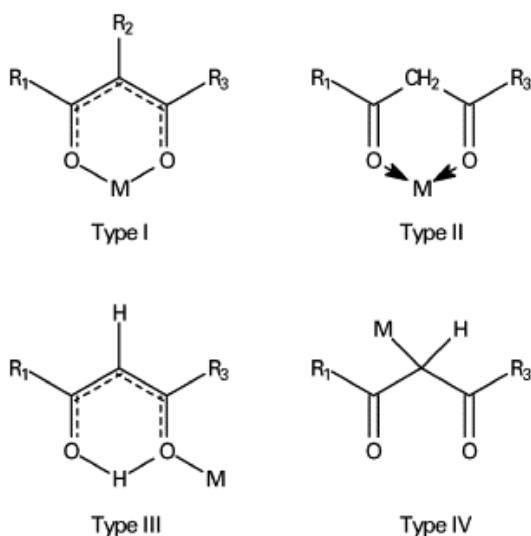


Figure 1-22. Modes de coordination des β -dicétones [197].

Un autre système d'extraction qui a été étudié pour l'extraction du lithium est celui à base d'éthers couronnes comme extractants. En effet, depuis que Bartsch *et al.* [198] ont démontré qu'une séparation sélective du lithium pouvait être réalisée en

utilisant des éthers couronnes appropriés, ces derniers ont souvent été décrits comme de potentiels extractants du lithium [199]. Toutefois, dans toutes les expériences d'extraction réalisées par Toshio T. *et al.* [200] les éthers couronnes testés ont présenté de faibles rendements d'extraction en lithium ($E = 20 \%$ dans les meilleurs des cas). Plus récemment, des dérivés d'éthers couronnes ont été synthétisés et expérimentés pour former des complexes tridimensionnels plus forts avec les ions Li^+ [201]. Cependant, leurs processus de synthèse complexes rendent les essais sur ces extractants limités.

Les éthers couronnes appartiennent à la grande famille des extractants polyéthers macrocycliques qui ont fait l'objet de très nombreux travaux depuis plusieurs années [202], [203], [204]. Ils permettent, entre autres, une extraction très sélective d'éléments métalliques à l'état de trace. Il existe différentes catégories de composés polyéthers en plus des éthers couronnes, notamment les cryptands (**Figure 1-23**). Charles Pederson [205] a publié pour la première fois en 1967 une méthode pour la synthèse des polyéthers macrocycliques. Ensuite, il a démontré que beaucoup de ces polyéthers macrocycliques, contenant cinq à dix atomes d'oxygène, forment des complexes stables avec certains cations.

Les éthers couronnes sont principalement utilisés comme des extractants neutres des métaux alcalins et alcalino-terreux [206]. Ils apportent une amélioration de la stabilité du complexe cation–ligand et une meilleure sélectivité [207] comme on peut le voir dans le **Tableau 1-13**. Cette sélectivité s'explique par le principe de complémentarité (effet stéréométrique) qui prévoit une stabilité maximum lorsqu'il y a adéquation entre la taille du cation (rayon ionique) et la taille de la cavité générée à l'intérieur de l'éther –couronne [208]. Il est important de noter que cette sélectivité dépend également de la nature du solvant et du type de contre-ion utilisé [209].

Tableau 1-13. Ordre de sélectivité de certains éthers couronnes [198].

Ether couronne	Ordre de sélectivité	FS_{Li/Na}
12-C-4	Li ⁺ > Na ⁺ > K ⁺ > Rb ⁺ , Cs ⁺	1,7
13-C-4	Li ⁺ > Na ⁺ > K ⁺ > Rb ⁺ , Cs ⁺	2,5
14-C-4	Li ⁺ >> Na ⁺	20
15-C-4	Li ⁺ > Na ⁺ > K ⁺ , Cs ⁺ > Rb ⁺	3,5
B12-C-4	Li ⁺ > Na ⁺ > K ⁺ > Rb ⁺ > Cs ⁺	1,8
B14-C-4	Li ⁺ > Na ⁺ > K ⁺ > Rb ⁺	4,7
DB14-C-4	Li ⁺ > Na ⁺ > K ⁺ > Rb ⁺ > Cs ⁺	0,6

Les cryptands sont des diamines analogues des éthers couronnes. Ils ont été obtenus par J.M. Lehn *et al.* [210] à la fin des années 1960. Les cryptands sont souvent commercialisés sous le nom de « Kryptofix ». Leur nomenclature IUPAC est très compliquée, par conséquent, une dénomination plus simple a été développée pour désigner ces ligands. Elle consiste à désigner les cryptands par des chiffres qui indiquent le nombre de fonctions éthers dans chacun des ponts reliant deux atomes d'azote. Deux types de cryptands peuvent être distingués, ceux ayant deux ponts (monocycles) ou trois ponts (bicycles ou tridimensionnelles). Les monocycliques possèdent comme les éthers couronnes une cavité cyclique alors que les bicycliques ont une cavité sphérique en forme de cage capable d'encapsuler un cation métallique. Les cryptands tridimensionnels en raison de leurs structures rigides, apportent encore plus de sélectivité et de stabilité en tant que complexes avec les ions métalliques [211].

Les cryptands possèdent plusieurs atomes susceptibles d'engager un doublet électronique dans une liaison (les deux atomes d'azote et les atomes d'oxygène). En termes HSAB, les cryptands sont des bases « dures » capables de se lier avec les cations « durs ». Ils sont donc bien adaptés à la complexation de cations alcalins et alcalino-terreux [212]. Il a été démontré que l'accord entre les rayons ioniques des cations et les rayons de cavité des ligands joue un rôle important pour la stabilité des complexes formés [213]. Cependant, des complexes se forment également lorsqu'une différence de taille est évidente [213].

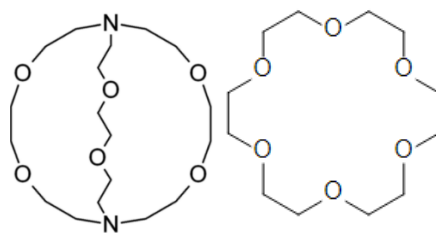


Figure 1-23. Cryptand 222 (à gauche) et 18-Couronne-6 (à droite).

D'une façon générale, l'inconvénient majeur des systèmes d'extraction traditionnels présentés ci-dessus est l'utilisation de grandes quantités de solvants organiques, entraînant une pollution de l'environnement.

Les systèmes d'extraction du lithium avec des LIs qui ont été peu étudiés jusqu'à présent, sont présentés dans la suite de cette partie. Les LIs ont été étudiés en tant que diluants ([214], [215], [216]) en tant qu'agents synergiques ([217], [218], [219]) et en tant qu'extractants ([170], [220]). Shi et al. [215] ont démontré que le TBP dilué dans un LI ([C₄mim][PF₆]) est capable d'extraire le lithium sans l'aide de FeCl₃. Depuis ces travaux, plusieurs LIs à base d'imidazolium en association avec le TBP ont été étudiés pour l'extraction du lithium à partir de saumures. Ce système Imidazolium – TBP est considéré comme adapté pour l'extraction du lithium des saumures à haut rapport Mg/Li. Concernant l'utilisation des LIs en tant qu'extractants, Xu Zhao *et al.* [221] ont publié une étude très intéressante où ils ont utilisé une méthode de prédiction basée sur un modèle appelé COSMO-RS (*Conductor like Screening Model for Real Solvents*) [222]. Leur stratégie était de combiner des anions ayant une bonne affinité pour l'ion lithium avec des cations très hydrophobes. Sur la base des 41 anions et des 34 cations testés, 7 LIs ont été synthétisés et caractérisés. Parmi eux, les expériences d'extraction réalisées en utilisant 0,1M de chaque LI ont indiqué que seul un LI (tetrabutylammonium mono-2-éthylhexyl phosphate ([N₄₄₄₄][EHPMEH])) a permis d'extraire du lithium ($D > 1$).

Les LIs permettent donc d'élargir le champ des combinaisons possibles pour obtenir un système efficace d'ELL pour le lithium. Cependant, le développement d'un système associant totalement ou partiellement un LI pour une extraction élevée et sélective du lithium n'en est qu'à ses débuts et de nombreuses études sont encore à réaliser. A ce jour, il existe des LIs extractants qui ne sont pas encore commercialisés, et ils doivent souvent être utilisés dans des diluants moléculaires (toluène,

methylbenzène) ce qui réduit les avantages qu'ils offrent. C'est pourquoi, nous avons choisi d'utiliser des LIs commerciaux comme diluants pour des extractants classiques.

Tableau 1-14. Principaux systèmes d'ELL du lithium.

Source	Solvant (extractant-agent synergétique ou co-extractant / diluent)	Conditions optimales d'extraction	D ou E (%)	Réf.
Saumures	TBP-(FeCl ₃ , ZnCl ₂ , ou CrCl ₃) / méthylisobutylcétone (MIBK), kerosene ou 2-octanol	[Li] = 303,9 mg.L ⁻¹ ; [TBP] = 60 % vol. FeCl ₃ / MIBK	3,87	[183]
Saumures	TBP-NaClO ₄ / 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate ([C ₄ mim][PF ₆]), kérosène ou chloroforme	TBP-NaClO ₄ / [C ₄ mim][PF ₆]; [TBP] = 80 % vol.; rapport molaire $n(\text{ClO}_4^-)/n(\text{Li}^+) = 2:1$; pH entre 1 et 8	87,28	[214]
Saumures	TBP / [C ₄ mim][PF ₆]	Rapport volumique TBP / LI = 9/1 (v/v) ; O/A = 2:1 et pH entre 1 et 7	90,93	[215]
Saumures	TBP / [C ₄ mim][Tf ₂ N]	[C ₄ mim][Tf ₂ N] = 10 % vol ; O/A = 3:1 ; T = 303 K ; pH = 5,58	92,37	[216]
Saumures	TBP / [C ₄ mim][Tf ₂ N]	[Li] = 203,1 mmol.L ⁻¹ ; [C ₄ mim][Tf ₂ N] = 10 % vol O/A = 1:1 ; pH = 6	85,1	[223]
Saumures	TBP / cinq LIs à base d'anion Tf ₂ N ⁻ (cations : [C ₄ mim] ; N-butyl pyridinium ; N-butyl-N-méthylpyridinium ; N-butyl-N-méthylpyrrolidinium et tributylméthylammomium)	TBP/[BPy][Tf ₂ N ⁻]/ dichloroethane pH = 5,0 ; O/A = 3:0 ; [TBP] = 70% vol ; [LI] = 10% vol	90,67 D = 3,24	[218]
Saumures	TBP / 1-ethyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ([C ₂ mim][Tf ₂ N])	[LI] = 10% vol ; O/A = 3:1 ; T = 303 K.	10 95 %	[219]
Saumures	TBP- phtalate de dioctyle (DOP)-FeCl ₃ /kérosène	[Li] = 1 ,86 g.L ⁻¹ ; [TBP] = 40 % vol ; [DOP] = 20 % vol ; [Fe]/[Li] = 1,3 ; C _{HCl} = 0,05 mol.L ⁻¹	90 %	[224]

Saumures	TBP-KPF ₆ / Kérosène	[Li] = 2,3 g.L ⁻¹ ; [TBP] = 100 % vol. ; pH = 5 ; O/A = 2:1 ; $n(\text{PF}_6^-)/n(\text{Li}^+) = 2:1$	3,39	[225]
Saumures	TBP-N,N-Bis(2-éthylhexyl)butanamide (NB2EHOTA)-FeCl ₃ / kérosène	[Li] = 2 g.L ⁻¹ ; [TBP] = 25 % vol ; [NB2EHOTA] = 25% vol ; C _{HCl} = 0,05 M ; [Fe/Li] = 1,3 ; O/A = 2:1	80 %	[181]
Eaux usées des gaz de schiste	TBP-acide di-2-éthylhexylphosphorique (D2EHPA)/kérosène	[Li] = 98-106 mg. L ⁻¹ ; pH = 5,9-6,8 ; [TBP] = 0,3 M ; [D2EHPA] = 1,5 M	41,2 %	[226]
Saumures	Phosphate de Triisobutyl (TIBP)-LI / kérosène	[Li] = 2,17 g.L ⁻¹ ; TIBP-[C ₂ mim][Tf ₂ N]/ kérosène V(LI):V(TIBP):V(kérosène) = 1:8:1 ; pH = 5,0 ; O/A = 1,5	83,71 % (D ≈ 3,5)	[217]
Saumures	β-dicétone-TOPO / benzène	[Li] = 0,01 M ; pH = 8-12 ; β-dicétone : Heptafluoro-2,2-diméthyl-octane-3,5-dione; neodymium (HFDMOD) ; [HFDMOD]/[TOPO] = 2:1 ; O/A = 1	D > 100	[191]
Eau de mer	Thenoyltrifluoroacétone (HTTA)-TOPO / kérosène	[Li] = 10 x 10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ , [HTTA] = 0.02 mol.L ⁻¹ ; [TOPO] = 0,04 mol.L ⁻¹ , pH = 10,60	≈ 99%	[227]
Saumures	HTTA-agent synergique/diluant moléculaire	HTTA-TOPO/ kérosène ; [Li] = 0,16 g.L ⁻¹ ; pH = 9,80-9,90 [HTTA] = 0,1 mol.L ⁻¹ ; [TOPO] = 0,2 mol.L ⁻¹ ; O/A = 1:1	(D = 33,78)	[228]
Saumures	benzoyltrifluoroacétone (HBTA)-TOPO / kérosène	[Li] = 0,138 g.L ⁻¹ ; [HTTA] = 0,075 mol.L ⁻¹ ; [TOPO] = 0,075 mol.L ⁻¹ ; pH: =11,2 ; O/A = 1:1	97 %	[229]
Pour les batteries usagées	Acide phénylphosphonique (H-PHO) ou acide phénylphosphinique (H-PHI) ou D2EHPA / pentanol	[Li] = 0,015 mol.L ⁻¹ ; pH = 12,5 ; [D2EHPA] = 0,15 mol.L ⁻¹ .	90,0%	[230]
Eaux des ruisseaux	D2EHPA / tetradécylphosphonium bis-(trifluorométhylsulfonyl) imide (CYPHOS IL 109) TOPO-D2EHPA / CYPHOS IL 109	DEHPA / CYPHOS IL 109 : élimine les cations indésirables ; TOPO/DEHPA/CYPHOS IL 109 : extrait Li ⁺ ; [Li] = 0,06 mM, pH 12,8; [DEHPA] = 30,2 ± 0,5 mM	≈ 80%	[231]
Saumures	LIX 54 (mélange dont le	[Li] = 1 g.L ⁻¹ ; pH = 11,2 ; [LIX	97%	[232]

	composant principal est α -acétyl-m-dodécylacétophénone)-Cyanex 923 (mélange de quatre oxides de trialkylphosphine) / ShellSol D70	$[54] = 0,4 \text{ M}$ et $[\text{Cyanex 923}] = 0,2 \text{ M}$; A/O = 1:1 ; T = 40 °C.		
Non-spécifié	n-Butanol	Faible extraction quelles que soient les conditions expérimentales.	0,06	[233]
Non-spécifié	DB14C4-C18COOH (dibenzo-14C4 fonctionnalisé avec une chaîne alkyle et un acide carboxylique) / CYPHOS LI 109	$[\text{Li}] = 0,1 \text{ mM}$; $[\text{DB14C4-C18-COOH}] = 0,14 \text{ M}$; pH = 12,76 ; A/O = 5:1.	$\approx 85\%$	[234]
Batteries lithium-ion usagées	benzo-15-couronne-5 (B15C5) / dichlorométhane	$[\text{Li}] = 0,005 \text{ mol L}^{-1}$; pH = 6,0 ; T = 30 °C ; t = 2 h, O/A = 1:1	37%	[235]
Non-spécifié	tetrabutylammonium bis(2-ethylhexyl)-phosphate ($[\text{N}_{4444}][\text{DEHP}]$) ou tetraoctylammonium bis(2-ethylhexyl)-phosphate ($[\text{N}_{8888}][\text{DEHP}]$) / méthylbenzène	$([\text{N}_{4444}][\text{DEHP}] ; [\text{Li}] = 0,5 \text{ g.L}^{-1} ; [\text{LI}] = 1,06 \text{ mol.L}^{-1} ; \text{pH} = 6 ; \text{T} = 293 \text{ K}$	$\approx 90\%$	[220]
Non-spécifié	Tetrabutylphosphonium bis(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinate. ($[\text{P}_{4444}][\text{BTMPP}]$)/toluene	$[\text{Li}] = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$; pH = 6 ; $[\text{LI}] = 0,85 \text{ mol.L}^{-1}$; T = 293 K	$\approx 90\%$	[236]
Non-spécifié	Plusieurs LIs comme le tetrabutylammonium mono-2-ethylhexyl phosphate ($[\text{N}_{4444}][\text{EHPMEH}]$) / méthylbenzène	$[\text{Li}] = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{LI}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$; T = 293 K ; O/A = 2:1	$\approx 95 \%$	[221]

1.5 Conclusion

Ce chapitre bibliographique a pour objectif de fournir les informations essentielles sur le trinôme : lithium, ELL et LIs. Il apparaît que le recours au recyclage du lithium à partir de batteries usagées devient une nécessité pour des raisons

économiques et environnementales. Il est donc indispensable de développer des procédés qui permettront de récupérer le lithium plus efficacement et avec une grande pureté par rapport à la précipitation directe qui est principalement utilisée actuellement. Pour cela, l'ELL semble être la technique la mieux adaptée car elle se distingue des autres techniques par sa simplicité de mise en œuvre et par la possibilité d'obtenir un produit de grande pureté lorsque le système est efficace et sélectif [11], [237]. D'après les données de la littérature sur la lixiviation des BLI, l'utilisation de l'ELL peut être envisagée dans deux cas :

- Avant l'élimination de la majorité des cations présents dans le lixiviat : dans ce cas, le solvant d'extraction doit permettre d'extraire le lithium à partir d'un milieu fortement acide et doit être très sélectif (voie directe) ;
- Après l'élimination par précipitation d'une partie des cations métalliques présents dans le lixiviat : dans ce cas, le solvant d'extraction doit permettre d'extraire le lithium à un milieu basique et doit être sélectif vis-à-vis de certains cations comme Na^+ (voie indirecte).

Il a été démontré dans la partie bibliographique que le choix de l'extractant reste l'élément clé de tout procédé d'ELL. Le travail bibliographique a montré que les extractants organophosphorés neutres et les β -dicétones, tels que respectivement le TBP et le HBTA, possèdent des performances intéressantes vis-à-vis du lithium. Contrairement au HBTA, le TBP a déjà été testé avec des LIs à base d'imidazolium. Cependant, il reste des obstacles à leur utilisation tel que le manque de compréhension des mécanismes d'extraction. Enfin, cette étude a mis en évidence le manque de travaux sur l'utilisation de cryptands pour l'extraction du lithium. Pourtant, ces macrocycles pourraient être potentiellement des extractants du lithium en milieu LI.

Les LIs ont suscité un intérêt croissant depuis les années 2000 dans le domaine de l'ELL des métaux. Leur utilisation pour la récupération du lithium répond à des enjeux environnementaux mais elle doit également se justifier en termes de performances. Les systèmes « extractant-LI » doivent avoir une efficacité et une sélectivité d'extraction au moins équivalente à celle des systèmes « extractant-solvant organique classique ».

Pour toutes les raisons présentées ci-dessus, nous avons décidé d'utiliser dans un premier temps certains extractants commerciaux connus (TBP et HBTA) en les combinant avec des LIs. Dans un deuxième temps, nous avons essayé de trouver de nouveaux solvants d'extraction plus performants en associant des cryptands et des LIs.

Les travaux de recherche présentés dans les chapitres suivants sont subdivisés en différentes parties en fonction de l'extractant utilisé, à savoir le TBP et le Cryptand 222 pour l'extraction du lithium en milieu acide puis l'HBTA pour l'extraction du lithium en milieu basique. L'utilisation d'un milieu LI comme diluant est privilégiée dans chacun de ces systèmes et la compréhension des mécanismes d'extraction est à chaque fois considérée.

2 Extraction du Lithium par TBP, vers une meilleure compréhension des mécanismes d'extraction

2.1 Introduction

Comme nous l'avons évoqué auparavant, l'extraction du lithium à partir de saumures a été intensivement étudiée ces dernières années. Les systèmes d'extraction à base de LIs associés au TBP comme extractant ont été étudiés à plusieurs reprises [214], [215], [216], [223], [218], [219]. Les LIs à base de cation imidazolium ont été souvent privilégiés car ils sont bien connus et ont de faibles viscosités, facilitant ainsi leur manipulation dans l'ELL [238]. Dans les différentes études, un échange cationique a toujours été proposé comme seul mécanisme d'extraction, mais avec diverses stœchiométries d'extraction.

D'autres études portant sur des systèmes d'extraction similaires ont été publiées [239], [240]. Elles traitent de l'extraction du lithium par une phase organique contenant du phosphate de triisobutyle (TIBP), du LI et du kérosène. Pour ce même système, deux mécanismes d'extraction ont été proposés : par extraction neutre [239] et par échange cationique [240].

Dans le présent travail, l'extraction du lithium par un mélange de LI (1-éthyl-3-méthylimidazolium bis (trifluorométhylsulfonyle) imide, [C₂mim][Tf₂N]) et de TBP a été évaluée. Notre objectif principal est de donner une description plus complète du mécanisme d'extraction que celle décrite dans la littérature. Nous avons cherché notamment à déterminer les réactions d'extraction, les coefficients stœchiométriques des espèces extraites et les constantes d'équilibre correspondantes.

Ces travaux font l'objet d'une publication dans *Solvent Extraction and Ion Exchange* : <https://doi-org.scd-rproxy.u-strasbg.fr/10.1080/07366299.2020.1788201>.

2.2 Matériels et méthodes

2.2.1 Réactifs

Tous les réactifs utilisés dans cette étude sont présentés dans le **Tableau 2-1**. Les structures chimiques des LIs et du TBP sont illustrées à la **Figure 2-1**. Le TBP est un composé liquide incolore et inodore, peu soluble dans l'eau ($1,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ à 25 °C) très peu inflammable et miscible à la plupart des composés organiques et des LIs. Il extrait la plupart des éléments du tableau périodique [241].

Tableau 2-1. Réactifs utilisés dans cette étude.

Réactifs	Abréviation	Pureté (%)	Fournisseur
Phosphate de tributyle	TBP	> 99	Acros Organics
1-Alkyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	$[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	99,5	Solvionic
1-octanol	1-octanol	98	VWR
Chlorure de lithium	LiCl	>99	PROLABO
Bis (trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium	LiTf_2N	99	Solvionic
Acide chlorhydrique	HCl	35	VWR
Acide nitrique	HNO_3	67	VWR
Acide nitrique deutéré	DNO_3	99	Sigma Aldrich
Oxyde de deutérium	D_2O	99	Sigma Aldrich
Acide bis (trifluorométhanesulfonyl)imide	HTf_2N	> 95	Sigma Aldrich
Trifluoroacétate de sodium	CF_3COONa	98	Alfa Aesar
Citrate de sodium dihydraté	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7, 2\text{H}_2\text{O}$	99	Merck

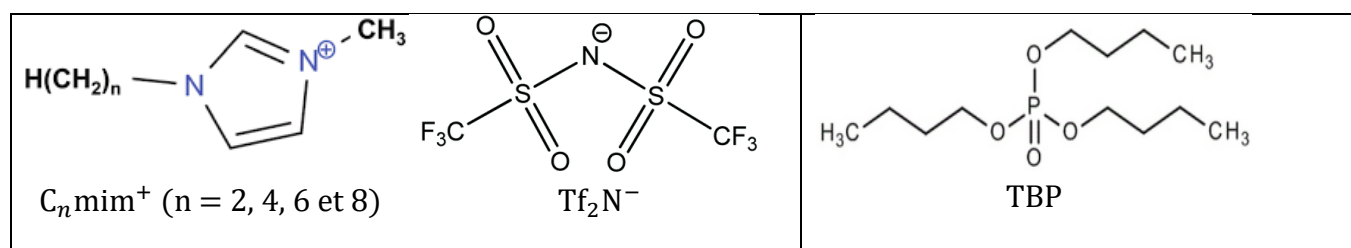


Figure 2-1. Structure chimique des liquides ioniques à base d'imidazolium (1-Alkyl-3-méthylimidazolium bis (trifluorométhylsulfonyl)imide) et de TBP.

2.2.2 Extraction liquide – liquide

2.2.2.1 Préparation des solutions

De l'eau désionisée de résistivité de 18,2 M Ω .cm est utilisée pour la préparation des phases aqueuses. Ces phases sont préparées par pesée du sel de lithium et ajout d'acide pour obtenir la concentration souhaitée. Les différents sels du lithium sont placés dans une étuve à 85 °C pendant plus de 1 jour. La concentration exacte de lithium est vérifiée ensuite par Spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES). Les concentrations en lithium sont exprimées en mol.L⁻¹ (M) ([Li⁺] = 15 mmol.L⁻¹ = 104 mg.L⁻¹ (ppm)). Les solutions organiques sont préparées par pesée du TBP et du diluant (LI ou éventuellement 1-octanol) pour avoir un mélange avec le rapport volumique souhaité. Les concentrations sont exprimées en concentration volumique (% vol), avec [TBP] = 1,46 mol.L⁻¹ équivaut à 40% vol et [LI] = 2,33 mol.L⁻¹ équivaut à 60% vol (LI: [C₂mim][Tf₂N]). Le LI est appelé diluant, le TBP est appelé extractant et leur mélange est appelé phase organique. Les préparations des différentes solutions sont réalisées dans une pièce climatisée à une température ambiante d'environ 18°C ($\pm 3^\circ\text{C}$).

2.2.2.2 Expérience d'ELL

Lors de l'expérience d'ELL, les deux phases préparées (aqueuse et organique) sont mises en contact dans des tubes Eppendorf de 2 mL en polypropylène avec un bouchon clipsable étanche. Le rapport volumique des phases aqueuse / organique est de 1 (0,6 mL des deux phases). L'ensemble est mélangé mécaniquement à l'aide d'un agitateur thermique (BIOSAN-TS100) à 1400 tours/min (rpm) pendant 30 min à 25 °C ($\pm 0,5^\circ\text{C}$). Après agitation, les tubes sont centrifugés à 5000 rpm pendant 2 min à l'aide d'une centrifugeuse VWR Micro-Star 12 afin d'accélérer et d'améliorer la séparation des phases. Toutes les expériences d'extraction sont menées au moins deux fois afin de s'assurer de la précision des mesures et de la répétabilité des résultats.

2.2.3 Caractérisation des phases

Après séparation des phases, la concentration en lithium dans la phase aqueuse est déterminée par ICP-AES et comparée à celle présente dans la phase aqueuse initiale

(en supposant la variation de volume de cette phase par contact avec la phase organique négligeable). Ensuite, les concentrations en ions du LI (méthylimidazolium (C_2mim^+) et bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (Tf_2N^-)) sont déterminées dans les phases aqueuses. La concentration en C_2mim^+ est déterminée par spectroscopie d'absorption UV-Vis (en utilisant HCl ou HTf_2N comme acide) ou par résonance magnétique nucléaire quantitative du proton (RMNq 1H) dans un milieu nitrate (HNO_3). Les concentrations en Tf_2N^- sont déterminées par RMNq du fluor (RMNq ^{19}F). Les phases organiques avant et après extraction sont caractérisées par spectroscopie IR.

2.2.3.1 Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES)

Le dosage du lithium en phase aqueuse par ICP-AES est effectué après dilution des prélèvements dans une solution d'acide chlorhydrique 1% vol (volume total minimum de 5 mL). L'étalonnage pour la quantification des éléments visés est réalisé à l'aide de six solutions standards. Ces solutions sont préparées par dilution d'un étalon spécifié (1000 ± 1 ppm) et réparties sur une gamme de concentrations s'étendant de 0 à 10 mg.L^{-1} . Un appareil de type Varian 720-ES est utilisé pour les analyses. Il permet de mesurer des concentrations de l'ordre de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$. La limite de détection de l'ICP-AES est, pour tous les métaux, inférieures à $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$. Nous prenons comme limite de quantification dix fois la limite de détection. La longueur d'onde retenue pour le dosage du lithium est 610,365 nm. Pour l'expérience de sélectivité, les longueurs d'ondes retenues pour le dosage du cobalt et du sodium sont 228,615 nm et 589,592 nm, respectivement.

2.2.3.2 Spectroscopie d'absorption UV-Vis

Le dosage du cation du LI (C_2mim^+) dans les phases aqueuses après extraction est effectué par spectroscopie UV-Vis, après dilution des prélèvements si nécessaire (Absorption trop importante ($A > 1$)). Ce cation (C_2mim^+) absorbe du rayonnement dans le domaine UV ($\lambda_{max} = 211 \text{ nm}$, $\epsilon = 4397,7 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ [242]). La détermination des concentrations est effectuée en appliquant la loi de Beer-Lambert (Annexe I). Le spectrophotomètre utilisé est un spectromètre à double faisceau Varian Cary 100.

2.2.3.3 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire quantitative (RMNq)

La spectroscopie RMN est utilisée principalement pour des analyses structurales. Mais elle peut être également un outil quantitatif puissant. Il est connu que l'intensité d'un signal de résonance (I) dans un spectre RMN est directement proportionnelle au nombre de noyaux (N) contenus dans l'échantillon [243] selon la relation suivante :

$$I_x = K_s \cdot N_x \quad (2-1)$$

où K_s est la constante du spectromètre, identique pour tous les signaux de résonance.

L'application de la RMNq nécessite l'utilisation d'un composé de référence (appelé également étalon interne ou standard interne) de concentration connue (C_{std}). Il est préparé dans le même solvant que l'échantillon. Un volume déterminé de l'échantillon ($V_x = 0,5$ mL) est mélangé avec un volume déterminé de standard interne ($V_{std} = 0,1$ mL). Ils sont ensuite analysés dans le même tube RMN afin d'avoir un spectre RMN avec les signaux des deux composés.

Le standard interne doit être soluble dans le solvant utilisé et doit avoir un signal bien séparé de celui de l'analyte pour éviter les interférences.

La concentration de l'analyte (C_x) peut être ensuite calculée par intégration des pics selon la relation suivante :

$$C_x = \frac{I_x}{I_{std}} \frac{N_{std}}{N_x} \frac{V_{std}}{V_x} C_{std} \quad (2-2)$$

Pour nos expériences, deux types de noyaux sont exploités ^{19}F et ^1H .

Lors de l'utilisation d'un milieu nitrate comme phase aqueuse, l'application de la spectroscopie UV-Vis pour le dosage de C_2mim^+ s'est avérée impossible en raison des interférences avec la bande d'adsorption de NO_3^- . Pour cette raison, la RMNq ^1H a été utilisée. Pour cette analyse, l'eau deutérée (D_2O) est utilisée comme solvant tandis que le citrate de sodium di-hydraté ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de concentration 0,1M est utilisé comme standard interne. Ce dernier a un quadruplet de déplacement chimique compris entre 2,4 et 2,8 ppm dans D_2O , correspondant à quatre atomes d'hydrogène équivalents

[244]. Ce quadruplet qui n'interfère pas avec les signaux du C_2mim^+ est utilisé pour l'étape d'intégration des signaux réalisée par le logiciel NMRnotebook.

Le dosage de l'anion du LI (Tf_2N^-) dans toutes les phases aqueuses après extraction est réalisé par RMNq ^{19}F . D_2O est utilisée comme solvant et le trifluoroacétate de sodium (CF_3COONa) de concentration 0,1M comme standard interne. Il est caractérisé par un signal à -76,6 ppm dans D_2O , correspondant à ses trois équivalents atomes de fluor [244].

2.2.3.4 Spectroscopie d'absorption IR

La spectroscopie IR est utilisée en tant que méthode complémentaire pour étudier les types de ligands et de liaisons qui sont mis en jeu dans la formation des complexes extraits.

Les spectres d'absorption infrarouge des phases organiques sont enregistrés par un spectromètre de type Perkin-Elmer Spectrum 400 en mode réflectance totale atténuée (ATR, *Attenuated Total Reflectance*) (Annexe I). L'appareil utilisé est équipé d'un cristal prismatique de type ZnSe qui permet une analyse directe des échantillons sans prétraitement, sur la gamme $800-4000\text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de 1 cm^{-1} .

2.2.3.5 pH-mètre et titrateur

Pour le dosage des protons en phase aqueuse, deux appareils sont utilisés selon la gamme considérée : un pH-mètre de type EUTECH INSTRUMENTS, pH2100x lorsque le pH de la solution est supérieur à 1 et un titrateur de type TitroLine 5000 lorsque le pH est inférieur à 1. Le pH-mètre est calibré avant chaque nouvelle utilisation, par deux solutions tampons certifiées de pH 7 et pH 4,01. Pour le dosage par titrateur, une solution de NaOH $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ est utilisée.

2.2.4 Méthodes pour la compréhension des mécanismes d'extraction

2.2.4.1 Méthode des pentes

Dans la littérature, la stœchiométrie des complexes formés est le plus souvent déterminée par la méthode des pentes. Tout d'abord, le coefficient de distribution est mesuré en fonction de la concentration de l'extractant (C_{Ex}) (ou d'un des extractants) ou

de l'acidité tout en gardant les autres paramètres constants. Ensuite, en traçant le graphique en coordonnées logarithmiques de $\log(D_M)$ en fonction de $\log(C_{Ex})$, et en déterminant la pente de la droite obtenue, il est possible d'atteindre la valeur du coefficient stœchiométrique de l'équilibre d'extraction. Cette méthode est très utilisée en raison de sa simplicité et de sa rapidité. Cependant, elle présente des limites parce qu'il est fréquent d'obtenir dans la pratique, une pente non entière. En fait, cette méthode est communément employée dans les cas simples où il y a la formation d'un seul complexe. L'extraction de plus d'un complexe métallique, ou l'existence de réactions parasites [245] aboutissent à des variations de $\log(D_M)$ entraînant des changements de pente plus ou moins abrupts. De plus, cette méthode ne tient pas compte de la force ionique. Les concentrations devraient être remplacées par les activités thermodynamiques mais ces valeurs ne sont pas souvent accessibles en phase organique.

Actuellement, on constate une certaine évolution des méthodes utilisées pour expliquer les mécanismes d'extraction à mesure que la complexité des systèmes impliquant des LIs est devenue évidente [246]. Par conséquent, la compréhension des mécanismes d'extraction ne s'appuie plus uniquement sur la méthode des pentes, très utilisée avec les solvants organiques classiques.

2.2.4.2 L'électroneutralité

L'électroneutralité est un principe important pour comprendre les mécanismes d'extraction car, quel que soit le moyen par lequel un ion métallique entre dans la phase organique, les charges nettes des phases aqueuse et organique doivent rester neutres. En effet, on pourrait voir l'interface liquide-liquide du système biphasique comme une membrane qui permet le passage d'espèces neutres et permet l'échange de charges égales d'ions mais interdit tout autre transport [247]. L'extraction des ions métalliques dans un milieu LI est moins restrictif que dans des solvants moléculaires où, en règle générale, seuls les complexes neutres peuvent entrer dans la phase hydrophobe [247].

Comme indiqué précédemment, le caractère ionique des LIs joue un rôle important dans l'extraction des complexes métalliques de la phase aqueuse. Les LIs solvatent les complexes métalliques chargés et les ions qui les composent peuvent s'échanger entre la phase organique et la phase aqueuse.

Dans l'eau ultrapure, les ions du LI se dissolvent en quantités égales. Dans une phase aqueuse contenant des espèces chargées susceptibles de passer dans la phase organique, les concentrations des ions du LI dans ladite phase aqueuse peuvent être non égales et différentes de celles observées dans l'eau ultrapure afin d'assurer l'électroneutralité des phases. Pour cette raison, la mesure des concentrations des ions du LI dans la phase aqueuse après extraction est un outil très intéressant pour la détermination des mécanismes régissant l'extraction de cations dans un milieu LI [248], [249].

2.3 Résultats et discussions

2.3.1 Influence de la composition de la phase organique sur l'extraction

L'influence de la composition de la phase organique sur l'extraction du lithium est étudiée en faisant varier les quantités de TBP dissous entre 0 % et 100 % (en volume). Deux diluants sont testés à titre de comparaison : le premier est le LI [C₂mim][Tf₂N] et le deuxième est le 1-octanol. Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure 2-2**. Ces résultats montrent que le TBP peut extraire le lithium seulement lorsqu'il est mélangé avec [C₂mim][Tf₂N] quel que soit le contre-ion présent dans la phase aqueuse (Cl⁻ ou NO₃⁻).

L'extraction du lithium est favorisée en augmentant la concentration en TBP dans le LI. Le rapport de distribution du lithium atteint un maximum lorsque la concentration de TBP est comprise entre 80% et 90% en volume. Une augmentation supplémentaire entraîne une baisse exponentielle de l'efficacité d'extraction du lithium. Il est important de noter qu'une troisième phase se forme à l'interface aqueux-organique lorsque la concentration volumique de TBP est supérieure à 95%.

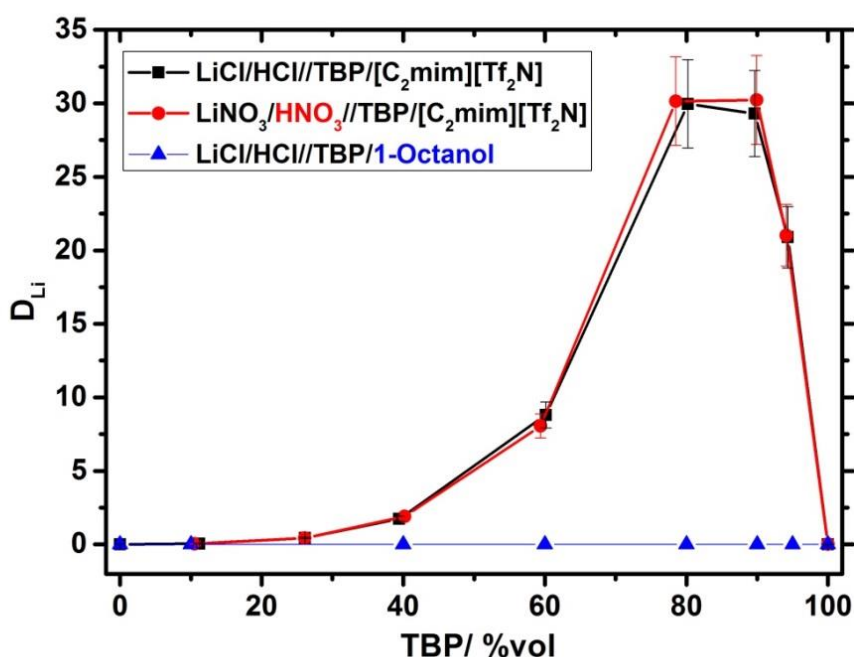


Figure 2-2. Rapports de distribution du lithium en fonction de la concentration en TBP. Phase aqueuse : LiCl / HCl ou LiNO₃ / HNO₃; phase organique : TBP / [C₂mim][Tf₂N] ou 1-octanol. Conditions expérimentales : $pH_{aq,init} = 2$ et $[Li^+]_{aq,init} = 15,4 \text{ mmol.L}^{-1}$, température d'extraction = 25 °C ; durée du contact pour l'extraction = 30 minutes ; rapport volumique des phases A/O = 1.

Ces observations permettent de supposer que le LI n'est pas seulement un diluant inerte mais qu'il joue un rôle essentiel dans l'extraction du lithium avec le TBP. Afin d'identifier son rôle, la concentration (solubilité) des ions Tf₂N⁻ et C₂mim⁺ dans la phase aqueuse est mesurée en fonction de la concentration en TBP dans le cas du système LiCl/HCl//TBP/[C₂mim][Tf₂N]. Par ailleurs, il a également semblé important de mesurer la solubilité des ions du LI dans une phase aqueuse au même pH mais sans lithium afin de pouvoir comparer les solubilités de ces ions uniquement en fonction de la concentration en TBP. En effet, ce LI [C₂mim][Tf₂N] présente une certaine solubilité en phase aqueuse, bien qu'il soit non miscible à l'eau [250], et qui peut être influencée par la présence du TBP.

Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure 2-3**. Ils révèlent qu'une augmentation de la concentration de TBP dans la phase organique s'accompagne d'une diminution à la fois des concentrations de Tf₂N⁻ et de C₂mim⁺ dans la phase aqueuse. Ils montrent également que la solubilité de C₂mim⁺ en présence du lithium dans la phase

aqueuse ($[C_2mim^+]_{aq}$) est un peu plus élevée que celle sans lithium ($[C_2mim^+]_{aq,sol}$), alors qu'une tendance inverse est observée pour Tf_2N^- . Les concentrations des constituants du LI ne sont pas égales lorsque la concentration en TBP est élevée même en absence de lithium. Ceci revient à supposer que la solubilité totale des ions du LI est le résultat de deux phénomènes : leur solubilisation dans l'eau et leur part d'intervention dans l'extraction des ions lithium et des protons.

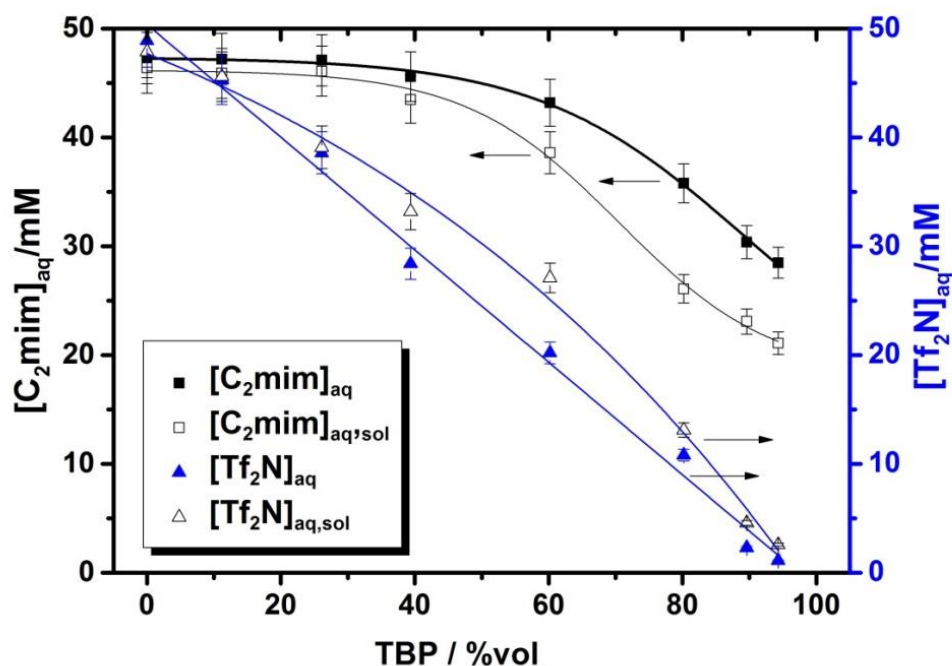


Figure 2-3. Solubilités des ions du LI ($[Tf_2N^-]_{aq,eq}$ et $[C_2mim^+]_{aq,eq}$) en fonction de la concentration en TBP dans la phase organique. Phase aqueuse : LiCl / HCl ($pH_{aq,init} = 2$ et $[Li^+]_{aq,init} = 15,4 \text{ mmol.L}^{-1}$) ou HCl ($pH_{aq,init} = 2$ sans lithium) ; phase organique : TBP / $[C_2mim][Tf_2N]$.

Par ailleurs, il est intéressant de signaler que la diminution de la solubilité du cation C_2mim^+ dans la phase aqueuse en fonction de la concentration en TBP dans le LI ne serait pas en concordance avec quelques études antérieures similaires [251], [252]. Ces études tendent à prouver que l'augmentation de la concentration de réactifs organophosphorés neutres dans des LIs entraînerait une augmentation des concentrations du cation en phase aqueuse.

L'extraction du lithium est plus efficace à des fortes concentrations en TBP (entre 80% et 90% en volume). Cependant, il est décidé de fixer la proportion du LI à 60% vol

et celle du TBP à 40% vol pour la suite des expériences afin de garder la proportion du LI majoritaire et de préserver les avantages de l'utilisation des LIs en tant qu'alternatives aux solvants moléculaires.

Pour confirmer le fait que le LI n'est pas un diluant inerte et qu'il possède un rôle important dans l'extraction du lithium, une étude comparative de l'extraction du lithium dans quatre LIs a été réalisée. Ces LIs possèdent le même anion (Tf_2N^-) mais différents cations. Tous ces cations sont à base d'imidazolium mais avec différentes longueurs de chaîne alkyle (C_nmim^+ où $n = 2, 4, 6, 8$). Cette augmentation de la longueur de la chaîne alkyle affecte plusieurs propriétés du LI : sa densité diminue tandis que sa viscosité et son hydrophobie augmentent [253]. Les résultats obtenus (**Figure 2-4**) permettent de mettre en évidence que l'extraction du lithium par le TBP diminue en augmentant la longueur de la chaîne alkyle du cation du LI. La même tendance d'extraction a été observée dans une étude similaire portant sur l'extraction du lithium par le système TIBP (tri(isobutyl)phosphate)/ $[\text{C}_n\text{mim}][\text{PF}_6]$ ($n = 4, 5, 6, 7, 8$ et 9)/kérosène [239]. Elle a été attribuée à l'augmentation de l'hydrophobie et de la viscosité du LI.

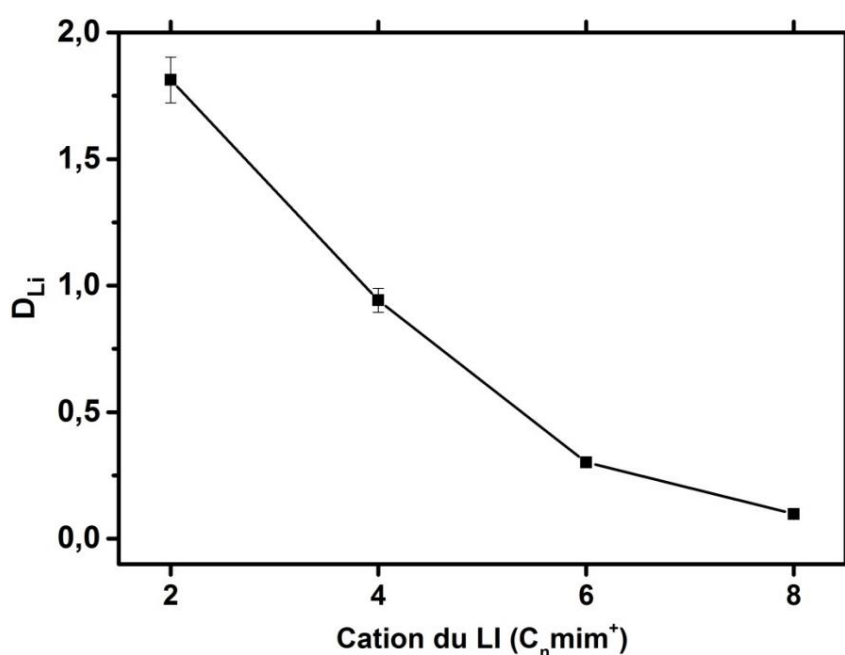


Figure 2-4. Rapports de distribution du lithium en fonction de la longueur de la chaîne alkyle du cation du LI. Phase aqueuse : LiCl / HCl ; phase organique : $\text{TBP} / [\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Conditions expérimentales : $[\text{TBP}] = 40\%$ vol, $\text{pH}_{\text{aq,init}} = 2$ et $[\text{Li}^+]_{\text{aq,init}} = 15,4 \text{ mmol.L}^{-1}$, température d'extraction = $25 \text{ }^\circ\text{C}$; durée du contact pour l'extraction = 30 minutes ; $A/O = 1$.

L'hydrophobie ($\log K_{0,e}$) des LIs que nous avons utilisé est de 0,22 ; 0,67 ; 1,2 et 1,9 pour $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, respectivement [254]. L'augmentation de l'hydrophobie du LI conduit à une diminution de la solubilité du LI et, par conséquent, elle conduit probablement à inhiber les échanges ioniques dans lesquels intervient le LI.

Nous avons vu précédemment que l'extraction du lithium avec le LI seul est négligeable. Pour mettre en évidence le rôle du TBP dans l'extraction du lithium, une étude par spectroscopie infrarouge (IR) a été réalisée. En domaine IR, un enrichissement ou appauvrissement d'une liaison en électron provoque un déplacement de sa bande d'absorption vers les hautes ou basses fréquences.

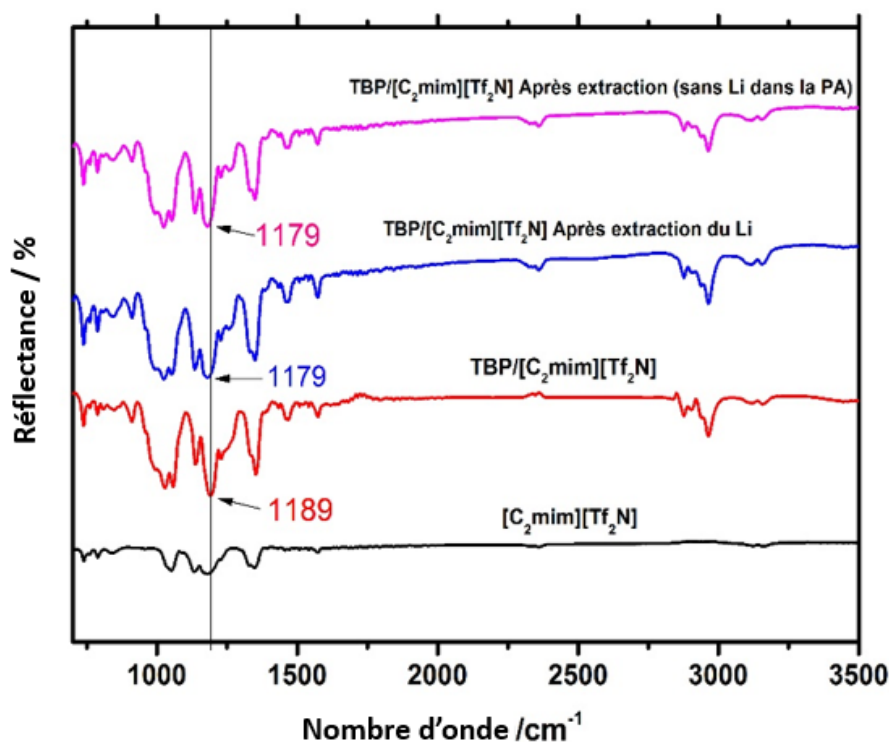


Figure 2-5. Spectres de réflectance IR du LI et du LI+TBP avant et après extraction en présence et en absence du lithium.

Les mesures de spectroscopie IR réalisées sont présentés dans la **Figure 2-5**. Ils correspondent au LI $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ seul et à la phase organique avant et après extraction. Deux phases aqueuses acidifiées à pH 2 avec de l'acide chlorhydrique ont été utilisées, l'une avec lithium et l'autre sans lithium. En comparant les spectres de la phase organique avant et après extraction, il est possible de constater qu'une seule bande de

vibration se déplace après extraction. Cette bande centrée à 1189 cm^{-1} avant extraction est attribuée au groupe fonctionnel $\text{P} = \text{O}$ du TBP [255]. Elle se déplace de 10 cm^{-1} vers des basses fréquences après extraction indiquant probablement la présence d'une forme complexée de TBP. Ce déplacement est également observé après extraction en absence de lithium dans la phase aqueuse. Il met en évidence qu'il existe probablement aussi des interactions entre le TBP et les protons présents en phase aqueuse.

2.3.2 Influence du pH de la phase d'alimentation sur l'extraction

L'influence du pH initial de la phase aqueuse sur l'extraction du lithium par le solvant d'extraction $\text{TBP}/[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ est évaluée au cours de cette partie. De plus, l'acidification de la phase aqueuse est effectuée de trois manières différentes de façon à étudier également l'influence de trois milieux acides : l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et l'acide bistriflimique (HTf_2N).

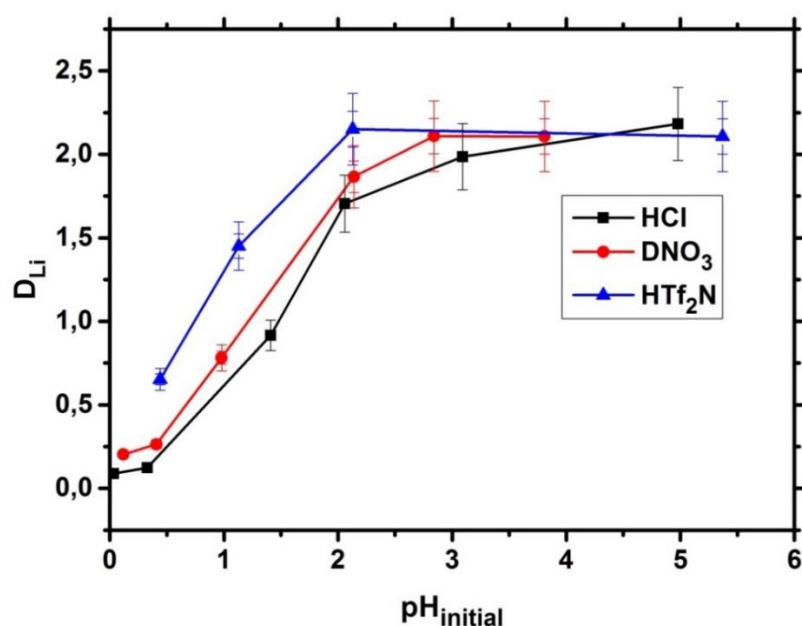


Figure 2-6. Rapports de distribution du lithium en fonction du pH initial. Phase aqueuse : LiCl / HCl ; $\text{LiNO}_3 / \text{DNO}_3$ ou $\text{LiTf}_2\text{N} / \text{HTf}_2\text{N}$; phase organique : $\text{TBP} / [\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Conditions expérimentales : $[\text{TBP}] = 40\% \text{ vol}$, $([\text{Li}^+]_{\text{aq,init}} = 14,4 \text{ mmol.L}^{-1}$, température d'extraction = $25\text{ }^\circ\text{C}$; durée du contact pour l'extraction = 30 minutes ; $A/O = 1$.

Les résultats obtenus sont donnés sur la **Figure 2-6**. Ils mettent en évidence que l'extraction du lithium dépend du pH initial de la phase aqueuse, quel que soit l'acide utilisé. Le rapport de distribution du lithium est faible ($< 0,5$) dans les milieux

relativement très acides ($\text{pH} < 1$), puis il augmente significativement pour se stabiliser ($D \approx 2$) dans les solutions moyennement et faiblement acides ($3 < \text{pH} < 5$). Cette tendance a déjà été observée dans d'autres études similaires ([216], [239]) où elle est attribuée à une forte concurrence entre l'extraction du lithium et l'extraction des protons par le TBP. En effet, il est connu que le TBP possède une forte capacité à extraire les protons [256]. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons mesuré la concentration en proton dans la phase aqueuse avant et après extraction.

D'après la **Figure 2-7**, il est observé qu'une quantité considérable de protons se déplace de la phase aqueuse vers la phase organique, $[\text{H}^+]_{\text{org}} = 175 \text{ mM}$ à $\text{pH} = 0,5$ en milieu chlorhydrique. Cela confirme que l'augmentation de la concentration en proton dans la phase aqueuse induit une augmentation de la concentration en proton dans la phase organique lors de l'extraction du lithium.

L'influence du contre-ion sur l'extraction du lithium par le système TBP/LI, est peu documentée dans la littérature. Souvent, les travaux publiés portent seulement sur l'influence de l'acidité. Ici, nous avons essayé de séparer spécifiquement l'influence du contre-ion sur l'extraction du lithium. En comparant donc l'influence des différents acides utilisés (**Figure 2-6**), il est possible d'observer qu'il existe une légère différence du rapport de distribution du lithium entre l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique. L'extraction du lithium est légèrement favorisée en utilisant NO_3^- comme contre-ion par rapport à Cl^- . L'anion NO_3^- contribuerait par une légère proportion à l'extraction du lithium grâce à son caractère lipophile plus accentué par rapport à Cl^- .

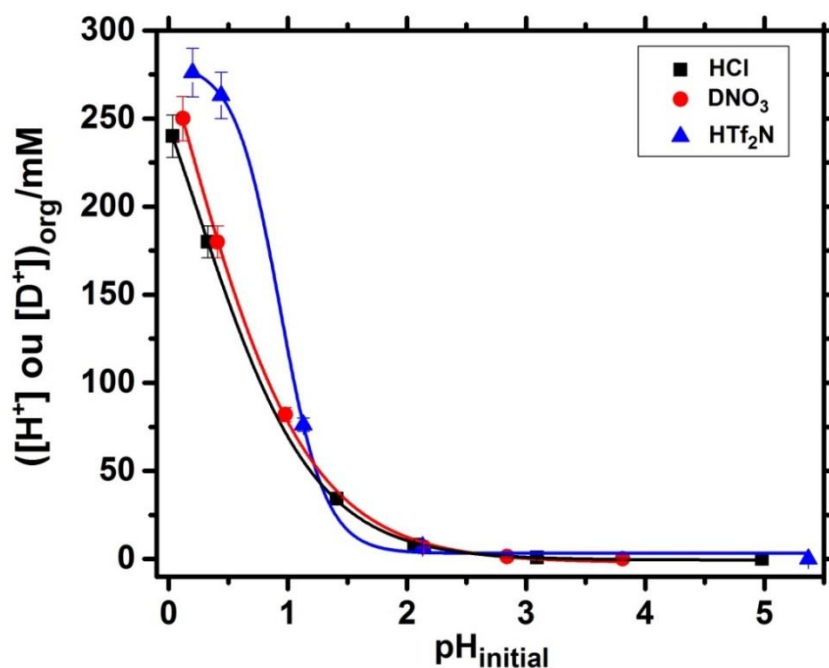


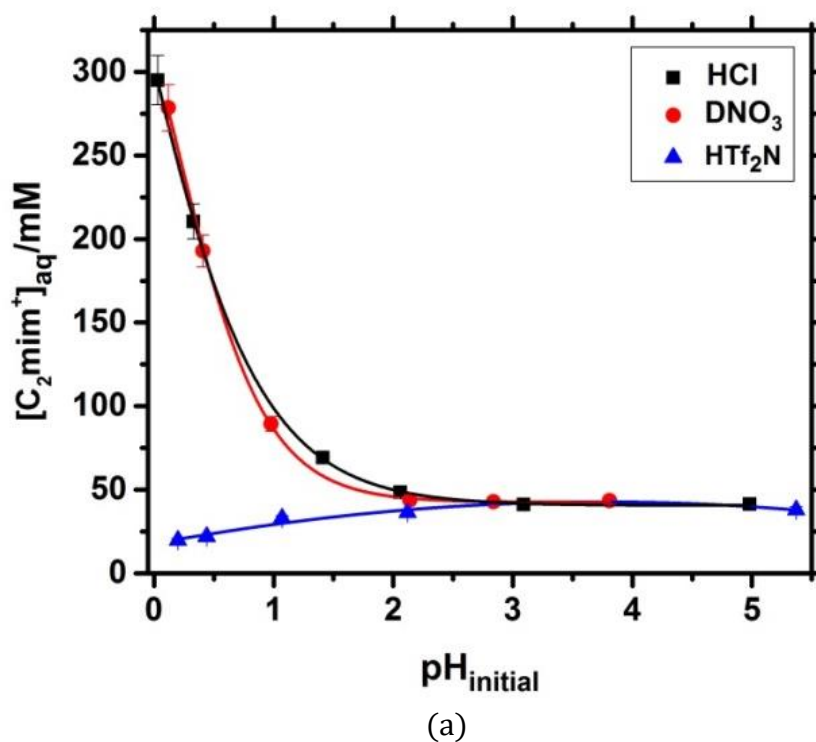
Figure 2-7. Concentration de protons extraits dans la phase organique en fonction du pH initial des trois solutions acides utilisées.

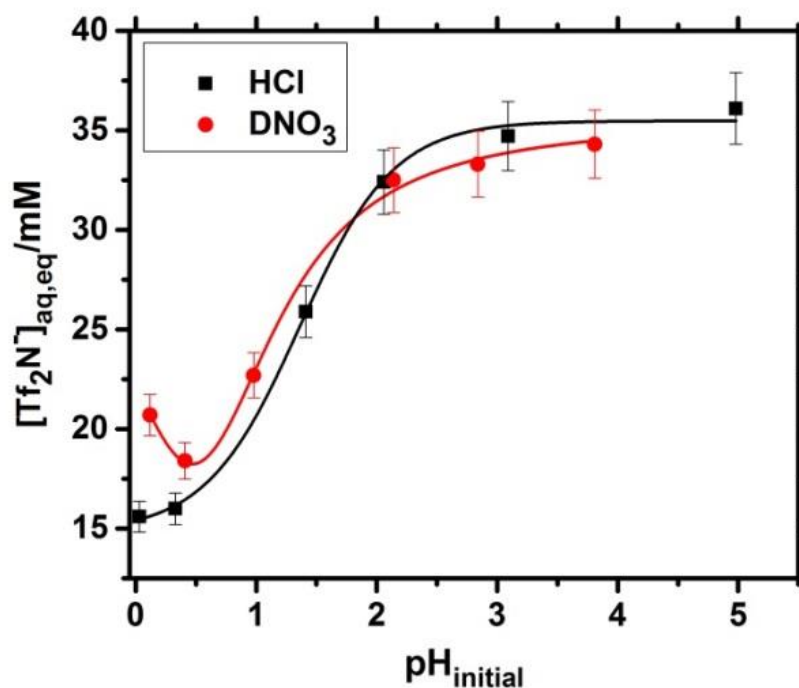
Dans le cas de HTf₂N, il est difficile de déterminer à ce stade l'influence de Tf₂N⁻ et de la comparer avec celles de NO₃⁻ et Cl⁻ parce qu'il est un constituant du LI. En effet, selon le principe de Le Châtelier, la solubilité du LI devrait diminuer due à la présence de Tf₂N⁻ dans la phase aqueuse, ce qui aurait probablement pour effet d'influer sur les éventuels mécanismes d'extraction faisant intervenir les ions du LI.

Pour comprendre l'influence du pH sur la solubilité des ions du LI et son influence sur l'extraction du lithium, les concentrations de C₂mim⁺ et de Tf₂N⁻ sont mesurées dans les solutions aqueuses à l'équilibre et présentées sur les **Figure 2-8(a)** et **Figure 2-8(b)**, respectivement. D'après la **Figure 2-8(a)**, la concentration du cation [C₂mim⁺]_{aq} est élevée dans les solutions fortement acides (pH < 1) avec HCl et HNO₃, puis elle diminue considérablement en augmentant le pH pour atteindre un plateau à un pH proche de 3. La forte concentration de C₂mim⁺ dans les phases aqueuses chlorhydrique et nitrique à faible pH est probablement la conséquence d'échanges proton-C₂mim⁺. Les protons sont extraits vers la phase organique tandis que les cations du LI sont transférés vers la phase aqueuse. Cette forte solubilité de C₂mim⁺ pourrait

également être due aux concentrations élevées des anions présents dans la phase aqueuse (Cl^- et NO_3^-), ce qui pourrait provoquer un échange anion-anion avec l'anion Tf_2N^- du LI et générer ainsi un nouveau LI ($[\text{C}_2\text{mim}][\text{Cl}]$ ou $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NO}_3]$). Ce nouveau LI est plus hydrophile que le LI initial, $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, conduirait alors à une augmentation de la concentration en cation imidazolium dans la phase aqueuse.

Dans le cas de HTf_2N à forte acidité, la concentration de C_2mim^+ en phase aqueuse est très faible par rapport à celle observée en présence de HCl et de HNO_3 . La présence d'une quantité relativement élevée de Tf_2N^- dans la phase aqueuse empêche une forte solubilité du LI selon le principe de Le Châtelier. Ce résultat confirme l'hypothèse émise au préalable, la présence de Tf_2N^- dans la phase aqueuse influence les mécanismes d'extraction.





(b)

Figure 2-8. Concentrations des ions du LI à l'équilibre dans les différentes solutions acides utilisées en fonction du pH initial : (a) $[C_2mim^+]_{aq}$ et (b) $[Tf_2N^-]_{aq}$.

Concernant la solubilité de Tf_2N^- en fonction du pH (**Figure 2-8(b)**), une tendance inverse de celle vue pour C_2mim^+ est observée dans le cas de HCl et de HNO_3 . En fait, contrairement au cation du LI, $[Tf_2N^-]_{aq}$ est faible dans les solutions fortement acides ($pH < 1$) et augmente avec le pH. Cet effet a déjà été évoqué dans la littérature [257] et il s'explique par le fait que Tf_2N^- a une grande capacité à s'associer avec les protons et à retourner ensuite en phase organique (la constante de formation de HTf_2N , désignée par $K(HTf_2N)$ est égale à 14100 [258]). Il convient de noter que cette tendance de solubilité des ions du LI a été observée même en absence de TBP [252].

Dans ce dernier paragraphe, la capacité du système TBP/ $[C_2mim][Tf_2N]$ à extraire sélectivement le lithium vis-à-vis du sodium (Na^+) et du cobalt (Co^{2+}) est examinée en fonction du pH. Ces deux éléments sont choisis afin de comparer la sélectivité du lithium vis-à-vis de cations monovalent et bivalent, et parce qu'ils sont présents dans les lixiviats des BLI.

Comme il a été évoqué dans la partie bibliographique, le TBP est souvent présenté dans la littérature comme capable d'extraire sélectivement le lithium vis-à-vis du magnésium présent en grande quantité dans les saumures. Cependant, le pouvoir sélectif de TBP pour le lithium vis-à-vis d'autres cations qui sont présents dans les lixiviats des BLI n'a jamais été étudié.

Les concentrations des différents cations sont fixées de façon à avoir une faible concentration de lithium par rapport au sodium et au cobalt (3,6 mM (25 mg.L⁻¹) de lithium, 7,7 mM (177 mg.L⁻¹) de sodium et 3,9 mM (230 mg.L⁻¹) de cobalt).

La **Figure 2-9** illustre l'évolution du facteur de séparation du lithium vis-à-vis du sodium et du cobalt en fonction du pH de la phase aqueuse. Le TBP extrait donc les trois cations mais il présente une sélectivité un peu plus élevée pour le lithium (facteur de séparation supérieur à 1) vis-à-vis des deux autres cations, quel que soit le pH. Cette sélectivité est un peu plus importante vis-à-vis du sodium qui a le même degré d'oxydation que le lithium. Il semblerait donc que la sélectivité lors de l'extraction du lithium par le TBP ne dépende pas de la charge de l'ion mais du cation extrait (taille, énergie d'hydratation, etc.).

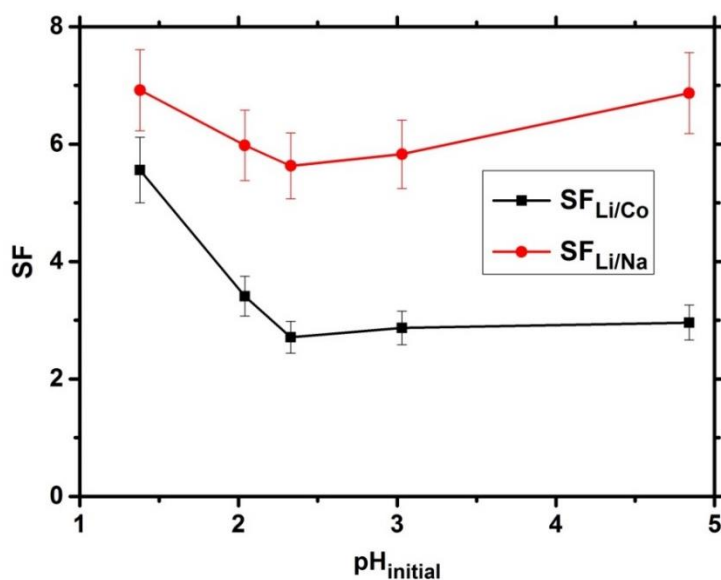
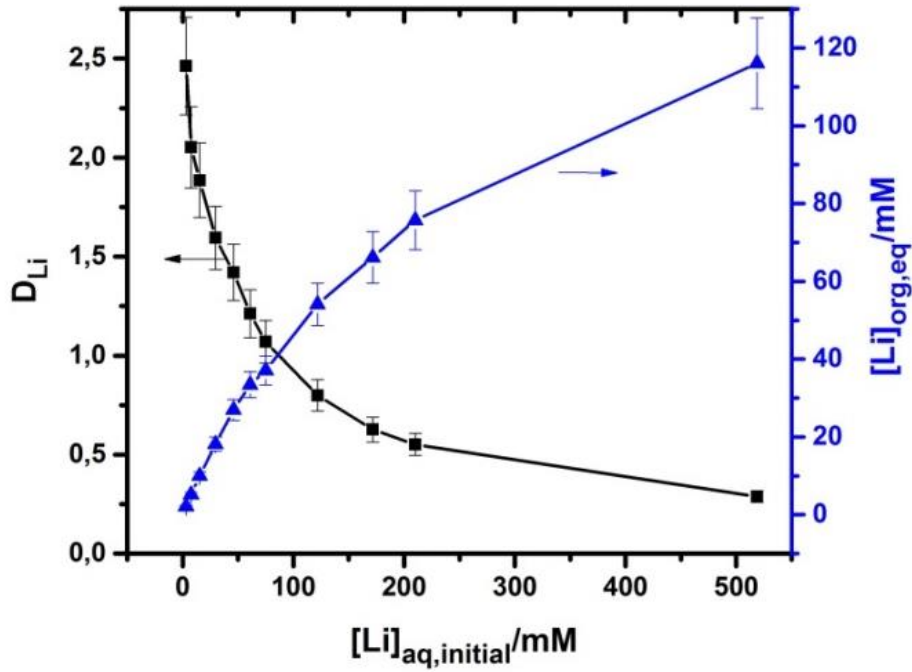


Figure 2-9. Sélectivité du lithium vis-à-vis du cobalt et du sodium en fonction du pH initial. Phase aqueuse : LiCl + CoCl₂ + NaCl / HCl ; phase organique : TBP / [C₂mim][Tf₂N]. Conditions expérimentales : [TBP] = 40% vol ; [Li⁺]_{aq,init} = 3,6 mmol.L⁻¹ ; [Co²⁺]_{aq,init} = 3,9 mmol.L⁻¹ ; [Na⁺]_{aq,init} = 7,7 mmol.L⁻¹ ; température d'extraction = 25 °C ; durée du contact pour l'extraction = 30 minutes ; A/O = 1.

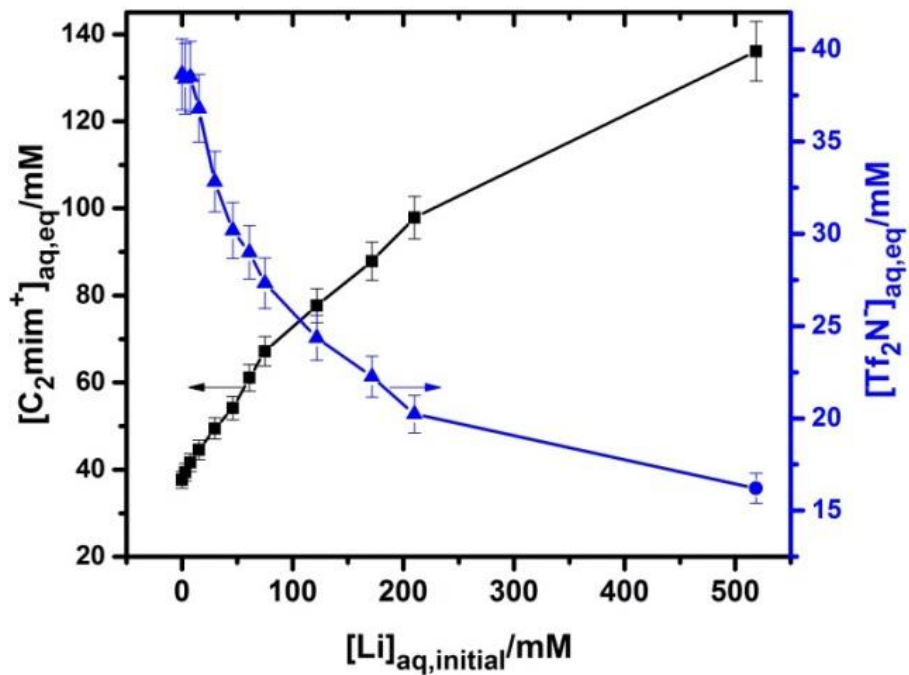
2.3.3 Influence de la concentration initiale en lithium

Dans cette partie, l'étude de l'extraction du lithium par TBP/[C₂mim][Tf₂N] a été examinée en fonction de la concentration initiale en lithium dans la phase aqueuse, sur une gamme de 3 à 518 mmol.L⁻¹. Une solution à pH neutre est utilisée comme phase aqueuse afin d'éviter toute compétition entre l'extraction des cations de lithium et les protons. La **Figure 2-10(a)** montre qu'en augmentant la concentration initiale du lithium dans la phase aqueuse, le rapport de distribution du lithium diminue considérablement alors que la concentration du lithium extrait dans la phase organique augmente sans atteindre la saturation (capacité maximale de charge) de la phase organique en lithium.

L'étude s'est portée ensuite sur la mesure des concentrations des ions du LI dans chacune des phases aqueuses à l'équilibre. Cela permet de déterminer l'influence de la concentration en lithium dans la phase aqueuse sur la solubilité des deux ions du LI dans l'eau (**Figure 2-10(b)**). Les résultats obtenus montrent qu'en augmentant la concentration initiale du lithium, la concentration de C₂mim⁺ augmente et celle de Tf₂N⁻ diminue. Le même constat a été fait précédemment (effet du pH de la phase aqueuse) avec l'augmentation de la concentration initiale en proton. Nous avons démontré que ces variations de concentration des constituants du LI sont liées à l'extraction des protons vers la phase organique. Le même raisonnement peut donc être appliqué ici, permettant ainsi de constater que les deux ions du LI participent à l'extraction du lithium. Les variations de concentration des ions du LI dans la phase aqueuse sont dues à deux réactions impliquées dans le processus d'extraction du lithium par le TBP. La première est la réaction d'échange cationique, où C₂mim⁺ remplace Li⁺ dans la phase aqueuse, pour assurer la neutralité électrique. La seconde est un processus de transfert de paires d'ions, où Tf₂N⁻ initialement solubilisé dans la phase aqueuse est extrait avec Li⁺ en agissant comme contre-ion.



(a)



(b)

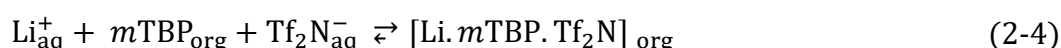
Figure 2-10. Effet de la concentration initiale du lithium dans la phase aqueuse : (a) rapports de distribution du lithium et sa concentration dans la phase organique ; (b) concentration des ions du Li dans la phase aqueuse à l'équilibre. Phase aqueuse : LiCl / eau déionisée ; phase organique : TBP / $[C_2mim][Tf_2N]$. Conditions expérimentales : $[TBP] = 40\%$ vol ($1,46 \text{ mol.L}^{-1}$), $[Li] = 60\%$ vol ($2,33 \text{ mol.L}^{-1}$) température d'extraction = $25 \text{ }^\circ\text{C}$; durée du contact pour l'extraction = 30 minutes ; A/O = 1.

Il est bien connu que si certains sels sont présents dans la phase aqueuse, ils influencent la solubilité des LIs à cause de l'effet appelé «relargage» (en anglais : *salting-out*) [258], [112]. Pour vérifier que la variation de la solubilité des ions du LI que nous avons observé est bien due à l'extraction du lithium avec le TBP et non à cet effet de « relargage », une phase LI pure (sans TBP) a été mise en contact et agitée avec des phases aqueuses contenant différentes concentrations en LiCl. Nous avons trouvé que la concentration des constituants du LI dans les différentes phases aqueuses est constante. Ce résultat confirme l'hypothèse émise préalablement : la variation de solubilité du LI observée en faisant varier la concentration du lithium dans la phase aqueuse est liée à l'extraction du lithium par le TBP.

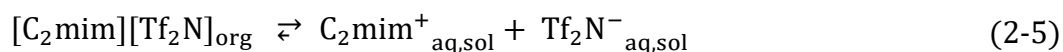
2.3.4 Mécanismes d'extraction

2.3.4.1 Compréhension des mécanismes d'extraction

A partir des résultats obtenus dans les différentes parties présentées précédemment, l'extraction du lithium dans le système LiCl/HCl//TBP/[C₂mim][Tf₂N] pourrait être décrite par un échange cationique, selon l'équation (2-3), et par un processus de transfert de paires d'ions selon l'équation (2-4):



Les coefficients n et m représentent le nombre de molécules de TBP impliquées pour extraire un cation lithium selon un mécanisme associant respectivement un échange cationique et une extraction neutre. Parallèlement, l'équilibre de solubilisation du LI dans la phase aqueuse (équation (2-3)) est également pris en compte.



L'électroneutralité des phases aqueuse et organique à la suite de l'ensemble de ces réactions nécessite la vérification de l'équation (2-6) et fera l'objet de notre démonstration :

$$[\text{Li}]_{\text{org}} = [\text{Li}^+]_{\text{aq,init}} - [\text{Li}^+]_{\text{aq}} = [\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq,ext}} + [\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{org,ext}} \quad (2-6)$$

Les indices «aq,ext» et «aq,sol» sont utilisés pour faire la distinction entre la part de C_2mim^+ et de Tf_2N^- dans la phase aqueuse due à l'échange avec Li^+ et celle liée à la solubilisation, respectivement. Le terme $[\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{org,ext}}$ correspond à la concentration d'anion du LI transférée en phase organique avec l'ion lithium.

Les deux phénomènes (solubilisation simple et extraction) étant additifs, les concentrations globales de C_2mim^+ et de Tf_2N^- dans la phase aqueuse peuvent être calculées selon les relations suivantes :

$$[\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq}} = [\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq,sol}} + [\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq,ext}} \quad (2-7)$$

$$[\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{aq}} = [\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{aq,sol}} - [\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{org,ext}} \quad (2-8)$$

Les valeurs de $[\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq,sol}}$ et $[\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{aq,sol}}$, sont mesurées en utilisant une phase aqueuse pure (sans lithium). Ces valeurs sont ensuite utilisées pour calculer $[\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq,ext}}$ et $[\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{org,ext}}$ de la façon suivante :

$$[\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq,ext}} = [\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq}} - [\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq,sol}} \quad (2-9)$$

$$[\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{org,ext}} = [\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{aq,sol}} - [\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{aq}} \quad (2-10)$$

Les valeurs de $[\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq}}$ et $[\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{aq}}$ sont obtenues à l'équilibre pour chaque échantillon en fonction de la concentration initiale en lithium.

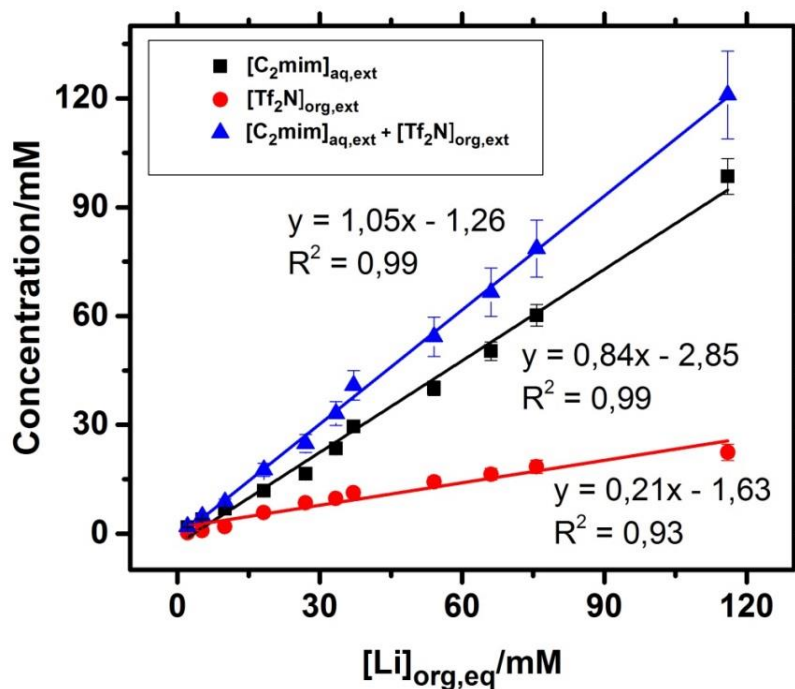


Figure 2-11. Concentrations des ions du LI ayant participé à l'extraction des ions Li⁺, c'est-à-dire [C₂mim⁺]_{aq,ext}, [Tf₂N⁻]_{org,ext} et leur somme en fonction de la concentration de lithium extraite dans la phase organique ([Li]_{org,eq}).

La **Figure 2-11** représente l'évolution des concentrations [C₂mim⁺]_{aq,ext} et [Tf₂N⁻]_{org,ext}, c'est-à-dire des ions du LI ayant participé à l'extraction des ions Li⁺, en fonction de la concentration du lithium extrait en phase organique ([Li]_{org,eq}). D'après cette figure, il apparaît que la pente de la droite ([C₂mim⁺]_{aq,ext} + [Tf₂N⁻]_{org,ext}) en fonction de [Li]_{org} est de 1, ce qui montre que la relation d'électroneutralité (2-6) est vérifiée. En effet, le déficit des charges positives dans la phase aqueuse en raison de l'extraction des cations Li⁺ est compensé par la solubilisation des cations du LI C₂mim⁺ dans la phase aqueuse et par le transfert de Tf₂N⁻ de la phase aqueuse à la phase organique. Cela confirme donc nos hypothèses faites sur les mécanismes d'extraction du lithium : extraction par échange cationique (2-3) et par un processus de transfert de paires d'ions (2-4).

2.3.4.2 Détermination des coefficients stœchiométriques

La détermination de la stœchiométrie du TBP impliquée dans l'extraction du lithium constitue une connaissance essentielle dans la compréhension des mécanismes d'extraction.

Les constantes d'équilibre d'extraction (K_1 , K_2) et les rapports de distribution (D_1 , D_2) faisant respectivement référence aux réactions (2-3) et (2-4) s'écrivent de la façon suivante :

$$K_1 = \frac{[\text{Li} \cdot n\text{TBP}^+]_{\text{org}} \cdot [\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq}}}{[\text{Li}^+]_{\text{aq}} \cdot [\text{TBP}]_{\text{org}}^n \cdot [\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{org}}} \quad (2-11)$$

$$K_2 = \frac{[\text{Li} \cdot \text{Tf}_2\text{N} \cdot m\text{TBP}]_{\text{org}}}{[\text{Li}^+]_{\text{aq}} \cdot [\text{TBP}]_{\text{org}}^m \cdot [\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{aq}}} \quad (2-12)$$

$$D_1 = \frac{[\text{Li} \cdot (\text{TBP})_n^+]_{\text{org}}}{[\text{Li}^+]_{\text{aq}}} = K_1 \cdot \frac{[\text{TBP}]_{\text{org}}^n \cdot [\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{org}}}{[\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq,ext}}} \quad (2-13)$$

$$D_2 = \frac{[\text{Li} \cdot \text{Tf}_2\text{N} \cdot (\text{TBP})_m]_{\text{org}}}{[\text{Li}^+]_{\text{aq}}} = K_2 \cdot [\text{TBP}]_{\text{org}}^m \cdot [\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{aq}} \quad (2-14)$$

La concentration en lithium dans la phase organique extraite de la phase aqueuse par chaque mécanisme peut être calculée selon les équations (2-15) et (2-16). Ainsi, il est possible de développer un modèle mathématique basé sur les isothermes d'extraction, permettant de déterminer la constante d'équilibre et le coefficient stœchiométrique pour les deux mécanismes.

$$[\text{Li} \cdot (\text{TBP})_n^+]_{\text{org}} = [\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq,ext}} \quad (2-15)$$

$$[\text{Li} \cdot \text{Tf}_2\text{N} \cdot (\text{TBP})_m]_{\text{org}} = [\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{org,ext}} \quad (2-16)$$

L'équation de chaque isotherme d'extraction peut s'écrire comme suit :

- **Echange cationique :**

$$[\text{Li} \cdot n\text{TBP}^+]_{\text{org}} = \frac{K_1 \cdot [\text{TBP}]_{\text{org}}^n \cdot [\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{org}} \cdot [\text{Li}^+]_{\text{aq}}}{[\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq}}} \quad (2-17)$$

$$\text{Avec } [C_2\text{mim}^+]_{\text{org}} = [C_2\text{mim}^+]_{\text{org,init}} - [C_2\text{mim}^+]_{\text{aq}}$$

- **Transfert de paires d'ions :**

$$[\text{LiTf}_2\text{N} \cdot m\text{TBP}]_{\text{org}} = K_2 \cdot [\text{TBP}]_{\text{org}}^m \cdot [\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{aq}} \cdot [\text{Li}^+]_{\text{aq}} \quad (2-18)$$

Tout d'abord, une isotherme d'extraction est tracée pour chaque réaction d'extraction sur la base des données expérimentales (équations (2-15) et (2-16)). Ensuite, une isotherme d'extraction théorique est calculée pour chaque réaction d'extraction en utilisant les équations (2-17) et (2-18) et ajustée à la courbe expérimentale. Il y a donc deux inconnues dans chaque équation : le coefficient stœchiométrique (n ou m) et la constante d'équilibre (K₁ ou K₂). L'ajustement des courbes théoriques aux données expérimentales est réalisé à l'aide du logiciel Origin© (Annexe II) qui recherche le meilleur ajustement possible en fonction des données expérimentales et en faisant varier les inconnues : n et K₁ ou m et K₂.

La **Figure 2-12** illustre l'ajustement entre les points expérimentaux et les valeurs calculées pour les isothermes d'extraction du lithium. Les valeurs des constantes d'équilibre (K₁ et K₂) et des coefficients stœchiométriques (n et m) retenues sont présentées dans le **Tableau 2-2**. Ces valeurs sont celles qui permettent d'avoir le meilleur ajustement des courbes (régression non linéaire avec un coefficient de détermination R² le plus proche possible de 1).

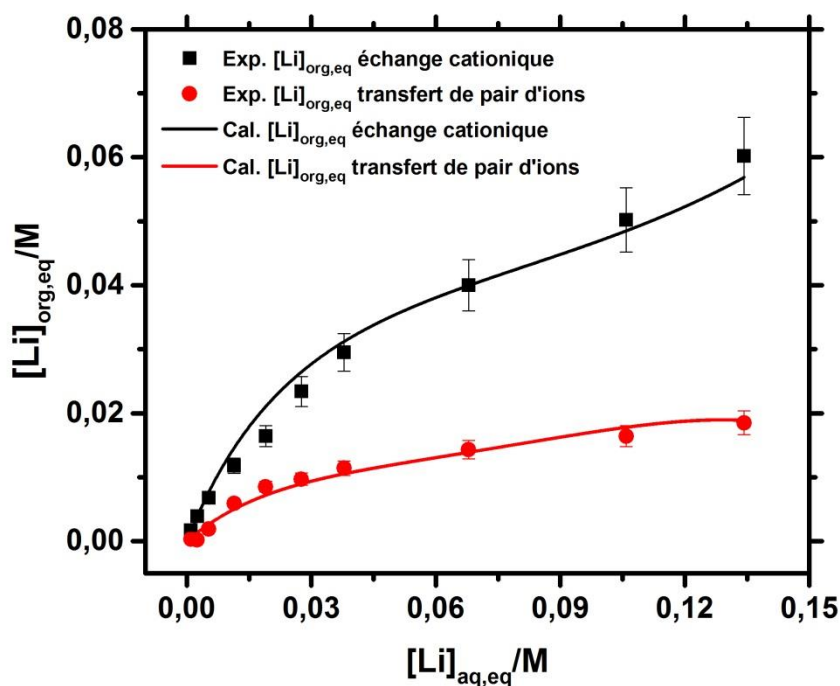


Figure 2-12. Isothermes d'extraction expérimentales et calculées pour l'extraction du lithium par les deux mécanismes (échange cationique et extraction de paires d'ions) en utilisant 40% vol de TBP dans [C₂mim][Tf₂N]. Les concentrations sont exprimées en moles par litre.

Tableau 2-2. Constantes d'équilibre et coefficients stœchiométriques retenus pour les deux mécanismes d'extraction du lithium par TBP/[C₂mim][Tf₂N].

	Echange cationique	Transfert de paires d'ions
Stoechiométrie	n = 3	m = 4
Constante d'équilibre	K ₁ = 0,010 ± 0,003	K ₂ = 3,30 ± 0,09
R ²	0,98	0,98

Ces résultats laissent supposer qu'il y a environ 3 et 4 molécules de TBP qui sont impliquées dans le mécanisme d'extraction, formant ainsi deux complexes différents, Li·TBP₃⁺ dans le cas de l'échange cationique et Li·Tf₂N·TBP₄ dans le cas du mécanisme par transfert de paires d'ions. Compte tenu de la petite taille du lithium, les rapports ligand/métal trouvés pourraient être considérés comme élevés, cependant l'ion lithium est généralement hautement coordonné [259].

Diverses stœchiométries des complexes formés peuvent être trouvées dans la littérature. Shi *et al.* proposent la formation des complexes suivants : $\text{Li}\cdot\text{TBP}_2^+$ [215] et $\text{Li}\cdot\text{TBP}_1^+$ [216]. Gao *et al.*, en utilisant TIBP comme extractant proposent les stœchiométries suivantes : $2(\text{LiCl})\cdot\text{TIBP}_3$ [217] et $\text{Li}\cdot\text{TIBP}_2^+$ [239]. Les auteurs de ces études ont utilisé une démarche basée sur la méthode des pentes et proposent l'échange cationique comme seul mécanisme d'extraction.

Les mécanismes détaillés dans cette partie permettent d'expliquer la faible efficacité d'extraction observée précédemment dans des milieux fortement acides. En effet, un milieu fortement acide favorise la dissolution de C_2mim^+ , déplaçant ainsi l'équilibre d'extraction par échange de cations (équation (2-3)) dans le sens inverse. Le milieu fortement acide diminue également la concentration des ions Tf_2N^- présents dans la phase aqueuse, par conséquent, l'extraction du lithium par transfert de paires d'ions diminue également.

D'une façon générale, le mécanisme par transfert de paires d'ions faisant intervenir l'anion du LI est souvent négligé dans des systèmes d'extraction utilisant des LIs comme diluants [260], [261].

Pour confirmer les valeurs des constantes d'équilibre et des stœchiométries trouvées, un modèle mathématique est développé permettant d'appréhender d'une autre façon les mécanismes d'extraction intervenant dans le système $\text{LiCl}/\text{HCl}/\text{TBP}/[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Ce modèle doit permettre de prédire le rapport de distribution global du lithium en fonction de la concentration en TBP. Le rapport de distribution global du lithium peut être écrit comme suivant :

$$D_{\text{Li}} = D_1 + D_2 \quad (2-19)$$

D'après les équations des constantes d'équilibre (2-11) et (2-12) et les valeurs du **Tableau 2-2**, il est possible d'écrire D_{Li} comme suit :

$$D_{\text{Li}} = 0,01 \times \frac{[\text{TBP}]_{\text{org}}^3 \cdot [\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{org}}}{[\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq}}} + 3,30 \times [\text{TBP}]_{\text{org}}^4 \cdot [\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{aq}} \quad (2-20)$$

Le terme $[TBP]_{org}$ exprime la teneur en TBP libre à l'équilibre dans la phase organique. Elle peut être considérée comme égale à la concentration initiale en TBP (1,46 M), étant donné qu'elle est beaucoup plus élevée que la concentration initiale en lithium (15,4 mM).

La **Figure 2-13** représente l'évolution des valeurs D_{Li} calculées à l'aide de l'équation (2-20) et celles obtenues expérimentalement en fonction de $[TBP]_{org}$. D_{Li} théorique est calculé en fonction de $[TBP]_{org}$, avec les constantes d'équilibre et les valeurs stœchiométriques présentées dans le **Tableau 2-2**, ainsi que les concentrations des ions du LI présentées précédemment dans la **Figure 2-3**. Pour de faibles concentrations en TBP (< 50% vol), la superposition des courbes est observée entre les valeurs de D_{Li} calculées et celles expérimentales, alors que pour de fortes concentrations en TBP, des écarts importants sont observés. Le modèle mathématique est seulement adapté aux faibles valeurs de TBP. Pour les concentrations élevées en TBP, l'hypothèse la plus plausible pour expliquer l'écart observé est le changement des stœchiométries d'extraction. Ce changement pourrait être lié à la formation d'agrégats de TBP qui participent à l'extraction du lithium. En effet, les valeurs des coefficients stœchiométriques utilisées pour calculer D_{Li} ont été déterminées pour une concentration fixe en TBP (40% vol) et il est connu que TBP peut former des agrégats, ce qui conduit parfois à la formation d'une troisième phase [260], [262].

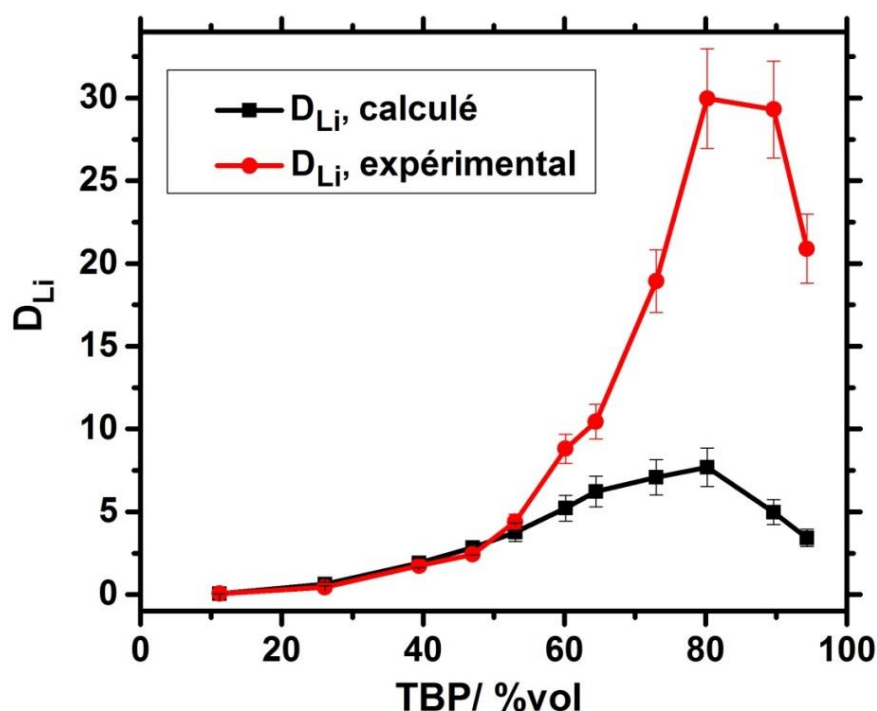


Figure 2-13. Rapports de distribution du lithium expérimental et calculé. Phase aqueuse : LiCl / HCl ; phase organique : TBP dans [C₂mim][Tf₂N] ; Conditions expérimentales : pH_{aq,init} = 2 et [Li⁺]_{aq,init} = 15,4 mmol.L⁻¹, température d'extraction = 25 °C ; durée du contact pour l'extraction = 30 minutes ; A/O = 1.

2.3.5 Extraction du lithium par transfert de paires d'ions seul

L'extraction par transfert de paires d'ions est souhaitable de façon à éviter la dégradation du LI et la contamination de la phase aqueuse liée à l'extraction par échange cationique. Il a été préalablement montré que la présence de Tf₂N⁻ dans la phase aqueuse semble favoriser l'extraction par transfert de paires d'ions (§2.3.4) selon le mécanisme suivant :

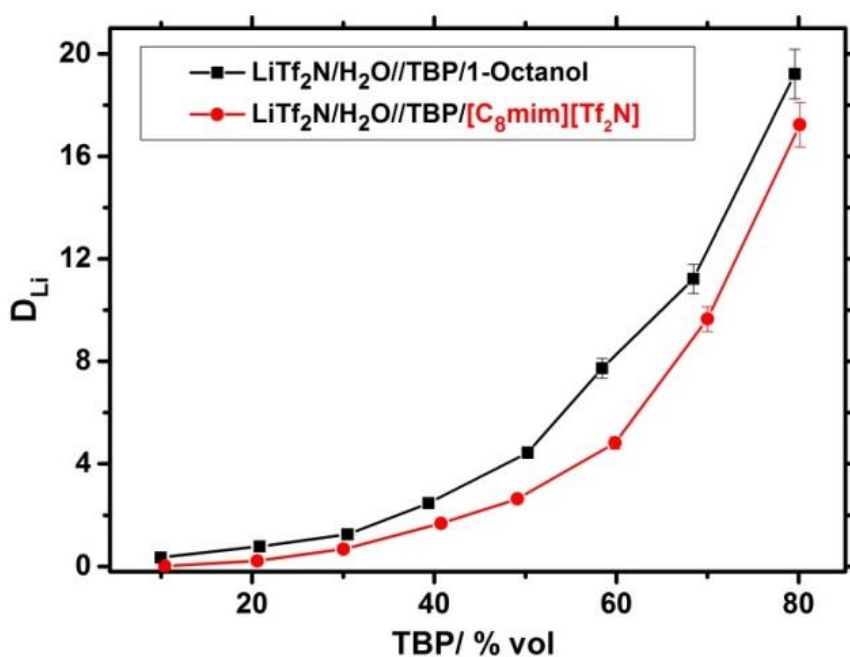


Dans cette partie, nous souhaitons mettre en évidence ce mécanisme d'extraction en étudiant l'extraction du LiTf₂N à partir d'une phase aqueuse à pH neutre par les systèmes TBP/[C₈mim][Tf₂N] et TBP/1-octanol à titre de comparaison. Le LI [C₈mim][Tf₂N] est choisi parce qu'il s'agit d'un LI à base d'imidazolium avec une chaîne

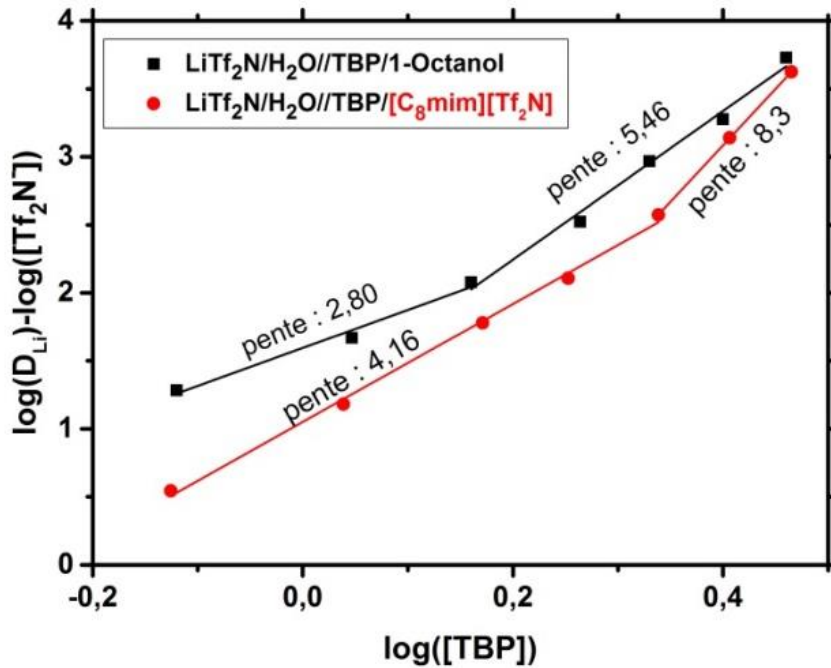
alkyle plus longue que celle du $[C_2mim][Tf_2N]$. Il est donc plus hydrophobe et par conséquent il devrait inhiber l'extraction par échange cationique.

La **Figure 2-14** illustre les résultats obtenus avec les deux phases organiques distinctes en fonction de la concentration en TBP. D'après cette figure, il apparaît que quel que soit le diluant utilisé, le rapport de distribution du lithium augmente en fonction de la concentration en TBP. Pour les deux diluants, l'extraction du lithium est un peu plus importante dans l'octanol que dans $[C_8mim][Tf_2N]$. Cette différence peut s'expliquer par le caractère lipophile du complexe $Li \cdot Tf_2N \cdot TBP_m$, qui se solubiliserait plus facilement dans l'octanol que dans $[C_8mim][Tf_2N]$.

Dans ces conditions, l'extraction du lithium se produit via un seul mécanisme, l'extraction par transfert de paires d'ions. Cela démontre donc que TBP peut être utilisé dans un LI pour l'extraction du lithium sans perte significative du LI.



(a)



(b)

Figure 2-14. Effet de la concentration de TBP sur l'extraction du lithium et détermination des stœchiométries d'extraction : (a) Rapports de distribution du lithium en fonction de la concentration en TBP dans la phase organique (b) Tracé de $(\log D_{Li} - \log [Tf_2N]_{aq})$ en fonction du $\log [TBP]$. Phase aqueuse : $LiTf_2N$ / eau déionisée ; phase organique : TBP / $[C_8mim][Tf_2N]$ ou dans 1-octanol ; conditions expérimentales : $[Li^+]_{aq,init} = 72,6 \text{ mmol.L}^{-1}$, température d'extraction = $25 \text{ }^\circ\text{C}$; durée du contact pour l'extraction = 30 minutes ; $A/O = 1$.

L'expression logarithmique du rapport de distribution, D_2 (équation (2-14)) qui est déduite de la constante d'extraction K_2 (mécanisme de paires d'ions) s'exprime de la façon suivante :

$$\log D_2 = m. \log [TBP]_{org} + \log [Tf_2N^-]_{aq} + \log K_2 \quad (2-22)$$

En considérant que $[Tf_2N^-]_{aq} = [Li^+]_{aq}$, l'équation (2-22) peut s'écrire comme suit:

$$\log D_2 - \log [Li^+]_{aq} = m. \log [TBP]_{org} + \log K_2 \quad (2-23)$$

Le terme $[TBP]_{org}$ correspond à la concentration en TBP libre à l'équilibre dans la phase organique. Cette concentration est inconnue mais elle peut être extrapolée grâce à

sa valeur initiale (1,46 M), étant donné qu'elle est largement supérieure à la concentration initiale du lithium (72,6 mM).

Les tracés en échelle logarithmique de $(\log D_2 - \log[\text{Li}^+]_{\text{aq}})$ en fonction de $\log[\text{TBP}]_{\text{org}}$, pour les deux diluants sont présentés sur la **Figure 2-14(b)**. Les résultats montrent que le nombre de coordination (m) dépend du diluant et qu'il augmente pour des concentrations élevées en TBP. Dans le cas de la phase organique TBP/[C₈mim][Tf₂N], pour des concentrations en TBP inférieures à 60% vol, une pente de l'ordre de 4 est obtenue tandis que, à des concentrations plus élevées de TBP, une pente de 8 est obtenue. Ces résultats laissent supposer que des complexes de stœchiométrie 1:4 ($\text{Li}^+ : \text{TBP}$) sont formés à des concentrations en TBP inférieures à 60% vol, alors qu'à des concentrations plus élevées en TBP, des agrégats de TBP se formeraient et participeraient à l'extraction du lithium en seconde sphère, ce qui augmenterait la pente.

Dans le cas de la phase organique TBP/1-octanol, on observe le même phénomène, mais les valeurs des pentes sont différentes et la concentration à partir de laquelle la pente augmente est plus faible. Cette concentration correspond à environ 40% vol en TBP. En dessous de cette valeur, une pente proche de 3 est obtenue indiquant que des complexes de stœchiométrie 1:3 ($\text{Li}^+ : \text{TBP}$) sont formés et extraits dans l'octanol.

Il apparaît que la concentration « critique » à laquelle ce changement de stœchiométrie se produit est différente d'un diluant à un autre. En revenant au système LiCl/HCl//TBP/[C₂mim][Tf₂N], on peut constater à partir de la **Figure 2-13** que cette concentration «critique» correspond probablement à environ 50% vol en TBP (1,83 M). Il nous semble donc intéressant de changer les valeurs des coefficients d'extraction (n et m) dans l'équation (2-20) pour obtenir de nouvelles valeurs de D_{Li} (théoriques) calculées (théoriques) à des concentrations en TBP supérieures à 50% vol. Les nouveaux résultats sont présentés sur la **Figure 2-15**. Ils montrent que l'augmentation des coefficients d'extraction permet d'aboutir à un meilleur ajustement entre les valeurs de D_{Li} calculées et celles expérimentales. Ce meilleur ajustement est obtenu en deux étapes, d'abord pour $60 < \text{TBP \% vol} < 80$ avec $n = 4$ et $m = 4$ et ensuite $\text{TBP \% vol} >$

80% avec $n = 4,5$ et $m=5$. Ces résultats confirment notre hypothèse concernant la formation d'agrégats à fortes concentrations en TBP.

Cela permet d'expliquer également l'apparition de la troisième phase à fortes concentrations en TBP (>95%vol) que nous avons mentionnés précédemment. En effet, il est connu depuis les années 1950 que TBP forme, dans certaines conditions, une troisième phase [263]. Plus tard il a été démontré que la formation de la troisième phase à partir du TBP est due à des micelles inversées dans la phase organique qui se développent sous la forme de gros agrégats jusqu'à ce qu'ils forment une phase séparée [264], [265].

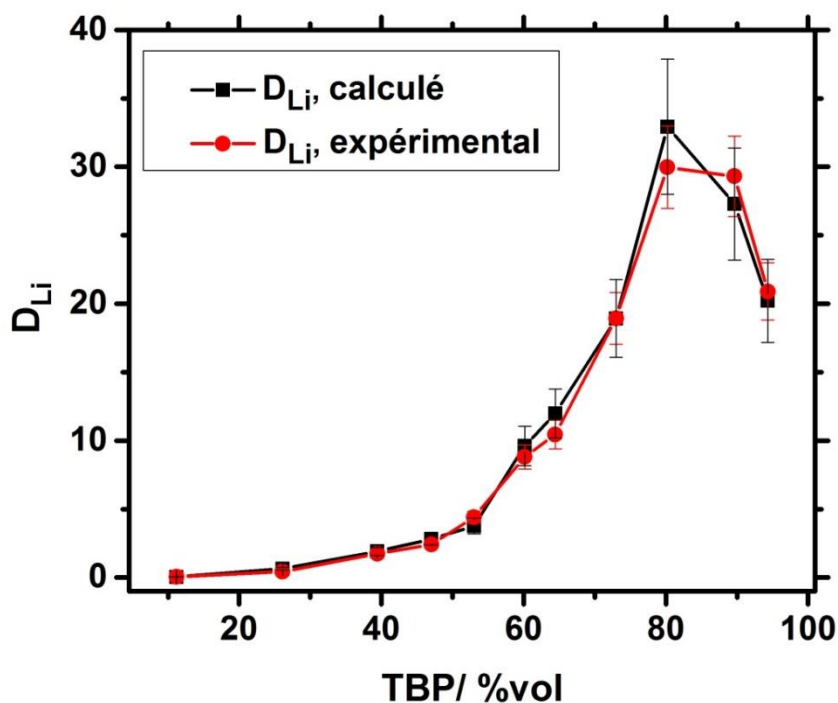


Figure 2-15. Rapports de distribution du lithium expérimental et calculé en faisant varier les nombres de coordination. Phase aqueuse : LiCl / HCl ; phase organique : TBP / [C₂mim][Tf₂N]. Conditions expérimentales : $pH_{aq,init} = 2$ et $[Li^+]_{aq,init} = 15,4 \text{ mmol.L}^{-1}$; température d'extraction = 25 °C ; durée du contact pour l'extraction = 30 minutes ; A/O = 1.

2.4 Conclusions

Une description détaillée des mécanismes d'extraction du lithium par le système TBP/ [C₂mim][Tf₂N] est réalisée au cours de ce chapitre. Dans un premier temps, il est

confirmé que le TBP peut extraire le lithium en milieu acide lorsqu'il est mélangé avec un LI tel que [C₂mim][Tf₂N]. En basant notre analyse sur les concentrations des constituants du LI dans les phases aqueuses, deux mécanismes d'extraction du lithium sont proposés : un échange cationique et un transfert de paires d'ions. Chacun de ces mécanismes implique un ion du LI. Le cation (C₂mim⁺) substitue Li⁺ dans la phase aqueuse, et l'anion (Tf₂N⁻) initialement dissous dans la phase aqueuse, retourne à la phase organique avec le complexe Li⁺.(TBP)_m. Le rôle des constituants du LI est donc d'assurer l'électroneutralité du système puisque TBP est un extractant neutre. Il a également été démontré qu'en utilisant Tf₂N⁻ comme contre-ion, TBP peut extraire le lithium même lorsqu'il est dilué dans un diluant moléculaire (1-octanol), ou dans un LI très hydrophobe ([C₈mim][Tf₂N]). Cela est dû à la forte hydrophobie de Tf₂N⁻ qui rend possible l'extraction du lithium par un mécanisme d'extraction neutre. Ces résultats sont la preuve qu'un complexe incorporant Tf₂N⁻ se produit effectivement dans le cas du système TBP/[C₂mim][Tf₂N] en plus du mécanisme d'échange cationique qui est majoritaire.

La perte du cation C₂mim⁺ due à sa partition entre les phases durant le processus d'extraction limite l'utilisation du système TBP/[C₂mim][Tf₂N]. En revanche, le système TBP/[C₈mim][Tf₂N] avec la présence de Tf₂N⁻ dans la phase aqueuse permet d'extraire le lithium sans sacrifier le cation du LI. Cependant, l'utilisation d'une forte concentration de TBP est toujours nécessaire pour atteindre une haute efficacité d'extraction du lithium. Pour cette raison, nous avons décidé de chercher un nouvel extractant capable d'extraire le lithium à partir d'un milieu acide et qui a tendance à former des paires d'ions. Notre choix s'est porté sur la famille des extractants macrocycliques qui sont connus pour leur forte sélectivité et stabilité en tant que ligands d'ions métalliques. Cet axe de recherche fait l'objet du chapitre suivant.

De façon générale, les résultats présentés dans ce chapitre peuvent également être intéressants pour l'extraction d'autres métaux par des extractants neutres dans des LIs, afin de combler le manque de compréhension des mécanismes d'extraction.

3 Extraction du Lithium par des cryptands

3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, il a été mis en évidence que dans le système d'extraction $\text{Li}^+/\text{HX}//\text{TBP}/\text{LI}$ des concentrations élevées en TBP ($> 60\%$ vol) sont nécessaires pour avoir une extraction efficace du lithium ($D > 10$).

Il a été évoqué dans la partie bibliographique que les ligands de la famille des polyéthers (éthers couronnes et cryptands) sont bien adaptés à la complexation de cations alcalins et alcalino-terreux [212] car ils sont capables de se lier étroitement aux cations « durs ». Les ligands macrocycliques, en tant qu'extractants neutres, forment des complexes cationiques avec les cations métalliques. Ces complexes ne peuvent donc être extraits dans la phase organique que sous forme de paires d'ions avec des anions hydrophobes volumineux comme les picrates [266]. Le chloroforme, le chlorure de méthylène et le benzène sont les principaux diluants référencés dans la littérature [266]. Il apparaît également d'après la littérature que parmi les extractants macrocycliques, seuls les éthers couronnes et leurs dérivés ont fait l'objet d'études concernant l'extraction du lithium [267], [268], [269]. Cependant, l'utilisation de ces extractants est limitée en raison de leur faible efficacité d'extraction et de leur coût élevé [267], [270].

D'une façon générale, peu d'attention a été portée à l'utilisation des cryptands pour l'ELL des métaux par rapport aux éthers couronnes [266]. C'est pour cette raison que nous avons décidé d'effectuer des expériences d'extraction du lithium d'un milieu acide avec des extractants éthers couronnes et des cryptands dilués dans un milieu LI.

Ce chapitre décrit donc les travaux sur la formulation d'un nouveau solvant d'extraction combinant extractant macrocyclique et LI pour l'extraction du lithium. Dans un premier temps, plusieurs associations extractant macrocyclique – liquide ionique ont été étudiées. Ensuite, l'extractant cryptand (C222), qui a montré de bonnes capacités à extraire le lithium, a été étudié plus en détail. L'influence de plusieurs paramètres expérimentaux sur ses capacités d'extraction a été examinée. Les mécanismes

d'extraction mis en jeu ont également été étudiés afin de fournir les données de base essentielles à la compréhension de ce nouveau système d'extraction.

3.2 Matériels et méthodes

3.2.1 Réactifs

Les LI, les extractants et tous les réactifs utilisés dans cette étude sont répertoriés dans le **Tableau 3-1**. Les LI sont utilisés sans purification. Le **Tableau 3-3** donne certaines propriétés des LI utilisés dans ce travail. La représentation structurale et certaines propriétés des extractants utilisés sont indiquées dans le **Tableau 3-3**.

Tableau 3-1. Réactifs utilisés dans cette étude.

Réactifs	Abréviation	Pureté (%)	Fournisseur
1-Alkyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	[C _n mim][Tf ₂ N]	99,5	Solvionic
1-Ethyl-3-méthylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide	[C ₂ mim][FSI]	99,5	Solvionic
Trihexyl(tétradécyl)phosphonium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	[P ₆₆₆₁₄][Tf ₂ N]	99	Solvionic
Chlorure de trihexyl(tétradécyl)phosphonium	[P ₆₆₆₁₄][Cl]	> 97	Solvionic
N-triméthyl-N-butylammonium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide	[N ₁₁₁₄][Tf ₂ N]	99,5	Solvionic
1-propyl-2,3-diméthylimidazolium bis(trifluorométhyl)-sulfonyl)imide	[C ₃ mmim][Tf ₂ N]	99,5	Solvionic
N-propyl-N-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	[C ₃ mpyrr][Tf ₂ N]	99,5	Solvionic
1-butyl- N-méthylpyrrolidinium	[C ₄ mpyrr][Tf ₂ N]	99,5	Solvionic
1-octanol	1-octanol	99	VWR
Chlorure de lithium	LiCl	>99	PROLABO
4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10 diazabicyclo[8.8.8]hexacosane	Cryptand 222 ou C222	99	Merck Schuchardt
4,7,13,16,21-Pentaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.5]tricosane	Cryptand 221 ou C221	>98	Merck Schuchardt
1,4,10-Trioxa-7,13-diazacyclopentadécane	Cryptand 21 ou C21	99	Merck Schuchardt
1,4,7,10-tetraoxacyclododécane	12-Couronne-4 ou	98	Alfa Aesar

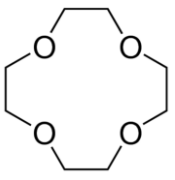
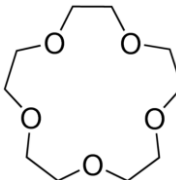
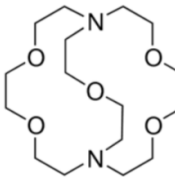
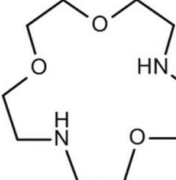
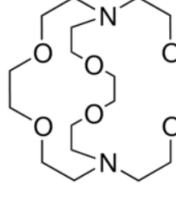
	12C4		
1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadécane	15-Couronne-5 ou 15C5	98	Merck Schuchardt
Sulfate de lithium	Li ₂ SO ₄	99	Merck Schuchardt
Nitrate de lithium	LiNO ₃	99	PROLABO
Chlorure de magnésium	MgCl ₂	> 99	VWR
Chlorure de sodium	NaCl	99	PROLABO
Bis (trifluorométhanesulfonyl) imide de lithium	LiTf ₂ N	99	Solvionic
Acide chlorhydrique	HCl	35%	VWR
Acide nitrique	HNO ₃	67%	VWR
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	> 99	Alfa Aesar
Hydrogénocarbonate de sodium	NaHCO ₃	> 99	Merck KGaA
Acétonitrile	Acétonitrile	99 %	VWR

Tableau 3-2. Propriétés des LIs utilisés dans cette étude.

LI	Viscosité mPa.s à 25 °C	Densité g.cm ⁻³	Solubilité dans l'eau en pourcentage massique (% m)	Solubilité de l'eau dans le LI (% m)
[C ₂ mim][Tf ₂ N]	34,40 [257]	1,52 [257]	1,81 [271]	1,94 [271]
[C ₄ mim][Tf ₂ N]	51,82 [257]	1,44 [257]	0,716 [271]	1,48 [271]
[C ₆ mim][Tf ₂ N]	70,26 [257]	1,36 [257]	0,237 [271]	1,05 [271]
[C ₈ mim][Tf ₂ N]	104,0 [257]	1,31 [257]	8,87 × 10 ⁻² [271]	0,87 [271]
[C ₂ mim][FSI]	24,5 ^a	1,39 ^a	---	---
[P ₆₆₆₁₄][Tf ₂ N]	304 [272]	1,06 [272]	0,002–0,008 [112]	0,23 [273]
[P ₆₆₆₁₄][Cl]	1824 ^a	0,88 ^a	---	13,34 [273]
[N ₁₁₁₄][Tf ₂ N]	99 [272]	1,26 ^a	1,1 [112]	---
[C ₃ mmim][Tf ₂ N]	71,23 [257]	1,40 [257]	---	---
[C ₃ mpyrr][Tf ₂ N]	71,23 ^a	1,4 ^a	---	---
[C ₄ mpyrr][Tf ₂ N]	84,44 ^a	1,4 ^a	---	---

^a Données du fournisseur

Tableau 3-3. Extractants utilisés dans cette étude.

Ligand	12C4	15C5	C221	C21	C222
Solubilité dans l'eau	Miscible	Miscible	Miscible	Miscible	Miscible
Etat physique	Liquide	Liquide	Liquide	Solide	Solide
Rayon de la cavité (Å°)	0,7 [274]	1,0 [274]	1,2 [274]	(0,85-1,1) [275]	1,4 [274]
Structure					

3.2.2 Extraction liquide-liquide et caractérisation des phases

Les solutions aqueuses et organiques sont préparées de la même façon que dans le chapitre précédent (§2.2.2.1), et les expériences d'ELL sont aussi réalisées de la même façon que précédemment (§2.2.2.2). Le pH est ajusté en ajoutant des aliquotes appropriées d'acide chlorhydrique.

Pour réaliser la dés extraction, la phase organique après extraction est mise en contact avec une solution d'acide chlorhydrique dont la concentration varie de 0,1 à 2 M. Les deux phases sont agitées selon le même procédé que pour l'extraction pendant 30 min. Après centrifugation à 5 000 tr.min⁻¹ pendant 2 min, les phases sont séparées et une aliquote (0,1 mL) de la phase aqueuse après dés extraction est prélevée pour la mesure.

La concentration en lithium dans la phase aqueuse est déterminée par ICP-AES (§2.2.2.2). Les concentrations en ions du LI (1-éthyl méthylimidazolium (C₂mim⁺) et bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (Tf₂N⁻) sont déterminées dans les phases aqueuses par chromatographie ionique.

3.2.3 Méthodes analytiques et modes opératoires

3.2.3.1 Chromatographie ionique

La chromatographie ionique (CI) est un processus de séparation basé sur des échanges d'ions entre une phase mobile et une phase stationnaire.

Toutes les analyses chromatographiques sont effectuées avec une chromatographie ionique de type Metrohm Eco IC Package. C'est un appareil automatisé possédant un conductimètre comme détecteur et un supprimeur chimique. Il est connecté à un passeur d'échantillons de type 863 *Compact Autosampler*, disposant de 36 emplacements pour des récipients d'échantillon. Le supprimeur permet de réduire la conductance de fond de l'éluant. Il est utilisé uniquement dans le cas du dosage des anions. L'instrument est commandé par le logiciel PC MagIC Net Basic qui permet l'acquisition et le traitement des données.

Les colonnes utilisées sont les colonnes Metrosep C4-150/40.0 et Metrosep A supp4-250/4.0, pour le dosage du cation du LI (C_2mim^+) et de l'anion du LI (Tf_2N^-) respectivement. La colonne pour l'analyse des cations est appelée « standard universelle ». Elle est composée d'un gel de silice avec des groupes carboxyles et possède une capacité de 15 μmol (K^+). La phase de séparation de la colonne pour le dosage des anions est constituée de particules d'alcool polyvinylique avec des groupes d'ammonium quaternaire. Cette colonne a une capacité de 37 μmol (Cl^-).

L'éluant utilisé pour le dosage du cation C_2mim^+ est une solution de 3 mM HNO_3 dans 75% d'eau déminéralisée et 25% d'acétonitrile. Pour le dosage de l'anion Tf_2N^- , l'éluant est une solution de 1,8 mM Na_2CO_3 et 1,7 mM $NaHCO_3$ dans 70 % d'eau déionisée et 30% d'acétonitrile.

Toutes les analyses sont effectuées à température ambiante. Le débit appliqué est de 1 ml/min et la pression résultante est d'environ 7 MPa. Un volume de 10 μL est prélevé automatiquement de chaque échantillon. La durée de l'analyse est de 20 min.

Les échantillons standards sont préparés en utilisant l'eau déionisée avec une concentration connue des ions du LI. La solution mère possède une concentration de 42 mM, celle-ci correspond à la solubilité de $[C_2mim][Tf_2N]$ dans l'eau déionisée. Cette

concentration est déterminée par spectroscopie UV-vis ($\lambda_{\max} = 211 \text{ nm}$, $\varepsilon = 4397,7 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$) [276]. Sept solutions standards sont préparées avec des concentrations comprises dans la gamme 0-200 ppm de chaque ion (200 ppm, équivaut à $1,8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour C_2mim^+ et $0,7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour Tf_2N^-). Les chromatogrammes et les courbes d'étalonnage sont présentés en Annexe I.

3.2.4 Méthodes pour la compréhension des mécanismes d'extraction

3.2.4.1 Méthode de Saturation

En plus de la méthode basée sur le principe d'électroneutralité, présentée dans le chapitre précédent, nous avons utilisé la méthode dite de saturation qui permet de déterminer la stoechiométrie du complexe extrait en phase organique [277]. Elle consiste à augmenter la concentration du métal dans la phase aqueuse pour une concentration initiale en extractant constante et relativement faible par rapport à celle du métal. Lors de la saturation de l'extractant par le métal (c'est-à-dire lorsqu'il n'y a plus de ligand libre), il est possible d'accéder à la stoechiométrie du complexe extrait grâce au rapport des concentrations $[\text{Extractant}]/[\text{Métal}]$ en phase organique.

3.3 Résultats et discussions

3.3.1 Mise en œuvre d'un solvant d'extraction du lithium associant extractant macrocyclique et LI

Il n'est jamais aisé de prévoir le comportement et les performances d'un agent extractant en milieu liquide ionique. En effet, l'extraction en milieu LI nécessite de s'affranchir des raisonnements habituels ayant lieu avec les solvants organiques traditionnels. Dans ce contexte, le choix a été fait, dans un premier temps, de tester différents extractants cryptands (C21, C221, C222) et éthers couronnes (12C4 et 15C4) pour l'extraction du lithium à partir d'un milieu chlorhydrique. Tous les extractants sont dilués dans $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Ce LI a été choisi comme diluant étant donné qu'il est très étudié, présente une très faible solubilité dans l'eau ($2,87 \cdot 10^{-2} \text{ \%m}$) et n'est pas très visqueux ($104,0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$). Les rapports de distribution du lithium, déterminés pour chaque solvant d'extraction à deux pH différents sont présentés dans la **Figure 3-1**. Il

apparaît que le solvant d'extraction C221/[C₈mim][Tf₂N] permet d'avoir une valeur de D_{Li} supérieure à 1 à pH = 5,2. Au même pH, le système C222/[C₈mim][Tf₂N] permet quant à lui d'obtenir une valeur proche de 1, alors que les autres systèmes conduisent à des rapports de distribution du lithium très faibles ($D_{Li} < 0,1$) quel que soit le pH étudié.

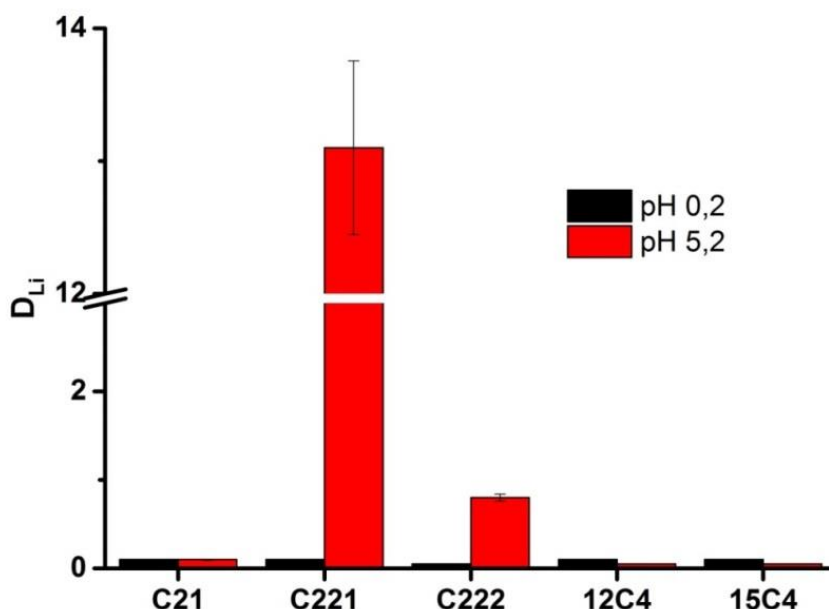


Figure 3-1. Rapports de distribution du lithium pour différents extractants macrocycliques. Phase aqueuse : LiCl / HCl. Phase organique : extractant / [C₈mim][Tf₂N]. Conditions expérimentales : $[Li^+]_{aq,init} = 20 \text{ mmol.L}^{-1}$; pH = 0,2 et pH = 5,2 ; [extractant] = 0,1 M ; T = 25 °C ; temps de contact entre les phases = 30 minutes ; A / O = 1.

Malgré un rapport de distribution moins élevé dans les mêmes conditions, il est décidé d'étudier préférentiellement l'association du cryptand C222 avec d'autres LIs en raison de son coût moins élevé par rapport au C221 et parce qu'il existe de nombreux travaux faisant référence à ce cryptand [278]. La **Figure 3-2** illustre les rapports de distribution du lithium en fonction du type de diluant pour le C222. L'analyse de cette figure montre que le rapport de distribution varie fortement d'un LI à un autre. Le système qui donne la meilleure performance d'extraction ($D_{Li} = 52$ à pH = 5,2) est l'association du C222 avec le [C₂mim][Tf₂N]. Il apparaît que moins le cation du LI est hydrophobe plus l'extraction est importante. Par exemple, l'extraction du lithium diminue fortement lorsque la longueur de la chaîne alkyle du cation (C_nmim⁺) augmente tout en conservant le même anion (Tf₂N⁻). Cette tendance est généralement observée

dans la plupart des travaux sur la récupération de métaux par ELL dans un milieu LI [279]. Cette observation laisse supposer que l'extraction s'appuie sur un mécanisme d'échange de cations. L'échange d'un cation du LI avec un cation de la phase aqueuse devient progressivement plus difficile à mesure que la longueur de sa chaîne alkyle (c'est-à-dire, hydrophobie) augmente [280]. Il apparaît également que l'extraction du lithium dépend aussi de l'anion du LI car en utilisant, par exemple $[C_2mim][Tf_2N]$, le rapport de distribution du lithium est plus important que celui obtenu en utilisant $[C_2mim][FSI]$. Cela s'explique certainement par la participation de l'anion du LI dans le processus d'extraction du lithium.

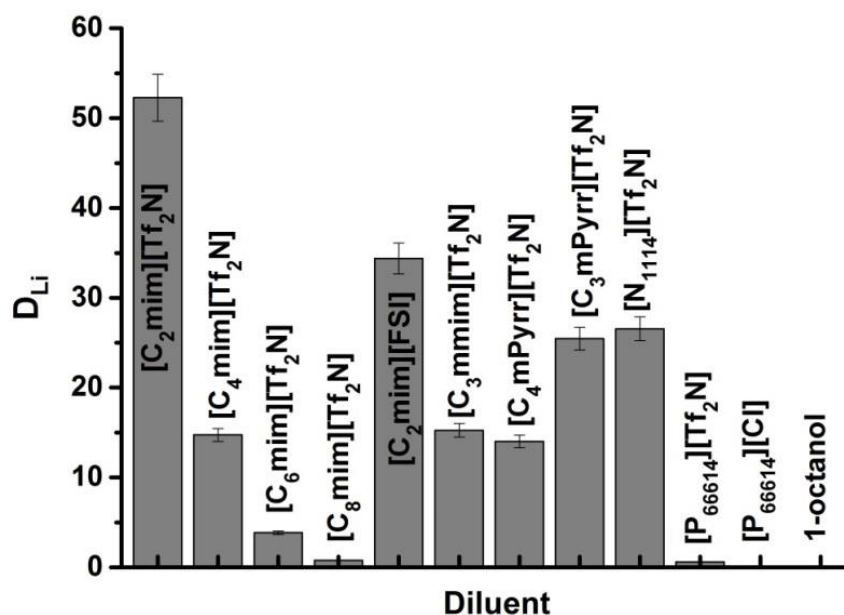


Figure 3-2. Rapports de distribution du lithium en fonction du diluant utilisé en utilisant C222. Phase aqueuse: LiCl/ HCl ; phase organique : C222 /diluant. Conditions expérimentales : $[C222] = 0,1 \text{ M}$; $[Li^+]_{aq,init} = 20 \text{ mmol.L}^{-1}$; pH = 5,2 ; T = 25 °C ; temps de contact entre les phases = 30 minutes ; A/O = 1.

Il est également intéressant de constater que l'utilisation du 1-octanol comme diluant pour le C222 ne permet aucune extraction du lithium. Ces résultats laissent apparaître que l'utilisation du LI est indispensable à l'extraction du lithium en présence des cryptands.

L'influence du pH sur l'extraction du lithium est étudiée en milieu chlorhydrique avec le système C222 dans $[C_2mim][Tf_2N]$. A titre de comparaison, les systèmes C221

dans $[C_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et C221 dans 1-octanol sont également considérés. La **Figure 3-3** représente le rapport de distribution du lithium (D_{Li}) en fonction du pH. Il est possible de constater que le rapport de distribution du lithium pour les deux systèmes associant LI et cryptand augmente en fonction du pH pour atteindre une valeur maximale à partir de $\text{pH} = 2$. Les valeurs maximales de D_{Li} sont de l'ordre de 12 pour le système C221 / $[C_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et de l'ordre de 60 pour le système C222 / $[C_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Les résultats obtenus avec le 1-octanol confirment ceux obtenus précédemment. Aucune extraction du lithium n'est observée quel que soit le pH.

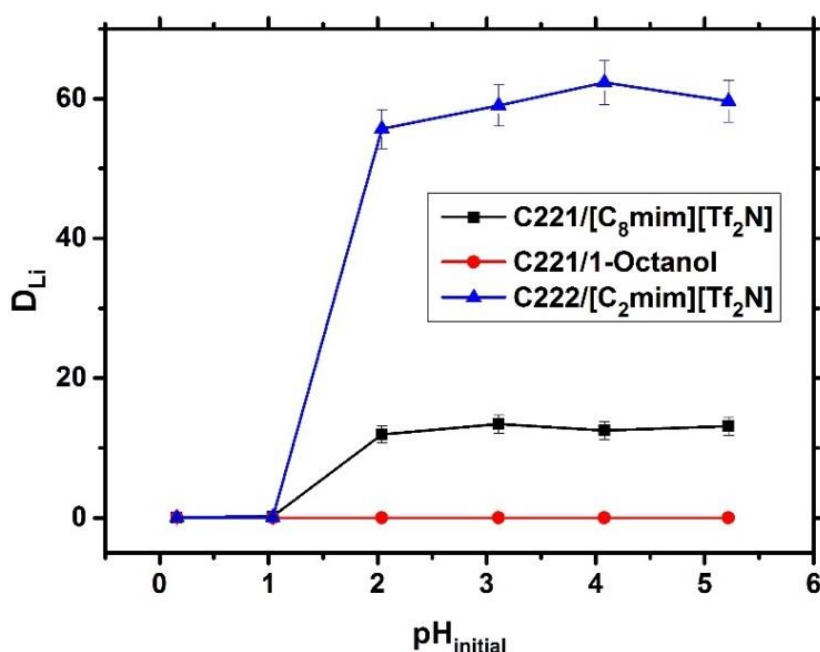


Figure 3-3. Rapport de distribution du lithium en fonction du pH en utilisant C221 et C222. Phase aqueuse: LiCl/HCl ; phases organiques : C221 / $[C_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ou octanol et C222 / $[C_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Conditions expérimentales : $[C222] = [C221] = 0,12\text{ M}$; $[\text{Li}^+]_{\text{aq,init}} = 20\text{ mmol.L}^{-1}$; $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; temps de contact entre les phases = 30 minutes; $A/O = 1$.

L'influence du pH sur les performances d'extraction peut s'expliquer par la compétition entre l'extraction des protons et l'extraction des ions lithium. Les extractants neutres sont capables d'extraire des protons à forte acidité, le cas du TBP dans le premier chapitre constitue un bon exemple.

La cinétique d'extraction est un facteur important dans l'évaluation d'un nouveau solvant d'extraction. Elle est fonction à la fois des diverses réactions chimiques qui se

produisent dans le système et des vitesses de diffusion des différentes espèces impliquées dans le processus d'extraction. Le type du diluant utilisé y joue un rôle important, car il intervient au niveau du transfert du complexe formé entre les phases. La cinétique d'extraction du lithium par C222 dans $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, est évaluée en étudiant le rapport de distribution pour l'extraction du lithium à partir de solutions aqueuses acidifiées (HCl, $\text{pH} = 2$) en fonction du temps de contact des phases. D'après les résultats, présentés sur la **Figure 3-4**, il est constaté que le rapport de distribution du lithium augmente avec l'augmentation du temps de contact jusqu'à environ 5 min puis la courbe se stabilise, ce qui signifie que l'équilibre est atteint au bout d'environ 5 min. Cela montre que la cinétique d'extraction du lithium en utilisant C222/ $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ est rapide, ce qui pourrait être attribué à une complexation rapide des ions lithium par C222 et à un transfert rapide vers la phase organique. Toutes les études postérieures ont été menées avec un temps d'agitation de 10 minutes.

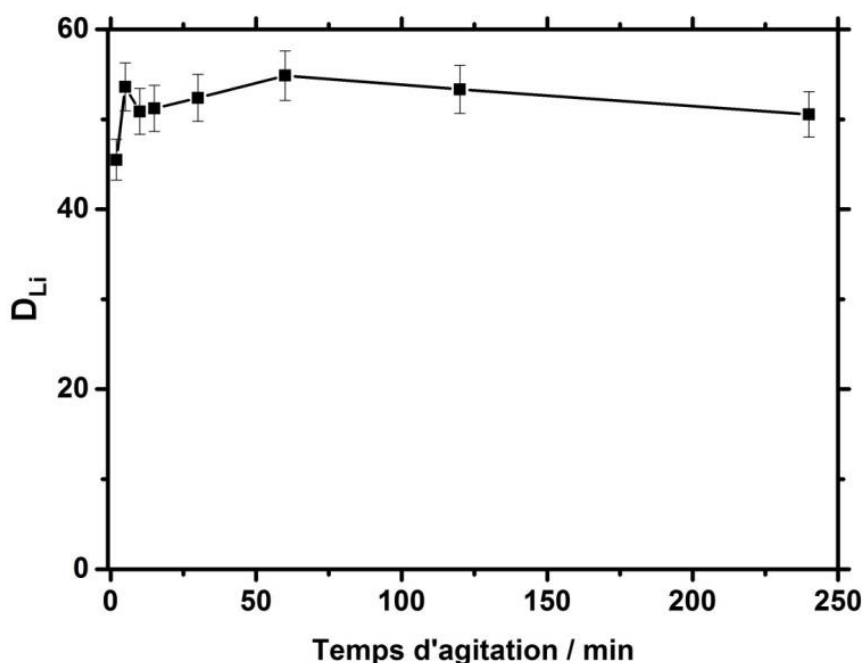
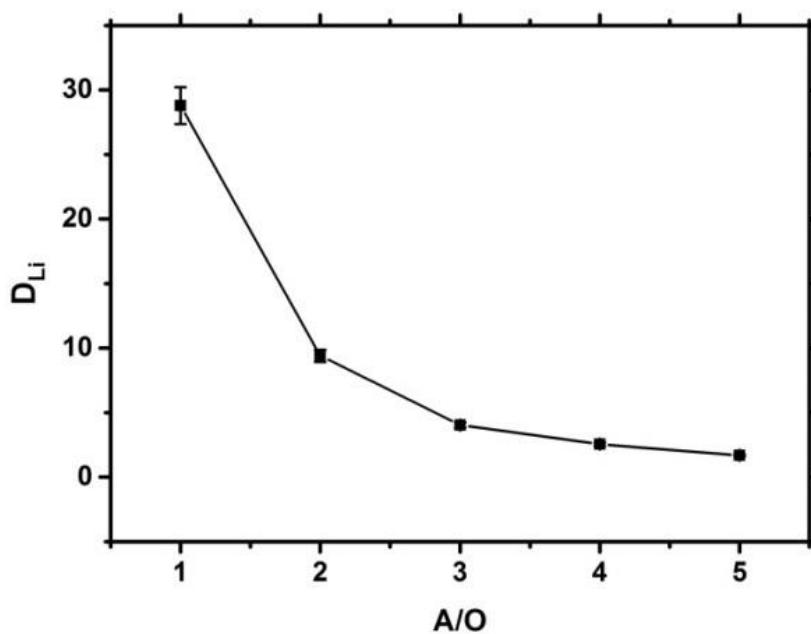


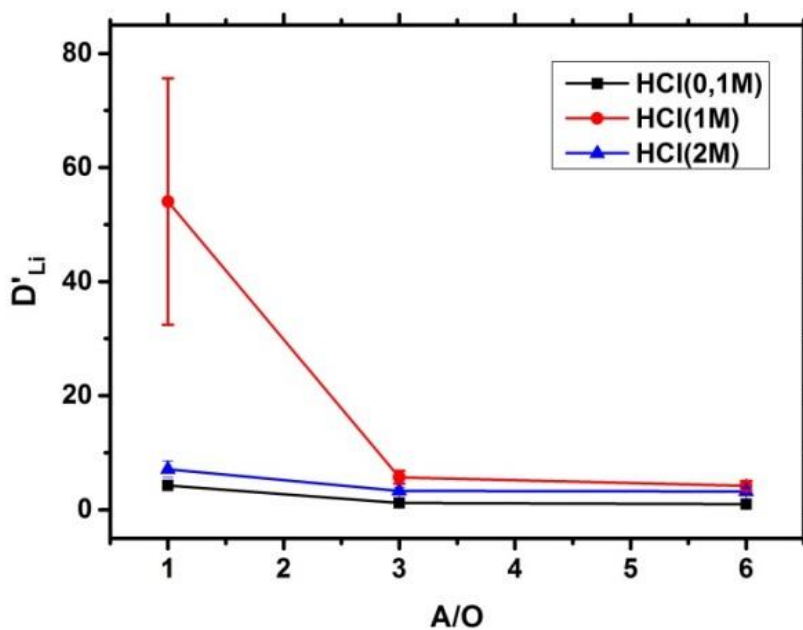
Figure 3-4. Rapport de distribution du lithium en fonction du temps d'agitation. Phase aqueuse: LiCl/ HCl ; phases organiques : C222 / $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$; Conditions expérimentales : $[\text{C222}] = 0,09 \text{ M}$; $[\text{Li}^+]_{\text{aq,init}} = 20 \text{ mmol.L}^{-1}$; $\text{pH} = 2$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $A/O = 1$.

La mise en œuvre d'un système d'extraction nécessite d'étudier le rapport volumique des phases aqueuse (A) / organique (O) et l'étape de désextraction pour des raisons d'efficacité économiques.

L'effet du rapport des phases A/O sur l'extraction du lithium a été déterminé en le faisant varier de 1:1 à 5:1. Cette étude a été réalisée avec une concentration de 0,09 M en C222 dans [C₂mim][Tf₂N]. Les résultats de cette expérience sont présentés sur la **Figure 3-5(a)**. Le rapport de distribution du lithium diminue en augmentant le rapport A/O. En effet, un rapport A/O de 1:1 est optimal pour une extraction efficace du lithium à partir de solutions aqueuses. Le rapport de phase A/O 2:1 peut également être utilisé pour concentrer le lithium dans la phase organique puisque son rapport de distribution reste élevé (proche de 10).



(a)



(b)

Figure 3-5. Effet du rapport volumique des phases sur l'extraction du lithium. (a) Rapport de distribution de lithium en fonction du rapport volumique des phases ; (b) Rapport de distribution de lithium en fonction du rapport volumique des phases et de l'acidité de la phase de dés extraction. Phase aqueuse d'extraction : LiCl /HCl ; phase organique : C222 / [C₂mim][Tf₂N]. Conditions expérimentales : [C222] = 0,09 M ; [Li⁺]_{aq,init} = 29 mmol.L⁻¹, pH = 2 ; température d'extraction et de dés extraction = 25 °C ; durée du contact pour l'extraction = 10 minutes et pour la dés extraction = 30 minutes.

Dans la présente étude, l'opération de dés extraction a été effectuée en équilibrant les phases organiques chargées en lithium et l'acide chlorhydrique avec différentes concentrations et à différents rapports de phases (A/O). Selon les résultats présentés dans la **Figure 3-5(b)**, le lithium est récupéré efficacement en utilisant HCl (1 M) à un rapport A/O = 1:1. Il s'agit d'une valeur optimale parce qu'une concentration en acide chlorhydrique faible (0,1 M) ou très élevée (2 M) a un effet négatif sur l'efficacité de dés extraction du lithium. L'ion lithium est dés extrait de la phase organique par dissociation du complexe lithium-C222. Par conséquent, la dés extraction des ions lithium se fait via un échange avec des protons, ce qui explique le besoin d'une solution acide. Les protons libres échangés dans la phase organique (LI) se combinent avec les anions Tf₂N⁻, puis les HTf₂N formés sont, au moins partiellement, transférés vers la phase aqueuse en raison de leur grande solubilité dans l'eau [281]. D'un autre côté, les cations du LI (C₂mim⁺) sont connus pour être échangés avec des protons à de fortes

concentrations d'acide conduisant à une perte significative de ces cations [257], [282], [283]. Mazan *et al.* [257] ont constaté que pour tous les LIs à base de Tf₂N⁻, la solubilité des cations dans la phase aqueuse augmente avec l'augmentation de la concentration d'acide. Cela indique qu'une quantité importante des deux ions du LI est dissoute dans la phase aqueuse pendant l'étape de désextraction. Ils pourraient alors se recombinaer dans la phase aqueuse pour former de nouvelles molécules de LI qui pourraient ensuite être séparées de la phase aqueuse. De cette façon, il serait possible de récupérer les molécules liquides ioniques dissoutes dans les phases aqueuses.

3.3.2 Etude des mécanismes d'extraction

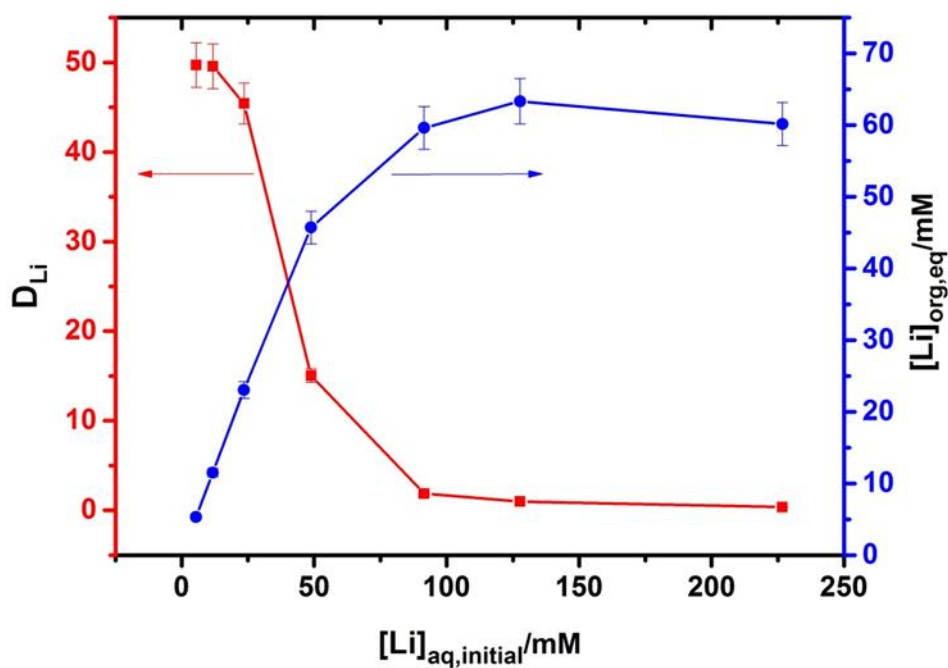
D'après les premiers résultats, il s'avère que le système C222 dissous dans le LI [C₂mim][Tf₂N] possède de hautes performances d'extraction du lithium à un pH > 1. Les mécanismes qui entrent en jeu lors de la complexation sont étudiés au cours de cette partie.

3.3.2.1 Saturation en extraction

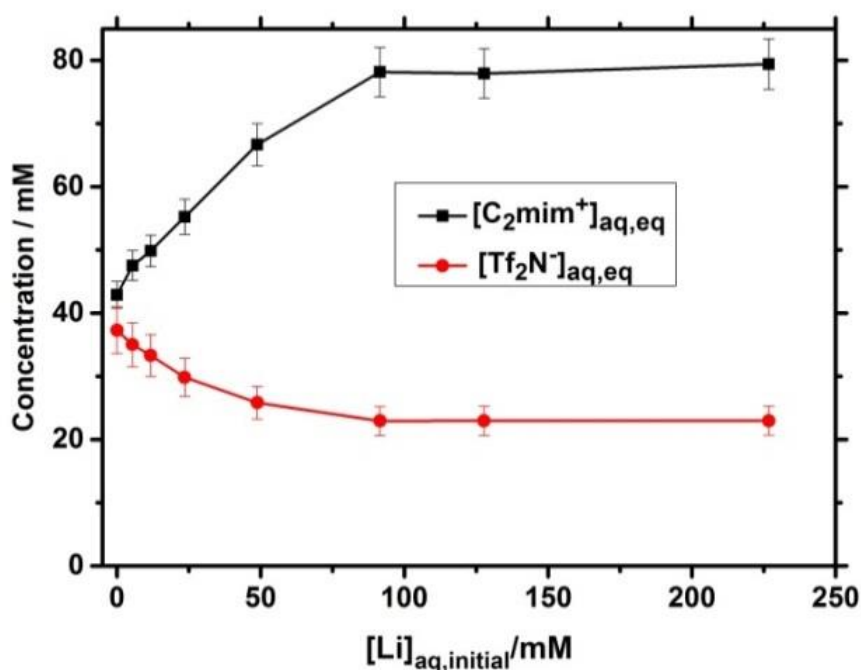
Dans un premier temps, la méthode de saturation est utilisée de façon à déterminer les coefficients stœchiométriques en phase organique. Pour cela, une phase organique contenant initialement une concentration de 0,09 M de l'agent extractant C222 dans le [C₂mim][Tf₂N] est mise en contact avec des phases aqueuses de concentrations croissantes en lithium de façon à atteindre un état de saturation (c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de C222 libre) (**Figure 3-6(a)**). Le pH des solutions aqueuses est fixé à 7 afin de s'affranchir de toute compétition entre l'extraction du lithium et l'extraction des protons. La concentration maximale de lithium qui a pu être observée dans la phase organique est de l'ordre de 0,06 M. En supposant que la saturation de la solution C222 / [C₂mim][Tf₂N] ait été atteinte, le rapport $\frac{[C222]}{[Li]_{org,max}}$ est égal à 1,5. Il semble donc que trois molécules de C222 soient nécessaires en moyenne pour extraire deux ions lithium.

L'étude du mécanisme d'extraction s'est poursuivie avec la mesure des concentrations des constituants du LI, en phase aqueuse, c'est-à-dire [C₂mim⁺]_{aq} et [Tf₂N⁻]_{aq}, en fonction de la concentration initiale en lithium (**Figure 3-6(b)**). Les résultats

montrent que l'augmentation de la concentration initiale en lithium provoque respectivement une augmentation de la concentration de C_2mim^+ et une diminution de celle de Tf_2N^- . Il est surtout intéressant de constater que les deux courbes atteignent un plateau lorsque la concentration initiale en lithium est supérieure à 0,08 M. Cette valeur coïncide avec celle préalablement observée pour la courbe de saturation (**Figure 3-6(a)**). Il est donc considéré que les ions C_2mim^+ et Tf_2N^- participent à l'extraction du lithium par le C222. Du fait de leur nature, C_2mim^+ ne pourrait intervenir que par un mécanisme d'échange cationique où il se substituerait aux Li^+ extraits par C222 dans la phase aqueuse pour assurer la neutralité électrique. En revanche, Tf_2N^- interviendrait dans un processus de transfert de paires d'ions, où il serait initialement solubilisé dans la phase aqueuse puis retournerait dans la phase organique avec Li^+ .



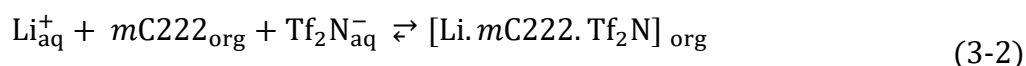
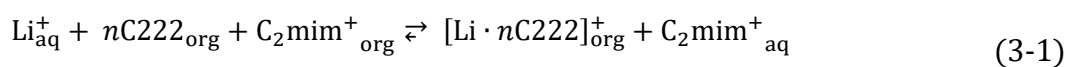
(a)



(b)

Figure 3-6. Effet de la concentration initiale du lithium dans la phase aqueuse : (a) rapports de distribution de lithium (courbe rouge) et sa concentration dans la phase organique (courbe bleue) ; (b) concentration des ions du LI dans la phase aqueuse à l'équilibre. Phase aqueuse : LiCl / eau déionisée ; phase organique : C222 / [C₂mim][Tf₂N]. Conditions expérimentales : [C222] = 0,09 M ; température d'extraction = 25 °C ; durée du contact entre les phases = 10 minutes ; A/O = 1.

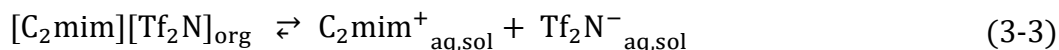
Par conséquent, l'extraction des ions lithium pourrait être décrite par deux mécanismes : un échange de cations, selon l'équation (3-1), et un transfert de paires d'ions (ou extraction neutre) selon l'équation (3-2) :



où n et m représentent le nombre de molécules de C222 impliquées dans l'extraction d'un ion lithium par un mécanisme d'échange cationique et un mécanisme d'extraction neutre, respectivement. D'après la partie précédente, la moyenne de m et n est de 1,5. Ce qui revient à dire que lors de l'extraction du lithium, il peut y avoir soit la

formation d'un seul complexe $2\text{Li}\cdot(\text{C222})_3$ soit celle d'un mélange de deux complexes $\text{Li}\cdot(\text{C222})$ et $\text{Li}\cdot(\text{C222})_2$, avec ou sans l'anion Tf_2N^- dans les complexes.

Parallèlement, il est pris en compte l'équilibre de solubilisation du LI entre les phases aqueuse et organique selon l'équilibre suivant :



Pour confirmer que les deux réactions (3-1) et (3-2) sont effectivement mises en jeu pour l'extraction du lithium, nous utilisons le même raisonnement utilisé précédemment pour le TBP, c'est-à-dire un raisonnement basé sur le principe d'électroneutralité. Les deux phénomènes (solubilisation simple et extraction) étant additifs, les concentrations globales de C_2mim^+ et de Tf_2N^- dans la phase aqueuse peuvent être calculées selon les relations suivantes :

$$[\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq}} = [\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq,sol}} + [\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq,ext}} \quad (3-4)$$

$$[\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{aq}} = [\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{aq,sol}} - [\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{org,ext}} \quad (3-5)$$

où $[\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq,sol}}$ et $[\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq,ext}}$ sont les concentrations en cation du LI dans la phase aqueuse dues à la solubilité « normale » du LI et à l'extraction des ions lithium, respectivement. $[\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{org,ext}}$ est la concentration en anions du LI retournée dans la phase organique en raison de l'extraction du lithium.

Les concentrations des ions du LI $[\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq,sol}}$ et $[\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{aq,sol}}$ sont mesurées à l'équilibre en utilisant une phase aqueuse sans lithium à $\text{pH} = 7$. Les valeurs obtenues sont utilisées pour calculer $[\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq,ext}}$ et $[\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{org,ext}}$ comme suit :

$$[\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq,ext}} = [\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq}} - [\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq,sol}} \quad (3-6)$$

$$[\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{org,ext}} = [\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{aq,sol}} - [\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{aq}} \quad (3-7)$$

De plus, si et seulement si les deux réactions (3-1) et (3-2) sont impliquées dans l'extraction du lithium, en raison du bilan des charges, l'équation suivante doit être vérifiée :

$$[\text{Li}^+]_{\text{org,eq}} = [\text{Li}^+]_{\text{aq,init}} - [\text{Li}^+]_{\text{aq,eq}} = [\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq,ext}} + [\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{org,ext}} \quad (3-8)$$

L'évolution de la concentration en lithium dans la phase organique ($[\text{Li}^+]_{\text{org,eq}}$) et de la somme des concentrations des ions du LI ayant participé à l'extraction du lithium ($[\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq,ext}}$ et $[\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{org,ext}}$) est présentée sur la **Figure 3-7**. Nous observons que pour de faibles concentrations initiales en lithium ($[\text{Li}^+]_{\text{aq,init}} < 50 \text{ mM}$) la relation d'électroneutralité (3-8) est vérifiée, tandis que pour des concentrations initiales en lithium plus importantes il y a un écart dans le bilan des charges. Cela est probablement et simplement dû au cumul des incertitudes sur les mesures des concentrations des différents ions. Nous avons mesuré également la concentration de Cl^- dans la phase aqueuse afin de vérifier s'il existe une autre réaction faisant intervenir cet anion. Il a été constaté que la concentration de Cl^- en phase aqueuse reste constante après extraction du lithium. Par conséquent, ce contre-ion très hydrophile n'intervient pas dans l'extraction du lithium. Les mécanismes présentés ci-dessus (équations (3-1) et (3-2)) sont donc les seuls mécanismes par lesquels les ions lithium pourraient être extraits de la phase aqueuse vers la phase organique en utilisant le C222, dans nos conditions

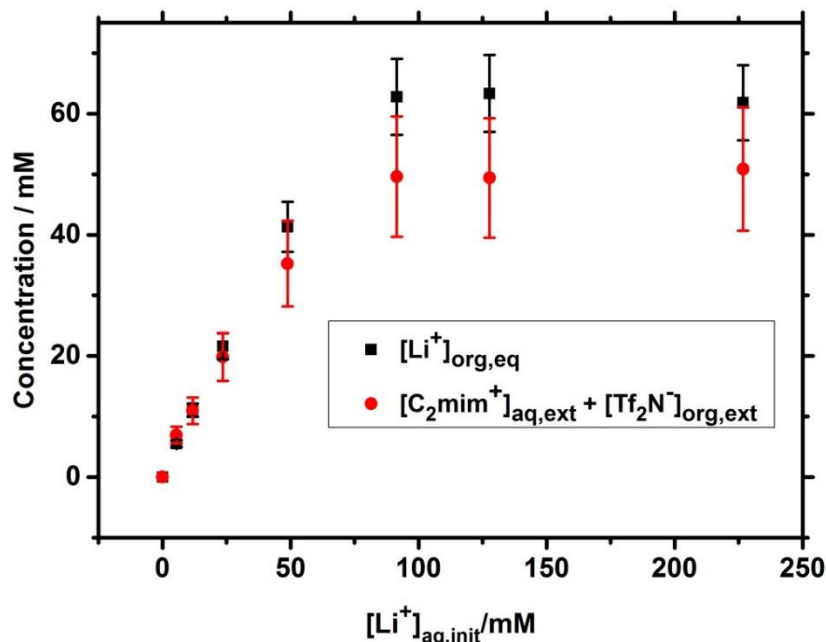


Figure 3-7. Concentrations des ions du LI ($[\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq,ext}} + [\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{org,ext}}$) ayant participé à l'extraction du lithium et concentration des ions lithium extraits dans la phase organique ($[\text{Li}^+]_{\text{org,eq}}$) en fonction de la concentration initiale en lithium.

3.3.2.2 Influence du contre-ion

En général, il est connu que la nature du contre-ion a une influence importante sur l'extraction des cations par des extractants neutres. Mais, en milieu LI, la conservation de l'électroneutralité n'implique pas forcément la coextraction d'un contre-ion. Pour cette raison, l'influence du contre-ion (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Tf_2N^-) présent dans la phase aqueuse sur l'extraction du lithium a été examinée (**Figure 3-8**). Selon la série de Hofmeister [112], [284], [285], les degrés d'hydratation des contre-ions étudiés se classent dans l'ordre suivant : $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- \gg \text{Tf}_2\text{N}^-$. Il faut noter qu'à $\text{pH} = 2$, la concentration du cation du LI ne varie pas en fonction de la nature de l'acide pour HCl , HNO_3 et HTf_2N (chapitre précédent : **Figure 2-8(a)**). Les résultats obtenus montrent que le rapport de distribution du lithium est légèrement plus important dans le système $\text{LiTf}_2\text{N}/\text{HTf}_2\text{N}/\text{C222}/[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ en raison du caractère plus hydrophobe de Tf_2N^- . L'ajout de Tf_2N^- en phase aqueuse favoriserait la formation du complexe neutre $[\text{Li}.\text{C222}_m.\text{Tf}_2\text{N}]$, et par conséquent, l'extraction par transfert de paires d'ions. A partir de ces résultats on peut constater, comme dans le cas du TBP, qu'il est possible d'extraire le lithium par un mécanisme d'extraction neutre à condition qu'il y ait un contre-ion hydrophobe dans la phase aqueuse.

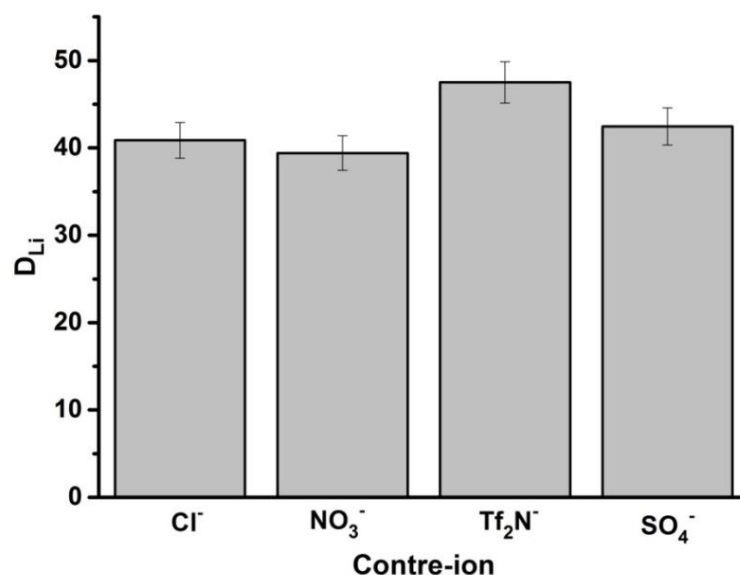
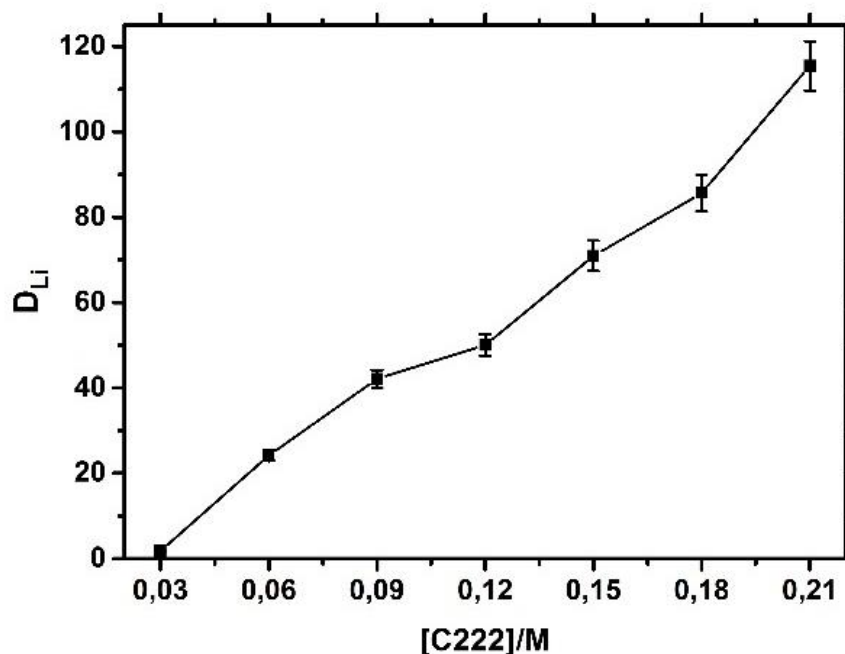


Figure 3-8. Rapports de distribution de lithium en fonction du contre-ion. Phase aqueuse: LiCl/HCl , $\text{LiNO}_3/\text{HNO}_3$, $\text{LiTf}_2\text{N}/\text{HTf}_2\text{N}$ ou $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$; phase organique : $\text{C222}/[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Conditions expérimentales : $[\text{C222}] = 0,09 \text{ M}$; $[\text{Li}^+]_{\text{aq,init}} = 20 \text{ mmol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$; température d'extraction = $25 \text{ }^\circ\text{C}$; durée du contact = 10 minutes; $A/O = 1$.

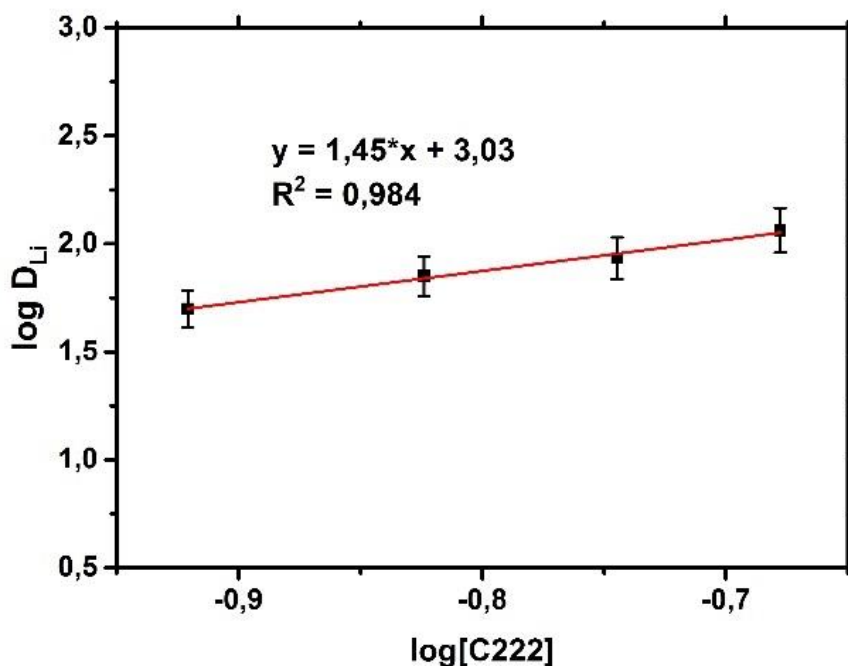
3.3.2.3 Effet de la concentration en extractant

L'effet de la concentration initiale en C222 dans la phase organique sur l'extraction du lithium a été étudié en faisant varier sa concentration dans le $[C_2mim][Tf_2N]$ entre 0,03 et 0,21 M et en conservant tous les autres paramètres constants. Les résultats d'extraction sont présentés sur la **Figure 3-9(a)**. On peut constater que le rapport de distribution du lithium augmente avec l'augmentation de la concentration en C222. En effet, l'augmentation de la concentration en C222 permet d'augmenter la probabilité de contact entre les ions lithium et ce dernier dans la phase aqueuse et, par conséquent, d'améliorer l'efficacité de l'extraction du lithium.

La **Figure 3-9(b)** illustre la variation du logarithme du rapport de distribution du lithium en fonction du logarithme de la concentration en C222 dans la phase organique, pour les points où la concentration en C222 est suffisamment élevée ($[C222] > 10 [Li]$). Il est important de respecter cette condition dans le système (un large excès de l'extractant par rapport au cation métallique) afin de pouvoir supposer que la concentration à l'équilibre de C222, qui n'est pas connue, est identique à sa concentration initiale. La courbe obtenue est linéaire avec une pente de 1,45 indiquant qu'en moyenne pour extraire deux ions lithium, trois molécules extractantes sont impliquées. Ce résultat rejoint celui obtenu avec la méthode de saturation.



(a)



(b)

Figure 3-9. Rapports de distribution de lithium en fonction de la concentration de C222. Phase aqueuse : LiCl /HCl ; phase organique : C222 / [C₂mim][Tf₂N]. Conditions expérimentales : [Li⁺]_{aq,init} = 12 mmol.L⁻¹ ; pH = 2 ; température d'extraction = 25 °C ; durée du contact pour l'extraction = 10 minutes ; A/O = 1.

3.3.2.4 Etude des complexes par spectroscopie IR

Pour étudier les interactions ayant lieu entre l'ion lithium et le C222 dans la phase organique, une analyse spectroscopique IR est effectuée. En effet, l'analyse IR permet de mettre en évidence la complexation d'un ligand par un métal. Une telle interaction induit un déplacement du pic correspondant à la fonction complexante du ligand.

En spectroscopie IR, un enrichissement d'une liaison en électron provoque un déplacement de son pic vers les hautes fréquences. La **Figure 3-10** présente trois spectres IR dans la gamme 700–1400 cm⁻¹. Ils correspondent au [C₂mim][Tf₂N] seul et au C222 dissous dans le [C₂mim][Tf₂N] avant et après extraction du lithium.

On notera qu'il n'y a qu'une seule nouvelle bande qui apparaît centrée à 1063 cm^{-1} en ajoutant le C222 au LI. Cette bande correspond au groupe C-O-C du C222 qui n'existe pas dans la structure du LI. Toutes les autres bandes sont communes aux deux composés. La comparaison du spectre du mélange C222 + $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avant et après l'extraction du lithium montre que certaines bandes sont décalées.

Les bandes correspondant à l'élongation des liaisons C-C et C-O-C du C222 sont décalées de 1032 à 1044 cm^{-1} et de 1063 à 1059 cm^{-1} respectivement et celle correspondant à la liaison C-N du ligand C222 est décalée de 1132 à 1136 cm^{-1} . La bande correspondant à la fonction O=S=O de l'anion du LI qui apparaît entre 1168 et 1179 cm^{-1} est décalée vers les 1179 et 1190 cm^{-1} . Ainsi, les résultats de cette étude FTIR montrent que le C222 se lie aux ions lithium via ses atomes d'azote et d'oxygène. En effet, on peut noter que toutes les bandes décalées évoluent vers des fréquences plus élevées sauf celle du groupe fonctionnel C-O-C. Cela indique une augmentation de la densité de charge [286] de ce groupe (C-O-C) qui peut être due à son implication directe dans la coordination du lithium. Le décalage observé pour le groupe fonctionnel O=S=O de l'anion du LI (Tf_2N^-) démontre que ce dernier interagit aussi avec l'ion lithium.

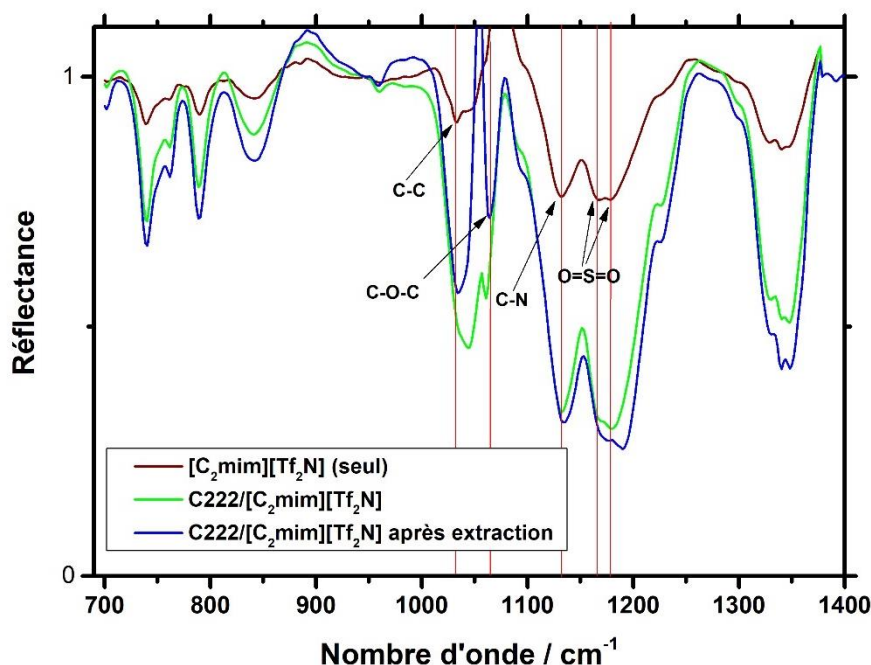


Figure 3-10. Spectres de réflectance IR du $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ seul et du C222 dans le $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avant et après extraction du lithium dans les conditions suivantes pH = 5,0, et température ambiante.

3.3.3 Influence de la température et détermination des paramètres thermodynamiques

L'étude de l'influence de la température sur l'extraction du lithium permet de calculer la valeur de l'enthalpie de la réaction globale d'extraction. Cette étude a été réalisée en faisant varier la température d'extraction sur une plage allant de 298 K à 353 K, alors que tous les autres paramètres ont été maintenus constants. La **Figure 3-11(a)** présente le rapport de distribution du lithium en fonction de la température. Une augmentation de la température entraîne une diminution de l'extraction du lithium par le système C222 / [C₂mim][Tf₂N].

La loi d'action de masse permet de définir l'énergie libre de Gibbs (ΔG) en fonction de la température selon l'équation suivante :

$$\Delta G = -2.303 RT \log K \quad (3-9)$$

où R est la constante de gaz parfaits (= 8,314 J/(K.mol)).

Etant donné que le rapport de distribution du lithium est proportionnel à la constante d'extraction, l'équation de Van't Hoff peut être utilisée pour calculer la variation d'enthalpie (ΔH) durant le processus d'extraction :

$$\log D = \frac{-\Delta H}{2.303RT} + C \quad (3-10)$$

où C est la constante d'intégration.

Le tracé de la variation logarithmique du rapport de distribution du lithium ($\log D$) en fonction de l'inverse de la température ($1000/T$) (**Figure 3-11(b)**) est une droite de pente :

$$\text{pente} = \frac{-\Delta H}{2,303R} = 0,816 * 1000 \quad (3-11)$$

D'après ces équations, la valeur de l'enthalpie (ΔH) de la réaction globale d'extraction du lithium par le système C222/[C₂mim][Tf₂N] est de -15,62 kJ/mol. Cette enthalpie est négative ce qui veut dire que l'extraction du lithium par le système

C222/[C₂mim][Tf₂N] est un processus exothermique qui est donc défavorisé lors de l'augmentation de la température.

Enfin, il est possible de calculer le changement d'entropie (ΔS) en utilisant l'équation de Gibbs-Helmholtz :

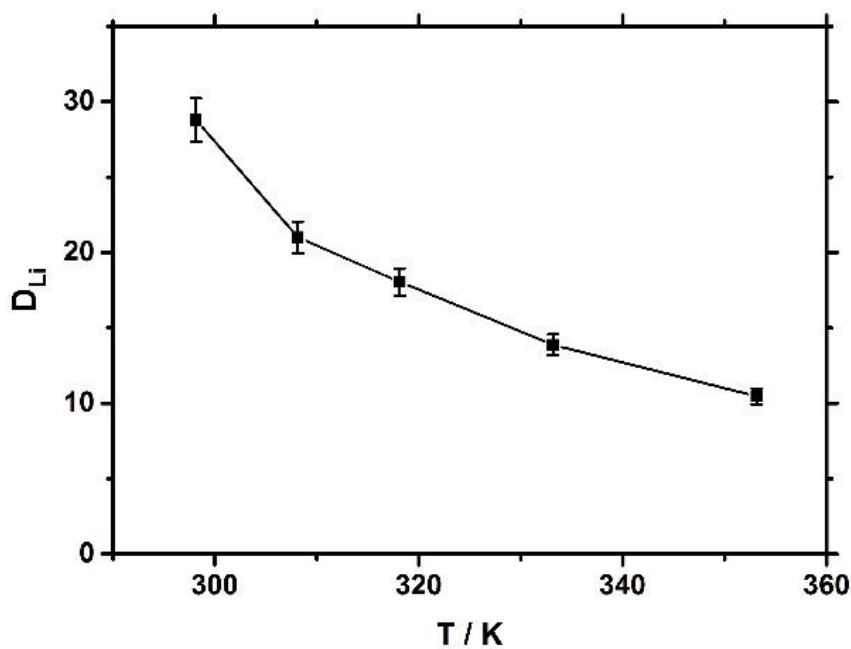
$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (3-12)$$

Les grandeurs thermodynamiques calculées à 298 K sont regroupées dans le **Tableau 3-4**.

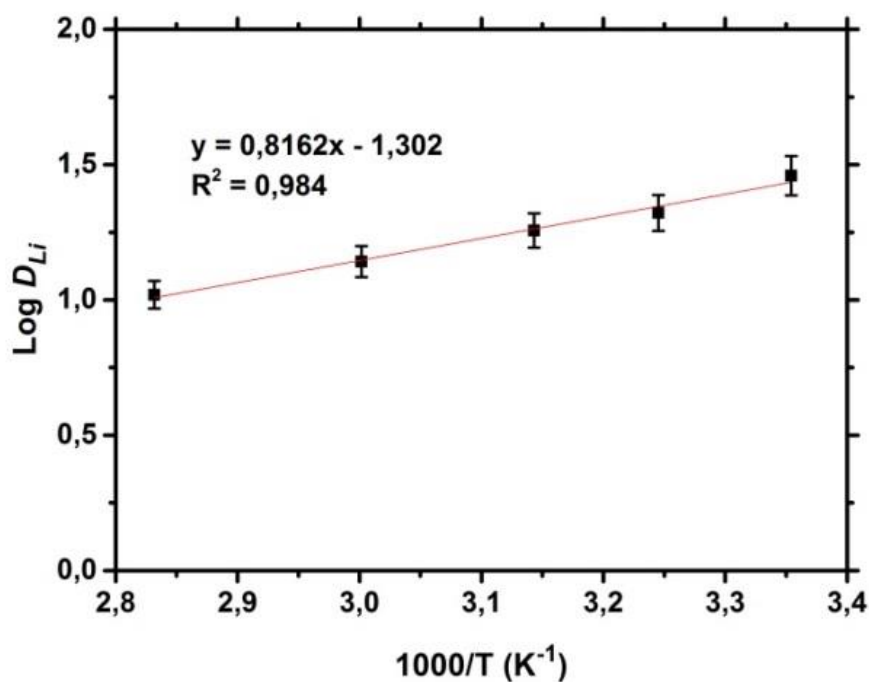
Tableau 3-4. Paramètres thermodynamiques calculés à 298 K.

Temperature (K)	Log D	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
298,15	1,5	-15,6	-8,3	-24,4

Les données thermodynamiques obtenues montrent que la valeur de ΔG est de signe négatif ce qui signifie que le processus d'extraction du lithium est spontané. La valeur négative de ΔS suggère que le désordre diminue pendant le processus d'extraction du lithium.



(a)



(b)

Figure 3-11. Effet de la température sur l'extraction du lithium : (a) rapports de distribution de lithium en fonction de la température ; (b) tracé de $\text{Log } D$ en fonction de $1000/T$. Phase aqueuse : LiCl / HCl ; phase organique : $\text{C222} / [\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Conditions expérimentales : $[\text{C222}] = 0,09 \text{ M}$; $[\text{Li}^+]_{\text{aq,init}} = 29 \text{ mmol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$; durée du contact pour l'extraction = 10 minutes ; $A/O = 1$.

3.3.4 Evaluation de la sélectivité

Tout d'abord, nous avons voulu étudier la sélectivité du C222 et du C221 pour le lithium à partir d'un milieu acide ($1 < \text{pH} < 5$) vis-à-vis d'autres métaux que l'on trouve habituellement dans les lixiviats des BLI, tels que Co^{2+} , Ni^{2+} et Mn^{2+} . Deux paramètres devaient être étudiés : les effets du LI et du pH de la phase aqueuse. Toutefois, des précipités sont apparus après contact entre les phases aqueuses et organiques. En effet, la forte basicité des cryptands, qui forment le ligand protoné H_2L^{2+} en phase aqueuse [287] augmente le pH de la phase aqueuse et conduit par conséquent à la précipitation des cations (Co^{2+} , Ni^{2+} et Mn^{2+}). Ces cations précipitent sous la forme d'hydroxydes de formule brute générale $\text{M}(\text{OH})_2$. Dans une filière hydrométallurgique, ces éléments (Co^{2+} , Ni^{2+} et Mn^{2+}) doivent donc être éliminés avant l'ELL du lithium.

Le comportement des cryptands (C222 et C221) vis-à-vis d'autres cations (Na^+ et Mg^{2+}), qui précipitent à un pH très élevé ($\text{pH} > 11$) et qui se trouvent aussi souvent avec

l'ion Li^+ , a été étudié. Les phases organiques ont été préparées en dissolvant 0,09 M de C222 et 0,09 M de C221 dans du $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et du $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, respectivement. Les solutions chlorhydriques préparées contiennent 51,9 mM de Li^+ , 40,2 mM de Na^+ et 21,8 mM de Mg^{2+} à deux différents pH (2 et 6). Les rapports de distribution de chaque cation métallique et les facteurs de séparation déterminés au cours de cette étude sont présentés dans le **Tableau 3-5**. D'après ces résultats, il peut être constaté que, quel que soit le pH, le C222 dans le $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ extrait sélectivement les Na^+ tandis que le C221 dans le $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ extrait les Na^+ et les Li^+ avec une affinité plus élevée pour les Na^+ . La faible sélectivité du C222 vis-à-vis des Li^+ est probablement due au fait qu'il a une cavité beaucoup plus grande (2,8 Å) que le rayon de l'ion lithium (1,56 Å) [288].

Au vu de ces résultats, nous avons décidé d'étudier la sélectivité du C221 dans le $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ pour les Li^+ vis-à-vis des Mg^{2+} et sans Na^+ dans la phase aqueuse. Comme nous le constatons dans le **Tableau 3-6**, le C221 présente une bonne sélectivité pour les ions Li^+ par rapport aux Mg^{2+} , quel que soit le pH, et notamment à faible concentration en Mg^{2+} . En effet, le facteur de séparation des Li^+ par rapport aux Mg^{2+} , mesuré à pH 5,8, chute drastiquement en augmentant 8 fois la concentration en Mg^{2+} dans la phase aqueuse, passant de 229 à 9.

Ces résultats sont très intéressants car ils montrent qu'un solvant d'extraction combinant le C221 et le $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ peut être utilisé pour séparer le lithium du magnésium des saumures. Il est connu que cette séparation est particulièrement difficile à réaliser car les deux cations sont chimiquement similaires [289]. Des travaux supplémentaires sont nécessaires pour améliorer cette sélectivité, en particulier en présence d'autres métaux dans la solution d'alimentation. Des améliorations pourraient probablement être obtenues en utilisant d'autres types de LIs, car il a été démontré que la sélectivité vis-à-vis de certains ions tels que Sr^{2+} et Cs^+ peut être ajustée par le choix de l'anion du LI [290].

Tableau 3-5. Sélectivité du lithium vis-à-vis du sodium et du magnésium en fonction du cryptand utilisé et du pH. Phase aqueuse : $\text{LiCl} + \text{NaCl} + \text{MgCl}_2 / \text{HCl}$; phase organique : C222 /

[C₂mim][Tf₂N] ou C221 / [C₈mim][Tf₂N]. Conditions expérimentales : [cryptand] = 0,09 M ; [Li⁺]_{aq,init} = 51,9 mmol.L⁻¹, [Na⁺]_{aq,init} = 40,2 [Mg²⁺]_{aq,init} = 21,8 ; température d'extraction et de désextraction = 25 °C ; durée du contact pour l'extraction = 10 minutes ; A/O = 1.

Extractant	LI	pH	D _{Li}	D _{Na}	D _{Mg}	SF _{Li/Na}	SF _{Li/Mg}
C222	[C ₂ mim][Tf ₂ N]	2	0,25	81	0,21	0,003	1,2
		6	0,31	75	0,44	0,004	0,7
C221	[C ₈ mim][Tf ₂ N]	2	1,1	10	0,10	0,10	10
		6	0,88	12	0,15	0,10	6,0

Tableau 3-6. Sélectivité du lithium vis-à-vis du magnésium en fonction du pH et du rapport de concentrations lithium/magnésium. Phase aqueuse : LiCl + MgCl₂ / HCl ou NH₄OH ; phase organique : C221 / [C₈mim][Tf₂N]. Conditions expérimentales : [C221] = 0,09 M ; [Li⁺]_{aq,init} = 55 mmol.L⁻¹; température d'extraction et de désextraction = 25 °C ; durée du contact pour l'extraction = 10 minutes ; A/O = 1.

pH	$\frac{[Li]}{[Mg]}$	D _{Li}	D _{Mg}	SF _{Li/Mg}
2	4	4,0	0,10	62
	0,5	2,0	0,20	10
5,8	4	4,7	0,10	229
	0,5	1,8	0,20	9
9,8	4	4,0	0	98
	0,5	2,0	0,10	16

3.4 Conclusion

Dans cette étude, il a été démontré pour la première fois que certains cryptands, en particulier les C222 et C221, dilués dans des LIs sont capables d'extraire du lithium à partir de phases aqueuses faiblement acides ou alcalines.

L'étude du mécanisme d'extraction du nouveau solvant d'extraction C222/[C₂mim][Tf₂N] a mis en évidence que le lithium est transféré de la phase aqueuse vers la phase organique grâce à un processus d'échange cationique avec le cation du LI (réactions majoritaires), et à une extraction de paires d'ions où l'anion du LI joue le rôle du contre-ion.

En comparant ces résultats avec ceux obtenus dans le cas du TBP, une tendance générale se dégage, à savoir qu'en milieu LI, l'extraction du lithium par des extractants neutres tels que le TBP et le C222 se fait par le biais de deux mécanismes concomitants : un échange cationique et une extraction de paires d'ions. Ce constat confirme ce que Dietz *et al.* [291] ont récemment décrit : l'extraction dans un LI est souvent composée à la fois d'extraction d'un complexe neutre et d'un ou plusieurs processus d'échange d'ions, impliquant fréquemment des constituants du LI. Selon ces auteurs, la contribution relative de chaque processus à l'extraction globale est déterminée par les caractéristiques de l'ion métallique, de l'extractant, de la composition de la phase aqueuse et de la nature du LI lui-même [291].

L'utilisation du C222 pour l'extraction du lithium a montré plusieurs avantages : (i) extractant efficace même à très faible concentration, (ii) présentant une extraction rapide et (iii) et une dés extraction facile. Cependant, il présente aussi certains inconvénients comme sa faible sélectivité pour le lithium. De plus, un des mécanismes d'extraction qu'il implique mène à la perte du cation du LI et à la contamination de la phase aqueuse.

En revanche, le C221 dissous dans le $[C_8mim][Tf_2N]$ permet d'extraire sélectivement le lithium par rapport au magnésium. Les travaux futurs devraient donc se concentrer sur ce dernier système (C221/ $[C_8mim][Tf_2N]$) dont le mécanisme d'extraction paraît plus favorable. En effet, étant donné que le LI $[C_8mim][Tf_2N]$ est très hydrophobe, l'extraction par échange cationique est peu probable. Quoiqu'il en soit, de nouveaux travaux devraient également être axés sur la synthèse de ces extractants afin de réduire leur prix.

D'après les résultats présentés dans ce chapitre et le chapitre précédent, il s'avère donc qu'une extraction efficace et sélective du lithium avec un mécanisme d'extraction favorable (sans dénaturation du LI et contamination de la phase aqueuse) à partir d'un milieu acide est une tâche très difficile. Pour cette raison, nous avons décidé d'aborder l'extraction du lithium à partir d'un milieu alcalin. Cet axe de recherche fait l'objet du chapitre suivant.

4 Extraction du Lithium par HBTA dans un milieu LI

4.1 Introduction

Il est connu que la combinaison d'un extractant β -dicétone et d'un extractant neutre comme le TOPO ou le TBP entraîne un effet synergique sur l'extraction de certains ions métalliques, tels que les terres rares [292]. Ce phénomène a été largement étudié sous divers aspects et dans de nombreux systèmes comprenant un extractant β -dicétone associé à un ligand neutre [293], [294], [295], [296].

Healy et coll [297], [298] ont été les premiers à rapporter l'extraction efficace du lithium par l'association d'un extractant β -dicétone, la thénoltrifluoroacétone (HTTA), et d'un ligand neutre tel que le TBP ou TOPO. D'autres auteurs se sont concentrés sur l'utilisation de divers agents synergiques dans divers diluants organiques inertes pour l'extraction du lithium en utilisant HTTA ([299], [300], [301], [302]) ou la benzoyltrifluoroacétone (HBTA) [303] comme extractant β -dicétone. Ces systèmes d'extraction ne sont toujours pas utilisés à l'échelle industrielle. Leurs inconvénients majeurs sont l'utilisation de solvants organiques toxiques, le coût élevé des extractants et des agents synergiques, ainsi que le manque de compréhension des mécanismes d'extraction [304].

En 2017, l'utilisation d'un mélange de HBTA et de TOPO dans le kérosène pour l'extraction du lithium en milieu basique a fait l'objet d'une publication aux résultats prometteurs [303]. Plus récemment, Licheng Z. *et al.* [305] ont constaté que l'extraction du lithium par HBTA seul dans le kérosène à partir d'une solution de saumure alcaline est faible. Par conséquent, ils ont étudié différents types d'extractants neutres pour induire une extraction synergique du lithium. Leurs résultats ont indiqué que le TOPO produit le plus grand effet synergique.

A notre connaissance, ce type de système synergique n'a jamais été utilisé avec des LIs comme diluant pour l'extraction du lithium. C'est pourquoi, il a d'abord été décidé d'étudier dans ce chapitre l'extraction du lithium avec le système HBTA-TOPO/

[C₂mim][Tf₂N]. Plus récemment, les solvants eutectiques profonds (DESS) ont été proposés comme une alternative aux solvants organiques conventionnels et aux LIs. Pour cette raison, une étude exploratoire a ensuite été réalisée avec l'utilisation de DESS comme diluant.

Ces travaux font l'objet d'une publication dans *Separation and Purification Technology* : <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117653>

4.2 Matériels et méthodes

4.2.1 Réactifs

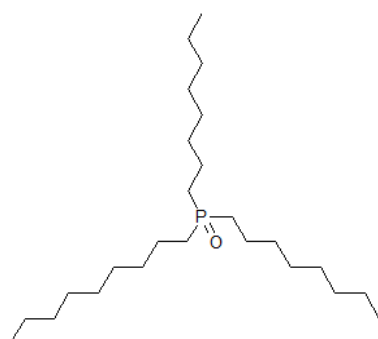
Tous les réactifs utilisés dans ce travail sont indiqués dans le **Tableau 4-1**. Les structures chimiques des extractants utilisés sont présentées dans la **Figure 4-1**. Les deux extractants HBTA et TOPO sont des composés solides blancs présentant de faibles solubilités dans l'eau, 1,1 mmol.L⁻¹ et 0,4 × 10⁻⁴ mmol.L⁻¹ à 25°C, respectivement.

Les composés utilisés pour la préparation des solvants eutectiques profonds sont présentés dans la **Figure 4-2**.

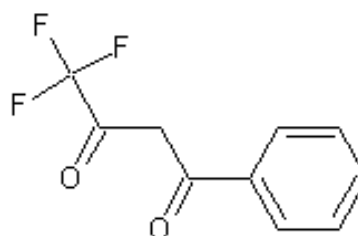
Tableau 4-1. Réactifs utilisés dans cette étude.

Réactifs	Abréviation	Pureté (%)	Fournisseur
1-Alkyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	[C _n mim][Tf ₂ N]	99,5	Solvionic
Trihexyl(tétradécyl)phosphonium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	[P ₆₆₆₁₄][Tf ₂ N]	99	Solvionic
N-triméthyl-N-butylammonium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide	[N ₁₁₁₄][Tf ₂ N]	99,5	Solvionic
Benzoyltrifluoroacétone ou 4,4,4-trifluoro-1-phényl-1,3-butanedione	HBTA	> 98	VWR
Oxyde de trioctylephosphine	TOPO	> 98	VWR
Chlorure de lithium	LiCl	>99	PROLABO
Chlorure de calcium	CaCl ₂	> 99	VWR
Chlorure de sodium	NaCl	> 99	PROLABO

Bis (trifluorométhanesulfonyl) imide de lithium	LiTf ₂ N	99	Solvionic
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	> 99	Alfa Aesar
Hydrogénocarbonate de sodium	NaHCO ₃	> 99	Merck KGaA
Acétonitrile	Acétonitrile	99,9	VWR
DL-menthol	C ₁₀ H ₂₀ O	98	Alfa Aesar
Bromure de tétra-n-butylammonium	TBA	98	Alfa Aesar
Acide acétique	CH ₃ COOH	99	Alfa Aesar
Acide décanoïque	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	99	Alfa Aesar

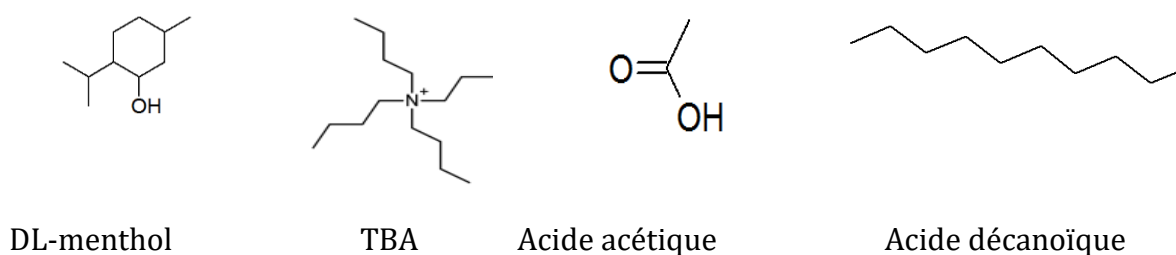


TOPO



HBTA

Figure 4-1. Structures chimiques de TOPO et HBTA.



DL-menthol

TBA

Acide acétique

Acide décanoïque

Figure 4-2. Composés utilisés pour la préparation des DESs dans cette étude.

4.2.2 Extraction liquide-liquide et caractérisation des phases

Les solutions aqueuses et organiques sont préparées de la même façon que dans les deux chapitres précédents (§2.2.2.1 et §3.3.3.1), mais ici, le pH est ajusté en ajoutant

des aliquotes appropriées d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) à 65% vol. Les expériences d'ELL et de désextraction sont également réalisées de la même façon que précédemment.

La concentration en lithium dans la phase aqueuse est déterminée par ICP-AES (§2.2.2.2). Les ions du LI (C_2mim^+ et Tf_2N^-) ainsi que BTA^- , la base conjuguée de l'HBTA, sont dosés dans la phase aqueuse à l'équilibre par chromatographie ionique, en utilisant le même protocole que celui décrit dans le chapitre précédent (§3.1.2.1). Le dosage des anions Tf_2N^- et BTA^- s'effectue simultanément.

4.2.3 Méthodes pour la compréhension des mécanismes d'extraction

4.2.3.1 Méthode de variation continue

En plus des méthodes de saturation et d'électroneutralité présentées dans les chapitres précédents (§2.2.4.2 et §3.2.4.1), nous utilisons la méthode de variation continue dite méthode de Job. Cette méthode est utilisée pour les systèmes synergiques. Elle consiste à utiliser une phase organique où les extractants sont dans des proportions variables mais en gardant la concentration totale (la somme des concentrations des deux extractants) constante et avec une phase aqueuse de composition fixe. Cette méthode est utilisée pour obtenir des informations sur la synergie d'extraction [306].

4.2.4 Préparation des DESs

Le protocole de préparation des DESs consiste à mélanger les deux (ou plusieurs) composés solides (donneurs et accepteurs d'hydrogène) capables de former un mélange eutectique à un rapport molaire adéquat, en les chauffant à environ 80°C dans un bain-marie pendant quelques minutes jusqu'à l'obtention d'un liquide. Avant utilisation, ce liquide est laissé à température ambiante une nuit pour refroidir.

Dans cette étude, trois DESs sont préparés (**Tableau 4-2**). Le premier, DES_1 est préparé selon la procédure décrite par Ribeiro *et al.* [307]. Les deux autres n'ont jamais été décrits dans la littérature auparavant.

Tableau 4-2. DESs utilisés dans cette étude et leurs compositions.

DES	Accepteur de liaisons hydrogène	Donneur de liaisons hydrogène	Rapport molaire	Référence
DES_1	DL-menthol	Acide acétique	1:1	[307]
DES_2	TBA	Acide décanoïque	1:1	Ce travail
DES_3	TBA	DL-menthol	1:5	Ce travail

4.3 Résultats et discussions

4.3.1 Evaluation de l'extraction du lithium par HBTA et TOPO dans [C₂mim][Tf₂N]

Dans cette partie, l'efficacité du système HBTA - TOPO/[C₂mim][Tf₂N] est étudiée en fonction de diverses conditions opératoires, en particulier le pH de la phase aqueuse, la concentration initiale du lithium et la concentration d'HBTA et de TOPO dans le LI. Le LI, [C₂mim][Tf₂N] est choisi en raison de sa disponibilité commerciale et de sa faible viscosité par rapport aux autres LIs de dialkylimidazolium.

Tout d'abord, l'extraction du lithium est étudiée en fonction du pH en utilisant 0,1M d'HBTA et 0,025M de TOPO dissous dans le [C₂mim][Tf₂N]. Le choix des concentrations en extractants est basé sur les données de la littérature [308]. Dans notre cas, le rapport des concentrations du système HBTA:TOPO est éloigné de la valeur 2:1 qui permettrait d'obtenir le meilleur effet synergique. Cependant, il a également été démontré que l'addition de faibles concentrations de TOPO aux β -dicétones suffit pour augmenter significativement l'extraction du lithium [308].

Les expériences d'extraction sont réalisées avec une phase aqueuse d'alimentation contenant soit LiCl, soit LiTf₂N. Les valeurs initiales du pH varient de 7 à 12. La **Figure 4-3**, met en évidence que l'extraction du lithium est moins favorisée lorsque celui-ci est introduit dans la phase aqueuse sous forme de LiTf₂N. Il est suggéré que la présence de ce sel dans la phase aqueuse conduit à une augmentation du Tf₂N⁻ dans la sphère de coordination de Li⁺, diminuant ainsi les interactions entre HBTA et Li⁺ [309].

L'extraction du lithium est négligeable lorsque le pH de la phase aqueuse est inférieur à 10,4 quel que soit le contre-ion utilisé. Une forte augmentation du rapport de distribution du lithium est observée en fonction du pH pour atteindre une valeur maximale à $\text{pH} = 11,3$. A ce pH, les valeurs de D_{Li} obtenues sont respectivement de 30 et de 45 pour LiTf_2N et LiCl . Ces valeurs sont plus importantes que celles obtenues avec la plupart des solvants moléculaires associés aux systèmes β -dicétone - ligand neutre pour extraire le lithium dans des conditions expérimentales similaires [18], [20].

Le besoin d'une solution suffisamment alcaline pour obtenir une extraction élevée du lithium peut s'expliquer par la nécessité de déprotoner la molécule de HBTA. En effet, il est connu que c'est la forme dissociée d'HBTA (BTA^-) qui se lie à Li^+ [303]. Au-delà du pH 11,3, une diminution des valeurs de D_{Li} est observée jusqu'à pH 11,9. Cela pourrait être lié à l'augmentation de la concentration en NH_4^+ et donc à la diminution des interactions entre BTA^- et Li^+ . En raison de la meilleure efficacité d'extraction du lithium à un pH de 11,3, les études ultérieures sont effectuées en utilisant une solution aqueuse à ce pH.

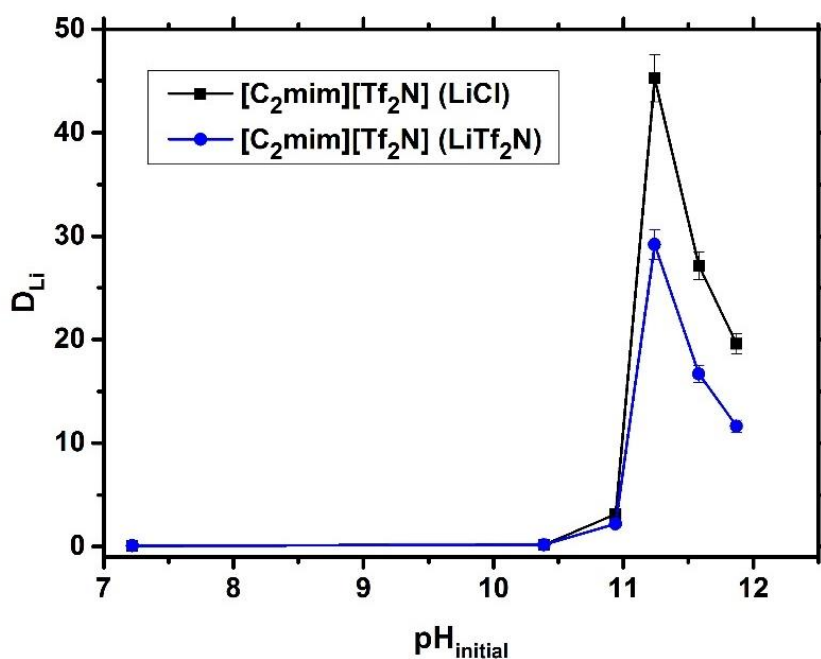


Figure 4-3. Rapports de distribution du lithium en fonction du pH. Phase aqueuse : $\text{LiCl} / \text{NH}_4\text{OH}$ ou $\text{LiTf}_2\text{N} / \text{NH}_4\text{OH}$; phase organique : HBTA - TOPO / $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Conditions expérimentales : $[\text{HBTA}] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{TOPO}] = 0,025$; $[\text{Li}^+]_{\text{aq,init}} = 20 \text{ mmol.L}^{-1}$; durée du contact pour l'extraction = 30 minutes ; $A/O = 1$.

L'influence de la concentration initiale en lithium dans la phase aqueuse a été étudiée en utilisant les mêmes concentrations que précédemment, c'est-à-dire 0,1M d'HBTA et 0,025M de TOPO dissous dans [C₂mim][Tf₂N]. La concentration initiale en lithium varie entre 7,2 et 288,2 mmol.L⁻¹ de sorte à obtenir la saturation des extractants et à pouvoir déterminer la capacité de charge de la phase organique (méthode de saturation). La **Figure 4-4** montre qu'en augmentant la concentration initiale en lithium dans la phase aqueuse, son rapport de distribution diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur proche de zéro. Cependant, la quantité absolue de lithium extraite dans la phase organique augmente progressivement jusqu'à atteindre un plateau à partir de 56 mmol.L⁻¹. La quantité absolue de lithium extraite atteint donc une valeur constante, car la capacité de charge de la phase organique est atteinte. Ainsi, 0,1 M d'HBTA pourrait extraire environ 56 mM d'ions lithium. A partir de ces résultats, il est choisi que la concentration en lithium soit maintenue à environ 28 mM pour les prochaines expériences.

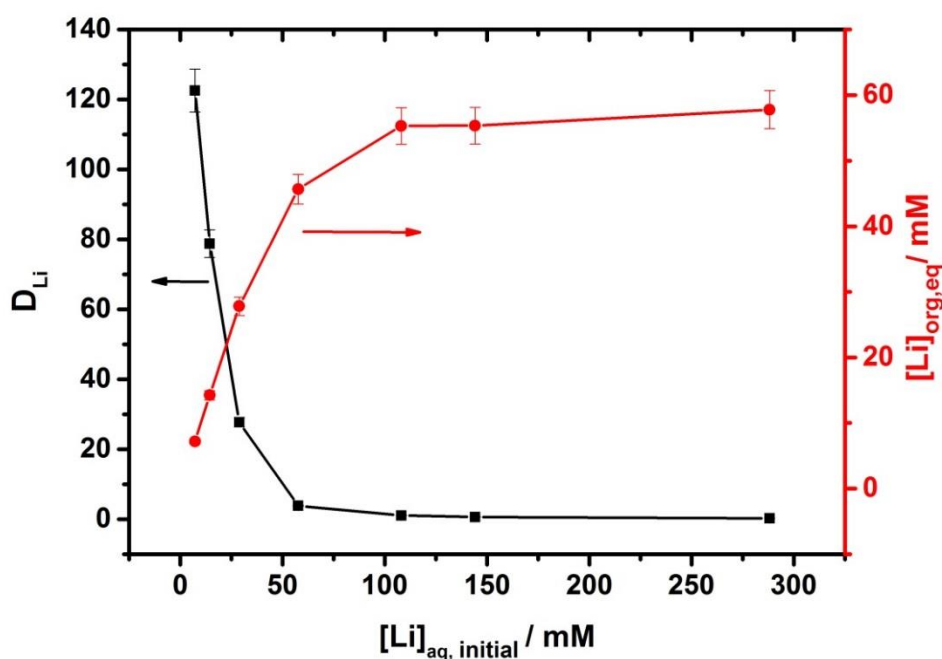


Figure 4-4. Rapport de distribution du lithium (courbe noire) et concentration en lithium extrait dans la phase organique (courbe rouge) en fonction de la concentration initiale en lithium. Phase aqueuse : LiCl / NH₄OH ; phase organique : HBTA + TOPO / [C₂mim][Tf₂N]. Conditions expérimentales : [HBTA] = 0,1 M ; [TOPO] = 0,025 ; pH = 11,3 ; durée du contact pour l'extraction = 30 minutes ; A/O = 1.

Comme il a été mentionné précédemment, la combinaison des β -dicétones avec des extractants neutres dans des diluants moléculaires montre d'excellentes performances pour l'extraction du lithium. Pour explorer l'effet synergique du système HBTA - TOPO/[C₂mim][Tf₂N], la méthode de variation continue (méthode de Job) a été utilisée. Pour cela, nous avons fixé la concentration totale de HBTA et TOPO à 0,1 M et nous avons fait varier leurs concentrations individuelles. Le rapport de distribution du lithium est tracé en fonction de la fraction molaire d'HBTA (**Figure 4-5**). Les résultats obtenus mettent en évidence la différence d'efficacité entre le TOPO et l'HBTA dans le [C₂mim][Tf₂N] pour l'extraction du lithium. L'extraction du lithium avec le TOPO seul est négligeable avec un $D_{Li} = 0,1$, tandis qu'en utilisant l'HBTA seule, une forte efficacité d'extraction est obtenue avec un $D_{Li} = 30$. Lors du mélange de ces deux extractants aucune amélioration synergique n'a été observée par rapport à l'extraction du lithium par l'HBTA seule.

Par conséquent, il est très intéressant de conclure que l'HBTA seule dissoute dans le [C₂mim][Tf₂N] permet d'extraire efficacement le lithium sans l'aide du TOPO ou de tout autre agent synergique, contrairement au cas où elle est dissoute dans un diluant moléculaire classique [303], [305]. Dans le cas de systèmes synergiques, HL (comme HBTA), grâce à sa déprotonation, forme un chélate avec l'ion métallique, tandis que le ligand neutre, S (comme TOPO), expulse les molécules d'eau restantes afin d'améliorer sa solubilité dans la phase organique [310]. Dans notre cas, les anions hydrophobes Tf₂N⁻ jouent probablement ce rôle, rendant ainsi inutile l'utilisation d'un extractant synergique. Pour les expériences ultérieures, l'HBTA est utilisée seule.

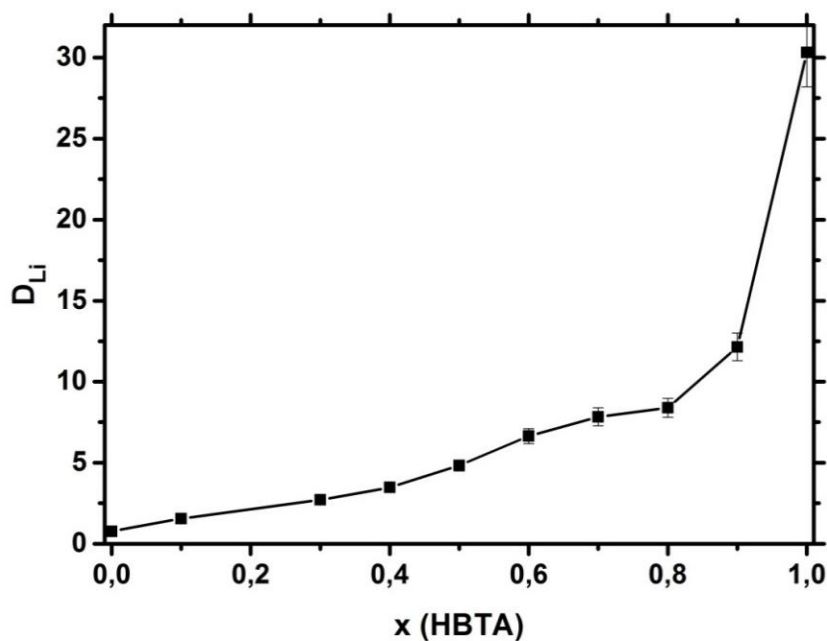


Figure 4-5. Rapport de distribution du lithium en fonction de la fraction molaire d'HBTA dans la phase organique. Phase aqueuse : LiCl / NH₄OH ; phase organique : HBTA] + TOPO / [C₂mim][Tf₂N]. Conditions expérimentales : [HBTA] + [TOPO] = 0,1 M ; [Li⁺]_{aq,init} = 28,8 mM ; pH = 11,3 ; durée du contact pour l'extraction = 30 minutes ; A/O = 1. $X_{\text{HBTA}} = \frac{[\text{HBTA}]_{\text{org}}}{[\text{HBTA}]_{\text{org}} + [\text{TOPO}]_{\text{org}}}$

4.3.2 Mécanisme d'extraction

Selon les résultats de la section ci-dessus, l'équilibre d'extraction du lithium par l'HBTA dissoute dans le [C₂mim] [Tf₂N] peut être décrit par les étapes qui suivent :

(1) Solubilité et déprotonation (dissociation) de l'HBTA :



où (aq) et (org) représentent respectivement la phase aqueuse et la phase organique.

Selon ces deux réactions, le rapport de distribution de l'HBTA (D_{HBTA}) entre le LI et la phase aqueuse, et sa constante d'acidité (K_a) peuvent s'écrire comme suit :

$$D_{\text{HBTA}} = \frac{[\text{HBTA}]_{\text{aq}}}{[\text{HBTA}]_{\text{org}}} \quad (4-3)$$

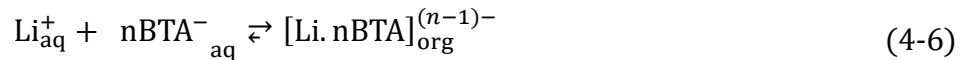
$$K_a = \frac{[\text{BTA}^-]_{\text{aq}}[\text{H}^+]_{\text{aq}}}{[\text{HBTA}]_{\text{aq}}} \quad (4-4)$$

Dans la littérature, nous trouvons que le $\text{p}K_{\text{a HBTA} / \text{BTA}^-} = 6,4$ [311]. En prenant en considération toutes les formes d'HBTA (c'est-à-dire BTA^- plus HBTA), son rapport de distribution devient :

$$D_{\text{HBTA}} = \frac{[\text{HBTA}]_{\text{aq}} + [\text{BTA}^-]_{\text{aq}}}{[\text{HBTA}]_{\text{org}}} \quad (4-5)$$

Ces deux phénomènes sont extrêmement liés, c'est pourquoi ils sont présentés ensemble. La base conjuguée BTA^- est majoritaire lorsque le $\text{pH} > \text{p}K_{\text{a}} + 1$, provoquant une diminution de la concentration de HBTA en phase organique et une augmentation du rapport de distribution de HBTA (D_{HBTA}).

(2) Neutralisation du lithium ionique par BTA^- :



où n représente le nombre de molécules d'HBTA déprotonées impliquées dans un complexe avec un ion lithium.

Il y a donc deux possibilités : soit $n = 1$ et le complexe extrait est neutre, soit $n > 1$ et dans ce cas une troisième étape appelée équilibrage de charge est nécessaire.

(3) Équilibrage des charges :

Si $n > 1$ dans l'équation (4-6), le complexe formé est chargé négativement. Pour maintenir la neutralité électrique dans les deux phases, la charge négative du complexe extrait dans la phase organique doit être compensée en déplaçant un anion de la phase organique vers la phase aqueuse et/ou en transférant un cation de la phase aqueuse vers la phase organique.

Pour le mécanisme d'échange cationique (équation (4-7)), le cation passant de la phase aqueuse à la phase organique peut être C_2mim^+ de $[C_2mim][Tf_2N]$ initialement solubilisé dans la phase aqueuse.

Dans le mécanisme d'échange d'anions (équation (4-8)), l'anion passant de la phase organique à la phase aqueuse peut être Tf_2N^- de $[C_2mim][Tf_2N]$. Ce mécanisme a déjà été proposé dans certaines études, notamment pour l'extraction des lanthanides (Ln) par la thénoyltrifluoroacétone (HTTA) [312].



Ou/et :



Pour déterminer le nombre de coordination (n), notre raisonnement est basé sur le principe de la conservation de l'électroneutralité entre les deux phases immiscibles.

Tout d'abord, la concentration de BTA^- dans la phase aqueuse à l'équilibre est mesurée en fonction de la concentration initiale en lithium dans la phase aqueuse (**Tableau 4-3**). La concentration de BTA^- dans la phase aqueuse à l'équilibre diminue lorsque la concentration initiale en lithium augmente. Cela s'explique par la formation du complexe $[Li.nBTA]^{(n-1)-}$ en phase aqueuse puis par son transfert dans la phase organique.

Ensuite, la concentration de BTA^- extraite avec les ions lithium en phase organique à l'équilibre ($[BTA^-]_{org,eq}$) est calculée selon l'équation suivante :

$$[BTA^-]_{org,eq} = [BTA^-]_{aq,eq}^0 - [BTA^-]_{aq,eq} \quad (4-9)$$

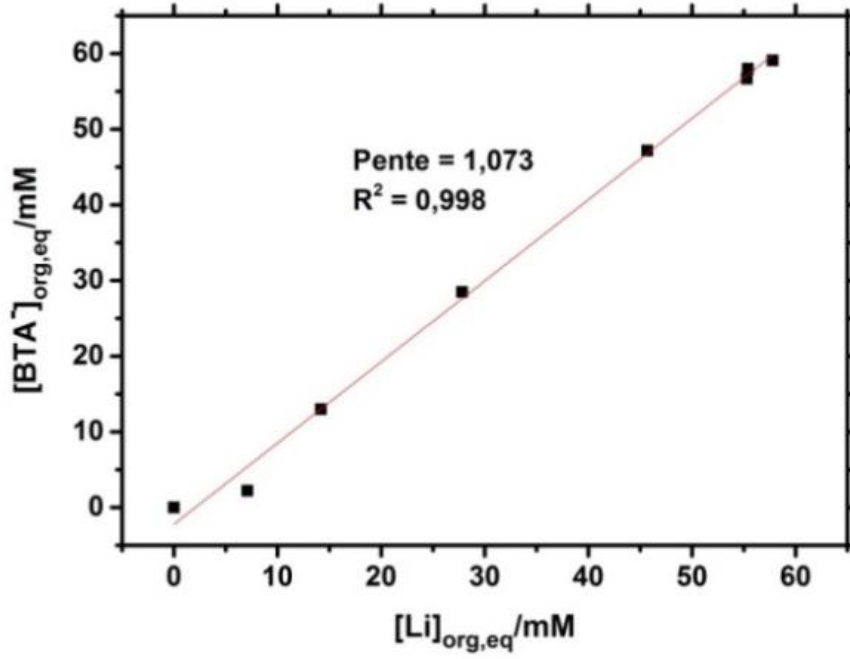
où $[BTA^-]_{aq,eq}^0$ est la concentration de BTA^- dans la phase aqueuse à l'équilibre sans ions lithium dans la phase aqueuse (**Tableau 4-3**).

La courbe de $[BTA^-]_{org,eq}$ en fonction de $[Li^+]_{org,eq}$ présentée sur la **Figure 4-6(a)**, donne une droite avec une pente de 1,07, suggérant ainsi que 1 anion BTA^- interagit avec 1 cation Li^+ pendant le processus d'extraction (i.e. n = 1).

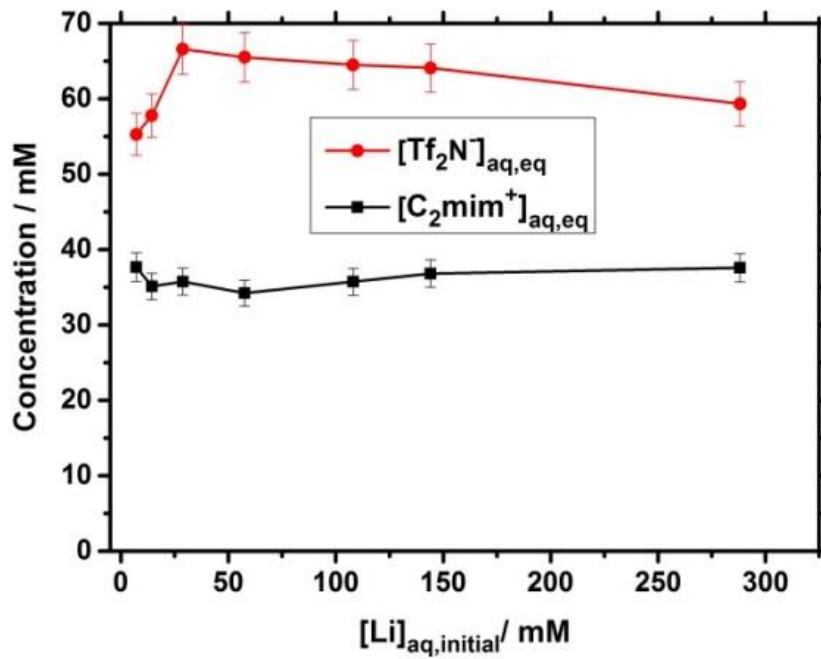
Les concentrations des ions du LI dans la phase aqueuse à l'équilibre ont également été mesurées en fonction de la concentration initiale en lithium (**Figure 4-6(b)**). Nous avons constaté qu'en augmentant la concentration initiale en lithium, la concentration de C_2mim^+ dans la phase aqueuse reste constante. Celle de Tf_2N^- augmente légèrement pour les faibles concentrations et reste ensuite approximativement stable. Ces résultats suggèrent qu'il n'y a pas de transfert considérable ni du cation ni de l'anion du LI pour maintenir la neutralité électrique. Cela confirme notre hypothèse selon laquelle le complexe lithium-BTA extrait est une entité neutre.

Tableau 4-3. Concentration de BTA^- dans la phase aqueuse à l'équilibre en fonction de la concentration initiale en lithium. Les concentrations de Li^+ et de BTA^- dans la phase organique (LI) à l'équilibre sont également présentées.

$[Li^+]_{aq,init}/mM$	$[Li^+]_{org,eq}/mM$	$[BTA^-]_{aq,eq}/mM$	$[BTA^-]_{org,eq}/mM$
0,0	0,0	$63,4 \pm 3,2$	0
$7,2 \pm 0,4$	$7,1 \pm 0,7$	$60,6 \pm 3,0$	$2,8 \pm 6,2$
$14,4 \pm 0,7$	$14,2 \pm 1,1$	$50,4 \pm 2,5$	$13,0 \pm 5,7$
$28,8 \pm 1,4$	$27,8 \pm 1,4$	$34,9 \pm 1,7$	$28,5 \pm 4,9$
$57,6 \pm 2,9$	$45,7 \pm 2,3$	$16,2 \pm 0,8$	$47,2 \pm 4,0$
$108,1 \pm 5,4$	$55,3 \pm 2,8$	$6,7 \pm 0,3$	$56,7 \pm 3,5$
$144,1 \pm 7,2$	$55,4 \pm 2,8$	$5,4 \pm 0,3$	$58,0 \pm 3,4$
$288,2 \pm 14,4$	$57,8 \pm 2,9$	$4,3 \pm 0,2$	$59,1 \pm 3,4$



(a)



(b)

Figure 4-6. (a) Tracé de [BTA]⁻_{org,eq} en fonction de [Li]⁺_{org,eq}. (b) Concentrations des constituants du LI dans la phase aqueuse à l'équilibre en fonction de la concentration initiale en lithium.

En outre, nous pouvons également noter que l'anion Tf₂N⁻ du LI présente une solubilité plus élevée que la partie cationique du LI. Dans ce contexte, les concentrations aqueuses à l'équilibre des ions constitutifs du LI ont été mesurées en fonction de la

fraction molaire d'HBTA. La **Figure 4-7** met en évidence qu'en augmentant la fraction molaire d'HBTA par rapport à celle du TOPO, la concentration aqueuse à l'équilibre de C_2mim^+ diminue, et celle de Tf_2N^- augmente. La solubilité de Tf_2N^- en phase aqueuse augmente probablement en raison de son échange avec le BTA^- , et la solubilité de C_2mim^+ diminue probablement parce qu'il forme avec le BTA^- un nouveau LI hydrophobe ($[C_2mim][BTA]$) qui retourne à la phase organique. Par conséquent, ces variations de solubilité des ions du LI s'expliquent par l'augmentation de la concentration en BTA^- dans la phase aqueuse et non pas par l'extraction du lithium.

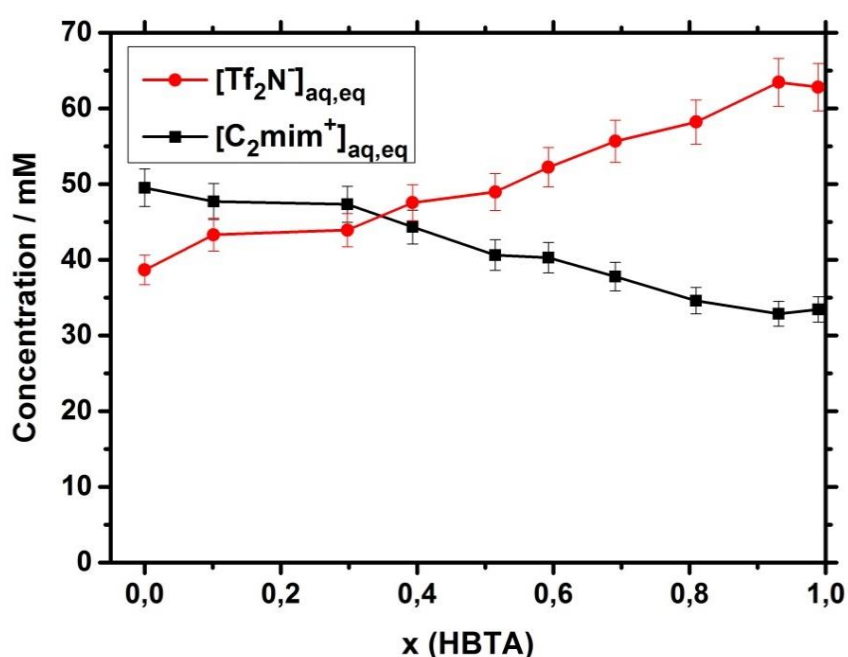


Figure 4-7. Concentrations des constituants du LI dans la phase aqueuse à l'équilibre en fonction de la fraction molaire d'HBTA. Phase organique : HBTA] + TOPO / $[C_2mim][Tf_2N]$.

Pour étudier l'influence du pH sur la solubilité des ions du LI et la déprotonation de l'HBTA, les concentrations en C_2mim^+ , Tf_2N^- et BTA^- dans la phase aqueuse en absence de lithium ont été mesurées en fonction du pH initial. On peut voir sur la **Figure 4-8** que les concentrations de Tf_2N^- et C_2mim^+ restent stables jusqu'à pH 10,50. Ensuite, la concentration de Tf_2N^- augmente et celle de C_2mim^+ diminue. Cette variation est associée à une augmentation de la concentration de BTA^- dans la phase aqueuse en raison de la déprotonation de l'HBTA à pH élevé, comme on peut le voir sur la même

figure. En d'autres termes, l'augmentation de la concentration en BTA^- dans la phase aqueuse s'accompagne d'une augmentation de la concentration de Tf_2N^- due à un échange d'anions et d'une diminution de la concentration de C_2mim^+ due à la formation d'un nouveau LI hydrophobe ($[\text{C}_2\text{mim}][\text{BTA}]$) qui migre dans la phase organique.

Étonnamment, nous remarquons que la déprotonation de HBTA commence à une valeur de pH très élevée par rapport à sa constante de dissociation acide (pK_a) qui est de l'ordre de 6,4 [311]. L'HBTA peut exister en solution sous deux formes, céto et énol [301]. Selon la littérature, la tautomérie céto-énolique est influencée par la température et le solvant [313]. Dans nos conditions, la tautomérie céto-énolique de l'HBTA se déroule probablement à un pH élevé, ainsi, la déprotonation de HBTA commence à une valeur de pH élevée. Nous pouvons attribuer ces résultats à un autre phénomène qui est le changement du pK_a dû aux influences du LI. Atanassova *et al.* [314] ont développé une méthode analytique visant à déterminer les valeurs de pK_a de certains ligands acides dissous dans des LIs saturés en eau. Ils ont obtenu des preuves d'un effet important de la structure chimique du cation du LI sur les valeurs de pK_a .

Si l'on prend en compte la limite de capacité de charge de 0,1 M d'HBTA, déterminée précédemment et qui équivaut à environ la moitié de la concentration en HBTA, et le fait qu'un complexe neutre ait été extrait, il est raisonnable de supposer que 2 molécules d'extractant entourent un ion lithium sous la forme d'un complexe HBTA.Li.BTA. D'autant plus que l'ion Li^+ préfère une coordination de 4 [315] et que l'HBTA ou BTA est un extractant bidenté. Toutefois à pH élevé (proche de 12), bien que toutes les molécules d'HBTA soient à peu près dissociées, l'efficacité d'extraction du lithium reste élevée ($D > 10$). Cette considération, ainsi que la pente obtenue sur la **Figure 4-6(a)**, semble donc plutôt indiquer que le complexe formé dans la phase organique est Li.BTA.

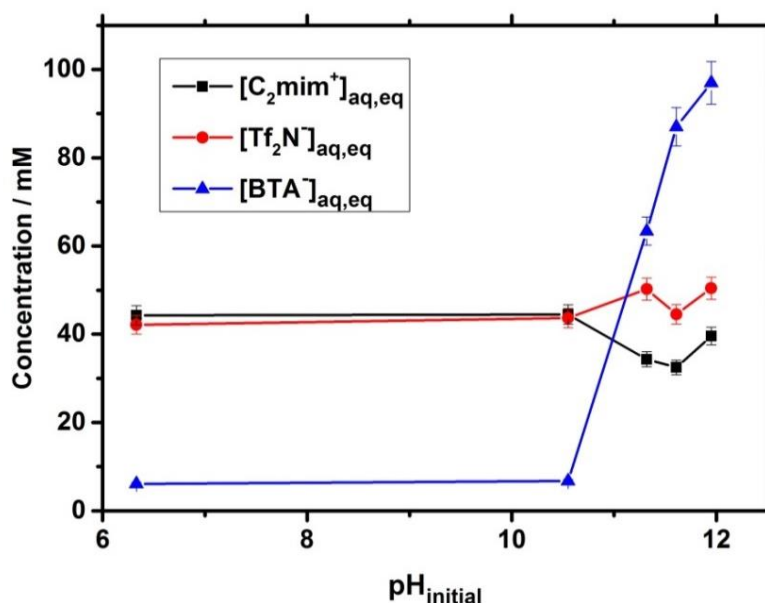


Figure 4-8. Concentrations des constituants du LI et de BTA⁻ dans la phase aqueuse à l'équilibre en fonction du pH initial de la phase aqueuse (sans lithium). Phase organique : 0,1M [HBTA] + 0,025M [TOPO] dans [C₂mim][Tf₂N].

4.3.3 Effet du type de LI

Afin de mieux comprendre les mécanismes d'extraction du lithium par l'HBTA dans un milieu LI, l'influence de la composition du LI sur l'extraction du lithium est étudiée. Sept LIs sont examinés comme diluants en présence d'HBTA (0,1M). Six de ces LIs ont une partie anionique identique, à savoir l'anion Tf₂N⁻ et une partie cationique qui diffère avec les espèces suivantes : alkylimidazolium, ammonium quaternaire ou phosphonium. Pour les LIs à base d'imidazolium [C_nmim][Tf₂N], la longueur de leur chaîne alkyle varie d'éthyle à octyle (n = 2, 4, 6 ou 8). Enfin, le dernier LI possède le même cation que le LI [C₂mim][Tf₂N] mais avec FSI⁻ comme anion.

Les valeurs de rapport de distribution obtenues pour le lithium en fonction des différents LIs sont présentées sur la **Figure 4-9**. L'extraction du lithium avec 0,1 M d'HBTA dissous dans les LIs augmente selon l'ordre suivant : [P₆₆₆₁₄][Tf₂N] < [C₂mim][FSI] < [N₁₁₁₄][Tf₂N] < [C₂mim][Tf₂N] < [C₄mim][Tf₂N] < [C₆mim][Tf₂N] < [C₈mim][Tf₂N]. Il apparaît donc que les LIs à base de cation imidazolium (n = 2, 4, 6 ou 8) et de l'anion Tf₂N⁻ possèdent les rapports de distribution (D_{Li}) les plus élevés. De plus, la longueur de la chaîne alkyle des LIs à base de cation imidazolium affecte fortement l'efficacité d'extraction du lithium. Les valeurs du rapport de distribution pour le lithium

sont plus élevées pour les LIs à base d'imidazolium avec des chaînes aliphatiques plus longues. Des résultats similaires ont été observés avec des systèmes d'extraction utilisant la thényltrifluoroacétone (HTTA) dissoute dans des LIs [316]. Les auteurs ont constaté que l'extraction de l'euporium (III) est favorisée en utilisant les LIs les plus hydrophobes.

Il a été largement démontré dans la littérature et dans les chapitres précédents que le caractère hydrophile / hydrophobe du cation du LI joue un rôle significatif sur l'ELL des ions métalliques [279]. Une diminution de l'efficacité d'extraction est généralement observée lorsque l'hydrophobie du cation du LI augmente. L'extraction du métal avec un LI comme diluant est généralement effectuée par un mécanisme d'échange cationique, par conséquent, l'échange des cations du LI dans la phase aqueuse devient progressivement plus difficile au fur et à mesure que l'hydrophobie du cation augmente [280].

En revanche, dans notre cas, $[C_2mim][Tf_2N]$ et $[N_{1114}][Tf_2N]$ qui sont moins hydrophobes que $[P_{66614}][Tf_2N]$ possèdent une meilleure efficacité d'extraction. Il semble donc difficile d'expliquer les résultats obtenus en se basant simplement sur le caractère hydrophile / hydrophobe du LI.

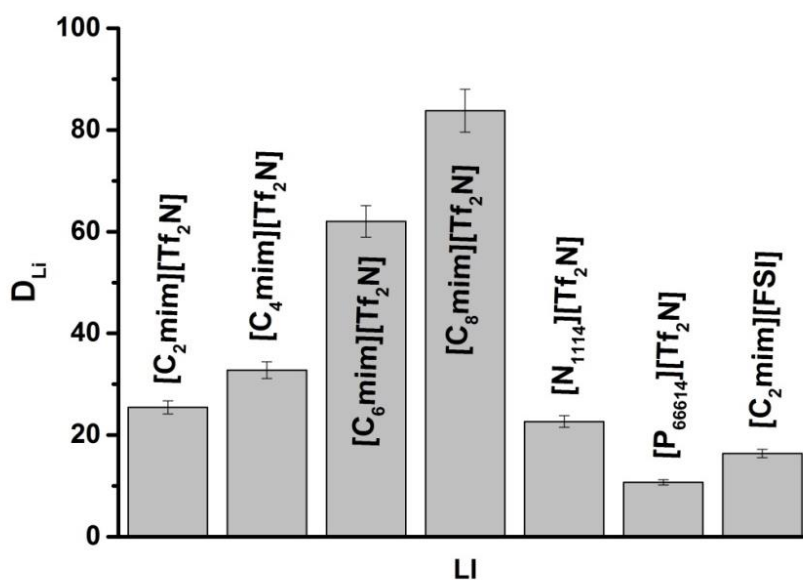


Figure 4-9. Rapport de distribution du lithium en fonction du type de LI. Phase aqueuse : $LiCl / NH_4OH$; phase organique : $HBTA / [C_nmim][Tf_2N]$ ($n = 2, 4, 6$ or 8), $[P_{66614}][Tf_2N]$, $[N_{1114}][Tf_2N]$ ou $[C_2mim][FSI]$. Conditions expérimentales : $[HBTA] = 0,1 M$; $[Li^+]_{aq, init} = 28,8 mM$; $pH = 11,1$; durée du contact pour l'extraction = 30 minutes ; $A/O = 1$.

Atanassova *et al.* [317] suggèrent qu'une augmentation de la solubilité de l'eau dans les LIs conduit à une augmentation de l'efficacité d'extraction de métaux. Ils expliquent cela par le fait qu'un LI qui tolère de grandes quantités d'eau dissout facilement les ions hautement ou totalement hydratés comme les lanthanides. Par conséquent, la présence de l'agent synergique n'apparaît pas obligatoire comme dans les diluants moléculaires. Nos résultats ne soutiennent pas les conclusions de ces travaux car l'efficacité d'extraction du lithium n'est pas proportionnelle à la solubilité de l'eau dans le LI. En effet, la solubilité de l'eau dans les LIs [C₂mim][Tf₂N], [C₈mim][Tf₂N], et [P₆₆₆₁₄][Tf₂N] est respectivement de 1,94, 0,87 et 0,32 %m [271]. Parallèlement, il est constaté que le rapport de distribution du lithium (D_{Li}) est respectivement de 25, 85 et 10.

L'augmentation de la viscosité entraîne une diminution du transfert de masse et peut donc conduire à une diminution de l'efficacité de l'extraction. [C₂mim][FSI] est le LI le moins visqueux (24,5 mPa.s) de tous les LIs utilisés dans ce travail, mais il ne permet pas d'obtenir la meilleure efficacité d'extraction.

Nous pouvons attribuer ces résultats à un autre phénomène qui est le changement du pKa dû aux influences du LI. En effet, Atanassova et coll. [314] ont démontré un effet important de la structure chimique du cation du LI sur les valeurs de pKa. La solubilité aqueuse de l'HBTA qui dépend donc de son pKa pourrait avoir une influence sur l'extraction du lithium. Dans ce contexte, la solubilité aqueuse de l'HBTA est mesurée dans une solution aqueuse d'ammoniac à pH 11,1 sans ajout de sel de lithium. La phase organique est composée de 0,1 M d'HBTA dissous dans les différents LIs utilisés précédemment pour l'extraction du lithium. Il est constaté que pour tous les LIs avec l'anion Tf₂N⁻, la concentration aqueuse de BTA⁻ est d'environ 30 mM alors qu'elle est de 23 mM pour [C₂mim][FSI]. La solubilité aqueuse de l'HBTA dépend de la partie anionique du LI. Par conséquent, la solubilité aqueuse de l'HBTA ne peut pas expliquer la tendance de l'extraction du lithium observée.

En conclusion, il semble difficile d'expliquer les résultats obtenus en se basant simplement sur une des propriétés des LIs. Il y a probablement un effet additif de plusieurs propriétés qui conduit à obtenir la tendance d'extraction du lithium observée.

Pour la suite de l'étude, [C₆mim][Tf₂N] est utilisé comme diluant parce qu'il permet d'obtenir une forte extraction du lithium et qu'il est moins visqueux que [C₈mim][Tf₂N].

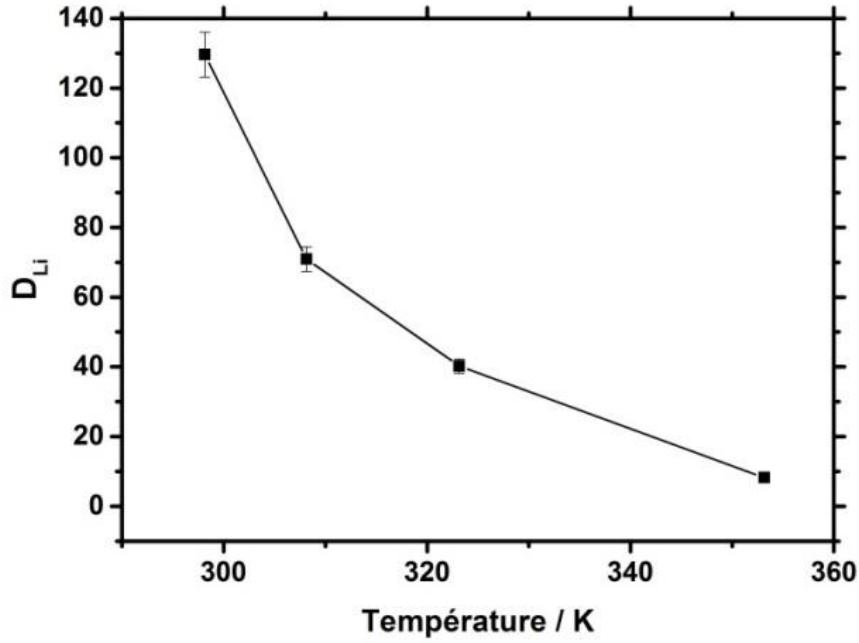
4.3.4 Détermination des paramètres thermodynamiques

L'influence de la température sur l'extraction du lithium par 0,1M d'HBTA dissous dans du [C₆mim][Tf₂N] est étudiée en la faisant varier de 293 K à 353 K. Les résultats présentés dans la **Figure 4-10(a)** indiquent que l'extraction du lithium est moins efficace lorsque la température augmente. La pente de la droite de Log D en fonction de $1000/T$ (**Figure 4-10(a)**) nous permet de déterminer les paramètres thermodynamiques d'extraction présentés dans le **Tableau 4-4**. Ces paramètres sont déterminés en utilisant la relation de Van't Hoff.

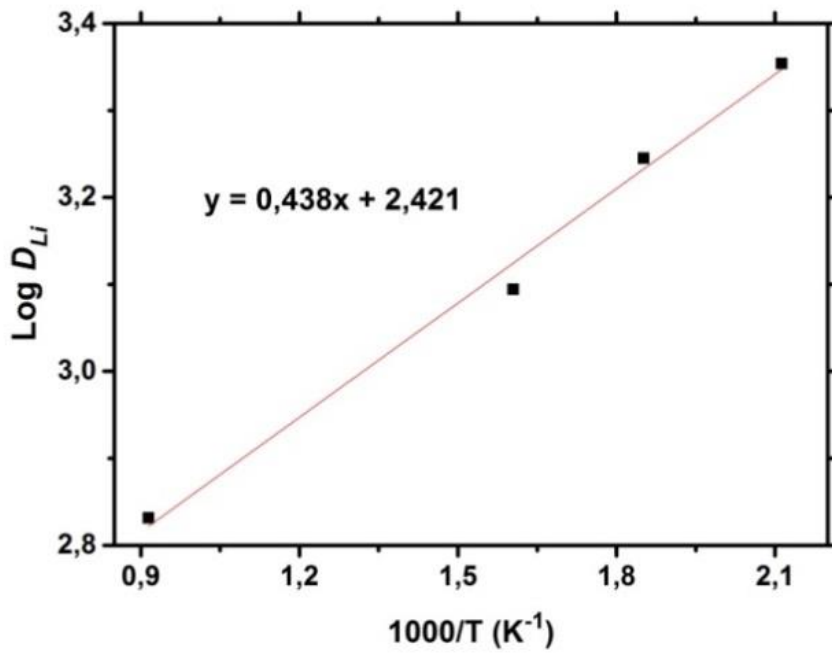
Tableau 4-4. Paramètres thermodynamiques calculés.

Temperature (K)	Log D	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
298,15	2,1	-8,4	-12,1	12,3

Le signe négatif des valeurs de ΔG et ΔH suggère que la réaction d'extraction est de nature spontanée et exothermique, respectivement. La valeur positive de ΔS suggère une augmentation du désordre pendant le processus d'extraction en raison de la déshydratation de la sphère de coordination interne de Li⁺.



(a)



(b)

Figure 4-10. Effet de la température sur l'extraction du lithium. (a) rapports de distribution de lithium en fonction de la température ; (b) tracé de $\text{Log } D$ en fonction de $1000/T$. Phase aqueuse : LiCl / HCl ; phase organique : $\text{HBTA} / [\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Conditions expérimentales : $[\text{HBTA}] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{Li}^+]_{\text{aq,init}} = 29 \text{ mmol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 11,3$; durée du contact pour l'extraction = 30 minutes ; $A/O = 1$.

4.3.5 Etudes de sélectivité et de désextraction

L'utilisation de l'HBTA pour une extraction efficace du lithium impose de se fixer à un pH très élevé (>11). A ce pH, la plupart des cations métalliques présents dans les lixiviats des BLI (Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} etc.) ont précipités sous forme d'hydroxydes métalliques ($\text{pKs}(\text{Co}(\text{OH})_2) = 14,9$; $\text{pKs}(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 15,2$; $\text{pKs}(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 12,8$ et $\text{pKs}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15,1$). La position de l'étape d'extraction par HBTA dans une filière de récupération des métaux pourrait convenir après un traitement par précipitation pour séparer le lithium des autres métaux encore en solution et obtenir un degré de pureté élevé.

Dans ce contexte, la sélectivité du système HBTA/ $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ pour le lithium par rapport aux ions sodium (Na^+) et calcium (Ca^{2+}) est étudiée dans cette partie. Les rapports de distribution des trois métaux ont été déterminés en fonction du rapport de concentrations initiales $[\text{M}]/[\text{Li}]$ (où $\text{M} = \text{Na}$ ou Ca) et d'une légère variation du pH. La concentration en lithium est de 28 mM dans toutes les phases aqueuses. Les résultats sont présentés dans le

Tableau 4-5.

Lorsque $[\text{M}]/[\text{Li}] = 1$, la tendance d'extraction suit l'ordre suivant : $\text{Ca}^{2+} \gg \text{Li}^+ > \text{Na}^+$. Une légère augmentation du pH de la phase aqueuse augmente le facteur de séparation du lithium par rapport au sodium. Ces résultats concordent avec les observations décrites par Seely [318]. Ce dernier a constaté que les systèmes synergiques basés sur une β -dicétone fluorée (HFDMOD) dissoute dans des solvants moléculaires présentent une forte sélectivité pour le lithium par rapport aux ions alcalins et une faible sélectivité par rapport aux ions alcalino-terreux.

Une augmentation du rapport $[\text{M}]/[\text{Li}]$ diminue les rapports de distribution du lithium et du calcium tandis que celui du sodium augmente, ce qui fait chuter le facteur de séparation du lithium par rapport au sodium. On peut conclure donc que l'HBTA extrait sélectivement les cations métalliques avec une densité de charge élevée (charge élevée et petite taille) et que cette sélectivité dépend des concentrations initiales et du pH.

La dés extraction du lithium de la phase organique constituée de 0,1 M HBTA dans [C₆mim][Tf₂N] est réalisée par une solution d'acide chlorhydrique. L'étude de dés extraction est menée en mélangeant la phase organique chargée et la solution aqueuse acidifiée. Différentes concentrations d'HCl (0,001 ; 0,1 M et 1M) ainsi que différents rapports de volume entre les deux phases (A/O) sont testés (**Figure 4-11**). Les résultats obtenus indiquent que le rapport de dés extraction du lithium augmente en augmentant la concentration d'HCl de 0,01 M à 1 M, et diminue en augmentant le rapport A/O de 1 à 10. On peut conclure qu'une solution d'acide chlorhydrique 1 M avec un rapport volumique des phases A/O = 1/1 peut être utilisé pour dés extraire le lithium du solvant d'extraction HBTA/[C₆mim][Tf₂N]. D'après les travaux de Zhang *et al.*, des solutions aqueuses de dés extraction plus acides (HCl 2,5 M [303] et HCl 3 M [305]) ont été nécessaires pour une meilleure dés extraction du lithium à partir d'une phase organique composée du système HBTA-TOPO et d'un diluant moléculaire (Kérosène).

D'après nos résultats, il est possible d'envisager l'utilisation d'un plus faible rapport A/O afin de concentrer le lithium dans la solution d'extraction et par conséquent, d'éviter l'étape d'évaporation souvent utilisée pour concentrer le lithium dans la phase aqueuse avant l'étape de précipitation.

La dés extraction des ions lithium se fait via un échange des cations Li⁺ avec des protons, ce qui explique la nécessité d'une solution de dés extraction relativement acide. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, il est possible de récupérer les ions du LI dissouts dans la solution acide de dés extraction. En effet, il est possible que ces deux ions se recombinent dans cette solution pour former de nouvelles molécules liquides ioniques qui retournent à la phase organique.

Tableau 4-5. Rapports de distribution du lithium, du sodium et du calcium en fonction du pH et du rapport métal-lithium ($[M] / [Li]$, avec M = Na ou Ca). $[HBTA] = 0,1$ M dans $[C_6mim][Tf_2N]$, et $[Li^+]_{aq,init} = 28,8$ mM. Tous les cations sont présents dans la même solution aqueuse.

$[M]/[Li]$	pH = 11,10 ± 0,02					pH = 11,30 ± 0,02					pH = 11,50 ± 0,02				
	D_{Li}	D_{Ca}	D_{Na}	$SF_{Li/Ca}$	$SF_{Li/Na}$	D_{Li}	D_{Ca}	D_{Na}	$SF_{Li/Ca}$	$SF_{Li/Na}$	D_{Li}	D_{Ca}	D_{Na}	$SF_{Li/Ca}$	$SF_{Li/Na}$
1	1,1	50	0,0	0,02	110	13,4	50	0,1	0,27	134	35,2	50	0,1	0,70	352
5	0,1	3,2	0,7	0,03	0,14	0,5	50	0,7	0,01	0,71	0,5	50	0,7	0,01	0,71
10	0,1	1,7	1,4	0,06	0,07	0,1	2,9	1,4	0,03	0,07	0,1	3,9	1,4	0,03	0,07

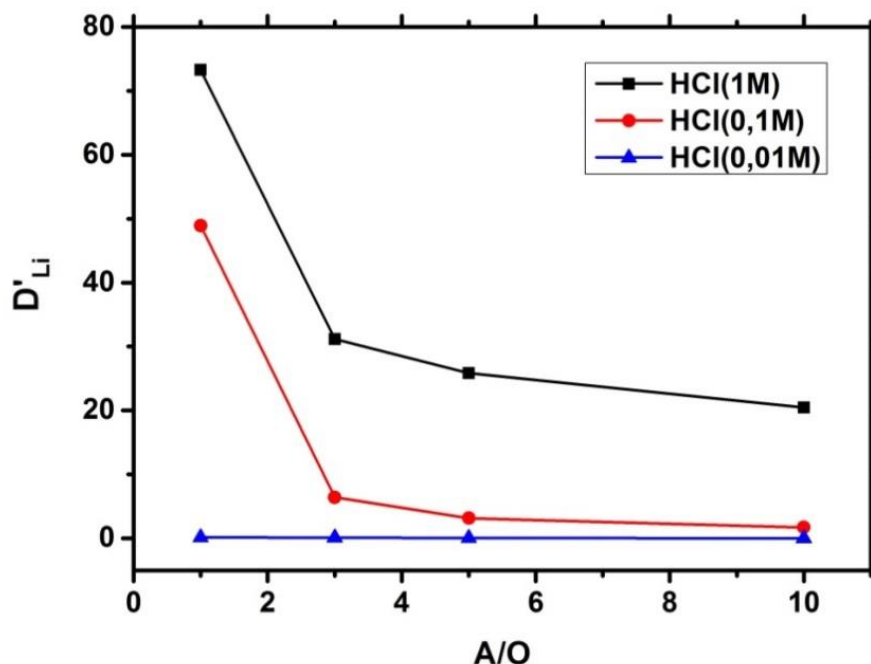


Figure 4-11. Dés extraction du lithium en fonction du rapport volumique des phases et de l'acidité de la phase de dés extraction. Phase aqueuse d'extraction : LiCl /NH₄OH ; phase aqueuse de dés extraction : HCl ; phase organique : HBTA / [C₆mim][Tf₂N]. Conditions expérimentales : [HBTA] = 0,1 M ; [Li⁺]_{aq,init} = 29 mmol.L⁻¹, pH = 11,3 ; température d'extraction et de dés extraction = 25 °C ; durée du contact pour l'extraction et la dés extraction = 30 minutes.

4.3.6 Utilisation de certains solvants eutectiques profonds (DESS) comme diluants

Cette dernière partie fait l'objet d'une étude exploratoire concernant l'efficacité d'extraction du lithium par le système HBTA-TOPO/DES. Les DESs présentent de nombreux avantages qui ont déjà été présentés dans la partie bibliographique. L'extraction du lithium a été réalisée en utilisant 0,1 M d'HBTA et 0,025 M de TOPO dans trois DESs à savoir : DES₁ = DL-menthol:acide acétique 1:1, DES₂ = TBA:acide décanoïque 1:1, et enfin DES₃ = TBA:DL-menthol 1:5. Ces trois DESs présentent surtout l'avantage d'être faciles à préparer et d'avoir un faible coût.

La **Figure 4-12** illustre les résultats d'extraction de lithium obtenus avec ces trois systèmes. Le rapport de distribution du lithium est très faible (< 0,3) quel que soit le

DES. L'efficacité d'extraction est nettement inférieure à celle obtenue avec le système HBTA-TOPO/[C₂mim][Tf₂N] (paragraphe 4.3.1) notamment pour les valeurs de pH élevées. Les DESs acides (DES_1, DES_2) engendrent une diminution du pH de la phase aqueuse. Cette diminution du pH inhibe la déprotonation de l'HBTA nécessaire à l'extraction du lithium. Concernant le DES_3 qui n'est pas acide, la faible extraction du lithium est due probablement à sa forte viscosité.

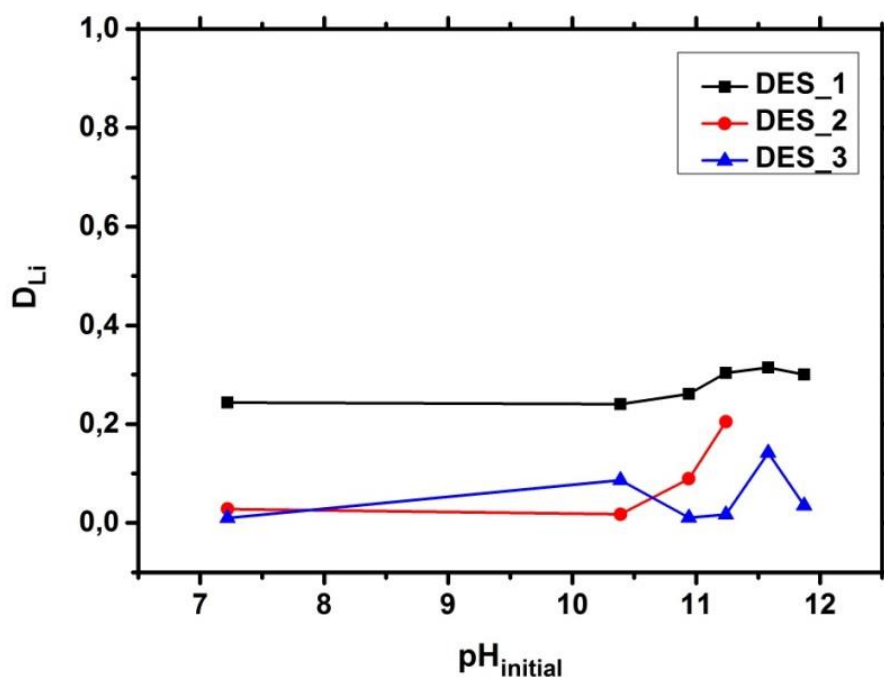


Figure 4-12. Rapports de distribution de lithium en fonction du pH et du type de DES utilisé. Phase aqueuse : LiCl / NH₄OH ; phase organique : HBTA] + TOPO / DES (DES_1, DES_2 ou DES_3). Conditions expérimentales : [HBTA] = 0,1 M ; [TOPO] = 0,025 ; [Li⁺]_{aq,init} = 20 mmol.L⁻¹ ; durée du contact pour l'extraction = 30 minutes ; rapport volumique des phases est de A/O = 1. DES_1 (DL-menthol : Acide acétique), DES_2 (TBA : Acide décanoïque) et DES_3 (TBA : DL-menthol).

4.4 Conclusion

Cette étude sur l'extraction du lithium par l'extractant HBTA dans un milieu LI démontre que ce système pourrait être considéré comme un solvant d'extraction efficace pour l'extraction du lithium à partir d'un milieu basique. Ce nouveau système est plus favorable sur le plan environnemental et économique en raison de l'utilisation de solvants moins toxiques et de l'absence d'agent synergique.

En étudiant le mécanisme d'extraction, il a été possible de constater que les ions du LI ne participent pas à l'extraction du lithium et qu'un complexe neutre de lithium est extrait. Cela signifie qu'il n'y a ni échange de cations, ni échange d'anions, bien que ces phénomènes interviennent généralement dans l'extraction de métaux dans un milieu LI. Cela est considéré comme un point positif car ce mécanisme d'extraction permet d'éviter la perte du LI et la contamination de la phase aqueuse.

Les rapports de distribution du lithium obtenus avec de l'HBTA dissoute dans différentes LIs augmentent dans l'ordre suivant : $[P_{66614}][Tf_2N] < [C_2mim][FSI] < [N_{1114}][Tf_2N] < [C_2mim][Tf_2N] < [C_4mim][Tf_2N] < [C_6mim][Tf_2N] < [C_8mim][Tf_2N]$. Les systèmes d'extraction avec des LIs à base d'imidazolium ($C_n\text{mim}^+$) ont démontré de meilleures performances d'extraction du lithium, avec une augmentation de l'efficacité d'extraction proportionnelle à celle de la longueur de la chaîne alkyle du $C_n\text{mim}^+$. Les présentes découvertes suggèrent également que la sélectivité pour le lithium par rapport au sodium est élevée alors qu'elle est faible par rapport au calcium. Elles mettent en évidence également qu'un rapport de dés extraction élevé peut être obtenu en utilisant de l'acide chlorhydrique concentré (1 M). Les résultats préliminaires de l'utilisation de certains DESs pour remplacer les LIs comme diluants indiquent que ces DESs ne sont pas en mesure de donner de bons résultats.

Actuellement, le système HBTA/ $[C_6mim][Tf_2N]$, pour tous les avantages qu'il présente, semble être le meilleur solvant pour l'extraction du lithium à partir de lixiviats de BLI, mais aussi à partir d'autres ressources (saumures). Cependant, des travaux supplémentaires sont nécessaires afin de développer un procédé d'extraction qui pourra être appliqué à l'échelle industrielle. Un intérêt particulier doit être porté à la stabilité du LI dans les différentes phases aqueuses après de multiples étapes d'extraction et de dés extraction.

5 Détermination de grandeurs thermodynamiques de complexation du lithium par différents ligands en utilisant l'ITC

5.1 Introduction

Une compréhension fondamentale des mécanismes de complexation et des interactions métal-ligand impliqués dans l'ELL est essentielle pour pouvoir concevoir des processus avec des performances d'extraction optimisées.

La microcalorimétrie de titrage isotherme (ITC) est une technique qui mesure les effets thermiques associés à des interactions ion-molécule ou intermoléculaires et permet la détermination simultanée de l'enthalpie de réaction (ΔH), de la constante d'équilibre (K) et de la stœchiométrie des espèces formées (n).

La connaissance des deux grandeurs (K et ΔH) permet la détermination d'autres paramètres thermodynamiques comme la variation de l'énergie libre (ΔG) et de l'entropie (ΔS) qui sont calculées comme suit :

$$\Delta G = -2,303 RT \log K \quad (5-1)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (5-2)$$

où R est la constante du gaz, T est la température absolue (à pression constante).

Historiquement, cette approche par ITC a été utilisée essentiellement dans des domaines liés à la biochimie, car la majorité des travaux portent sur l'étude des interactions faisant intervenir des protéines [319]. Néanmoins, elle est également utilisée régulièrement pour une mesure directe des paramètres thermodynamiques associés à des réactions de complexation de métaux par des ligands [320], [321], [322]. Plus récemment, des méthodes ont été développées pour l'étude de systèmes en milieu

non homogène [323], [324], [325]. En particulier, en 2008, Zalupski et Nash [325] l'ont utilisée pour déterminer les enthalpies d'extraction des ions lanthanides par l'acide bis (2-éthylhexyl) phosphorique (HDEHP) à partir de solutions aqueuses en milieu nitrate.

Dans la présente étude, nous nous sommes concentrés sur l'utilisation de l'ITC pour la compréhension à l'échelle moléculaire, des mécanismes d'ELL du lithium en milieu LI par différents ligands (HBTA, TBP, 12C4, C221 ou C222). Le **Tableau 5-1**, récapitule nos travaux sur la capacité de ces différents extractants à extraire le lithium.

Tableau 5-1. Récapitulatif sur la capacité des différents extractants étudiés en ELL à extraire le lithium.

Extractant	D_{Li}	Conditions
TBP	31	[TBP] = 2,9 M ; pH = 2 ; [Li] = 15,4 mM, LI : [C ₂ mim][Tf ₂ N]
HBTA	61	[HBTA] = 0,1 M ; pH = 11,1 ; [Li] = 28,8 mM, LI : [C ₆ mim][Tf ₂ N]
12C4	<0,1	Faible extraction quelles que soient les conditions expérimentales
C222	52	[C222] = 0,1 M ; pH = 5,2 ; [Li] = 20 mM, LI : [C ₂ mim][Tf ₂ N]
C221	13	[C221] = 0,1 M ; pH = 5,2 ; [Li] = 20 mM, LI : [C ₈ mim][Tf ₂ N]

L'interaction entre le métal et le ligand étant souvent une force motrice majeure dans le processus d'extraction, nous avons mené tout d'abord des expériences ITC en milieu homogène pour déterminer les paramètres thermodynamiques de complexation de lithium par les différents ligands sélectionnés (HBTA, TBP, 12C4, C221 ou C222).

Dans un deuxième temps, des essais préliminaires d'ITC en milieu biphasique reproduisant les conditions d'ELL ont été réalisées.

Les résultats obtenus en utilisant les différents ligands ont été comparés entre eux et corrélés avec les résultats obtenus par ELL afin d'essayer de comprendre les mécanismes et les interactions impliqués dans l'ELL.

5.2 Matériels et méthodes

5.2.1 Réactifs

Tous les réactifs utilisés dans cette étude sont présentés dans le **Tableau 5-2**.

Tableau 5-2. Ligands, LIs et sels de lithium utilisés dans cette étude.

Réactifs	Pureté	Fournisseur
12C4	> 98%	VWR
TBP	> 99%	Acros Organics
HBTA	>98%	VWR
C221	99%	Merck-Schuchardt
C222	99%	Merck-Schuchardt
LiTf ₂ N	99%	Solvionic
[C _n mim][Tf ₂ N]	99%	Solvionic

5.2.2 Présentation de la microcalorimétrie de titrage isotherme (ITC)

5.2.2.1 Principe

L'ITC permet de détecter et de quantifier des phénomènes exothermiques ou endothermiques lors d'une réaction chimique comme, par exemple dans notre cas, l'interaction d'un métal et un ligand dans un système donné. Un titrage calorimétrique est réalisé par injections successives de petits volumes (10 µL) d'une solution (le titrant) à l'aide d'une seringue, dans une cellule de mesure contenant une autre solution (le titrand). L'ensemble des mesures calorimétriques est réalisé à température constante (25 °C).

Les résultats sont présentés sous la forme d'un thermogramme représentant la quantité de chaleur échangée par unité de temps pour chaque ajout. Ces données calorimétriques permettent d'obtenir des informations importantes sur la (les) réaction(s) qui a (ont) eu lieu lors de l'expérience comme les paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS), la constante de stabilité de la réaction de complexation (K) et la stoechiométrie (n).

5.2.2.2 Instrument

Un microcalorimètre TAM 2277 (Thermal Activity Monitor) de la société TA Instruments a été utilisé (**Figure 5-1 (a)**). Cet appareil est constitué de quatre cylindres plongés dans un bain d'eau thermostaté dont la température est réglable. Ce dernier est thermorégulé avec une grande précision de l'ordre de $\pm 2 \times 10^{-4}$ °C à l'aide d'une unité de régulation de température. Cette grande stabilité thermique rend l'appareil très sensible, ce qui lui permet de détecter et de quantifier des échanges de chaleur produisant une différence de température inférieure à 10^{-6} °C. Chaque cylindre est constitué de deux canaux, l'un de mesure et l'autre de référence. Ces deux canaux sont entourés de deux éléments Peltier (**Figure 5-1 (b)**). Lors d'un titrage, la chaleur dégagée ou absorbée par l'échantillon dans la cellule de mesure passe à travers les thermopiles des éléments Peltier. Ces thermopiles sont constituées d'un assemblage en série de jonctions semi-conductrices agissant comme des générateurs thermoélectriques et permettant de convertir la différence de température détectée entre le cylindre de mesure et le puits thermique dont la température est stable, en une tension électrique en utilisant l'effet Seebeck [326]. Une canne (**Figure 5-1 (c)**) est utilisée pour introduire une cellule de mesure en verre de 4mL (**Figure 5-1 (d)**). Une ampoule en inox souvent remplie par le diluant seul est utilisée comme cellule de référence.

Une seringue Hamilton de 250 μ L est connectée à la cellule de mesure à l'aide d'une canule (**Figure 5-1 (b)**). Le titrant est injecté par petits volumes successifs à l'aide d'un pousse seringue. Une turbine d'agitation en acier inoxydable, connectée à un moteur, est placée dans la cellule de mesure pour permettre une meilleure homogénéisation du système.

L'appareil est entièrement piloté par le programme informatique DIGITAM qui permet de paramétrer et de contrôler les titrages, de visualiser les dégagements de chaleur et de traiter les données.

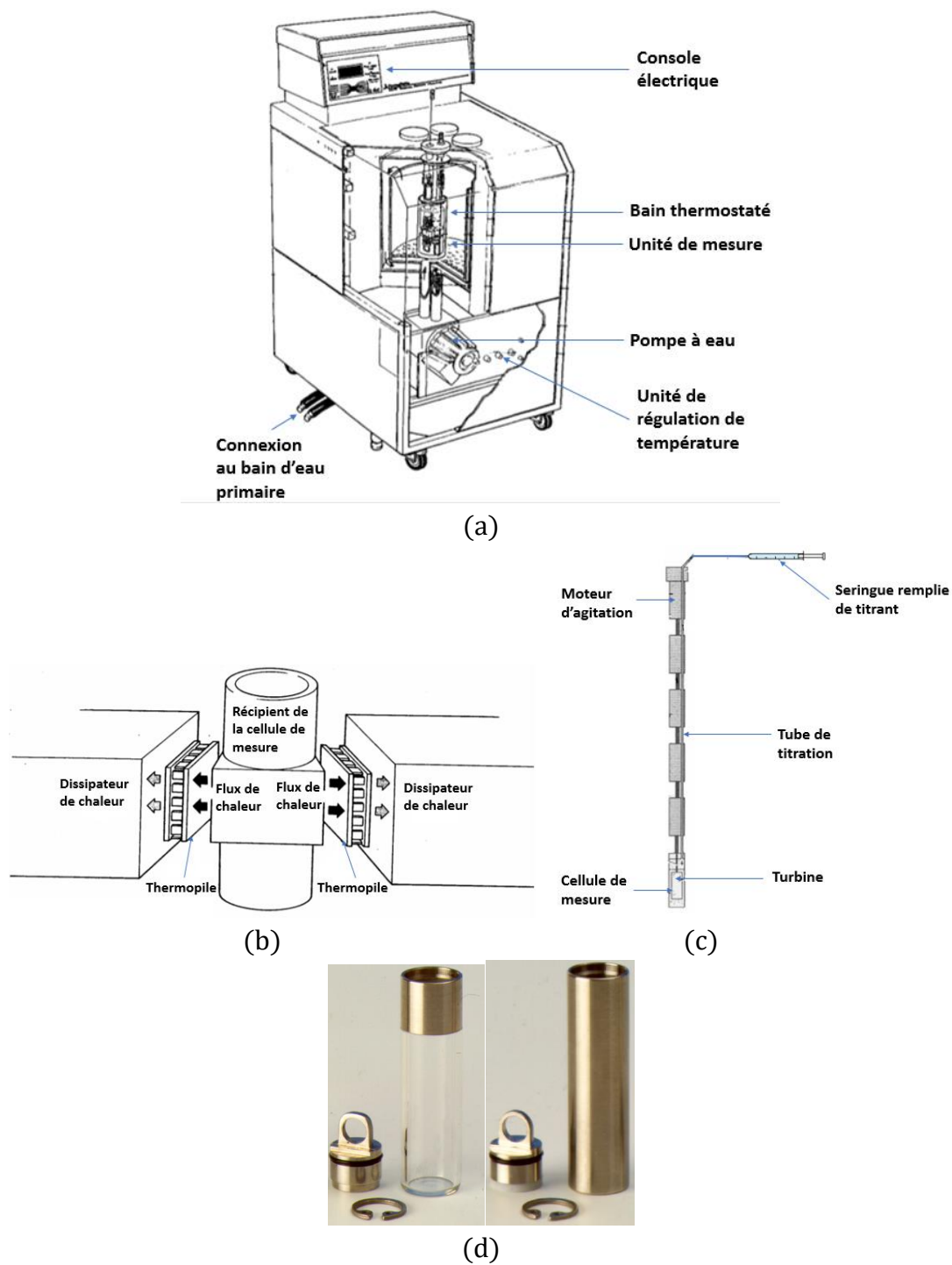
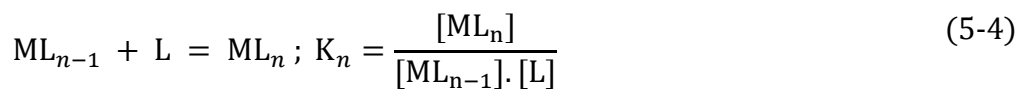


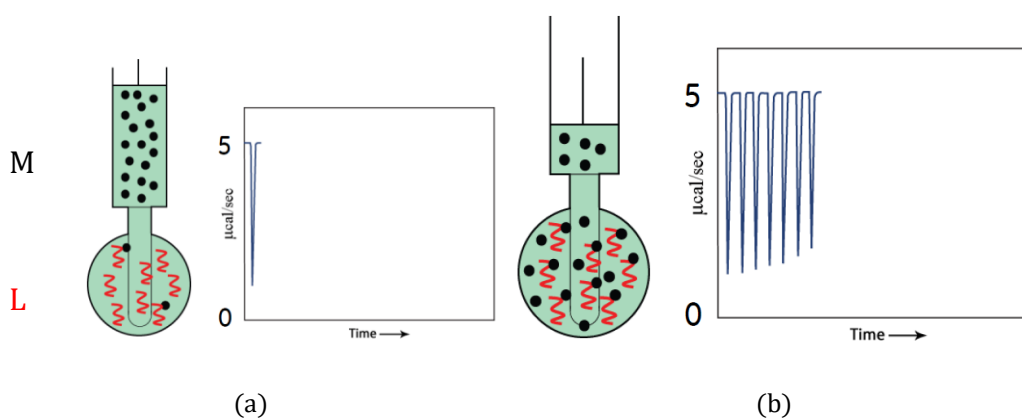
Figure 5-1. Présentation générale du calorimètre TAM 2277 (a) ; éléments Peltier (b) ; canal de titrage (c) ; cellules de mesure et de référence (d) [327].

5.2.3 Détermination des paramètres thermodynamiques par ITC

Considérons le cas de la réaction de complexation d'un cation métallique M par un ligand L, selon le modèle suivant :



Au début d'un titrage ITC (**Figure 5-2(a)**), le titrand (L), présent dans la cellule est en excès par rapport au titrant (M), injecté à l'aide de la seringue et la chaleur de réaction est donc maximale lorsqu'il y a interaction. Au fur et à mesure des injections du cation métallique la chaleur due à la complexation diminue (**Figure 5-2(b)**) jusqu'à atteindre une valeur minimale lorsqu'il n'y a plus de ligand libre disponible (saturation). L'affinité du L pour M sera d'autant plus forte que la décroissance est rapide. La chaleur résiduelle correspond alors à la chaleur de dilution du cation métallique dans le solvant (**Figure 5-2(c)**). L'intégration des aires des pics du thermogramme et leur représentation en fonction du rapport molaire ($[M]/[L]$) permet, après traitement des données, d'avoir accès aux constantes de stabilité des complexes formés (K), à l'enthalpie de complexation (ΔH) et à la stœchiométrie (n) des espèces formées (**Figure 5-2 (d)**).



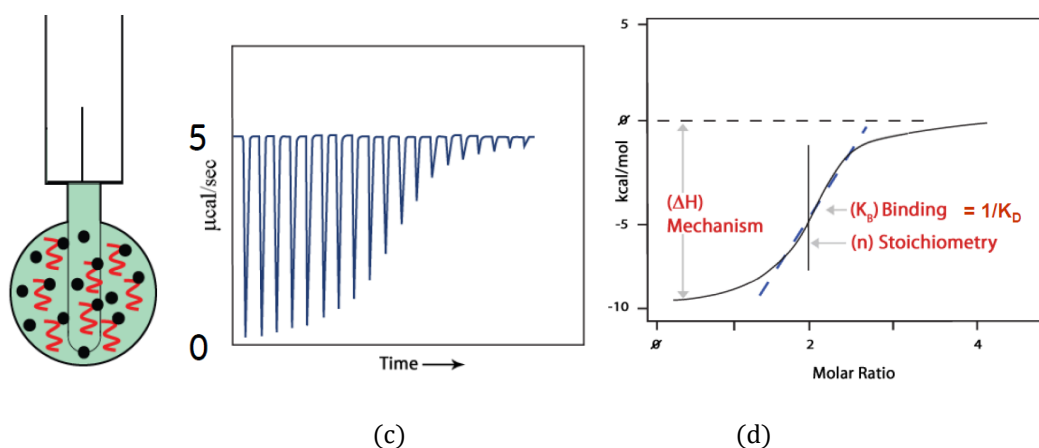


Figure 5-2. Représentation du début (a), milieu (b) et fin (c) d'un titrage par ITC et de l'exploitation des données (d).

L'ITC mesure pour chaque ajout l'effet thermique global de la réaction. Ainsi, le flux de chaleur enregistré peut contenir des contributions de plusieurs processus (complexation, dilution, transfert entre phases, protonation). Les contributions individuelles peuvent être distinguées en faisant varier les conditions expérimentales afin de déterminer l'effet thermique de chaque processus.

5.2.4 Procédure expérimentale des expériences de microcalorimétrie

Des expériences de contrôle ainsi que des calibrations électriques du calorimètre ont été effectués pour valider les performances de l'instrument. L'expérience de contrôle a été effectuée par détermination de l'enthalpie de complexation du chlorure de Rubidium (RbCl) avec l'éther couronne 18C6 dans le méthanol [328].

Toutes les expériences ont été réalisées à 25°C. Pour s'assurer de la reproductibilité des résultats, toutes les expériences microcalorimétriques ont été répétées au moins deux fois avec des conditions expérimentales identiques.

5.2.4.1 Etudes en milieu homogène

Les expériences d'ITC en milieu homogène ont été effectuées en utilisant une cellule de mesure (ampoule en verre) de 4 ml remplie avec 2,5 mL du titrand 0,01 M ligand dissous dans l'un des trois diluants : LI (650 ± 300 ppm de H₂O), LI saturé en eau (avec 10700 ± 200 ppm de H₂O) ou eau ultrapure. La forte incertitude de la quantité d'eau dans le LI non saturé en eau vient du fait que le LI est très hygroscopique. Le LI

saturé en eau a été préparé en mélangeant un volume de LI avec un volume égal d'eau ultrapure suivi d'une agitation à l'aide d'un agitateur thermique (BIOSAN-TS100) à 1400 (rpm) pendant 30 minutes. Pour chaque LI, la teneur en eau a été mesurée par la méthode de Karl Fischer (annexe 1).

Une seringue Hamilton remplie de 250 μL du titrant (0,15 M LiTf_2N dissous dans le même diluant que le ligand) est connectée à une canule d'injection introduite dans la cellule de mesure. Une cellule de référence a été utilisée dans chaque analyse contenant le diluant.

Les titrages ITC ont été réalisés par ajouts successifs d'aliquotes du titrant sur le titrand à l'aide d'une pompe thermométrique Lund à moteur programmé. Un titrage complet correspond à 24 injections successives de 10 μL du titrant. Le dégagement de la chaleur correspondant à chaque ajout a été mesuré. Un temps de stabilisation de 11 minutes a été défini après chaque injection pour garantir que le signal revienne au niveau de référence avant l'injection suivante.

La chaleur totale obtenue lors d'un titrage ITC correspond à la somme des chaleurs dues à l'ensemble des interactions entre toutes les substances injectées et celles de la cellule. Afin de déterminer la quantité de chaleur échangée uniquement lors de la complexation, il est important de tenir compte des autres contributions thermiques. Nous avons pour cela réalisé les expériences de contrôle suivantes :

- 1) Injection du titrant (lithium dans le diluant) dans le titrand (diluant sans ligand) ;
- 2) Injection du titrant (diluant sans lithium) dans le titrand (ligand dans le diluant) ;
- 3) Injection du titrant (diluant sans lithium) dans le titrand (diluant sans ligand).

Toutes ces expériences de contrôle ont été réalisées en utilisant les mêmes conditions opératoires. Les dilutions (2) et (3) ont produit des chaleurs très faibles et négligeables par rapport au titrage. Après soustraction de la chaleur de la dilution (1), on accède à la chaleur de la réaction de complexation du lithium par le ligand étudié.

Il est important de noter que $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ a été choisi comme LI pour les études en milieu homogène du fait de sa faible viscosité permettant de faciliter les expériences de titrage, puisque l'augmentation de la viscosité du diluant rend l'injection du titrant et l'homogénéisation de la solution dans la cellule de mesure plus compliquées.

5.2.4.2 Etudes en milieu biphasique

Des expériences préliminaires en milieu biphasique ont été réalisées dans des conditions proches de celles de l'ELL. Les conditions expérimentales pour cette étude sont similaires à celles énoncées pour l'étude en milieu homogène, mais avec deux phases non-miscibles de même volume (1,25mL) dans la cellule de mesure. Une phase organique (titrand) contenant 0,01 M du ligand dissous dans un LI et une phase aqueuse sans lithium. Au fur et à mesure du titrage, des aliquotes de solution de lithium dans une phase aqueuse au même pH que celle de la cellule sont ajoutées.

Dans le cas des expériences en milieu biphasique, les mêmes expériences de contrôle que celles décrites ci-dessus (§5.2.4.1), ont été réalisées afin de déterminer les chaleurs associées aux différents processus se produisant durant l'extraction. Nous avons remarqué que les expériences de contrôle (2) et (3) produisent toujours des chaleurs négligeables. Nous considérons que l'échange de chaleur produit lors de l'extraction du lithium, c'est-à-dire complexation et transfert d'une phase aqueuse vers une phase organique, correspond à la quantité de chaleur obtenue après soustraction de la chaleur de l'expérience de contrôle (1) de la quantité de chaleur totale.

5.3 Résultats et discussion

5.3.1 Etude en milieu homogène

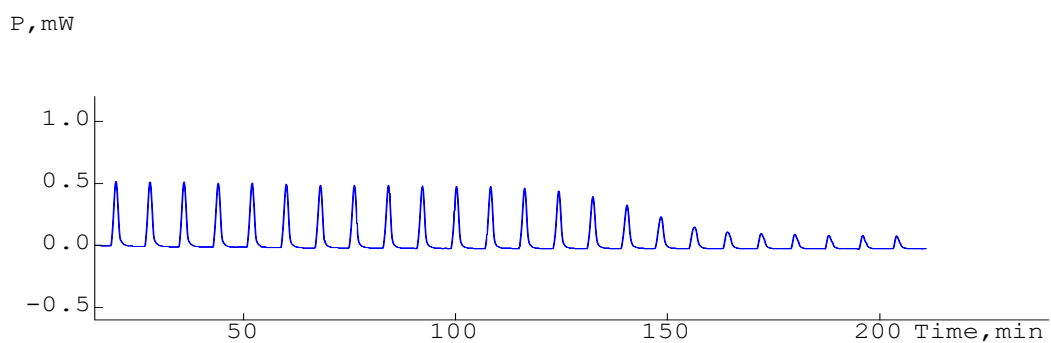
Nous rappelons qu'afin d'évaluer l'effet du diluant sur les propriétés de complexation et comprendre au mieux les interactions lors de l'ELL, nous avons réalisé ces études dans trois milieux homogènes : le LI [C₂mim][Tf₂N] (650 ± 300 ppm de H₂O), ce même LI [C₂mim][Tf₂N] saturé en eau (10700 ± 200 ppm de H₂O) et l'eau ultrapure.

5.3.1.1 Complexation de Li⁺ dans le LI [C₂mim][Tf₂N]

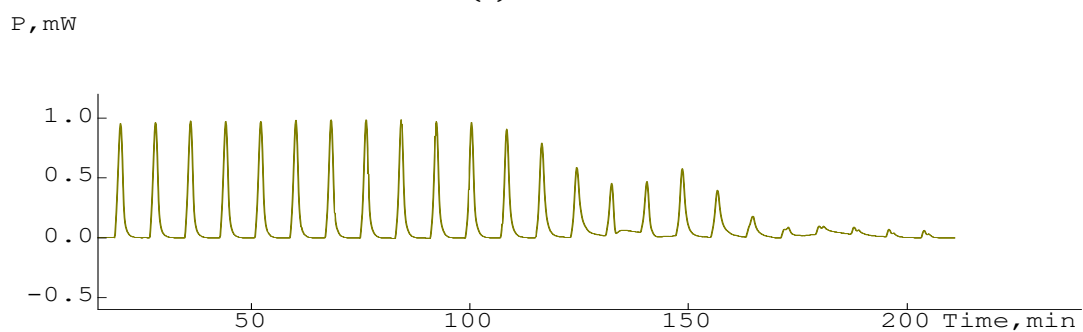
Sur la **Figure 5-3**, sont présentés les thermogrammes obtenus lors des titrages des différents ligands par LiTf₂N dans [C₂mim][Tf₂N].

Les titrages effectués avec les ligands 12C4, C222 et C221 montrent un fort signal exothermique, beaucoup plus important par rapport à celui observé pour la dilution **Figure 5-3(f)**. Une diminution rapide de la chaleur dégagée pour atteindre celle de la

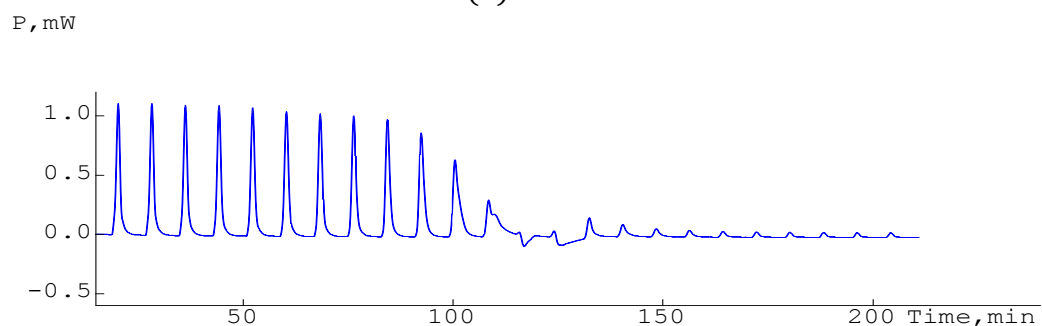
dilution est observée après ajout d'un nombre d'équivalents de lithium variable en fonction des ligands, signe d'une affinité différente. Cette diminution de chaleur dégagée se produit pour des rapports M/L d'environ 0,7 pour 12C4 et C222, et 0,6 pour C221.



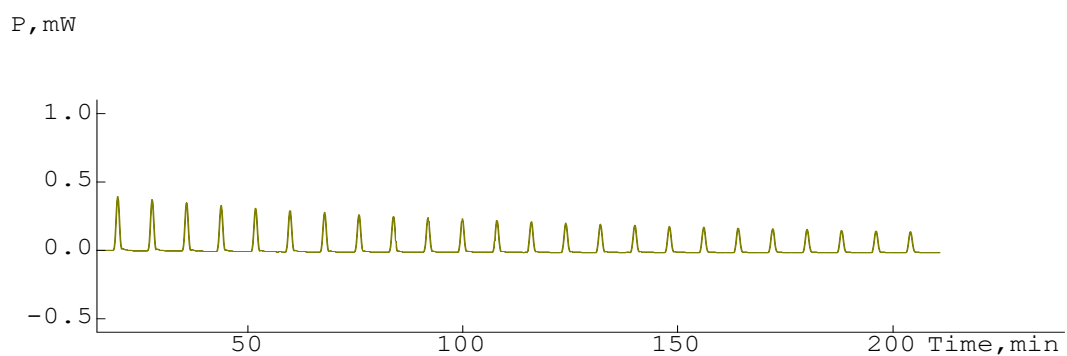
(a) 12C4



(b) C222



(c) C221



(d) TBP

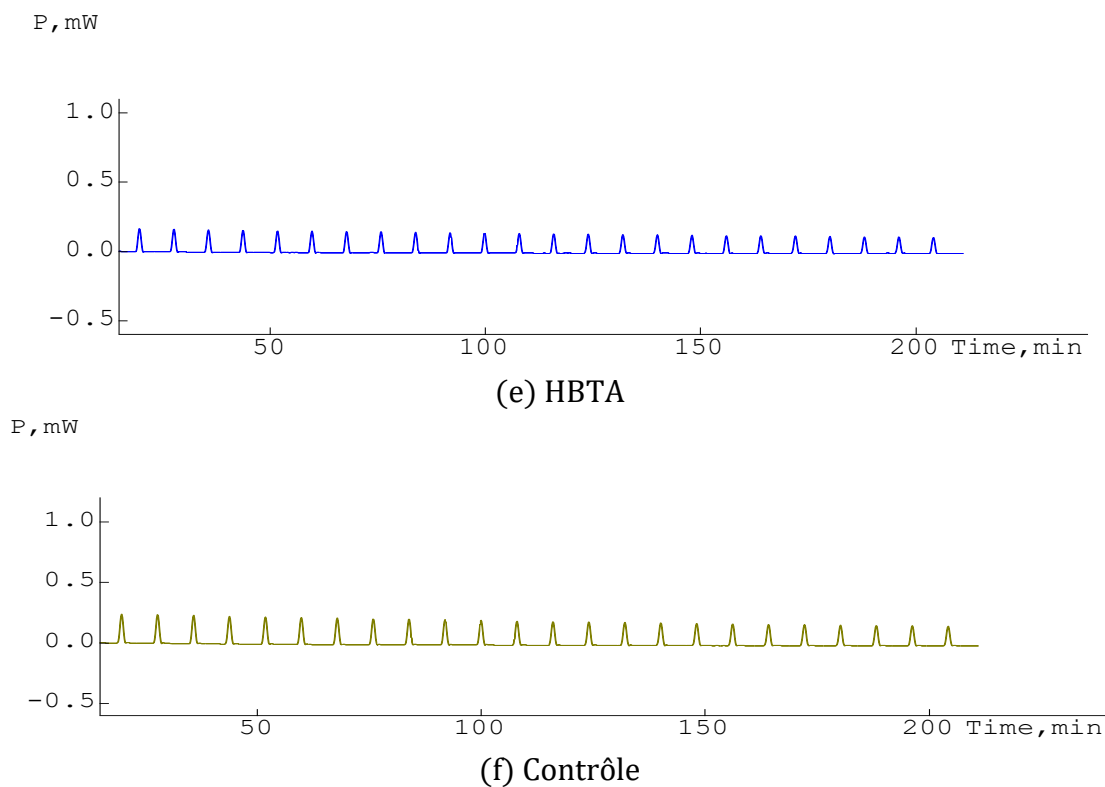


Figure 5-3. Titrages calorimétriques de 2,5 ml de ligand (L) à 0,01 M par 0,15 M de LiTf_2N (24 ajouts de 10 μL) dans $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$: (a) L = 12C4 ; (b) L = C222 ; (c) L = C221 ; (d) L = TBP ; (e) L = HBTA et (f) Contrôle : Dilution de LiTf_2N dans du $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ sans ligand.

Pour la complexation du lithium avec TBP, le thermogramme montre un effet exothermique significatif au début du titrage. L'intensité des pics diminue progressivement avec le temps sans atteindre les valeurs de l'effet de dilution, ce qui signifie que la saturation du TBP en fin de titrage n'a pas été obtenue et suggère une affinité plus faible pour le Li^+ que les ligands 12C4, C222 et C221.

En ITC, les systèmes présentant une faible affinité, comme TBP-Li^+ , nécessitent d'augmenter les équivalents du réactif ajouté pour forcer l'équilibre vers la complexation [329]. Vu que la solubilité de LiTf_2N dans le $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ est trop faible (0,4 M) [330] pour pouvoir envisager d'augmenter significativement sa concentration, un titrage « inverse » a été réalisé (TBP en tant que titrant et Li^+ en tant que titrand) en ajoutant une solution à forte concentration en TBP dans la solution de lithium. Les thermogrammes obtenus (**Figure 5-4**) présentent la même allure que celle observée en titrage « classique » mais se rapprochent de la chaleur de dilution en fin de titrage, ce qui rend possible le traitement des données.

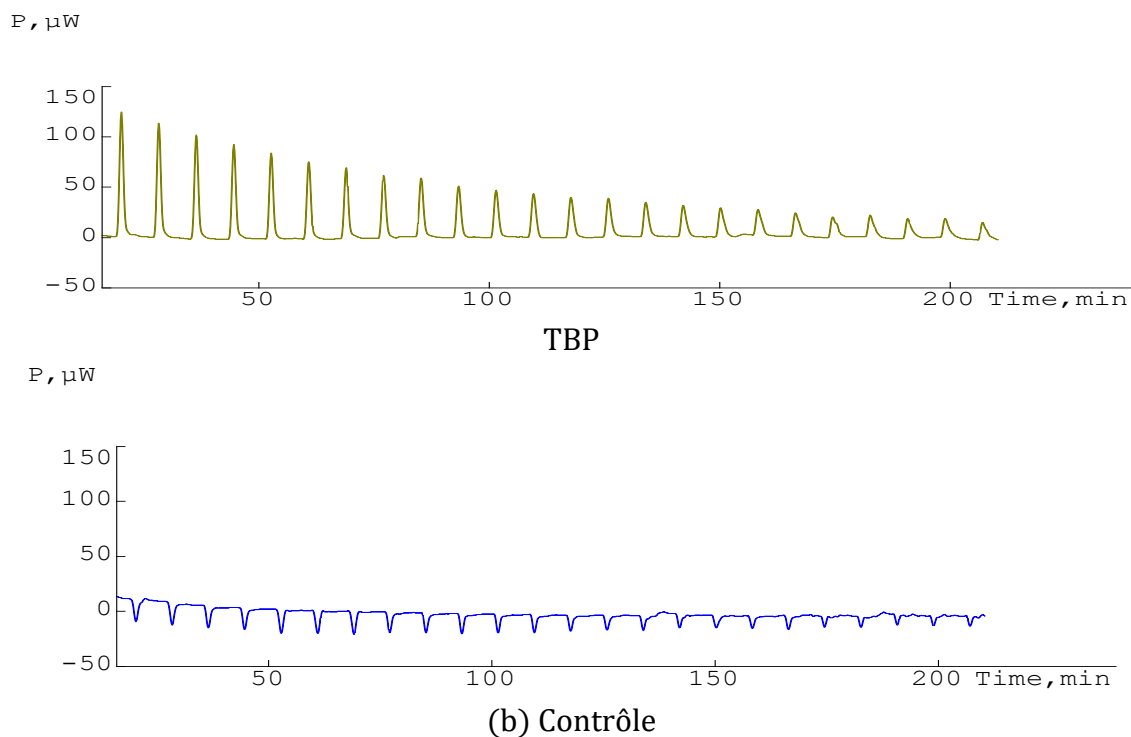
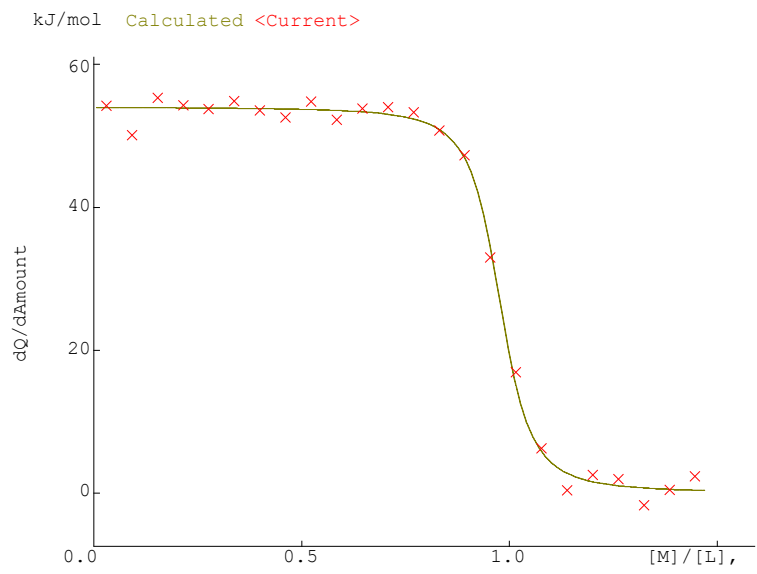


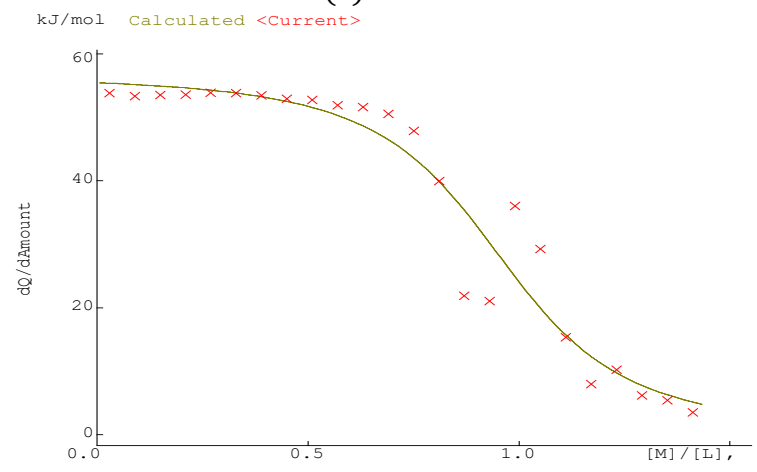
Figure 5-4. Titrage calorimétrique de 2,5 mL de LiTf_2N à $1,34 \times 10^{-3}$ M par 0,657 M TBP dans $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($24 \times 10 \mu\text{L}$) : (a) titrage ; (b) dilution

Pour le ligand HBTA, la chaleur globale générée est du même ordre de grandeur que celle de la dilution, ce qui suggère qu'il n'y a pas (ou très peu) d'interactions entre Li^+ et HBTA dans le LI.

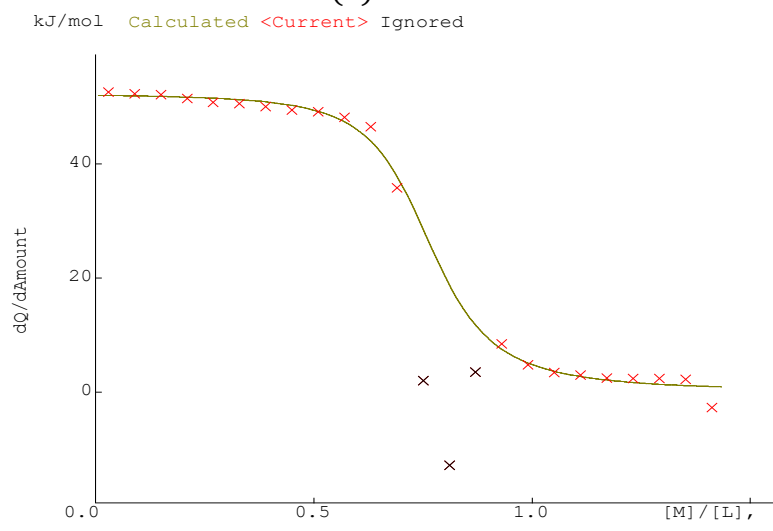
Le traitement des données dans le cas de 12C4, C222 et C221, montre que les courbes représentant la variation de la chaleur générée lors de chaque injection, corrigée de la dilution, en fonction du rapport molaire entre le lithium et le ligand étudié (**Figure 5-5**) présentent des pentes importantes et indiquent une complexation quantitative du lithium par ces ligands. La stœchiométrie des espèces formées, l'enthalpie de complexation et la constante de stabilité sont déterminées à partir de ces courbes (**Figure 5-5**) par un ajustement entre les valeurs calculées et expérimentales à l'aide du programme DIGITAM.



(a) 12C4



(b) C222



(c) C221

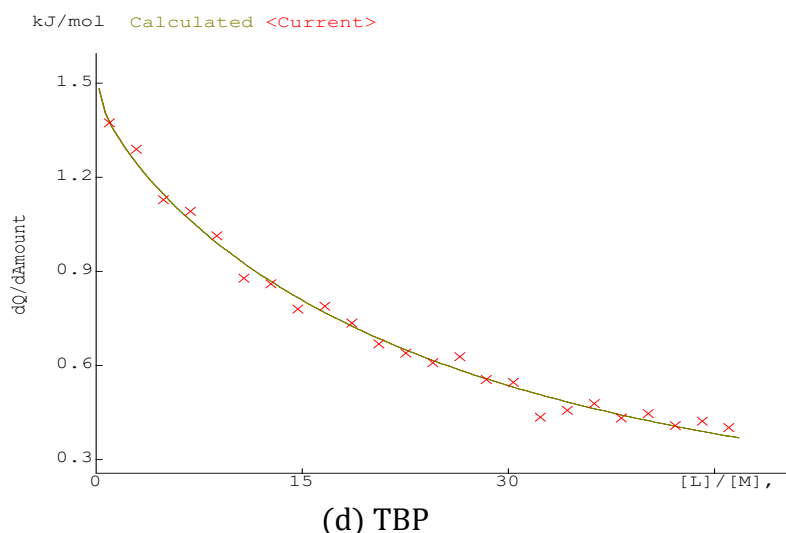


Figure 5-5. Ajustement de la chaleur générée lors du titrage corrigée de la dilution en fonction du rapport molaire entre les ions lithium et chaque ligand : (a) L = 12C4 ; (b) L = C222 ; (c) L = C221 ; (d) L = TBP.

Toutes les valeurs des constantes de stabilité, des paramètres thermodynamiques et des stœchiométries déterminées sont regroupées dans le **Tableau 5-3**. Les résultats obtenus montrent que 12C4, C222 et TBP forment des espèces 1:1 avec Li⁺ selon les équilibres suivants:



Pour C221 le traitement des données donne une valeur de stœchiométrie qui n'est pas un nombre entier (environ 1,27). Ce qui suggère probablement qu'il y a formation de plusieurs complexes. Cependant, en considérant la formation de deux complexes ou plus (ML₁ + ML₂ ou ML₁ + ML₂ + ML₃), le traitement des données ne permet pas d'obtenir un bon ajustement des points expérimentaux. Il n'est donc pas possible de conclure sur les réactions de complexation qui ont lieu et leurs paramètres thermodynamiques.

Les stœchiométries étaient prévisibles au regard des thermogrammes, car comme évoqué précédemment, la diminution de la chaleur dégagée s'est produite pour un rapport M/L, plus faible dans le cas de C221 par rapport à 12C4 et C222.

Le gain de stabilité dans le cas des ligands macrocycliques que ce soit du type éther couronne (12C4) ou cryptand (C222) par rapport à TBP, qui se traduit par des valeurs de $\log K$ plus importantes, peut être associé à leur structure cyclique qui permet une meilleure coordination avec le cation Li^+ de géométrie sphérique. En effet, il a longtemps été admis que lors de l'utilisation de ligands macrocycliques, l'adéquation entre la taille du cation et la taille de la cavité du ligand était le facteur principal qui régissait la force de liaison entre eux [331], [332]. Les cations s'adaptant le mieux à la cavité sont situés en son centre et optimisent les interactions avec les hétéroatomes d'oxygène. Ce concept est modulé par la flexibilité du ligand qui permet dans certains cas l'accommodation de cations plus petits ou plus grands. Dans ce dernier cas, la complexation a lieu à l'extérieur de la cavité du ligand et le cation complète sa sphère de coordination avec un second ligand, conduisant à un « complexe sandwich ». Cependant, de nos jours, il a été démontré qu'en plus de la correspondance de tailles, la sélectivité et la force de liaison dépendent de plusieurs facteurs tels que la préorganisation du ligand ou l'effet du solvant [333], [334].

Plus récemment, Y. Gholiee et S. Salehzadeh [335] ont étudié la reconnaissance cationique impliquée dans la formation des complexes de certains cations comme Na^+ et K^+ avec certains ligands macrocycliques tels que C221 et C222. Ils ont confirmé que la variation des énergies de solvatation lors de la complexation est également un facteur intervenant fortement dans les sélectivités observées expérimentalement.

En ce qui concerne 12C4, l'interaction de ce ligand avec le lithium a été intensivement étudiée en utilisant différentes techniques dont l'ITC et dans différents diluants (méthanol, acétone, acétonitrile et carbonate de propylène), où la formation de complexes 1:1 est souvent proposée, mais également dans certains cas, la présence de complexes 1:2 [328], [336].

Danil de Namor *et al.* [336] ont mené une étude très intéressante qui a conduit à l'obtention des constantes de stabilité ($\log K$) et des enthalpies de complexation du lithium par des éthers couronnes. Les résultats ont été obtenus par microcalorimétrie,

les ligands sont dilués dans l'acétonitrile et le carbonate de propylène, différents sels de lithium sont utilisés. Les résultats obtenus avec l'éther-couronne 12C4 sont résumés dans le **Tableau 5-4**, où nous pouvons voir que la constante de stabilité varie en fonction du diluant utilisé. La valeur de cette constante est plus élevée dans notre cas ([C₂mim][Tf₂N] comme diluant) attestant d'une meilleure affinité.

Tableau 5-3. Constantes de stabilité ($\log K$) et paramètres thermodynamiques des complexes de lithium avec trois ligands dans [C₂mim][Tf₂N], déterminés par ITC à 25 °C.

Ligand	n (ML _n)	$\log K$	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	T ΔS (kJ/mol)
12C4	1	4,6 ± 0,3	-19 ± 3	-26 ± 2	23 ± 4	7 ± 1
C222	1	3,7 ± 0,1	-56,5 ± 0,3	-21,1 ± 0,6	-119 ± 1	-35,4 ± 0,3
TBP	1	1,2 ± 0,1	-66 ± 4	-6,8 ± 0,6	-198 ± 11	-59 ± 3

Tableau 5-4. Constantes de stabilité et paramètres thermodynamiques de complexation de 12C4 et lithium (utilisant des sels contenant différents anions) dans l'acétonitrile et dans le carbonate de propylène à 298,15 K [336].

Electrolyte	$\log K$	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
Acétonitrile				
Li ⁺ AsF ₆ ⁻	3,2 ± 0,1	-22,8 ± 1,8	-18,4 ± 0,7	-14,7
Li ⁺ BF ₄ ⁻	3,5 ± 0,2	-21,7 ± 1,3	-19,8 ± 1,1	-6,2
Li ⁺ CF ₃ SO ₃ ⁻	3,5 ± 0,3	-21,4 ± 1,6	-20,1 ± 1,6	-4,6
Li ⁺ ClO ₄ ⁻	3,3 ± 1,1	-21,9 ± 1,4	-18,9 ± 0,6	-10,0
Carbonate de propylene				
Li ⁺ AsF ₆ ⁻	2,8 ± 0,1	-17,7 ± 0,1	-16,0 ± 0,5	-5,7
Li ⁺ BF ₄ ⁻	2,8 ± 0,1	-17,7 ± 0,5	-15,9 ± 0,4	-6,1
Li ⁺ CF ₃ SO ₃ ⁻	2,8 ± 0,1	-17,1 ± 0,9	-16,2 ± 0,5	-2,8
Li ⁺ ClO ₄ ⁻	2,8 ± 0,1	-15,3 ± 0,1	-16,0 ± 0,2	2,4

Lors d'une réaction de complexation d'un cation métallique par un ligand, l'enthalpie de complexation constitue selon Lehn et coll [337] une mesure de « l'énergie d'interaction entre le cation et le ligand ou le solvant, des variations entre les répulsions des sites liants, de la solvataion du ligand et de la déformation stérique due au cation ». Le signe des valeurs d'enthalpie qui fournit des indications sur la nature de la réaction étudiée, nous permet de constater que toutes les réactions de complexation du lithium avec 12C4, C222 et TBP sont exothermiques. Les grandeurs thermodynamiques obtenues avec le ligand 12C4 montrent que la stabilité du complexe avec le lithium est à la fois d'origine enthalpique et entropique. Les réactions faisant intervenir C222 et TBP conduisent au même ordre de grandeur d'enthalpie qui est presque trois fois plus élevée en valeur absolue par rapport à 12C4, suggérant des interactions entre le ligand et le lithium plus importantes avec ces deux ligands. Ces résultats peuvent refléter l'effet des atomes donneurs du ligand dans le processus de complexation. En effet, les atomes d'azote de C222 et du phosphore de TBP, qui sont plus polarisables, offrent une interaction beaucoup plus forte avec l'ion lithium. De plus, selon le principe HSAB de Pearson, les atomes d'oxygènes qui sont des bases de Lewis dures, devraient aussi participer à la complexation du lithium qui est un acide de Lewis dur, par conséquent, la complexation du lithium par C222 génère plus de chaleur par rapport à 12C4, car il contient 6 atomes d'oxygène alors que 12C4 en contient 4.

La variation d'entropie correspond à l'ordre et au désordre induit dans le système au cours de la complexation. La connaissance de ce paramètre renseigne sur la nature et le type de liaison dans les complexes métalliques, ainsi que sur le degré d'hydratation/solvatation et les propriétés stériques des ions et molécules participant aux réactions [338]. La variation d'entropie est positive (favorable) dans le cas de 12C4 alors qu'elle est négative (défavorable) dans le cas de C222 et de TBP, indiquant probablement une organisation plus importante (ordre) dans le cas de ces deux ligands. Même si les complexes formés avec les ligands 12C4 et C222 présentent des constantes de stabilité proches, les contributions enthalpique et entropique à la complexation sont différentes suggérant un mode d'interaction différent.

Le signe des valeurs de l'énergie libre de toutes les réactions indique qu'elles sont toutes spontanées. Vu que l'énergie libre est une résultante des variations d'enthalpie et

d'entropie, on peut voir que dans le cas de TBP où la valeur de ΔH est importante, la variation d'entropie très négative et défavorable peut expliquer la valeur absolue plus faible de l'énergie libre.

Comme mentionné précédemment, toutes les expériences ITC présentées ci-dessus ont été effectuées au moins deux fois, et vu que le LI $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ est hygroscopique, nous avons mesurée la quantité d'eau dans le LI à chaque expérience. Nous avons trouvé que la quantité d'eau dans le LI augmente d'environ 300 ppm en trois jours. Mais il s'est avéré que cette quantité d'eau absorbée par le LI n'influe pas sur la répétabilité des résultats.

5.3.1.2 Complexation de Li dans $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ saturé en eau

Dans cette partie les résultats des titrages ITC similaires à ceux de la section précédente sont présentés mais dans le LI saturé en eau (10700 ± 200 ppm de H_2O). La **Figure 5-6** présente les thermogrammes correspondant à la complexation du lithium par les différents ligands cités précédemment dans $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$.

Tous les ligands présentent des chaleurs échangées similaires à celles de l'expérience de contrôle d'injection de LiTf_2N dans $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ saturé en eau, chaleurs trop faibles pour être exploitables.

Le ligand C221 est le seul de la série à présenter une chaleur de complexation significative avec un profil particulier montrant au début du titrage des pics bien définis d'intensité plus importante que celle de la dilution suivie de pics négatifs indiquant un effet endothermique et ensuite en fin de titrage, des pics suggérant à nouveau un effet exothermique. Ce thermogramme n'a cependant pas pu être interprété.

Il est flagrant d'observer que la présence d'eau dans le LI influe négativement sur la complexation du lithium par les différents ligands. Ces résultats montrent le rôle majeur de la solvataion sur les capacités de complexation des ligands et ainsi sur leurs capacités d'extraction. Un comportement similaire a été observé pour la complexation de césium avec 18-couronne-6 dans un mélange N-butyl-4-méthyl-pyridinium tétrafluoroborate - eau [339] ou également dans le mélange méthanol - eau [328].

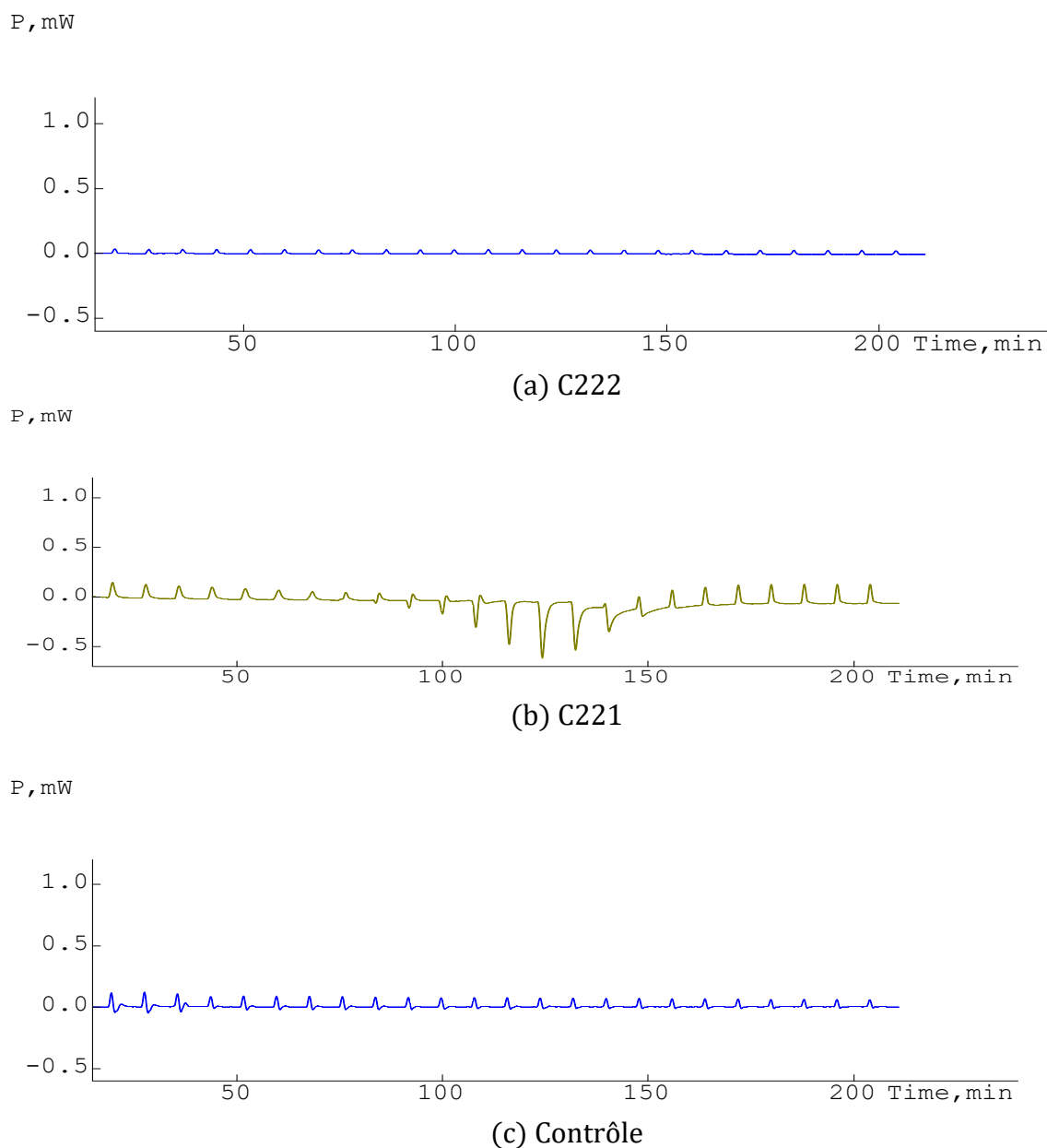
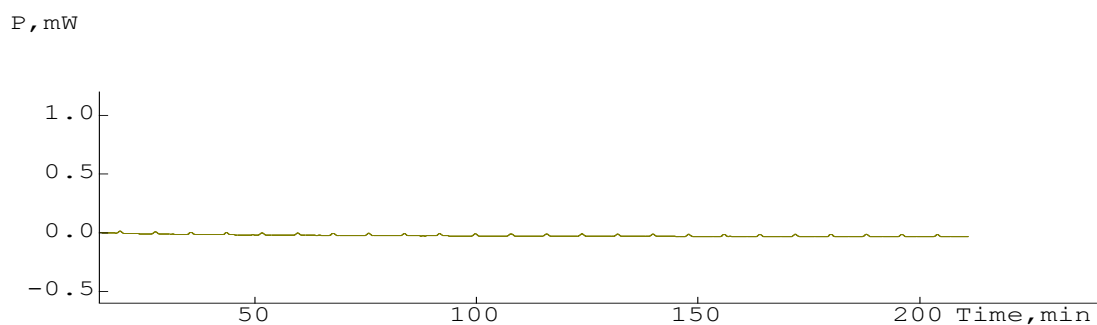


Figure 5-6. Titrages calorimétriques de 2,5 ml de ligand (L) à 0,01 M par 0,15 M de LiTf_2N (24 ajouts de 10 μL) dans $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ saturé en eau : (a) L = C222 ; (b) L = C221 et (c) Contrôle : Dilution de LiTf_2N dans du $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ saturé en eau sans ligand.

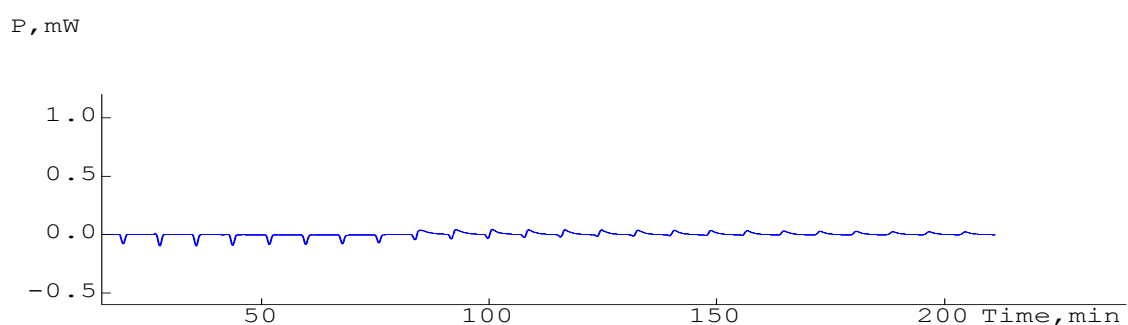
5.3.1.3 Complexation du lithium dans une phase aqueuse

Cette partie présente les résultats de titrages microcalorimétriques obtenus dans une phase aqueuse au lieu d'un LI. Tous les ligands ont été étudiés sauf TBP dont la très faible solubilité dans l'eau n'a pas permis de réaliser ces mesures. De l'eau ultrapure a été utilisée dans le cas de 12C4, C222, et C221 et une solution ammoniacale (NH_4OH , pH

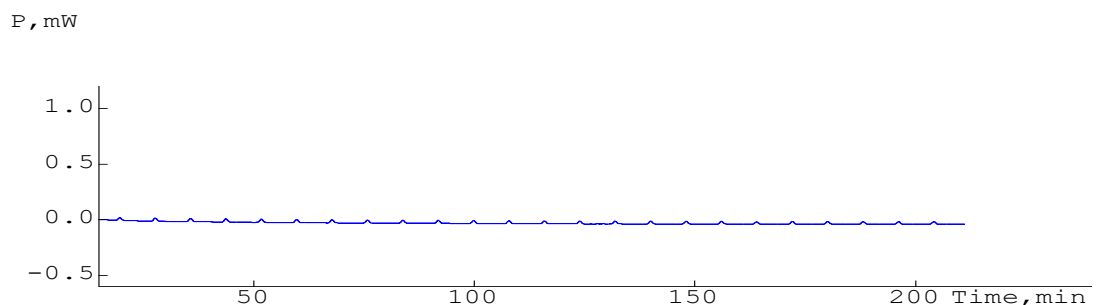
11,3) dans le cas de HBTA. Cette solution basique a été utilisée afin de déprotoner HBTA et par conséquent être dans des conditions proches de celles de l'ELL.



(a) C222



(b) C221



(c) Contrôle

Figure 5-7. Titrages calorimétriques de 4 ml de ligand (L) à 0,01 M par 0,15 M de LiTf_2N (24 ajouts de 10 L) dans l'eau ultrapure : (a) L = C222 ; (b) L = C221 et (c) Contrôle : Dilution de LiTf_2N dans l'eau ultrapure sans ligand.

Les thermogrammes obtenus lors des titrages microcalorimétriques du lithium par les différents ligands montrent des pics de faible et constante intensité tout au long des titrages, à l'exception de C221 (**Figure 5-7**).

Le thermogramme de C221 montre un effet endothermique durant les premières injections. Cet effet endothermique diminue avec le temps jusqu'à l'obtention d'un effet exothermique au milieu du titrage, et qui diminue lui-même avec le temps, jusqu'à atteindre la dilution.

Etant donné que les effets thermiques observés sont très faibles, il a été très difficile de traiter les données et de déterminer les paramètres thermodynamiques avec une grande fiabilité. Mais d'après l'allure du thermogramme, il s'avère qu'il y a formation de plusieurs espèces telles que $[\text{Li}(\text{C221})_1]^+$ et $[\text{Li}(\text{C221})_2]^+$.

Dans le cas de HBTA, vu qu'en ELL, HBTA dissous dans un LI extrait efficacement le lithium à pH alcalin, nous nous attendions à avoir un effet thermique dû aux interactions entre les molécules de BTA^- et Li^+ , car à pH très alcalin ($\text{pH} > 11$) il y a suffisamment de HBTA déprotoné (BTA^- ; $\text{pK}_a = 6,4$ [311]) qui se lie avec un cation Li^+ et le transfère vers la phase organique. L'absence d'un tel effet suggère que la déprotonation de HBTA seule ne permet pas d'avoir une complexation forte entre Li^+ et BTA^- et n'explique pas l'efficacité de l'extraction observée en ELL ($D_{\text{Li}} > 30$). Il y a donc d'autres phénomènes qui interviennent en ELL comme la déshydratation des ions lithium par compétition entre les molécules d'eau et les ions du LI.

Il est connu que la complexation implique la substitution de plusieurs molécules du diluant de la sphère de coordination interne de l'ion métallique et peut être considérée comme une compétition entre le diluant et le ligand pour la coordination de l'ion métallique [340]. L'eau est à la fois une base de Lewis dure, se comportant comme un ligand se coordonnant aux cations métalliques via son oxygène, et un acide de Lewis dur, se coordonnant aux anions via ses atomes d'hydrogène [340].

Nos résultats ont montré que l'affinité des ligands pour le lithium diminue en raison de la présence des molécules d'eau dans la sphère de coordination du lithium, car ce dernier est un métal fortement hydraté [341]. Contrairement aux autres ligands, C221 réussit à éliminer les molécules d'eau qui entourent Li^+ , grâce probablement à sa petite taille rigide et la présence des atomes donneurs comme l'azote.

A la fin de cette partie sur l'étude ITC de la complexation du lithium par différents ligands (TBP, 12C4, HBTA, C221 et C222) dans trois milieux homogènes : $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$,

ce même LI [C₂mim][Tf₂N] saturé en eau et en phase aqueuse, beaucoup de questions se posent encore. Il a notamment été possible de mettre en évidence la très faible interaction entre le ligand HBTA et le lithium dans tous ces milieux, résultats qui ne permettent pas d'expliquer la forte extraction en ELL. D'autre part, nous avons vu que la présence d'eau joue un rôle non négligeable sur la complexation du lithium par les ligands C222 et 12C4, mais le premier permet d'avoir une forte extraction du lithium lorsqu'il est dissout dans un LI alors que 12C4 ne l'extrait pas quelles que soient les conditions expérimentales. C'est pour cette raison, nous avons décidé de faire des expériences d'ITC préliminaires en milieu biphasique afin de pouvoir approfondir ces résultats et les relier à ceux déterminés en ELL.

5.3.2 Etudes en milieu biphasique

Dans cette partie sont présentés les essais réalisés en milieu biphasique en utilisant les différents ligands cités précédemment. Les conditions expérimentales retenues pour cette étude en système biphasique, y compris les LIs utilisés, ont été choisies pour être proches de celles en ELL.

Pour HBTA, le LI et la phase aqueuse utilisés sont respectivement [C₆mim][Tf₂N] et NH₄OH (pH = 11,3). Les thermogrammes obtenus sont présentés dans la **Figure 5-8**, où on peut voir que lors des premières injections, la quantité de chaleur générée lors du titrage est un peu plus faible que celle générée lors de l'expérience de contrôle. Cela suggère donc que le processus d'extraction du lithium est endothermique. Vu qu'aucun effet thermique dû à la complexation de Li⁺ par HBTA n'a été observé dans toutes les expériences en phase homogène, ces résultats montrent le rôle coopératif du LI dans l'extraction du lithium. En effet, la phase aqueuse basique permet la déprotonation du HBTA en ions BTA⁻ et les ions du LI jouent le rôle d'agents synergiques, permettant ainsi de chasser les molécules d'eau qui entourent l'ion lithium, et par conséquent la complexation entre Li⁺ et BTA⁻ à l'interface des deux phases et ensuite le transfert vers la phase organique.

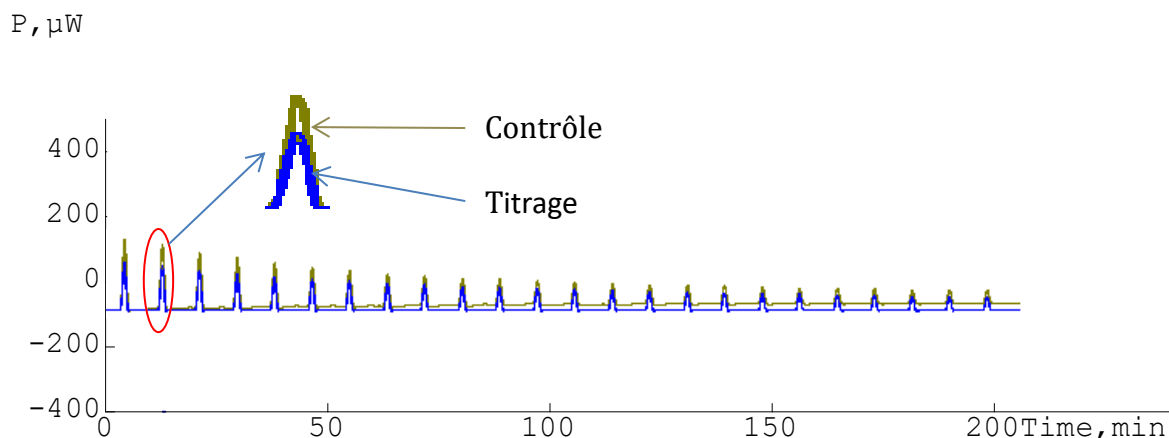


Figure 5-8. Thermogramme de titrage de HBTA 0,01 M dans un système biphasique ($[C_6mim][Tf_2N] + NH_4OH$ (pH = 11,3)) par $LiTf_2N$ 0,15 M dans NH_4OH (pH = 11,3 ; thermogramme de contrôle : injection de $LiTf_2N$ dans le système biphasique sans HBTA.

Pour le ligand C221, $[C_8mim][Tf_2N]$ est utilisé comme LI, et l'eau ultrapure comme phase aqueuse (**Figure 5-9**). Les autres conditions expérimentales sont les mêmes que pour HBTA.

Les résultats du titrage montrent que l'effet thermique total résultant des interactions entre les ions lithium et C221, corrigé de ceux de la dilution, est exothermique.

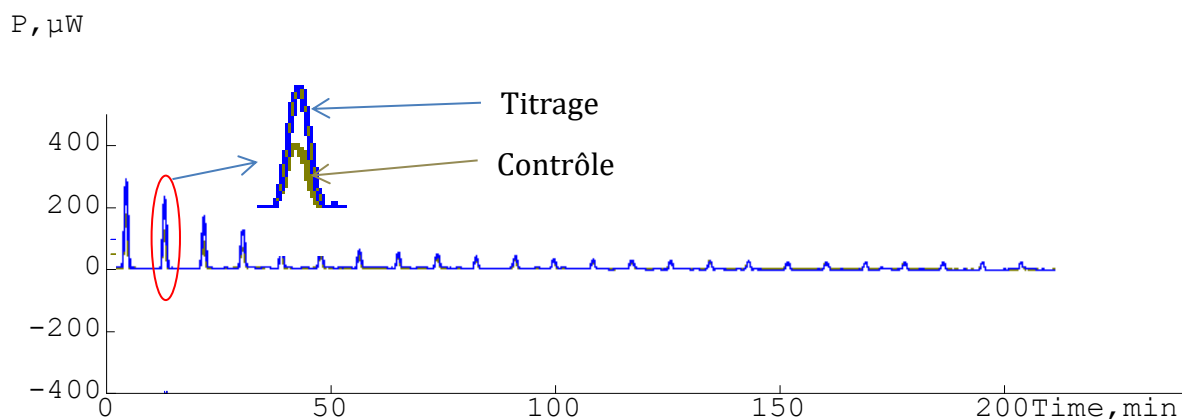


Figure 5-9. Thermogramme de titrage de C221 0,01 M dans un système biphasique ($[C_8mim][Tf_2N] +$ eau ultrapure) par $LiTf_2N$ 0,15 M dans l'eau ultrapure ; thermogramme de contrôle : injection de $LiTf_2N$ dans le système biphasique sans C221.

Pour les trois autres ligands : 12C4, C222 et TBP, $[C_2mim][Tf_2N]$ a été utilisé comme LI et une eau ultrapure comme phase aqueuse (**Figure 5-10**). Les autres

conditions expérimentales étaient les mêmes que celles utilisées pour HBTA et C221. Les résultats obtenus montrent que le titrage en utilisant le ligand C222 permet d'obtenir un effet thermique total exothermique. Pour le 12C4 et le TBP, les quantités de chaleur générées lors du titrage et de la dilution d'extraction sont quasiment identiques, ce qui est en accord avec les résultats obtenus en ELL. D'autres titrages ont été effectués en utilisant des concentrations plus élevées de TBP (0,1 M et 1,45 M). Les résultats ont montré que quelle que soit la concentration de TBP, l'énergie générée reste faible et constante tout au long du titrage. Dans $[C_2mim][Tf_2N]$, la complexation du lithium par 12C4 et TBP a induit un effet exothermique élevé, tandis que dans le système biphasique aucun effet thermique n'a été observé. Cela suppose que la présence d'eau pourrait inhiber ces interactions et est en accord avec les résultats obtenus en LI saturé en eau et dans l'eau ultrapure.

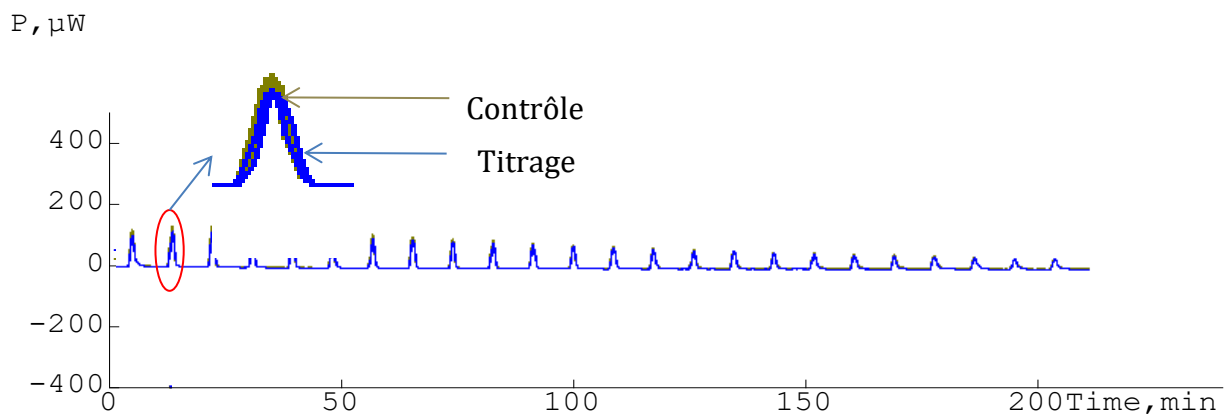
Les résultats obtenus pour 12C4 et TBP en système biphasique permettent d'expliquer d'un côté la faible capacité d'extraction du lithium par 12C4 et la nécessité de concentrations élevées de TBP pour obtenir une extraction suffisante du lithium en ELL.

Pour le C222, même si les résultats obtenus en milieux homogènes ressemblent à ceux obtenus pour le 12C4, les résultats obtenus en système biphasique sont complètement différents. En fait, contrairement au 12C4, les interactions entre le C222 et les ions lithium ne semblent pas être gênées par la présence d'eau mais à condition qu'il y ait du LI dans le système. Ces résultats montrent que comme dans le cas de HBTA, le LI a un effet synergique ou « coopératif » sur la complexation du lithium par certains ligands. En plus de sa participation aux processus d'extraction en assurant l'électroneutralité entre les phases, le LI joue probablement un rôle dans la déshydratation des ions Li^+ , qui est une étape très importante dans le processus d'extraction. Cela se traduit par une extraction élevée de lithium par C222 et HBTA en ELL.

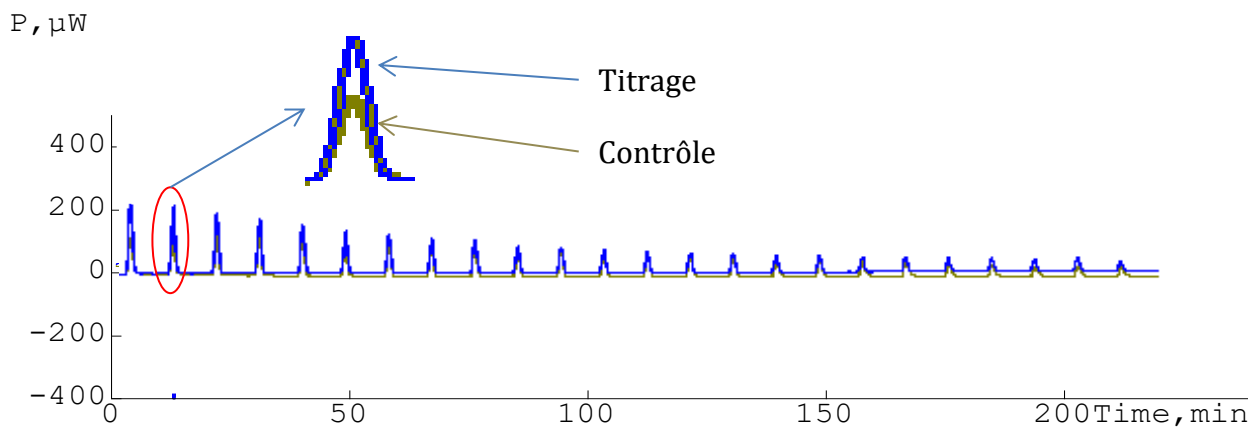
Nous pouvons remarquer que dans les systèmes homogènes, la quantité de chaleur générée lors des expériences de dilution est restée constante, tandis que dans les expériences en systèmes biphasiques, elle diminue progressivement en fonction du

temps, cela est dû probablement à des interactions entre les ions Tf_2N^- et la phase aqueuse.

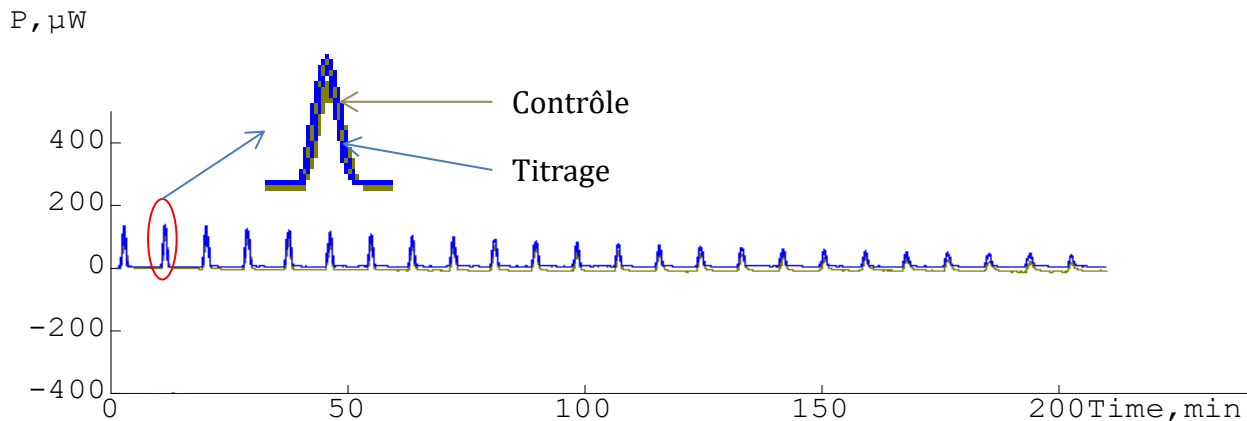
Il convient de noter que ces expériences préliminaires n'ont pas permis de déterminer la constante d'équilibre d'extraction, les paramètres thermodynamiques d'extraction et la stœchiométrie du complexe extrait. Des expériences supplémentaires dans des conditions appropriées de concentrations sont nécessaires pour pouvoir déterminer ces valeurs et constituent une perspective à cette étude. .



(a) 12C4



(b) C222



(c) TBP

Figure 5-10. Thermogramme de titrage de ligand (L) à 0,01 M dans un système biphasique ($[C_2mim][Tf_2N]$ + eau ultrapure) par $LiTf_2N$ 0,15 M dans l'eau ultrapure : (a) L = 12C4 ; (b) L = C222 et (c) L = TBP. Thermogramme de contrôle : injection de $LiTf_2N$ dans le système biphasique sans ligand.

5.4 Conclusion

Les essais menés au cours de cette étude avaient pour but d'utiliser une approche thermodynamique pour essayer de comprendre d'un point de vue énergétique, l'influence de divers facteurs sur la complexation et l'extraction du lithium dans un milieu LI.

En milieu homogène, il a été démontré qu'en présence d'une faible concentration d'eau dans le LI, les ligands appartenant à la famille des macrocycliques ayant une cavité (12C4, C222 et C221) complexent bien l'ion lithium, ce qui se manifeste par une constante de stabilité relativement élevée et un effet exothermique important. L'augmentation du pourcentage d'eau diminue l'affinité des différents ligands pour l'ion Li^+ . Ces résultats mettent en évidence l'importante influence des molécules d'eau entourant les ions Li^+ empêchant ainsi une interaction avec les ligands.

Nos résultats mettent en évidence aussi qu'en ELL, le LI n'a pas seulement le rôle d'assurer l'électroneutralité entre les phases par des mécanismes d'échanges d'ions, mais il joue aussi un rôle synergique ou « coopératif » dans la complexation ligand-Li, permettant ainsi l'obtention d'une bonne extraction du lithium par certains ligands

(HBTA, C222) en ELL même s'ils ne permettent pas (ou très peu) de complexer les ions lithium lorsqu'ils sont entourés par des molécules d'eau.

Pour poursuivre le travail présenté dans cette partie, il serait utile d'effectuer des études supplémentaires, d'abord en milieu homogène en utilisant d'autres LIs afin de comparer les paramètres de complexation du lithium par les différents ligands dans différents LIs. Ensuite, en milieu biphasique afin de déterminer les paramètres thermodynamiques d'extraction du lithium et les comparer à ceux obtenus par la relation de Van't Hoff.

Conclusions générales et perspectives

Un des axes stratégiques sur lequel repose le développement d'une économie durable est le recyclage. L'hydrométallurgie consiste en une succession d'opérations chimiques caractérisées par la mise en solution d'un métal et son élaboration à partir de cette solution. Elle permettrait entre autres le recyclage de métaux essentiels à la société moderne d'une manière que l'on souhaite la plus écologiquement et économiquement durable. C'est la technique la mieux adaptée pour récupérer le lithium des BLI usagées avec un haut niveau de pureté. Une filière hydrométallurgique typique du recyclage des batteries repose principalement sur la dissolution des différents constituants des matériaux des batteries dans une solution d'acide concentré et puis sur la séparation des métaux valorisables par précipitation directe ou par ELL [71]. Au cours des dernières décennies, le stade de dissolution des BLI a été intensivement étudié dans le cadre des recherches se concentrant sur le recyclage des métaux comme le cobalt et le nickel pour des raisons économiques [71]. Pour cette raison, dans le présent travail, nous nous sommes penchés plus particulièrement sur l'étape d'ELL du lithium.

Au cours de ce projet de thèse, nous avons dirigé nos efforts vers le développement d'un nouveau système d'ELL du lithium associant un ou plusieurs extractants et un LI. Parallèlement, la compréhension des mécanismes d'extraction engendrés par ces systèmes a été étudiée en considérant le pH des milieux aqueux (acides et basiques), la composition des LIs et le type des extractants (neutres et acides). Ces travaux étaient motivés par la nécessité de récupérer le lithium des lixiviats des BLI par un système d'ELL efficace, sélectif et respectueux de l'environnement. Le développement d'un nouveau système d'extraction passe inévitablement par une connaissance des mécanismes d'extraction et des interactions ayant lieu lors de l'utilisation des LIs comme diluants. En effet, il a été conclu, dans de nombreuses études antérieures, que l'extraction d'ions métalliques dans les LIs est beaucoup plus complexe que dans les diluants moléculaires conventionnels.

Cette thèse de doctorat comporte cinq chapitres. Le premier chapitre décrit les connaissances actuelles sur le lithium et les batteries au lithium, ainsi que sur l'ELL des ions métalliques dans des LIs. Ce travail de recherche bibliographique nous a permis de comprendre les contraintes associées à l'extraction du lithium issu des BLI usagées et à l'utilisation des LIs pour l'extraction des ions métalliques par rapport aux systèmes

d'extraction conventionnels (utilisant les diluants moléculaires). Ce travail nous a permis également d'identifier les familles des principales molécules présentant des propriétés d'extraction vis-à-vis du lithium.

Les quatre derniers chapitres concernent nos principaux résultats. Les études présentées dans les chapitres 2, 3 et 4, décrivent chacune un système d'ELL pour l'extraction et la séparation du lithium en fonction de l'extractant et du milieu aqueux utilisés. Dans chaque étude, l'influence des principales conditions opératoires sur l'extraction du lithium a été systématiquement évaluée (la concentration en extractant, le pH des phases aqueuses, la concentration initiale du lithium, etc.). Cela avait pour but de déterminer les paramètres optimaux d'extraction, la sélectivité du système et de comprendre le(s) mécanisme(s) d'extraction. À cette fin, une méthode d'analyse reposant sur le principe d'électroneutralité, a été développée afin de déterminer les réactions d'extraction et de quantifier les contributions individuelles de chaque réaction.

Extraction du lithium en milieu acide par TBP (chapitre 2) et Cryptands (chapitre 3) : La première étude réalisée avec le TBP comme extractant a été basée sur des travaux récents de la littérature. Ces travaux ont montré que cet extractant combiné avec des LIs permet d'extraire efficacement le lithium. Notre contribution avait pour objectif d'apporter une meilleure description des mécanismes d'extraction. Nos résultats ont permis de mettre en évidence que la partition du lithium dans le système TBP/LI procède via deux mécanismes, à savoir par échange cationique et par transfert de paires d'ions. Les constantes d'équilibre d'extraction correspondantes ainsi que la stœchiométrie des complexes extraits ont été déterminées.

La deuxième étude a fait intervenir un autre type d'extractant : les cryptands. Nous avons démontré pour la première fois qu'une forte extraction efficace de lithium à partir de milieux acides ($\text{pH} = 2$) peut être obtenue en utilisant des cryptands (C222 et C221) dissous dans des LIs contrairement aux résultats obtenus avec un diluant moléculaire (l'octanol). L'étude des mécanismes d'extraction a mis en évidence que les deux ions du LI participent au processus d'extraction du lithium par C222, par échange cationique et transfert de paires d'ions, avec une prédominance du premier mécanisme.

La ressemblance des mécanismes d'extraction entre les deux premiers systèmes étudiés TBP/LI et C222/LI ainsi que leur incapacité commune à extraire le lithium en

milieu très acide ($\text{pH} < 1$) viennent du fait que les deux extractants utilisés sont des extractants neutres. De plus, la perte du cation du LI dans la phase aqueuse et la mauvaise sélectivité pour le lithium limitent leur utilisation à une échelle industrielle dans le domaine du recyclage des BLI.

Extraction du lithium en milieu basique par HBTA (chapitre 4) : la recherche bibliographique nous a amenés à s'intéresser à la famille des β -dicétones comme molécules extractantes d'intérêt pour le lithium. En effet, il a été démontré dans la littérature qu'un solvant d'extraction combinant une β -dicétone comme HBTA et un ligand neutre tel que le TOPO dans un solvant classique (kérosène) présente d'excellentes performances pour l'extraction du lithium à partir de milieux basiques. En utilisant le mélange synergique d'extractants mais avec des LIs comme diluants, nous avons entrepris une étude systématique de tous les paramètres susceptibles d'influer sur l'extraction du lithium. Les résultats obtenus nous ont permis de constater deux remarques très intéressantes : la première étant que l'HBTA seule dissoute dans un LI peut extraire efficacement le lithium sans l'aide d'un agent synergique tel que le TOPO, contrairement au cas où elle est dissoute dans un solvant classique. La deuxième est que les ions du LI ne participent pas à l'extraction du lithium, et donc il n'y a pas de perte de LI due à l'extraction du lithium comme cela était le cas avec les extractants TBP et C222 en milieu acide.

A l'issue de ce travail, il apparaît qu'il est relativement difficile de concevoir un système d'ELL capable d'extraire efficacement et sélectivement le lithium d'un lixiviat de BLI sans séparation préalable des différents cations présents avec l'ion Li^+ . En effet, la complexité de la solution, sa forte acidité, ou encore la forte hydratation du Li^+ , sans oublier les mécanismes d'extraction non favorables, rendent très compliquée l'extraction des ions lithium à partir d'un tel milieu. Pour cela, il est préférable d'extraire le lithium à pH alcalin, où la majorité des cations présents dans le lixiviat sont déjà éliminés. Le solvant d'extraction optimal dans ces conditions est celui combinant l'HBTA et le $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Ce système HBTA/LI satisfait la plupart des exigences : une efficacité et une sélectivité élevée, fait appel à un mécanisme d'extraction favorable, une dés-extraction de la phase organique possible avec de l'acide dilué, et présente un coût relativement réduit (pas d'utilisation d'agents synergiques).

Le dernier volet de cette thèse (**chapitre 5**) a été consacré à la compréhension fondamentale des mécanismes de complexation et des interactions métal-ligand impliquées dans les systèmes étudiés au moyen de la microcalorimétrie de titrage isotherme (ITC). Cette technique nous a notamment permis de mettre en évidence l'influence de deux composants sur l'extraction du lithium. D'une part, les molécules d'eau qui entourent l'ion Li^+ , empêchent certains ligands comme 12C4 d'avoir une interaction avec le lithium. Par conséquent, elles inhibent l'extraction du lithium par ces ligands bien qu'ils manifestent une forte affinité pour le lithium lorsque la teneur en eau du milieu est faible. Puis, il a été démontré que le LI n'a pas seulement le rôle d'assurer l'électroneutralité entre les phases par des mécanismes d'échanges d'ions, mais qu'il joue aussi un rôle synergique ou « coopératif » dans la complexation ligand-Li. La technique de l'ITC apparaît donc comme une technique prometteuse pour comprendre les différentes étapes mises en jeu au cours de l'ELL.

Dans le cadre des perspectives, nous proposons une filière hydrométallurgique de recyclage des BLI usagées, intégrant une étape d'ELL par le solvant d'extraction HBTA/[C₆mim][Tf₂N] (**Figure 6-11**). Cette filière comprend tout d'abord un prétraitement des BLI usagées permettant d'obtenir les matériaux actifs des électrodes sous forme d'une poudre appelée « black mass », et ensuite leur lixiviation dans un acide chlorhydrique concentré (4 M). L'augmentation du pH de la solution de lixiviation permet d'éliminer les impuretés (Fe, Al...) qui précipitent sous forme d'hydroxydes. Ces impuretés nuisent à l'efficacité de séparation des métaux valorisables (Co, Ni, Mn...). Après la récupération de ces métaux valorisables, le lithium peut être récupéré par ELL en utilisant le système HBTA/[C₆mim][Tf₂N]. Cette étape d'ELL permettrait de récupérer un produit final (précipité de lithium) avec une grande pureté, ce qui est difficile à réaliser lors d'une précipitation directe. Elle permettrait également de s'affranchir de l'étape d'évaporation souvent utilisée pour concentrer le lithium avant sa précipitation directe. Cependant des études plus approfondies devront être réalisées, pour améliorer la séparation du lithium vis-à-vis des métaux comme le calcium et pour étudier l'influence des phases aqueuses acides sur le LI après une utilisation répétée.

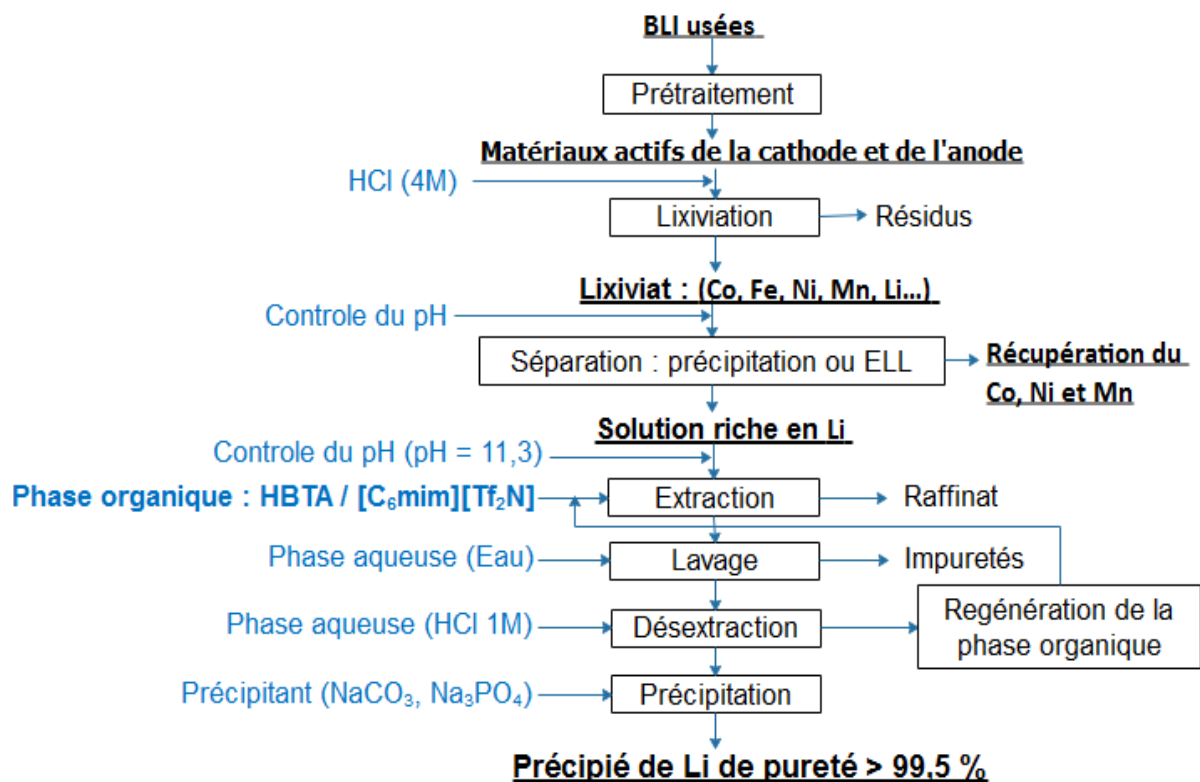


Figure 6-11. Schéma du procédé hydrométallurgique de récupération du lithium des BLI usagées en y intégrant l'étape d'extraction avec le système HBTA/[C₆mim][Tf₂N].

En parallèle, dans l'espoir de pouvoir extraire le lithium par voie directe, nous proposons que le solvant d'extraction C221/[C₈mim][Tf₂N] fasse l'objet d'une étude détaillée en ELL puisqu'il s'est avéré capable d'extraire le lithium efficacement ($D > 10$) à partir d'un milieu acide. Cette bonne efficacité d'extraction dans un LI très hydrophobe [C₈mim][Tf₂N], ce qui laisse penser que le mécanisme d'extraction est probablement différent de celui observé pour le système C222/[C₂mim][Tf₂N]. De plus, lors de l'étude microcalorimétrique, C221 a été le seul ligand capable de complexer le lithium même dans un milieu aqueux.

Enfin, l'utilisation de l'ITC en milieu biphasique devrait être développée de façon à mieux comprendre à l'échelle moléculaire les mécanismes d'ELL d'ions métalliques en milieu LI.

Bibliographie

- [1] D. D. Snyder et D. J. Montgomery, « Bulk Density of Separated Lithium Isotopes », *J. Chem. Phys.*, vol. 27, n° 5, p. 1033-1034, nov. 1957, doi: 10.1063/1.1743927.
- [2] « CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th ed Editor-in-Chief: David R. Lide (National Institute of Standards and Technology) CRC Press/Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL. 2007. 2640 pp. \$139.95. ISBN 0-8493-0488-1. », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, n° 1, p. 382-382, janv. 2008, doi: 10.1021/ja077011d.
- [3] B. Swain, « Recovery and recycling of lithium: A review », *Separation and Purification Technology*, vol. 172, p. 388-403, janv. 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2016.08.031.
- [4] J. Speirs, M. Contestabile, Y. Houari, et R. Gross, « The future of lithium availability for electric vehicle batteries », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 35, p. 183-193, juill. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.04.018.
- [5] L. T. Peiró, G. V. Méndez, et R. U. Ayres, « Lithium: Sources, Production, Uses, and Recovery Outlook », *JOM*, vol. 65, p. 986-996, 2013, doi: 10.1007/s11837-013-0666-4.
- [6] H. Chen et J. Shen, « A degradation-based sorting method for lithium-ion battery reuse », *PLOS ONE*, vol. 12, n° 10, p. e0185922, oct. 2017, doi: 10.1371/journal.pone.0185922.
- [7] G. Pistoia, J.-P. Wiaux, et S. P. Wolsky, *Used Battery Collection and Recycling*. Elsevier Science, 2001.
- [8] J. Xu, H. R. Thomas, R. W. Francis, K. R. Lum, J. Wang, et B. Liang, « A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries », *Journal of Power Sources*, vol. 177, n° 2, p. 512-527, mars 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.11.074.
- [9] D. Harvey, *Modern Analytical Chemistry*. McGraw-Hill, 2000.
- [10] J. Rydberg, C. Musikas, et G. R. Choppin, *Solvent Extraction Principles and Practice, Revised and Expanded*. Taylor & Francis, 1992.
- [11] D. Weng *et al.*, « Introduction of manganese based lithium-ion Sieve-A review », *Progress in Natural Science: Materials International*, mars 2020, doi: 10.1016/j.pnsc.2020.01.017.
- [12] « EUR-Lex - 02006R1907-20140410 - FR - EUR-Lex ». <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=CELEX%3A02006R1907-20140410>.
- [13] R. D. Rogers et K. R. Seddon, « Ionic Liquids--Solvents of the Future? », *Science*, vol. 302, n° 5646, p. 792-793, oct. 2003, doi: 10.1126/science.1090313.
- [14] I. Billard, « Chapter 256 - Ionic Liquids: New Hopes for Efficient Lanthanide/Actinide Extraction and Separation? », in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 43, J.-C. G. Bünzli et V. K. Pecharsky, Éd. Elsevier, 2013, p. 213-273.
- [15] N. Hirayama, « Ionic Liquids as Extraction Media for Metal Ions », *Journal of Ion Exchange*, vol. 22, n° 3, p. 73-80, 2011, doi: 10.5182/jaie.22.73.
- [16] J. D. Bracken, « The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide (Krebs, Robert E.) », *J. Chem. Educ.*, vol. 76, n° 4, p. 475, avr. 1999, doi: 10.1021/ed076p475.
- [17] D. W. Kim, S. R. Park, S. J. Kim, S. J. Kim, et H. J. Kim, « Separation of lithium isotope by NTOE compound », *J Radioanal Nucl Chem*, vol. 229, n° 1, p. 165-168, mars 1998, doi: 10.1007/BF02389468.

- [18] N. Ohtomo et K. Arakawa, « Neutron Diffraction Study of Aqueous Ionic Solutions. I. Aqueous Solutions of Lithium Chloride and Caesium Chloride », *BCSJ*, vol. 52, n° 10, p. 2755-2759, oct. 1979, doi: 10.1246/bcsj.52.2755.
- [19] G. Pálincás, T. Radnai, et F. Hajdu, « Ion-Solvent and Solvent-Solvent Interactions. X-ray Study of Aqueous Alkali Chloride Solutions », *Zeitschrift für Naturforschung A*, vol. 35, n° 1, p. 107-114, 2014, doi: 10.1515/zna-1980-0121.
- [20] P. Hessler, N. T. Maitra, et K. Burke, « Correlation in time-dependent density-functional theory », *J. Chem. Phys.*, vol. 117, n° 1, p. 72-81, juin 2002, doi: 10.1063/1.1479349.
- [21] P. R. Smirnov et V. N. Trostin, « Structure of the nearest surrounding of the Li⁺ ion in aqueous solutions of its salts », *Russ J Gen Chem*, vol. 76, n° 2, p. 175-182, févr. 2006, doi: 10.1134/S1070363206020034.
- [22] J. Mähler et I. Persson, « A Study of the Hydration of the Alkali Metal Ions in Aqueous Solution », *Inorg. Chem.*, vol. 51, n° 1, p. 425-438, janv. 2012, doi: 10.1021/ic2018693.
- [23] P. Chellan et P. J. Sadler, « The elements of life and medicines », *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 373, n° 2037, p. 20140182, mars 2015, doi: 10.1098/rsta.2014.0182.
- [24] J. Lang *et al.*, « High-purity electrolytic lithium obtained from low-purity sources using solid electrolyte », *Nature Sustainability*, vol. 3, n° 5, Art. n° 5, mai 2020, doi: 10.1038/s41893-020-0485-x.
- [25] C. W. Kamienski, D. P. McDonald, M. W. Stark, et J. R. Papcun, « Lithium and Lithium Compounds », in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, American Cancer Society, 2004.
- [26] L. Tondo *et al.*, « Clinical use of lithium salts: guide for users and prescribers », *International Journal of Bipolar Disorders*, vol. 7, n° 1, p. 16, juill. 2019, doi: 10.1186/s40345-019-0151-2.
- [27] J. A. Ober, « Mineral commodity summaries 2017 », U.S. Geological Survey, Reston, VA, USGS Unnumbered Series, 2017. [En ligne]. Disponible sur: <http://pubs.er.usgs.gov/publication/70180197>.
- [28] G. Martin, L. Rentsch, M. Höck, et M. Bertau, « Lithium market research – global supply, future demand and price development », *Energy Storage Materials*, vol. 6, p. 171-179, janv. 2017, doi: 10.1016/j.ensm.2016.11.004.
- [29] N. R. Council, *Minerals, Critical Minerals, and the U.S. Economy*. 2005.
- [30] R. Verma et M. M. Foss, « Battery Materials Value Chains », p. 30.
- [31] G. Pistoia, *Battery Operated Devices and Systems: From Portable Electronics to Industrial Products*. Elsevier, 2008.
- [32] G. E. Blomgren, « The Development and Future of Lithium Ion Batteries », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, n° 1, p. A5019-A5025, janv. 2017, doi: 10.1149/2.0251701jes.
- [33] M. Gras, « Recycling of metals from NiMH batteries : development of liquid-liquid selective extractions based on ionic liquids », phdthesis, Université Grenoble Alpes, 2018.
- [34] H. Vikström, S. Davidsson, et M. Höök, « Lithium availability and future production outlooks », *Applied Energy*, vol. 110, p. 252-266, oct. 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.04.005.
- [35] « Basic to Advanced Battery Information from Battery University ». <https://batteryuniversity.com>.
- [36] « EUR-Lex - 52011DC0112 - EN - EUR-Lex ». <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/fr/TXT/?uri=CELEX:52011DC0112>.
- [37] C. E. Sandy Thomas, « "How green are electric vehicles?" », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, n° 7, p. 6053-6062, avr. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.12.118.
- [38] « Lithium-ion Battery Costs: Squeezed Margins and New Business Models », *BloombergNEF*, juill. 10, 2017. <https://about.bnef.com/blog/lithium-ion-battery-costs-squeezed-margins-new-business-models>.
- [39] « Technology Roadmaps - Electric and plug-in hybrid electric vehicles », p. 52.

- [40] J.-M. Tarascon et M. Armand, « Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries », *Nature*, vol. 414, n° 6861, p. 359-367, nov. 2001, doi: 10.1038/35104644.
- [41] M. S. Whittingham, « Lithium Batteries and Cathode Materials », *Chem. Rev.*, vol. 104, n° 10, p. 4271-4302, oct. 2004, doi: 10.1021/cr020731c.
- [42] R. Brodd, *Batteries for Sustainability: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*. 2013.
- [43] G. Cao et C. J. Brinker, *Annual Review of Nano Research*. World Scientific, 2008.
- [44] N. Bensalah et H. Dawoud, « Review on Synthesis, Characterizations, and Electrochemical Properties of Cathode Materials for Lithium Ion Batteries », *Journal of Material Science & Engineering*, vol. 5, janv. 2016, doi: 10.4172/2169-0022.1000258.
- [45] M. Armand et J.-M. Tarascon, « Building better batteries », *Nature*, vol. 451, n° 7179, p. 652-657, févr. 2008, doi: 10.1038/451652a.
- [46] Z. Xiong, Y. S. Yun, et H.-J. Jin, « Applications of Carbon Nanotubes for Lithium Ion Battery Anodes », *Materials (Basel)*, vol. 6, n° 3, p. 1138-1158, mars 2013, doi: 10.3390/ma6031138.
- [47] D. Lin, Y. Liu, et Y. Cui, « Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries », *Nature Nanotechnology*, vol. 12, n° 3, p. 194-206, mars 2017, doi: 10.1038/nnano.2017.16.
- [48] P. Vargas, « Lithium and the Foreseeable Future », 2018.
- [49] G. Liu, Z. Zhao, et A. Ghahreman, « Novel approaches for lithium extraction from salt-lake brines: A review », *Hydrometallurgy*, vol. 187, p. 81-100, août 2019, doi: 10.1016/j.hydromet.2019.05.005.
- [50] M. S. Diallo, M. R. Kotte, et M. Cho, « Mining Critical Metals and Elements from Seawater: Opportunities and Challenges », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, n° 16, p. 9390-9399, août 2015, doi: 10.1021/acs.est.5b00463.
- [51] F. Meng, J. McNeice, S. S. Zadeh, et A. Ghahreman, « Review of Lithium Production and Recovery from Minerals, Brines, and Lithium-Ion Batteries », *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 0, n° 0, p. 1-19, oct. 2019, doi: 10.1080/08827508.2019.1668387.
- [52] T. Tran et V.-T. Luong, « Lithium Production Processes », 2015, p. 81-124.
- [53] L. Li, V. G. Deshmane, M. P. Paranthaman, R. Bhave, B. A. Moyer, et S. Harrison, « Lithium Recovery from Aqueous Resources and Batteries: A Brief Review », *Johnson Matthey Technology Review*, vol. 62, n° 2, p. 161-176, avr. 2018, doi: 10.1595/205651317X696676.
- [54] *Technologies for Extracting Valuable Metals and Compounds from Geothermal Fluids*. United States. Department of Energy. Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, 2014.
- [55] J. Lee et E. Chung, « Lithium recovery by solvent extraction from simulated shale gas produced water – Impact of organic compounds », *Applied Geochemistry*, vol. 116, p. 104571, mai 2020, doi: 10.1016/j.apgeochem.2020.104571.
- [56] J.-P. Hauet et J.-P. Hauet, « Du lithium en Alsace », *REE 2019-4*, vol. 2019, n° 4, sept. 2019, doi: 10.23723/1301:2019-4/27111.
- [57] A. Kumar, H. Fukuda, T. A. Hatton, et J. H. Lienhard, « Lithium Recovery from Oil and Gas Produced Water: A Need for a Growing Energy Industry », *ACS Energy Lett.*, vol. 4, n° 6, p. 1471-1474, juin 2019, doi: 10.1021/acsenergylett.9b00779.
- [58] J. Schaller, T. Headley, S. Prigent, et R. Breuer, « Potential mining of lithium, beryllium and strontium from oilfield wastewater after enrichment in constructed wetlands and ponds », *Science of The Total Environment*, vol. 493, p. 910-913, sept. 2014, doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.06.097.
- [59] L. Li *et al.*, « The Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries: a Review of Current Processes and Technologies », *Electrochem. Energ. Rev.*, vol. 1, n° 4, p. 461-482, déc. 2018, doi: 10.1007/s41918-018-0012-1.

- [60] J. Ordoñez, E. J. Gago, et A. Girard, « Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 60, p. 195-205, juill. 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.12.363.
- [61] Manager, « Recycling Rates of Metals », mars 2017. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.resourcepanel.org/reports/recycling-rates-metals>.
- [62] D. Kushnir, « Lithium Ion Battery Recycling Technology 2015 », p. 56.
- [63] A. Sonoc, J. Jeswiet, et V. K. Soo, « Opportunities to Improve Recycling of Automotive Lithium Ion Batteries », *Procedia CIRP*, vol. 29, p. 752-757, janv. 2015, doi: 10.1016/j.procir.2015.02.039.
- [64] N. Bahaloo-Horeh, F. Vakilchah, et S. M. Mousavi, « Bio-hydrometallurgical Methods For Recycling Spent Lithium-Ion Batteries », in *Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries: Processing Methods and Environmental Impacts*, L. An, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2019, p. 161-197.
- [65] B. Hiskey, « Metallurgy, Survey », in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, American Cancer Society, 2000.
- [66] X. Zheng *et al.*, « A Mini-Review on Metal Recycling from Spent Lithium Ion Batteries », *Engineering*, vol. 4, n° 3, p. 361-370, juin 2018, doi: 10.1016/j.eng.2018.05.018.
- [67] O. Velgosová, J. Kaduková, R. Marcinčáková, A. Mrázíková, et L. Fröhlich, « The Role of Main Leaching Agents Responsible for Ni Bioleaching from spent Ni-Cd Batteries », *Separation Science and Technology*, vol. 49, n° 3, p. 438-444, févr. 2014, doi: 10.1080/01496395.2013.836228.
- [68] L. An, Éd., *Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries: Processing Methods and Environmental Impacts*. Springer International Publishing, 2019.
- [69] O. Velázquez-Martínez, J. Valio, A. Santasalo-Aarnio, M. Reuter, et R. Serna-Guerrero, « A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective », *Batteries*, vol. 5, n° 4, Art. n° 4, déc. 2019, doi: 10.3390/batteries5040068.
- [70] C. Hanisch, J. Diekmann, A. Stieger, W. Haselrieder, et A. Kwade, « Recycling of Lithium-Ion Batteries », in *Handbook of Clean Energy Systems*, American Cancer Society, 2015, p. 1-24.
- [71] Y. Yao, M. Zhu, Z. Zhao, B. Tong, Y. Fan, et Z. Hua, « Hydrometallurgical Processes for Recycling Spent Lithium-Ion Batteries: A Critical Review », *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 6, n° 11, p. 13611-13627, nov. 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b03545.
- [72] F. Wang *et al.*, « Recovery of valuable materials from spent lithium-ion batteries by mechanical separation and thermal treatment », *Journal of Cleaner Production*, vol. 185, p. 646-652, juin 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.03.069.
- [73] P. Mozur et S.-H. Lee, « Samsung to Recall 2.5 Million Galaxy Note 7s Over Battery Fires », *The New York Times*, sept. 02, 2016.
- [74] M. J. Loveridge *et al.*, « Looking Deeper into the Galaxy (Note 7) », *Batteries*, vol. 4, n° 1, Art. n° 1, mars 2018, doi: 10.3390/batteries4010003.
- [75] J. Wang, M. Chen, H. Chen, T. Luo, et Z. Xu, « Leaching Study of Spent Li-ion Batteries », *Procedia Environmental Sciences*, vol. 16, p. 443-450, janv. 2012, doi: 10.1016/j.proenv.2012.10.061.
- [76] L. P. Yao, Q. Zeng, T. Qi, et J. Li, « An environmentally friendly discharge technology to pretreat spent lithium-ion batteries », *Journal of Cleaner Production*, vol. 245, p. 118820, févr. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118820.
- [77] S. Castillo, F. Ansart, C. Laberty-Robert, et J. Portal, « Advances in the recovering of spent lithium battery compounds », *Journal of Power Sources*, vol. 112, n° 1, p. 247-254, oct. 2002, doi: 10.1016/S0378-7753(02)00361-0.
- [78] J. Ordoñez, E. J. Gago, et A. Girard, « Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 60, p. 195-205, juill. 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.12.363.

- [79] O. E. Bankole, C. Gong, et L. Lei, « Battery Recycling Technologies: Recycling Waste Lithium Ion Batteries with the Impact on the Environment In-View », *Journal of Environment and Ecology*, vol. 4, n° 1, Art. n° 1, juin 2013, doi: 10.5296/jee.v4i1.3257.
- [80] L. Li *et al.*, « Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process », *Journal of Power Sources*, vol. 262, p. 380-385, sept. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.04.013.
- [81] L. Yao, Y. Feng, et G. Xi, « A new method for the synthesis of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ from waste lithium ion batteries », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 55, p. 44107-44114, mai 2015, doi: 10.1039/C4RA16390G.
- [82] C. Liu, J. Lin, H. Cao, Y. Zhang, et Z. Sun, « Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review », *Journal of Cleaner Production*, vol. 228, p. 801-813, août 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.04.304.
- [83] A. A. Nayl, R. A. Elkhatab, S. M. Badawy, et M. A. El-Khateeb, « Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries », *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, p. S3632-S3639, mai 2017, doi: 10.1016/j.arabjc.2014.04.001.
- [84] L. Sun et K. Qiu, « Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 194, p. 378-384, oct. 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.07.114.
- [85] C. K. Lee et K.-I. Rhee, « Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes », *Hydrometallurgy*, vol. 68, n° 1, p. 5-10, févr. 2003, doi: 10.1016/S0304-386X(02)00167-6.
- [86] P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, T. M. Suzuki, et K. Inoue, « Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries », *Hydrometallurgy*, vol. 47, n° 2, p. 259-271, janv. 1998, doi: 10.1016/S0304-386X(97)00050-9.
- [87] P. Meshram, B. D. Pandey, et T. R. Mankhand, « Recovery of valuable metals from cathodic active material of spent lithium ion batteries: Leaching and kinetic aspects », *Waste Management*, vol. 45, p. 306-313, nov. 2015, doi: 10.1016/j.wasman.2015.05.027.
- [88] F. Pagnanelli *et al.*, « Acid reducing leaching of cathodic powder from spent lithium ion batteries: Glucose oxidative pathways and particle area evolution », *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, n° 5, p. 3201-3207, sept. 2014, doi: 10.1016/j.jiec.2013.11.066.
- [89] K. Tanong, L. Coudert, M. Chartier, G. Mercier, et J.-F. Blais, « Study of the factors influencing the metals solubilisation from a mixture of waste batteries by response surface methodology », *Environ Technol*, vol. 38, n° 24, p. 3167-3179, déc. 2017, doi: 10.1080/09593330.2017.1291756.
- [90] P. Meshram, B. D. Pandey, et T. R. Mankhand, « Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching », *Chemical Engineering Journal*, vol. 281, p. 418-427, déc. 2015, doi: 10.1016/j.cej.2015.06.071.
- [91] Y. Guo, F. Li, H. Zhu, G. Li, J. Huang, et W. He, « Leaching lithium from the anode electrode materials of spent lithium-ion batteries by hydrochloric acid (HCl) », *Waste Management*, vol. 51, p. 227-233, mai 2016, doi: 10.1016/j.wasman.2015.11.036.
- [92] J. Kang, G. Senanayake, J. Sohn, et S. M. Shin, « Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272 », *Hydrometallurgy*, vol. 100, n° 3, p. 168-171, janv. 2010, doi: 10.1016/j.hydromet.2009.10.010.
- [93] Y. Yang, S. Lei, S. Song, W. Sun, et L. Wang, « Stepwise recycling of valuable metals from Ni-rich cathode material of spent lithium-ion batteries », *Waste Management*, vol. 102, p. 131-138, févr. 2020, doi: 10.1016/j.wasman.2019.09.044.
- [94] A. A. Nayl, M. M. Hamed, et S. E. Rizk, « Selective extraction and separation of metal values from leach liquor of mixed spent Li-ion batteries », *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 55, p. 119-125, oct. 2015, doi: 10.1016/j.jtice.2015.04.006.
- [95] D. Pant et T. Dolker, « Green and facile method for the recovery of spent Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide (NMC) based Lithium ion batteries », *Waste Management*, vol. 60, p. 689-695, févr. 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2016.09.039.

- [96] Y. Huang *et al.*, « A stepwise recovery of metals from hybrid cathodes of spent Li-ion batteries with leaching-flotation-precipitation process », *Journal of Power Sources*, vol. 325, p. 555-564, sept. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.06.072.
- [97] C. Peng, F. Liu, Z. Wang, B. P. Wilson, et M. Lundström, « Selective extraction of lithium (Li) and preparation of battery grade lithium carbonate (Li₂CO₃) from spent Li-ion batteries in nitrate system », *Journal of Power Sources*, vol. 415, p. 179-188, mars 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.01.072.
- [98] A. Porvali *et al.*, « Mechanical and hydrometallurgical processes in HCl media for the recycling of valuable metals from Li-ion battery waste », *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 142, p. 257-266, mars 2019, doi: 10.1016/j.resconrec.2018.11.023.
- [99] A. Chagnes et J. Swiatowska, *Lithium Process Chemistry: Resources, Extraction, Batteries, and Recycling*. Elsevier, 2015.
- [100] D. Defives et A. Rojey, *Transfert de matière: efficacité des opérations de séparation du génie chimique*. Editions TECHNIP, 1976.
- [101] E. Abe, S. G. Delye, et J. C. Alvarez, « Extraction liquide-liquide : théorie, applications, difficultés », *Ann Toxicol Anal*, vol. 22, n° 2, p. 51-59, 2010, doi: 10.1051/ata/2010018.
- [102] Y. A. El-Nadi, « Solvent Extraction and Its Applications on Ore Processing and Recovery of Metals: Classical Approach », *Separation & Purification Reviews*, vol. 46, n° 3, p. 195-215, juill. 2017, doi: 10.1080/15422119.2016.1240085.
- [103] G. COTE, « Extraction liquide-liquide - Présentation générale », *Ref: TIP452WEB - « Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique »*, juin 10, 2017. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-extractions-fluide-fluide-et-fluide-solide-42332210/extraction-liquide-liquide-j2760>.
- [104] N. M. Rice, H. M. N. H. Irving, et M. A. Leonard, « Nomenclature for liquid-liquid distribution (solvent extraction) (IUPAC Recommendations 1993) », *Pure Appl. Chem.*, vol. 65, n° 11, p. 2373-2396, 1993, doi: 10.1351/pac199365112373.
- [105] N. M. Rice, « 12B. Liquid-Liquid Distribution (Solvent Extraction) (IUPAC Recommendations 1993) », p. 20.
- [106] T. Kirsch, H. Ziegenfuß, et G. Maurer, « Distribution of citric, acetic and oxalic acids between water and organic solutions of tri-n-octylamine », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 129, n° 1, p. 235-266, mars 1997, doi: 10.1016/S0378-3812(96)03154-8.
- [107] R. G. Pearson, « Hard and Soft Acids and Bases », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 85, n° 22, p. 3533-3539, nov. 1963, doi: 10.1021/ja00905a001.
- [108] R. D. Hancock et A. E. Martell, « Ligand design for selective complexation of metal ions in aqueous solution », *Chem. Rev.*, vol. 89, n° 8, p. 1875-1914, déc. 1989, doi: 10.1021/cr00098a011.
- [109] D. S. Flett, « Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants », *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 690, n° 10, p. 2426-2438, mai 2005, doi: 10.1016/j.jorganchem.2004.11.037.
- [110] A. Matthew Wilson, P. J. Bailey, P. A. Tasker, J. R. Turkington, R. A. Grant, et J. B. Love, « Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy », *Chemical Society Reviews*, vol. 43, n° 1, p. 123-134, 2014, doi: 10.1039/C3CS60275C.
- [111] R. Lommelen, T. Vander Hoogerstraete, B. Onghena, I. Billard, et K. Binnemans, « Model for Metal Extraction from Chloride Media with Basic Extractants: A Coordination Chemistry Approach », *Inorg. Chem.*, vol. 58, n° 18, p. 12289-12301, sept. 2019, doi: 10.1021/acs.inorgchem.9b01782.
- [112] D. Dupont, D. Depuydt, et K. Binnemans, « Overview of the Effect of Salts on Biphasic Ionic Liquid/Water Solvent Extraction Systems: Anion Exchange, Mutual Solubility, and Thermomorphic Properties », *J. Phys. Chem. B*, vol. 119, n° 22, p. 6747-6757, juin 2015, doi: 10.1021/acs.jpbc.5b02980.
- [113] V. V. Ramakrishna et S. K. Patil, « Synergic extraction of actinides », in *New Developments*, Berlin, Heidelberg, 1984, p. 35-90, doi: 10.1007/BFb0111654.

- [114] G. R. Choppin et A. Morgenstern, « Thermodynamics of Solvent Extraction », *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 18, n° 6, p. 1029-1049, nov. 2000, doi: 10.1080/07366290008934721.
- [115] J. S. Wilkes, « Molten Salts and Ionic Liquids - Are They Not the Same Thing? », *ECS Trans.*, vol. 3, n° 35, p. 3-7, oct. 2007, doi: 10.1149/1.2798641.
- [116] E. A. Turner, C. C. Pye, et R. D. Singer, « Use of ab Initio Calculations toward the Rational Design of Room Temperature Ionic Liquids », *J. Phys. Chem. A*, vol. 107, n° 13, p. 2277-2288, avr. 2003, doi: 10.1021/jp021694w.
- [117] J. Park, Y. Jung, P. Kusumah, J. Lee, K. Kwon, et C. K. Lee, « Application of Ionic Liquids in Hydrometallurgy », *Int J Mol Sci*, vol. 15, n° 9, p. 15320-15343, août 2014, doi: 10.3390/ijms150915320.
- [118] N. V. Plechkova et K. R. Seddon, « Applications of ionic liquids in the chemical industry », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, n° 1, p. 123-150, déc. 2007, doi: 10.1039/B006677J.
- [119] C. Chiappe et D. Pieraccini, « Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity », *Journal of Physical Organic Chemistry*, vol. 18, n° 4, p. 275-297, 2005, doi: 10.1002/poc.863.
- [120] P. WALDEN, « Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts », *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)*, vol. 1800, 1914. [En ligne]. Disponible sur: <https://ci.nii.ac.jp/naid/10025720020>.
- [121] H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller, et R. A. Osteryoung, « Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 97, n° 11, p. 3264-3265, mai 1975, doi: 10.1021/ja00844a081.
- [122] R. J. Gale, B. Gilbert, et R. A. Osteryoung, « Raman spectra of molten aluminum chloride: 1-butylpyridinium chloride systems at ambient temperatures », *Inorg. Chem.*, vol. 17, n° 10, p. 2728-2729, oct. 1978, doi: 10.1021/ic50188a008.
- [123] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, et C. L. Hussey, « Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis », 1982, doi: 10.1021/ic00133a078.
- [124] J. S. Wilkes et M. J. Zaworotko, « Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids », *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, n° 13, p. 965-967, janv. 1992, doi: 10.1039/C39920000965.
- [125] M. FREEMANTLE, « DESIGNER SOLVENTS », *Chem. Eng. News Archive*, vol. 76, n° 13, p. 32-37, mars 1998, doi: 10.1021/cen-v076n013.p032.
- [126] M. J. Earle et K. R. Seddon, « Ionic liquids. Green solvents for the future », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 72, n° 7, p. 1391-1398, 2000, doi: 10.1351/pac200072071391.
- [127] R. and Markets, « Ionic Liquids Markets, 2024: Environmentally Sustainable Solvent, Energy Storage and Separation Processes ». <https://www.prnewswire.com/news-releases/ionic-liquids-markets-2024-environmentally-sustainable-solvent-energy-storage-and-separation-processes-300961865.html>.
- [128] T. Peppel, C. Roth, K. Fumino, D. Paschek, M. Köckerling, et R. Ludwig, « The Influence of Hydrogen-Bond Defects on the Properties of Ionic Liquids », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, n° 29, p. 6661-6665, 2011, doi: 10.1002/anie.201100199.
- [129] B. B. Mishra, D. Kumar, A. S. Singh, R. P. Tripathi, et V. K. Tiwari, « Chapter 17 - Ionic Liquids-Prompted Synthesis of Biologically Relevant Five- and Six-Membered Heterocyclic Skeletons: An Update », in *Green Synthetic Approaches for Biologically Relevant Heterocycles*, G. Brahmachari, Éd. Boston: Elsevier, 2015, p. 437-493.
- [130] V. Strehmel, « Introduction to Ionic Liquids », in *Dielectric Properties of Ionic Liquids*, M. Paluch, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2016, p. 1-27.
- [131] J. S. Wilkes, « Properties of Ionic Liquid Solvents for Catalysis », *ChemInform*, vol. 36, n° 1, 2005, doi: 10.1002/chin.200501223.
- [132] P. Anastas, J. C. Warner, et J. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Reprint. Oxford: OUP USA, 2000.
- [133] M. Abraham, *Encyclopedia of Sustainable Technologies*. Elsevier, 2017.

- [134] L. Ropel, L. S. Belvèze, S. N. V. K. Aki, M. A. Stadtherr, et J. F. Brennecke, « Octanol–water partition coefficients of imidazolium-based ionic liquids », *Green Chem.*, vol. 7, n° 2, p. 83-90, févr. 2005, doi: 10.1039/B410891D.
- [135] S. Dai, Y. H. Ju, et C. E. Barnes, « Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids† », *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, n° 8, p. 1201-1202, janv. 1999, doi: 10.1039/A809672D.
- [136] B. S. Mohite et S. M. Khopkar, « Solvent extraction separation of strontium as 18-crown-6 complex with picrate ion », *Anal. Chem.*, vol. 59, n° 8, p. 1200-1203, avr. 1987, doi: 10.1021/ac00135a027.
- [137] M. L. Dietz et J. A. Dzielawa, « Ion-exchange as a mode of cation transfer into room-temperature ionic liquids containing crown ethers: implications for the 'greenness' of ionic liquids as diluents in liquid–liquid extraction », *Chem. Commun.*, n° 20, p. 2124-2125, oct. 2001, doi: 10.1039/B104349H.
- [138] A. N. Turanov, V. K. Karandashev, et V. E. Baulin, « Effect of Anions on the Extraction of Lanthanides (III) by N,N'-Dimethyl-N,N'-Diphenyl-3-Oxapentanediamide », *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 26, n° 2, p. 77-99, mars 2008, doi: 10.1080/07366290801904871.
- [139] P. Giridhar, K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, et P. R. V. Rao, « Synthesis of phosphinic acid resin using acidic 1-butyl-3-methylimidazolium chloroaluminate ionic liquid as catalyst », *Desalination*, vol. 232, n° 1, p. 11-19, nov. 2008, doi: 10.1016/j.desal.2007.12.012.
- [140] T. J. Bell et Y. Ikeda, « The application of novel hydrophobic ionic liquids to the extraction of uranium(VI) from nitric acid medium and a determination of the uranyl complexes formed », *Dalton Trans.*, vol. 40, n° 39, p. 10125-10130, sept. 2011, doi: 10.1039/C1DT10755K.
- [141] F. Kubota *et al.*, « Application of ionic liquids to extraction separation of rare earth metals with an effective diglycol amic acid extractant », *CHEM. ENGNG. (JAPAN)*, vol. 44, n° 5, p. 307-312, mai 2011, doi: 10.1252/jcej.11we005.
- [142] A. N. Turanov, V. K. Karandashev, et M. Boltoeva, « Solvent extraction of intra-lanthanides using a mixture of TBP and TODGA in ionic liquid », *Hydrometallurgy*, vol. 195, p. 105367, août 2020, doi: 10.1016/j.hydromet.2020.105367.
- [143] E. Quijada-Maldonado, F. Sánchez, B. Pérez, R. Tapia, et J. Romero, « Task-Specific Ionic Liquids as Extractants for the Solvent Extraction of Molybdenum(VI) from Aqueous Solution Using Different Commercial Ionic Liquids as Diluents », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, n° 5, p. 1621-1629, févr. 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.7b04147.
- [144] A. Stojanovic et B. K. Keppler, « Ionic Liquids as Extracting Agents for Heavy Metals », *Separation Science and Technology*, vol. 47, n° 2, p. 189-203, janv. 2012, doi: 10.1080/01496395.2011.620587.
- [145] A. E. Visser *et al.*, « Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions », *Chemical Communications*, vol. 0, n° 1, p. 135-136, 2001, doi: 10.1039/B008041L.
- [146] P. Nockemann *et al.*, « Carboxyl-Functionalized Task-Specific Ionic Liquids for Solubilizing Metal Oxides », *Inorg. Chem.*, vol. 47, n° 21, p. 9987-9999, nov. 2008, doi: 10.1021/ic801213z.
- [147] H. Mehdi, K. Binnemans, K. V. Hecke, L. V. Meervelt, et P. Nockemann, « Hydrophobic ionic liquids with strongly coordinating anions », *Chem. Commun.*, vol. 46, n° 2, p. 234-236, déc. 2009, doi: 10.1039/B914977E.
- [148] Y. Zhou, S. Boudesocque, A. Mohamadou, et L. Dupont, « Extraction of Metal Ions with Task Specific Ionic Liquids: Influence of a Coordinating Anion », *Separation Science and Technology*, vol. 50, n° 1, p. 38-44, janv. 2015, doi: 10.1080/01496395.2014.952747.
- [149] S. Boudesocque, A. Mohamadou, L. Dupont, A. Martinez, et I. Déchamps, « Use of dicyanamide ionic liquids for extraction of metal ions », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 109, p. 107894-107904, nov. 2016, doi: 10.1039/C6RA18991A.
- [150] M. Atanassova, « Synergistic Solvent Extraction and Separation of Lanthanide(III) Ions with 4-Benzoyl-3-Phenyl-5-Isoxazolone and the Quaternary Ammonium Salt », *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 27, n° 2, p. 159-171, mars 2009, doi: 10.1080/07366290802674655.

- [151] M. Atanassova et I. L. Dukov, « Synergistic solvent extraction and separation of trivalent lanthanide metals with mixtures of 4-benzoyl-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one and aliquat 336 », *Separation and Purification Technology*, vol. 40, n° 2, p. 171-176, déc. 2004, doi: 10.1016/j.seppur.2004.02.007.
- [152] A. Ouadi, O. Klimchuk, C. Gaillard, et I. Billard, « Solvent extraction of U(VI) by task specific ionic liquids bearing phosphoryl groups », *Green Chem.*, vol. 9, n° 11, p. 1160-1162, oct. 2007, doi: 10.1039/B703642F.
- [153] X. Sun, Y. Ji, F. Hu, B. He, J. Chen, et D. Li, « The inner synergistic effect of bifunctional ionic liquid extractant for solvent extraction », *Talanta*, vol. 81, n° 4-5, p. 1877-1883, juin 2010, doi: 10.1016/j.talanta.2010.03.041.
- [154] K. Shimojo et M. Goto, « Solvent Extraction and Stripping of Silver Ions in Room-Temperature Ionic Liquids Containing Calixarenes », *Anal. Chem.*, vol. 76, n° 17, p. 5039-5044, sept. 2004, doi: 10.1021/ac049549x.
- [155] F. Kubota *et al.*, « Extraction behavior of indium with TOPO into ionic liquids », *Solvent Extraction Research and Development*, vol. 16, p. 151-155, sept. 2009.
- [156] P. K. Mohapatra, « Actinide ion extraction using room temperature ionic liquids: opportunities and challenges for nuclear fuel cycle applications », *Dalton Trans.*, vol. 46, n° 6, p. 1730-1747, févr. 2017, doi: 10.1039/C6DT04898F.
- [157] C. H. C. Janssen, A. Sánchez, G.-J. Witkamp, et M. N. Kobra, « A Novel Mechanism for the Extraction of Metals from Water to Ionic Liquids », *ChemPhysChem*, vol. 14, n° 16, p. 3806-3813, nov. 2013, doi: 10.1002/cphc.201300686.
- [158] M. P. Jensen, J. A. Dzielawa, P. Rickert, et M. L. Dietz, « EXAFS Investigations of the Mechanism of Facilitated Ion Transfer into a Room-Temperature Ionic Liquid », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, n° 36, p. 10664-10665, sept. 2002, doi: 10.1021/ja027476y.
- [159] J. Wankowski, « Fundamental Studies of Metal Ion Extraction into Ionic Liquids By Macrocyclic Polyethers », *Theses and Dissertations*, mai 2017, [En ligne]. Disponible sur: <https://dc.uwm.edu/etd/1550>.
- [160] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, H. L. Munro, R. K. Rasheed, et V. Tambyrajah, « Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains », *Chem. Commun.*, n° 19, p. 2010-2011, oct. 2001, doi: 10.1039/B106357J.
- [161] A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies, et R. K. Rasheed, « Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, n° 29, p. 9142-9147, juill. 2004, doi: 10.1021/ja048266j.
- [162] D. J. G. P. van Osch, L. F. Zubeir, A. van den Bruinhorst, M. A. A. Rocha, et M. C. Kroon, « Hydrophobic deep eutectic solvents as water-immiscible extractants », *Green Chem.*, vol. 17, n° 9, p. 4518-4521, sept. 2015, doi: 10.1039/C5GC01451D.
- [163] A. K. Dwamena, « Recent Advances in Hydrophobic Deep Eutectic Solvents for Extraction », *Separations*, vol. 6, n° 1, Art. n° 1, mars 2019, doi: 10.3390/separations6010009.
- [164] E. L. Smith, A. P. Abbott, et K. S. Ryder, « Deep Eutectic Solvents (DESS) and Their Applications », *Chem. Rev.*, vol. 114, n° 21, p. 11060-11082, nov. 2014, doi: 10.1021/cr300162p.
- [165] S. Murodjon, X. Yu, M. Li, J. Duo, et T. Deng, « Lithium Recovery from Brines Including Seawater, Salt Lake Brine, Underground Water and Geothermal Water », *Thermodynamics and Energy Engineering*, janv. 2020, doi: 10.5772/intechopen.90371.
- [166] X. Luo *et al.*, « Recovery of Lithium from Wastewater Using Development of Li Ion-Imprinted Polymers », *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 3, n° 3, p. 460-467, mars 2015, doi: 10.1021/sc500659h.
- [167] Y. K. Receptoğlu *et al.*, « Equilibrium and Kinetic Studies on Lithium Adsorption from Geothermal Water by λ -MnO₂ », *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 35, n° 3, p. 221-231, avr. 2017, doi: 10.1080/07366299.2017.1319235.
- [168] J. Kim, S. Oh, et S.-Y. Kwak, « Magnetically separable magnetite–lithium manganese oxide nanocomposites as reusable lithium adsorbents in aqueous lithium resources », *Chemical Engineering Journal*, vol. 281, p. 541-548, déc. 2015, doi: 10.1016/j.cej.2015.06.090.

- [169] M. Moazeni, H. Hajipour, M. Askari, et M. Nusheh, « Hydrothermal synthesis and characterization of titanium dioxide nanotubes as novel lithium adsorbents », *Materials Research Bulletin*, vol. 61, p. 70-75, janv. 2015, doi: 10.1016/j.materresbull.2014.09.069.
- [170] X. Shi, Z. Zhang, D. Zhou, L. Zhang, B. Chen, et L. Yu, « Synthesis of Li⁺ adsorbent (H₂TiO₃) and its adsorption properties », *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 23, n° 1, p. 253-259, janv. 2013, doi: 10.1016/S1003-6326(13)62453-X.
- [171] « Projet Lithium : un nouveau territoire de développement | Eramet ». <https://www.eramet.com/fr/activites/projets-de-developpement/projet-lithium-un-nouveau-territoire-de-developpement>.
- [172] M. Boualleg, O. LAFON, F. A. P. BURDET, et R. C. J. R. SOULAIROL, « Method of preparing an adsorbent material shaped in the absence of binder and method of extracting lithium from saline solutions using said material », WO2015097202A1, juill. 02, 2015.
- [173] A. Battistel, M. S. Palagonia, D. Brogioli, F. L. Mantia, et R. Trócoli, « Electrochemical Methods for Lithium Recovery: A Comprehensive and Critical Review », *Advanced Materials*, vol. 32, n° 23, p. 1905440, 2020, doi: 10.1002/adma.201905440.
- [174] H. Kanoh, K. Ooi, Y. Miyai, et S. Katoh, « Electrochemical Recovery of Lithium Ions in the Aqueous Phase », *Separation Science and Technology*, vol. 28, n° 1-3, p. 643-651, janv. 1993, doi: 10.1080/01496399308019512.
- [175] S. Kim, H. Joo, T. Moon, S.-H. Kim, et J. Yoon, « Rapid and selective lithium recovery from desalination brine using an electrochemical system », *Environ. Sci.: Processes Impacts*, vol. 21, n° 4, p. 667-676, avr. 2019, doi: 10.1039/C8EM00498F.
- [176] A. Battistel, M. S. Palagonia, D. Brogioli, F. La Mantia, et R. Trócoli, « Electrochemical Methods for Lithium Recovery: A Comprehensive and Critical Review. », *Adv Mater*, p. e1905440-e1905440, 2020.
- [177] X. Li, Y. Mo, W. Qing, S. Shao, C. Y. Tang, et J. Li, « Membrane-based technologies for lithium recovery from water lithium resources: A review », *Journal of Membrane Science*, vol. 591, p. 117317, déc. 2019, doi: 10.1016/j.memsci.2019.117317.
- [178] G. Zante, M. Boltoeva, A. Masmoudi, R. Barillon, et D. Trebouet, « Lithium extraction from complex aqueous solutions using supported ionic liquid membranes », *Journal of Membrane Science*, vol. 580, p. 62-76, 2019, doi: 10.1016/j.memsci.2019.03.013.
- [179] C. A. Quist-Jensen, A. Ali, E. Drioli, et F. Macedonio, « Perspectives on mining from sea and other alternative strategies for minerals and water recovery – The development of novel membrane operations », *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 94, p. 129-134, janv. 2019, doi: 10.1016/j.jtice.2018.02.002.
- [180] J. F. Song, L. D. Nghiem, X.-M. Li, et T. He, « Lithium extraction from Chinese salt-lake brines: opportunities, challenges, and future outlook », *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, vol. 3, n° 4, p. 593-597, juin 2017, doi: 10.1039/C7EW00020K.
- [181] L. Ji *et al.*, « Extraction equilibria of lithium with N,N-bis(2-ethylhexyl)-3-oxobutanamide and tributyl phosphate in kerosene and FeCl₃ », *Hydrometallurgy*, vol. 164, p. 304-312, sept. 2016, doi: 10.1016/j.hydromet.2016.06.022.
- [182] H. Su *et al.*, « Combining Selective Extraction and Easy Stripping of Lithium Using a Ternary Synergistic Solvent Extraction System through Regulation of Fe³⁺ Coordination », *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, janv. 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b06432.
- [183] Z. Zhou, W. Qin, et W. Fei, « Extraction Equilibria of Lithium with Tributyl Phosphate in Three Diluents », *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 56, p. 3518-3522, juill. 2011, doi: 10.1021/je200246x.
- [184] L. L. Burger, « Uranium and Plutonium Extraction by Organophosphorus Compounds », *J. Phys. Chem.*, vol. 62, n° 5, p. 590-593, mai 1958, doi: 10.1021/j150563a017.
- [185] J. R. Kumar, J.-S. Kim, J.-Y. Lee, et H.-S. Yoon, « A Brief Review on Solvent Extraction of Uranium from Acidic Solutions », *Separation & Purification Reviews*, vol. 40, n° 2, p. 77-125, févr. 2011, doi: 10.1080/15422119.2010.549760.

- [186] C. F. Baes, R. A. Zingaro, et C. F. Coleman, « The Extraction of Uranium(VI) from Acid Perchlorate Solutions by Di-(2-ethyl-hexyl) -Phosphoric Acid in n-Hexane », *J. Phys. Chem.*, vol. 62, n° 2, p. 129-136, févr. 1958, doi: 10.1021/j150560a001.
- [187] L. Yuan, M. Sun, X. Liao, Y. Zhao, Z. Chai, et W. Shi, « Solvent extraction of U(VI) by trioctylphosphine oxide using a room-temperature ionic liquid », *Sci. China Chem.*, vol. 57, n° 11, p. 1432-1438, nov. 2014, doi: 10.1007/s11426-014-5194-8.
- [188] H. T. Hahn, « The Mechanism of Uranium Extraction by Tributyl Phosphate », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 79, n° 17, p. 4625-4629, sept. 1957, doi: 10.1021/ja01574a013.
- [189] C. G. Brown et L. G. Sherrington, « Solvent extraction used in industrial separation of rare earths », *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 29, n° 4, p. 193-209, 1979, doi: 10.1002/jctb.503290402.
- [190] F. Xie, T. A. Zhang, D. Dreisinger, et F. Doyle, « A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions », *Minerals Engineering*, vol. 56, p. 10-28, févr. 2014, doi: 10.1016/j.mineng.2013.10.021.
- [191] F. Seeley et W. Baldwin, « Extraction of lithium from neutral brines using a beta diketone and trioctylphosphine oxide », US3793433A, févr. 19, 1974.
- [192] K. Ishimori, H. Imura, et K. Ohashi, « Effect of 1,10-phenanthroline on the extraction and separation of lithium(I), sodium(I) and potassium(I) with thenoyltrifluoroacetone », *Analytica Chimica Acta*, vol. 454, n° 2, p. 241-247, mars 2002, doi: 10.1016/S0003-2670(01)01550-1.
- [193] A.-S. Chauvin, F. Gumy, I. Matsubayashi, Y. Hasegawa, et J.-C. G. Bünzli, « Fluorinated β -Diketones for the Extraction of Lanthanide Ions: Photophysical Properties and Hydration Numbers of Their EuIII Complexes », *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2006, n° 2, p. 473-480, 2006, doi: 10.1002/ejic.200500849.
- [194] R. Aguilar-Fernandez, « Estimating the Opportunity Cost of Lithium Extraction in the Salar de Uyuni, Bolivia », déc. 2009. [En ligne]. Disponible sur: <https://dukespace.lib.duke.edu/dspace/handle/10161/1554>.
- [195] M. Louis, R. Guillot, R. Métivier, et C. Allain, « β -Diketone derivatives: influence of the chelating group on the photophysical and mechanofluorochromic properties », *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 17, n° 6, p. 822-828, juin 2018, doi: 10.1039/C8PP00070K.
- [196] K. Binnemans, « Rare-earth beta-diketonates », *Handbook on The Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 35, p. 107-272, déc. 2005, doi: 10.1016/S0168-1273(05)35003-3.
- [197] *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Academic Press, 2016.
- [198] R. A. Bartsch *et al.*, « High lithium selectivity in competitive alkali metal solvent extraction by lipophilic crown carboxylic acids », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 107, n° 17, p. 4997-4998, août 1985, doi: 10.1021/ja00303a030.
- [199] B. Swain, « Separation and purification of lithium by solvent extraction and supported liquid membrane, analysis of their mechanism: a review », *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 91, n° 10, p. 2549-2562, oct. 2016, doi: 10.1002/jctb.4976.
- [200] T. Takahashi, Y. Habata, et Y. Iri, « Extraction and transport of lithium ion by a crown ether-alkylphosphoric acid system [1] », *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, vol. 11, n° 4, p. 379-388, déc. 1991, doi: 10.1007/BF01041415.
- [201] R. E. C. Torrejos *et al.*, « Design of lithium selective crown ethers: Synthesis, extraction and theoretical binding studies », *Chemical Engineering Journal*, vol. 326, p. 921-933, oct. 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.06.005.
- [202] E. I. Morosanova, Yu. A. Zolotov, V. A. Bodnya, et A. A. Formanovsky, « Solvent extraction of metals with macrocyclic compounds. I », *Mikrochim Acta*, vol. 84, n° 5, p. 389-397, sept. 1984, doi: 10.1007/BF01197152.
- [203] Yu. A. Zolotov, E. I. Morosanova, S. G. Dmitrienko, A. A. Formanovsky, et G. V. Ivanov, « Solvent extraction of metals with macrocyclic compounds. II », *Mikrochim Acta*, vol. 84, n° 5, p. 399-408, sept. 1984, doi: 10.1007/BF01197153.
- [204] G. W. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands*. 1991.
- [205] C. J. Pedersen, « Cyclic polyethers and their complexes with metal salts », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 89, n° 10, p. 2495-2496, mai 1967, doi: 10.1021/ja00986a052.

- [206] C. J. Pedersen, « Crystalline Salt Complexes of Macrocyclic Polyethers », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 92, n° 2, p. 386-391, janv. 1970, doi: 10.1021/ja00705a605.
- [207] H. Ugras, A. Gümüş, I. Basaran, et C. Umit, « Synthesis and Extraction Studies of Some New Anionic Dye Extractors », *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, vol. 38, p. 376-381, mai 2008, doi: 10.1080/15533170802132238.
- [208] Y. Inokuchi, O. V. Boyarkin, R. Kusaka, T. Haino, T. Ebata, et T. R. Rizzo, « Ion Selectivity of Crown Ethers Investigated by UV and IR Spectroscopy in a Cold Ion Trap », *J. Phys. Chem. A*, vol. 116, n° 16, p. 4057-4068, avr. 2012, doi: 10.1021/jp3011519.
- [209] E. A. Krasnushkina et Yu. A. Zolotov, « Macrocyclic extractants », *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 2, n° 7, p. 158-162, juill. 1983, doi: 10.1016/0165-9936(83)87022-8.
- [210] B. Dietrich, J. M. Lehn, et J. P. Sauvage, « Diaza-polyoxa-macrocycles et macrobicycles », *Tetrahedron Letters*, vol. 10, n° 34, p. 2885-2888, janv. 1969, doi: 10.1016/S0040-4039(01)88299-X.
- [211] G. W. Gribble et T. L. Gilchrist, *Progress in Heterocyclic Chemistry: A Critical Review of the 1998 Literature Preceded by Two Chapters on Current Heterocyclic Topics*. Elsevier, 1999.
- [212] J. M. Lehn et J. P. Sauvage, « Cryptates. XVI. [2]-Cryptates. Stability and selectivity of alkali and alkaline-earth macrobicyclic complexes », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 97, n° 23, p. 6700-6707, nov. 1975, doi: 10.1021/ja00856a018.
- [213] H.-J. Buschmann, E. Cleve, et E. Schollmeyer, « Complex Formation Between Alkali and Alkaline Earth Cations and Crown Ethers and Cryptands in Aqueous Solution », *Journal of Coordination Chemistry*, vol. 39, n° 3-4, p. 293-298, nov. 1996, doi: 10.1080/00958979608024337.
- [214] C. Shi, Y. Jia, C. Zhang, H. Liu, et Y. Jing, « Extraction of lithium from salt lake brine using room temperature ionic liquid in tributyl phosphate », *Fusion Engineering and Design*, vol. 90, n° Supplement C, p. 1-6, janv. 2015, doi: 10.1016/j.fusengdes.2014.09.021.
- [215] C. Shi, D. Duan, Y. Jia, et Y. Jing, « A highly efficient solvent system containing ionic liquid in tributyl phosphate for lithium ion extraction », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 200, n° Part B, p. 191-195, déc. 2014, doi: 10.1016/j.molliq.2014.10.004.
- [216] C. Shi, Y. Jing, et Y. Jia, « Solvent extraction of lithium ions by tri-n-butyl phosphate using a room temperature ionic liquid », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 215, n° Supplement C, p. 640-646, mars 2016, doi: 10.1016/j.molliq.2016.01.025.
- [217] D. Gao *et al.*, « Extraction of lithium from salt lake brine with triisobutyl phosphate in ionic liquid and kerosene », *Chem. Res. Chin. Univ.*, vol. 31, n° 4, p. 621-626, août 2015, doi: 10.1007/s40242-015-4376-z.
- [218] X. Wang *et al.*, « Extraction of lithium from salt lake brines by bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide-based ionic liquids », *Chemical Physics Letters*, vol. 707, p. 8-12, sept. 2018, doi: 10.1016/j.cplett.2018.07.030.
- [219] C. Shi, Y. Jing, et Y. Jia, « Tri-n-butyl phosphate-ionic liquid mixtures for Li⁺ extraction from Mg²⁺-containing brines at 303-343 K », *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 91, n° 4, p. 692-696, avr. 2017, doi: 10.1134/S0036024417040033.
- [220] C. Shi, Y. Jing, J. Xiao, X. Wang, Y. Yao, et Y. Jia, « Solvent extraction of lithium from aqueous solution using non-fluorinated functionalized ionic liquids as extraction agents », *Separation and Purification Technology*, vol. 172, p. 473-479, janv. 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2016.08.034.
- [221] X. Zhao *et al.*, « Liquid-liquid extraction of lithium from aqueous solution using novel ionic liquid extractants via COSMO-RS and experiments », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 459, p. 129-137, mars 2018, doi: 10.1016/j.fluid.2017.11.038.
- [222] A. Klamt et G. Schüürmann, « COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient », *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, n° 5, p. 799-805, janv. 1993, doi: 10.1039/P29930000799.
- [223] T. Sekimoto, S. Nishihama, et K. Yoshizuka, « Extraction of Lithium from Salt Lake Brine with Tributyl Phosphate and an Ionic Liquid », *SERDJ*, vol. 25, n° 2, p. 117-123, 2018, doi: 10.15261/serdj.25.117.

- [224] L. Ji *et al.*, « Lithium Extraction with a Synergistic System of Dioctyl Phthalate and Tributyl Phosphate in Kerosene and FeCl₃ », *Hydrometallurgy*, vol. 162, n° Supplement C, p. 71-78, juin 2016, doi: 10.1016/j.hydromet.2016.02.018.
- [225] S. Chen *et al.*, « Solvent Extraction Process and Extraction Mechanism for Lithium Recovery from High Mg/Li-Ratio Brine », *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 52, n° 6, p. 508-513, 2019, doi: 10.1252/jcej.17we230.
- [226] E. Jang, Y. Jang, et E. Chung, « Lithium recovery from shale gas produced water using solvent extraction », *Applied Geochemistry*, vol. 78, p. 343-350, mars 2017, doi: 10.1016/j.apgeochem.2017.01.016.
- [227] G. R. Harvianto, S.-H. Kim, et C.-S. Ju, « Solvent extraction and stripping of lithium ion from aqueous solution and its application to seawater », *Rare Met.*, vol. 35, n° 12, p. 948-953, déc. 2016, doi: 10.1007/s12598-015-0453-1.
- [228] L. Zhang, D. Shi, L. Li, X. Peng, F. Song, et H. Rui, « Solvent extraction of lithium from ammoniacal solution using thenoyltrifluoroacetone and neutral ligands », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 274, p. 746-751, janv. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2018.11.041.
- [229] L. Zhang, L. Li, D. Shi, J. Li, X. Peng, et F. Nie, « Selective extraction of lithium from alkaline brine using HBTA-TOPO synergistic extraction system », *Separation and Purification Technology*, vol. 188, p. 167-173, nov. 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2017.07.028.
- [230] B. El-Eswed, M. Sunjuk, Y. S. Al-Degs, et A. Shtaiwi, « Solvent Extraction of Li⁺ using Organophosphorus Ligands in the Presence of Ammonia », *Separation Science and Technology*, vol. 49, n° 9, p. 1342-1348, 2014.
- [231] R. E. C. Torrejos *et al.*, « Liquid-liquid extraction of Li⁺ using mixed ion carrier system at room temperature ionic liquid », *Desalination and Water Treatment*, vol. 53, n° 10, p. 2774-2781, mars 2015, doi: 10.1080/19443994.2014.931534.
- [232] Y. Pranolo, Z. Zhu, et C. Y. Cheng, « Separation of lithium from sodium in chloride solutions using SSX systems with LIX 54 and Cyanex 923 », *Hydrometallurgy*, vol. 154, p. 33-39, avr. 2015, doi: 10.1016/j.hydromet.2015.01.009.
- [233] G. G. Gabra et A. E. Torma, « Lithium chloride extraction by n-butanol », *Hydrometallurgy*, vol. 3, n° 1, p. 23-33, janv. 1978, doi: 10.1016/0304-386X(78)90004-X.
- [234] R. E. C. Torrejos *et al.*, « Liquid-liquid extraction of lithium using lipophilic dibenzo-14-crown-4 ether carboxylic acid in hydrophobic room temperature ionic liquid », *Hydrometallurgy*, vol. 164, n° Supplement C, p. 362-371, sept. 2016, doi: 10.1016/j.hydromet.2016.05.010.
- [235] Y. Sun, M. Zhu, Y. Yao, H. Wang, B. Tong, et Z. Zhao, « A novel approach for the selective extraction of Li⁺ from the leaching solution of spent lithium-ion batteries using benzo-15-crown-5 ether as extractant », *Separation and Purification Technology*, vol. 237, p. 116325, avr. 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2019.116325.
- [236] C. Shi, Y. Jing, J. Xiao, X. Wang, et Y. Jia, « Liquid-liquid extraction of lithium using novel phosphonium ionic liquid as an extractant », *Hydrometallurgy*, vol. 169, p. 314-320, mai 2017, doi: 10.1016/j.hydromet.2017.02.015.
- [237] Y. A. El-Nadi, « Solvent Extraction and Its Applications on Ore Processing and Recovery of Metals: Classical Approach », *Separation & Purification Reviews*, vol. 46, n° 3, p. 195-215, juill. 2017, doi: 10.1080/15422119.2016.1240085.
- [238] I. Billard, « Chapter 256 - Ionic Liquids: New Hopes for Efficient Lanthanide/Actinide Extraction and Separation? », in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 43, J.-C. G. Bünzli et V. K. Pecharsky, Éd. Elsevier, 2013, p. 213-273.
- [239] D. Gao, Y. Guo, X. Yu, S. Wang, et T. Deng, « Extracting Lithium from the High Concentration Ratio of Magnesium and Lithium Brine Using Imidazolium-Based Ionic Liquids with Varying Alkyl Chain Lengths », *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN*, vol. 49, n° 2, p. 104-110, févr. 2018, doi: 10.1252/jcej.15we046.

- [240] D. Gao *et al.*, « Extraction of lithium from salt lake brine with triisobutyl phosphate in ionic liquid and kerosene », *Chem. Res. Chin. Univ.*, vol. 31, n° 4, p. 621-626, août 2015, doi: 10.1007/s40242-015-4376-z.
- [241] Kn. C. Liddell et R. G. Bautista, « The Chemical Reactions of Tributyl Phosphate in the Solvent Extraction of Metals », in *Hydrometallurgical Process Fundamentals*, R. G. Bautista, Éd. Boston, MA: Springer US, 1984, p. 429-471.
- [242] M. G. Montalbán, Collado-González, Trigo, et F. G. DíazBaños, « Experimental Measurements of Octanol-Water Partition Coefficients of Ionic Liquids », 2015.
- [243] F. Malz et H. Jancke, « Validation of quantitative NMR », *J Pharm Biomed Anal*, vol. 38, n° 5, p. 813-823, août 2005, doi: 10.1016/j.jpba.2005.01.043.
- [244] V. Mazan, I. Billard, et N. Papaiconomou, « Experimental connections between aqueous–aqueous and aqueous–ionic liquid biphasic systems », *RSC Adv.*, vol. 4, n° 26, p. 13371-13384, mars 2014, doi: 10.1039/C4RA00645C.
- [245] A. Matthew Wilson, P. J. Bailey, P. A. Tasker, J. R. Turkington, R. A. Grant, et J. B. Love, « Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy », *Chemical Society Reviews*, vol. 43, n° 1, p. 123-134, 2014, doi: 10.1039/C3CS60275C.
- [246] É. Jobin, « Extraction d'actinides et de lanthanides par des liquides ioniques, fonctionnalisés ou non », These de doctorat, Strasbourg, 2009.
- [247] C. H. C. Janssen, N. A. Macías-Ruvalcaba, M. Aguilar-Martínez, et M. N. Kobrak, « Metal extraction to ionic liquids: the relationship between structure, mechanism and application », *International Reviews in Physical Chemistry*, vol. 34, n° 4, p. 591-622, oct. 2015, doi: 10.1080/0144235X.2015.1088217.
- [248] T. Hamamoto, M. Okai, et S. Katsuta, « The Laws Governing Ionic Liquid Extraction of Cations: Partition of 1-Ethylpyridinium Monocation and Paraquat Dication in Ionic Liquid/Water Biphasic Systems », *J. Phys. Chem. B*, vol. 119, n° 20, p. 6317-6325, mai 2015, doi: 10.1021/acs.jpbc.5b02923.
- [249] V. Mazan, I. Billard, et N. Papaiconomou, « Experimental connections between aqueous–aqueous and aqueous–ionic liquid biphasic systems », *RSC Adv.*, vol. 4, n° 26, p. 13371-13384, mars 2014, doi: 10.1039/C4RA00645C.
- [250] T. Zhou *et al.*, « An Overview of Mutual Solubility of Ionic Liquids and Water Predicted by COSMO-RS », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, n° 17, p. 6256-6264, mai 2012, doi: 10.1021/ie202719z.
- [251] P. G. Rickert, D. C. Stepinski, D. J. Rausch, R. M. Bergeron, S. Jakab, et M. L. Dietz, « Solute-induced dissolution of hydrophobic ionic liquids in water », *Talanta*, vol. 72, n° 1, p. 315-320, avr. 2007, doi: 10.1016/j.talanta.2006.10.033.
- [252] D. C. Gaillard *et al.*, « Insights into the mechanism of extraction of uranium (VI) from nitric acid solution into an ionic liquid by using tri-n-butyl phosphate », *Chemphyschem*, vol. 16, n° 12, p. 2653-2662, août 2015, doi: 10.1002/cphc.201500283.
- [253] P. Verdía, M. Hernaiz, E. J. González, E. A. Macedo, J. Salgado, et E. Tojo, « Effect of the number, position and length of alkyl chains on the physical properties of polysubstituted pyridinium ionic liquids », *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 69, p. 19-26, févr. 2014, doi: 10.1016/j.jct.2013.09.028.
- [254] J. Ranke, A. Othman, P. Fan, et A. Müller, « Explaining ionic liquid water solubility in terms of cation and anion hydrophobicity », *Int J Mol Sci*, vol. 10, n° 3, p. 1271-1289, mars 2009, doi: 10.3390/ijms10031271.
- [255] M. Reichenbacher et J. Popp, « Vibrational Spectroscopy », in *Challenges in Molecular Structure Determination*, M. Reichenbacher et J. Popp, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer, 2012, p. 63-143.
- [256] K. Naito et T. Suzuki, « THE MECHANISM OF THE EXTRACTION OF SEVERAL PROTON ACIDS BY TRI-n-BUTYL PHOSPHATE », *J. Phys. Chem.*, vol. 66, n° 6, p. 983-988, juin 1962, doi: 10.1021/j100812a005.
- [257] V. Mazan, M. Y. Boltoeva, E. E. Tereshatov, et C. M. F. Iii, « Mutual solubility of water and hydrophobic ionic liquids in the presence of hydrochloric acid », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 61, p. 56260-56270, juin 2016, doi: 10.1039/C6RA06791C.

- [258] A. N. Turanov, V. K. Karandashev, et V. E. Baulin, « Extraction of Alkaline Earth Metal Ions with TODGA in the Presence of Ionic Liquids », *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 28, n° 3, p. 367-387, avr. 2010, doi: 10.1080/07366291003684238.
- [259] Uriel. Olsher, R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, et N. Kent. Dalley, « Coordination chemistry of lithium ion: a crystal and molecular structure review », *Chem. Rev.*, vol. 91, n° 2, p. 137-164, mars 1991, doi: 10.1021/cr00002a003.
- [260] M. L. Dietz, J. A. Dzielawa, I. Laszak, B. A. Young, et M. P. Jensen, « Influence of solvent structural variations on the mechanism of facilitated ion transfer into room-temperature ionic liquids », *Green Chem.*, vol. 5, n° 6, p. 682-685, déc. 2003, doi: 10.1039/B310507P.
- [261] A. Rout et K. Binnemans, « Influence of the ionic liquid cation on the solvent extraction of trivalent rare-earth ions by mixtures of Cyanex 923 and ionic liquids », *Dalton Trans.*, vol. 44, n° 3, p. 1379-1387, déc. 2014, doi: 10.1039/C4DT02766C.
- [262] A. G. Baldwin, « Understanding aggregation of solvating extractants in applied separations », Thesis, Colorado School of Mines. Arthur Lakes Library, 2018.
- [263] K. Alcock, S. S. Grimley, T. V. Healy, J. Kennedy, et H. a. C. McKay, « The extraction of nitrates by tri-n-butyl phosphate (TBP). Part 1.—The system TBP + Diluent + H₂O+HNO₃ », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 52, n° 0, p. 39-47, janv. 1956, doi: 10.1039/TF9565200039.
- [264] K. Osseo-Asare, « Aggregation, reversed micelles, and microemulsions in liquid-liquid extraction: the tri-n-butyl phosphatediluent-water-electrolyte system », *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 37, n° 1, p. 123-173, nov. 1991, doi: 10.1016/0001-8686(91)80041-H.
- [265] S. Nave *et al.*, « Supramolecular organisation of tri-n-butyl phosphate in organic diluent on approaching third phase transition », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 6, n° 4, p. 799-808, févr. 2004, doi: 10.1039/B311702B.
- [266] E. A. Krasnushkina et Yu. A. Zolotov, « Macrocyclic extractants », *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 2, n° 7, p. 158-162, juill. 1983, doi: 10.1016/0165-9936(83)87022-8.
- [267] B. Swain, « Separation and purification of lithium by solvent extraction and supported liquid membrane, analysis of their mechanism: a review », *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 91, n° 10, p. 2549-2562, 2016, doi: 10.1002/jctb.4976.
- [268] R. G. Pearson, « Hard and soft acids and bases—the evolution of a chemical concept », *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 100, p. 403-425, avr. 1990, doi: 10.1016/0010-8545(90)85016-L.
- [269] R. M. Izatt, Krystyna. Pawlak, J. S. Bradshaw, et R. L. Bruening, « Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocyclic Interaction with Cations, Anions, and Neutral Molecules », *Chem. Rev.*, vol. 95, n° 7, p. 2529-2586, nov. 1995, doi: 10.1021/cr00039a010.
- [270] T. H. Nguyen et M. S. Lee, « A Review on the Separation of Lithium Ion from Leach Liquors of Primary and Secondary Resources by Solvent Extraction with Commercial Extractants », *Processes*, vol. 6, n° 5, p. 55, mai 2018, doi: 10.3390/pr6050055.
- [271] T. Kakiuchi, « Mutual solubility of hydrophobic ionic liquids and water in liquid-liquid two-phase systems for analytical chemistry », *Anal Sci*, vol. 24, n° 10, p. 1221-1230, oct. 2008, doi: 10.2116/analsci.24.1221.
- [272] N. A. Kermani, I. Petrushina, A. Nikiforov, J. O. Jensen, et M. Rokni, « Corrosion behavior of construction materials for ionic liquid hydrogen compressor », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, n° 38, p. 16688-16695, oct. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.06.221.
- [273] H. F. D. Almeida, J. A. Lopes-da-Silva, M. G. Freire, et J. A. P. Coutinho, « Surface tension and refractive index of pure and water-saturated tetradecyltriethylphosphonium-based ionic liquids », *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 57, p. 372-379, févr. 2013, doi: 10.1016/j.jct.2012.09.004.
- [274] B. Casal, P. Aranda, J. Sanz, et E. Ruiz-Hitzky, « INTERLAYER ADSORPTION OF MACROCYCLIC COMPOUNDS (CROWN-ETHERS AND CRYPTANDS) IN 2:1 PHYLLOSILICATES: II. STRUCTURAL FEATURES », 1994, doi: 10.1180/claymin.1994.029.2.05.

- [275] H. Parham et M. Shamsipur, « Spectrophotometric study of some alkali and alkaline earth cryptates in dimethylformamide solution using murexide as a metallochromic indicator », *Polyhedron*, vol. 11, n° 8, p. 987-991, janv. 1992, doi: 10.1016/S0277-5387(00)83352-5.
- [276] M. Atanassova, V. Mazan, et I. Billard, « Modulating the Solubilities of Ionic Liquid Components in Aqueous-Ionic Liquid Biphasic Systems: A Q-NMR Investigation », *ChemPhysChem*, vol. 16, n° 8, p. 1703-1711, 2015, doi: 10.1002/cphc.201500071.
- [277] R. Poirot, « Extraction du palladium par un malonamide : comportement et spécificités par rapport aux lanthanides », phdthesis, Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2014.
- [278] Yizhak Marcus, « Metal Ion Complexing by Cryptand 222 in Solutions. A Thermodynamic Approach », *Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 23, n° 4, p. 269-302, déc. 2004, doi: 10.1515/REVAC.2004.23.4.269.
- [279] A. Mohammad et Inamuddin, Éd., *Green Solvents II: Properties and Applications of Ionic Liquids*. Springer Netherlands, 2012.
- [280] C. A. Hawkins, S. L. Garvey, et M. L. Dietz, « Structural variations in room-temperature ionic liquids: Influence on metal ion partitioning modes and extraction selectivity », *Separation and Purification Technology*, vol. 89, p. 31-38, mars 2012, doi: 10.1016/j.seppur.2011.12.004.
- [281] A. Rout et K. Binnemans, « Influence of the ionic liquid cation on the solvent extraction of trivalent rare-earth ions by mixtures of Cyanex 923 and ionic liquids », *Dalton Trans.*, vol. 44, n° 3, p. 1379-1387, déc. 2014, doi: 10.1039/C4DT02766C.
- [282] C. Gaillard *et al.*, « Acid extraction to a hydrophobic ionic liquid: the role of added tributylphosphate investigated by experiments and simulations », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, n° 15, p. 5187-5199, mars 2012, doi: 10.1039/C2CP40129K.
- [283] V. Mazan, I. Billard, et N. Papaiconomou, « Experimental connections between aqueous-aqueous and aqueous-ionic liquid biphasic systems », *RSC Adv.*, vol. 4, n° 26, p. 13371-13384, mars 2014, doi: 10.1039/C4RA00645C.
- [284] H. I. Okur *et al.*, « Beyond the Hofmeister Series: Ion-Specific Effects on Proteins and Their Biological Functions », *J. Phys. Chem. B*, vol. 121, n° 9, p. 1997-2014, mars 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b10797.
- [285] Y.-S. Ye, J. Rick, et B.-J. Hwang, « Ionic liquid polymer electrolytes », *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, n° 8, p. 2719-2743, janv. 2013, doi: 10.1039/C2TA00126H.
- [286] H. R. Pouretedal et A. Semnani, « Spectroscopic Study of the Interaction Between TCNQ and Cryptand 222 in Chloroform Solution », *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, vol. 24, n° 3, p. 53-57, sept. 2005.
- [287] G. Anderegg, « The Stability of Divalent 3d- and Trivalent 4f-Metal Complexes with Diazapolyoxa Macrocyclic Ligands », *Helvetica Chimica Acta*, vol. 64, n° 6, p. 1790-1795, 1981, doi: 10.1002/hlca.19810640608.
- [288] Y. M. Cahen, J. L. Dye, et A. I. Popov, « Lithium-7 nuclear magnetic resonance study of lithium cryptates in various solvents », *J. Phys. Chem.*, vol. 79, n° 13, p. 1289-1291, juin 1975, doi: 10.1021/j100580a013.
- [289] Z. Li, J. Mercken, X. Li, S. Riaño, et K. Binnemans, « Efficient and Sustainable Removal of Magnesium from Brines for Lithium/Magnesium Separation Using Binary Extractants », *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 7, n° 23, p. 19225-19234, déc. 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b05436.
- [290] H. Luo, S. Dai, P. V. Bonnesen, T. Haverlock, B. A. Moyer, et I. I. Buchanan, « A striking effect of ionic-liquid anions in the extraction of Sr²⁺ and Cs⁺ by dicyclohexano-18-crown-6 », *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 24, n° 1, janv. 2006, doi: 10.1080/07366290500388624.
- [291] M. L. Dietz et C. A. Hawkins, « Chapter 18 - Metal Ion Extraction With Ionic Liquids », in *Liquid-Phase Extraction*, C. F. Poole, Éd. Elsevier, 2020, p. 539-564.
- [292] H. Imura, M. Ebisawa, M. Kato, et K. Ohashi, « Novel synergism by complex ligands in solvent extraction of rare earth metals(III) with β -diketones », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 408-412, p. 952-957, févr. 2006, doi: 10.1016/j.jallcom.2004.12.106.

- [293] Yu. A. Zolotov, O. M. Petrukhin, et L. G. Gavrilova, « Synergistic effects in the solvent extraction of chelate compounds: Influence of the donor atoms of the reagent », *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 32, n° 5, p. 1679-1688, mai 1970, doi: 10.1016/0022-1902(70)80658-3.
- [294] M. Atanassova, V. Kurteva, et I. Dukov, « The interaction of extractants during synergistic solvent extraction of metals. Is it an important reaction? », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 84, p. 81250-81265, août 2016, doi: 10.1039/C6RA18478B.
- [295] Z. Zhao *et al.*, « Synergistic extraction of rare-earth metals and separation of scandium using 2-thenoyltrifluoroacetone and tri-n-octylphosphine oxide in an ionic liquid system », *CHEM. ENGNG. (JAPAN)*, vol. 47, n° 8, p. 656-662, janv. 2014, doi: 10.1252/jcej.14we360.
- [296] K. Batzar, D. E. Goldberg, et L. Newman, « Effect of β -diketone structure on the synergistic extraction of uranyl ion by tributylphosphate », *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 29, n° 6, p. 1511-1518, juin 1967, doi: 10.1016/0022-1902(67)80252-5.
- [297] T. V. Healy, « Synergism in the solvent extraction of metal ions by dibenzoylmethane », *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 31, n° 2, p. 499-511, févr. 1969, doi: 10.1016/0022-1902(69)80494-X.
- [298] T. V. Healy, « Synergism in the solvent extraction of alkali metal ions by thenoyl trifluoroacetone », *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 30, n° 4, p. 1025-1036, mai 1968, doi: 10.1016/0022-1902(68)80322-7.
- [299] K. Ishimori, H. Imura, et K. Ohashi, « Effect of 1,10-phenanthroline on the extraction and separation of lithium(I), sodium(I) and potassium(I) with thenoyltrifluoroacetone », *Analytica Chimica Acta*, vol. 454, n° 2, p. 241-247, mars 2002, doi: 10.1016/S0003-2670(01)01550-1.
- [300] Y.-S. Kim, G. In, et J.-M. Choi, « Chemical Equilibrium and Synergism for Solvent Extraction of Trace Lithium with Thenoyltrifluoroacetone in the Presence of Trioctylphosphine Oxide », *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 24, n° 10, p. 1495-1500, 2003, doi: 10.5012/bkcs.2003.24.10.1495.
- [301] L. Zhang, D. Shi, L. Li, X. Peng, F. Song, et H. Rui, « Solvent extraction of lithium from ammoniacal solution using thenoyltrifluoroacetone and neutral ligands », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 274, p. 746-751, janv. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2018.11.041.
- [302] G. R. Harvianto, S.-H. Kim, et C.-S. Ju, « Solvent extraction and stripping of lithium ion from aqueous solution and its application to seawater », *Rare Met.*, vol. 35, n° 12, p. 948-953, déc. 2016, doi: 10.1007/s12598-015-0453-1.
- [303] L. Zhang, L. Li, D. Shi, J. Li, X. Peng, et F. Nie, « Selective extraction of lithium from alkaline brine using HBTA-TOPO synergistic extraction system », *Separation and Purification Technology*, vol. 188, p. 167-173, nov. 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2017.07.028.
- [304] G. Liu, Z. Zhao, et A. Ghahreman, « Novel approaches for lithium extraction from salt-lake brines: A review », *Hydrometallurgy*, vol. 187, p. 81-100, août 2019, doi: 10.1016/j.hydromet.2019.05.005.
- [305] L. Zhang *et al.*, « Recovery of lithium from alkaline brine by solvent extraction with β -diketone », *Hydrometallurgy*, vol. 175, p. 35-42, janv. 2018, doi: 10.1016/j.hydromet.2017.10.029.
- [306] J. Muller, « Spéciation dans les phases organiques des systèmes d'extraction liquide-liquide contenant un malonamide et un acide dialkylphosphorique », Theses, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012.
- [307] B. D. Ribeiro, C. Florindo, L. C. Iff, M. A. Z. Coelho, et I. M. Marrucho, « Menthol-based Eutectic Mixtures: Hydrophobic Low Viscosity Solvents », *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 3, n° 10, p. 2469-2477, oct. 2015, doi: 10.1021/acssuschemeng.5b00532.
- [308] F. G. Seeley et W. H. Baldwin, « Extraction of lithium from neutral salt solutions with fluorinated β -diketones », *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 38, n° 5, p. 1049-1052, janv. 1976, doi: 10.1016/0022-1902(76)80027-9.
- [309] H. Okamura, N. Aoyagi, K. Shimojo, H. Naganawa, et H. Imura, « Role of Tf 2 N - anions in the ionic liquid-water distribution of europium(iii) chelates », *RSC Advances*, vol. 7, n° 13, p. 7610-7618, 2017, doi: 10.1039/C6RA27208H.

- [310] M. Atanassova, V. Kurteva, L. Lubenov, S. Varbanov, et I. Billard, « Are fancy acidic or neutral ligands really needed for synergism in ionic liquids? A comparative study of lanthanoid extraction in CHCl₃ and an ionic liquid », *New J. Chem.*, vol. 39, n° 10, p. 7932-7941, sept. 2015, doi: 10.1039/C5NJ00777A.
- [311] J. Stary et H. Freiser, *Chelating Extractants: Equilibrium Constant of Liquid-Liquid Distribution Reactions*. Elsevier, 2013.
- [312] M. P. Jensen, J. Neufeind, J. V. Beitz, S. Skanthakumar, et L. Soderholm, « Mechanisms of Metal Ion Transfer into Room-Temperature Ionic Liquids: The Role of Anion Exchange », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, n° 50, p. 15466-15473, déc. 2003, doi: 10.1021/ja037577b.
- [313] J. T. Rubino et W. S. Berryhill, « Effects of solvent polarity on the acid dissociation constants of benzoic acids », *J Pharm Sci*, vol. 75, n° 2, p. 182-186, févr. 1986, doi: 10.1002/jps.2600750217.
- [314] M. Atanassova et I. Billard, « Determination of pKaL Values of Three Chelating Extractants in ILs: Consequences for the Extraction of 4f Elements », *J Solution Chem*, vol. 44, n° 3, p. 606-620, avr. 2015, doi: 10.1007/s10953-015-0299-z.
- [315] J. Mähler et I. Persson, « A study of the hydration of the alkali metal ions in aqueous solution », *Inorg Chem*, vol. 51, n° 1, p. 425-438, janv. 2012, doi: 10.1021/ic2018693.
- [316] N. Hirayama, « Chelate Extraction of Metals into Ionic Liquids », *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, vol. 18, p. 1-14, 2011, doi: 10.15261/serdj.18.1.
- [317] M. G. Freire *et al.*, « Mutual Solubilities of Water and Hydrophobic Ionic Liquids », *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, n° 45, p. 13082-13089, nov. 2007, doi: 10.1021/jp076271e.
- [318] F. G. Seeley et W. H. Baldwin, « Extraction of lithium from neutral salt solutions with fluorinated β -diketones », *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 38, n° 5, p. 1049-1052, janv. 1976, doi: 10.1016/0022-1902(76)80027-9.
- [319] X. Du *et al.*, « Insights into Protein-Ligand Interactions: Mechanisms, Models, and Methods », *Int J Mol Sci*, vol. 17, n° 2, janv. 2016, doi: 10.3390/ijms17020144.
- [320] V. Hubscher-Bruder *et al.*, « Behaviour of the extractant Me-TODGA upon gamma irradiation: quantification of degradation compounds and individual influences on complexation and extraction », *New J. Chem.*, vol. 41, n° 22, p. 13700-13711, nov. 2017, doi: 10.1039/C7NJ02136D.
- [321] M. Karavan, F. Arnaud-Neu, V. Hubscher-Bruder, I. Smirnov, et V. Kalchenko, « Novel phosphorylated calixarenes for the recognition of f-elements », *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, vol. 66, n° 1, p. 113-123, févr. 2010, doi: 10.1007/s10847-009-9660-4.
- [322] T. S. Grimes, P. R. Zalupski, et L. R. Martin, « Features of the thermodynamics of trivalent lanthanide/actinide distribution reactions by tri-n-octylphosphine oxide and bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid », *J Phys Chem B*, vol. 118, n° 44, p. 12725-12733, nov. 2014, doi: 10.1021/jp507727v.
- [323] S. A. Ansari, P. K. Mohapatra, W. Verboom, et L. Rao, « Thermodynamics of biphasic lanthanide extraction by tripodal diglycolamide: a solution calorimetry study », *Dalton Trans.*, vol. 45, n° 43, p. 17216-17222, nov. 2016, doi: 10.1039/C6DT03380F.
- [324] P. R. Zalupski, R. S. Herbst, L. H. Delmau, L. R. Martin, D. R. Peterman, et K. L. Nash, « Two-Phase Calorimetry. II. Studies on the Thermodynamics of Cesium and Strontium Extraction by Mixtures of H+CCD- and PEG-400 in FS-13 », *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 28, n° 2, p. 161-183, févr. 2010, doi: 10.1080/07366290903408482.
- [325] P. R. Zalupski et K. L. Nash, « Two-Phase Calorimetry. I. Studies on the Thermodynamics of Lanthanide Extraction by Bis(2-EthylHexyl) Phosphoric Acid », *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 26, n° 5, p. 514-533, sept. 2008, doi: 10.1080/07366290802301374.
- [326] V. Vaidyanathan, « What Are The Seebeck Effect And The Peltier Effect? », *Science ABC*, janv. 15, 2019. <https://www.scienceabc.com/pure-sciences/what-are-the-seebeck-effect-and-peltier-effect.html>.
- [327] J. Van Humbeeck, « Simultaneous Thermal Analysis », in *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 1, Elsevier, 1998, p. 497-508.

- [328] F. Arnaud-Neu, R. Delgado, et S. Chaves, « Critical evaluation of stability constants and thermodynamic functions of metal complexes of crown ethers (IUPAC Technical Report) », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 75, n° 1, p. 71-102, janv. 2003, doi: 10.1351/pac200375010071.
- [329] W. B. Turnbull et A. H. Daranas, « On the Value of c: Can Low Affinity Systems Be Studied by Isothermal Titration Calorimetry? », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, n° 48, p. 14859-14866, déc. 2003, doi: 10.1021/ja036166s.
- [330] S. Handy, *Ionic Liquids: Current State of the Art*. BoD – Books on Demand, 2015.
- [331] X. X. Zhang, R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, et K. E. Krakowiak, « Approaches to improvement of metal ion selectivity by cryptands », *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 174, n° 1, p. 179-189, juill. 1998, doi: 10.1016/S0010-8545(98)00050-2.
- [332] A. E. Martell, R. D. Hancock, et R. J. Motekaitis, « Factors affecting stabilities of chelate, macrocyclic and macrobicyclic complexes in solution », *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 133, p. 39-65, juill. 1994, doi: 10.1016/0010-8545(94)80056-1.
- [333] P. Comba et W. Schiek, « Fit and misfit between ligands and metal ions », *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 238-239, p. 21-29, mars 2003, doi: 10.1016/S0010-8545(02)00294-1.
- [334] H.-J. Schneider et A. K. Yatsimirsky, « Selectivity in supramolecular host-guest complexes », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, n° 2, p. 263-277, janv. 2008, doi: 10.1039/B612543N.
- [335] Y. Gholiee et S. Salehzadeh, « The solvent effect on selectivity of four well-known cryptands and crown ethers toward Na⁺ and K⁺ cations; A computational study », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 309, p. 113149, juill. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.113149.
- [336] A. F. Danil de Namor, J. C. Y. Ng, M. A. Llosa Tanco, et M. Salomon, « Thermodynamics of Lithium-Crown Ether (12-crown-4 and 1-Benzyl-1-aza-12-crown-4) Interactions in Acetonitrile and Propylene Carbonate. The Anion Effect on the Coordination Process », *J. Phys. Chem.*, vol. 100, n° 34, p. 14485-14491, janv. 1996, doi: 10.1021/jp960519a.
- [337] E. Kauffmann, J.-M. Lehn, et J.-P. Sauvage, « Enthalpy and Entropy of Formation of Alkali and Alkaline-Earth Macrocyclic Cryptate Complexes [1] », *Helvetica Chimica Acta*, vol. 59, n° 4, p. 1099-1111, 1976, doi: 10.1002/hlca.19760590414.
- [338] G. H. Nancollas, « The Thermodynamics of Formation of Metal Complexes and Ion-Pairs in Solution », *Croatica Chemica Acta*, vol. 42, n° 2, p. 299-310, août 1970.
- [339] K. Popov *et al.*, « Stability of crown-ether complexes with alkali-metal ions in ionic liquid-water mixed solvents », *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, vol. 59, n° 3, p. 377-381, déc. 2007, doi: 10.1007/s10847-007-9340-1.
- [340] A. E. Martell et R. D. Hancock, « The Selectivity of Ligands of Biological Interest for Metal Ions in Aqueous Solution. Some Implications for Biology », in *Metal Complexes in Aqueous Solutions*, A. E. Martell et R. D. Hancock, Éd. Boston, MA: Springer US, 1996, p. 199-216.
- [341] J. Mähler et I. Persson, « A Study of the Hydration of the Alkali Metal Ions in Aqueous Solution », *Inorg Chem*, vol. 51, n° 1, p. 425-438, janv. 2012, doi: 10.1021/ic2018693.
- [342] C. B. Boss, *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. Perkin Elmer, 1999.
- [343] N. J. Rankin *et al.*, « The emergence of proton nuclear magnetic resonance metabolomics in the cardiovascular arena as viewed from a clinical perspective », *Atherosclerosis*, vol. 237, n° 1, p. 287-300, nov. 2014, doi: 10.1016/j.atherosclerosis.2014.09.024.
- [344] M. Skyllas-Kazacos et J. F. McCann, « Chapter 10 - Vanadium redox flow batteries (VRBs) for medium- and large-scale energy storage », in *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage*, C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, et T. M. Lim, Éd. Woodhead Publishing, 2015, p. 329-386.
- [345] L. Ropel, L. S. Belvèze, S. N. V. K. Aki, M. A. Stadtherr, et J. F. Brennecke, « Octanol-water partition coefficients of imidazolium-based ionic liquids », *Green Chem.*, vol. 7, n° 2, p. 83-90, févr. 2005, doi: 10.1039/B410891D.

- [346] A. Ausili, M. Sánchez, et J. C. Gómez-Fernández, « Attenuated total reflectance infrared spectroscopy: A powerful method for the simultaneous study of structure and spatial orientation of lipids and membrane proteins », *Biomedical Spectroscopy and Imaging*, vol. 4, n° 2, p. 159-170, janv. 2015, doi: 10.3233/BSI-150104.
- [347] M. Farazmand, A. A. M. Beigi, K. Torkestani, et E. K. Zand, « Construction of a Pyridine-Free Karl Fischer Reagent for Trace Determination of Water in Non-aqueous Media by Coulometric Detection », *Analytical Letters*, vol. 36, n° 5, p. 933-954, janv. 2003, doi: 10.1081/AL-120019254.

Annexes

Annexe I : Techniques d'analyses

Spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES)

Principe

Spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES, *Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy*) est une technique d'analyse chimique qui permet le dosage de plusieurs éléments (plus de 70). Elle est basée sur l'analyse par spectroscopie des rayonnements électromagnétiques émis dans les régions visible et ultraviolet par des atomes ou ions après excitation électronique par un plasma à couplage inductif.

Instrument

Comme on peut le voir dans la **Figure A-1**, la configuration instrumentale principale d'un spectromètre ICP est la suivante :

- Un système d'introduction des échantillons : l'échantillon qui est généralement sous forme d'un liquide est transformé en un aérosol par un nébuliseur, qui passe ensuite dans une chambre de nébulisation afin de filtrer les gouttelettes de taille supérieure à 10 μm . Le reste est injecté directement au cœur du plasma via l'injecteur.
- Un système d'ionisation ou d'excitation : c'est un plasma de température de l'ordre de 6 000 à 10 000K, qui se comporte comme un réservoir d'énergie pour atomiser l'échantillon et puis exciter et ioniser les atomes.
- Un système optique : il permet d'isoler une ou plusieurs fenêtres spectrales couvrant chacune quelques picomètres, afin d'isoler les raies.
- Un système de détection : c'est un détecteur qui permet de mesurer l'intensité des raies en transformant les photons en courant électrique.

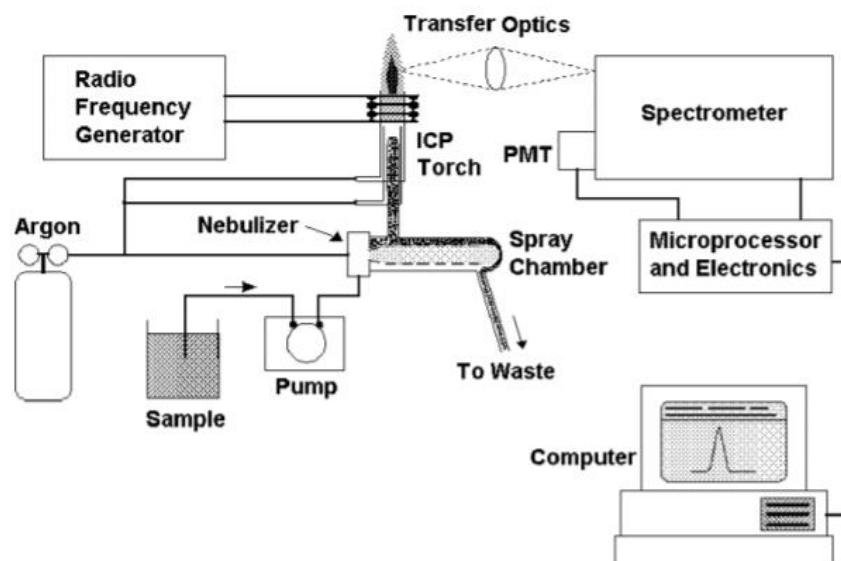
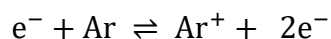


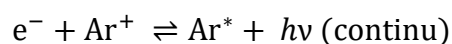
Figure A-1. Composants principaux et disposition d'un instrument typique d'ICP-AES [342].

Théorie

Un plasma par définition est un gaz ionisé macroscopiquement neutre. Le plasma utilisé par l'ICP-AES est un plasma d'argon. Pour former un tel plasma, un champ haute fréquence est utilisé afin d'accélérer des électrons qui entrent en collision avec les atomes d'argon qui s'ionisent selon la réaction suivante :



La génération du plasma se fait dans une torche située à l'intérieur d'un inducteur. Le plasma a une couleur bleutée due à un rayonnement continu à une longueur d'onde d'environ 450 nm. L'émission de ce rayonnement est due à la recombinaison de certains ions Ar^{+} avec des électrons libres selon la réaction suivante :



où Ar^{*} est un atome d'argon dans un état excité.

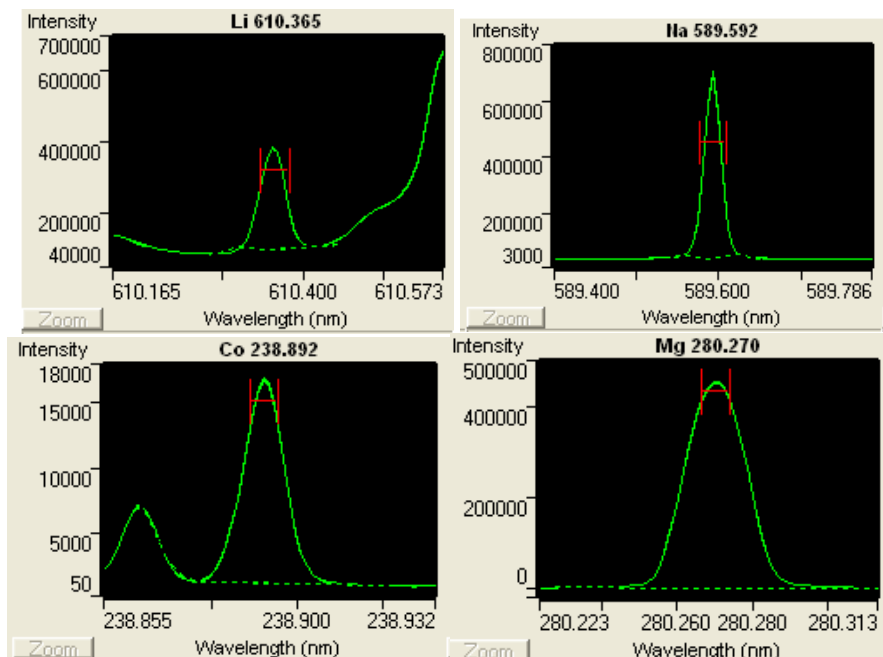
Lorsqu'un élément est introduit dans le plasma, il subit également une excitation. Lorsqu'il est ensuite désexcité, il émet des rayonnements à des longueurs d'ondes caractéristiques formant ainsi un spectre spécifique à l'élément. La séparation des raies permet d'identifier les éléments. Il est donc possible d'analyser plusieurs éléments

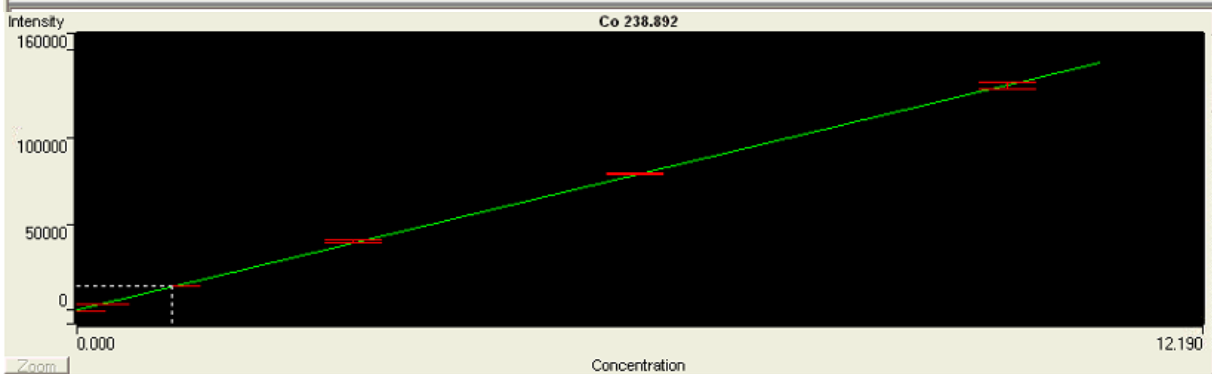
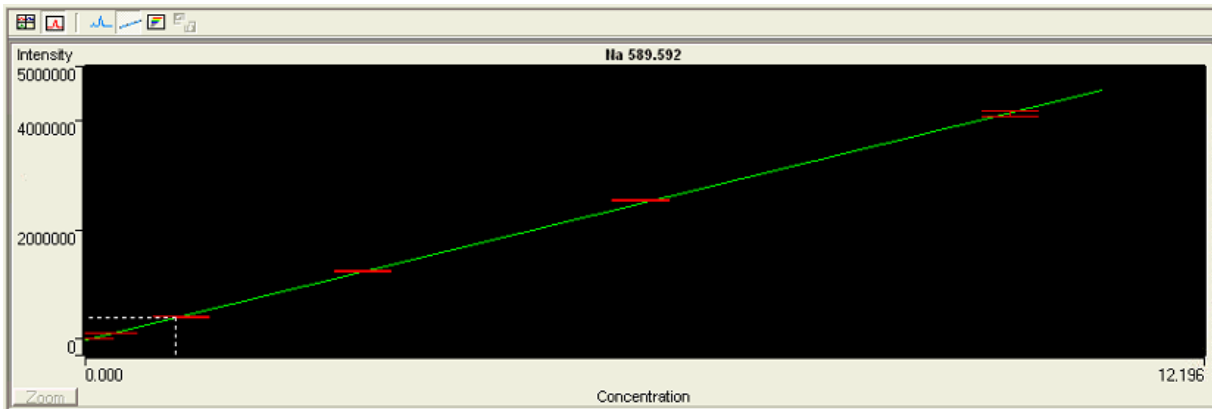
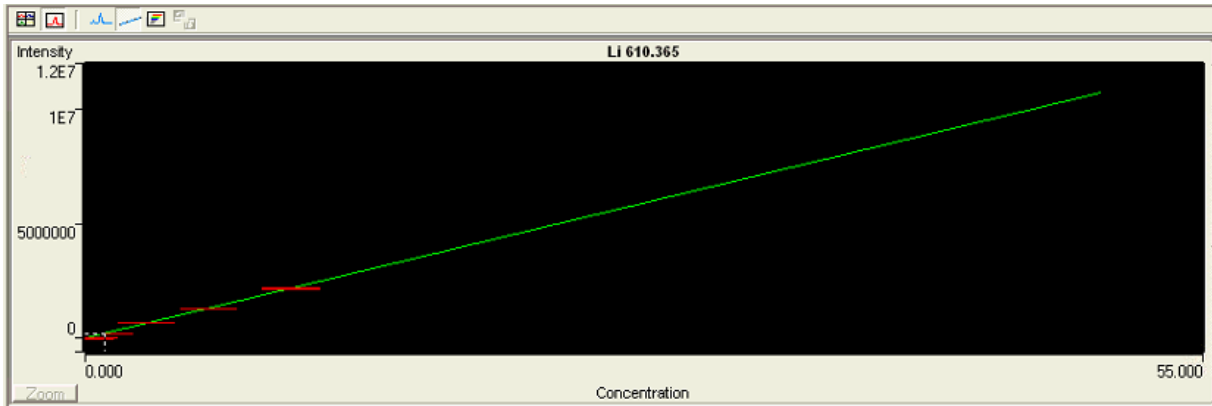
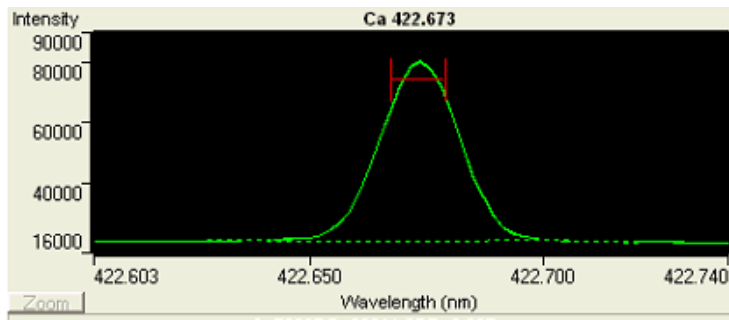
simultanément. L'intensité d'une raie est proportionnelle à la concentration de l'élément qui l'émet, ce qui permet de déterminer la concentration de l'élément en se basant sur une droite d'étalonnage réalisée en utilisant des étalons de concentrations connues dans les mêmes conditions expérimentales que l'échantillon. Cependant, dans le cas des échantillons multi-élémentaires, il est essentiel de choisir la bonne raie, ou d'utiliser plusieurs raies pour chaque élément pour éliminer les risques d'erreur liées à des interférences spectrales.

Le dosage d'un élément par ICP-AES se fait en 4 étapes : (1) préparation de la solution d'échantillon ; (2) préparation des solutions étalons ; (3) mise en route de l'appareil et introduction des solutions étalons et de l'échantillon dans le plasma ; (4) préparation de la droite d'étalonnage et enfin détermination de la concentration de l'élément étudié.

Le choix de la longueur d'onde utilisée pour le dosage d'un métal repose sur deux critères : (1) la longueur d'onde utilisée ne doit pas se chevaucher avec la longueur d'onde d'un autre métal, ce qui induirait des erreurs ; (2) la longueur d'onde doit donner de bons résultats sur la gamme d'étalonnage (coefficient de corrélation de la droite d'étalonnage satisfaisant et limites de quantification acceptable)

Les spectres des différents métaux lors de l'analyse par ICP-AES et les courbes d'étalonnage sont présentés dans la **Figure A-2**.





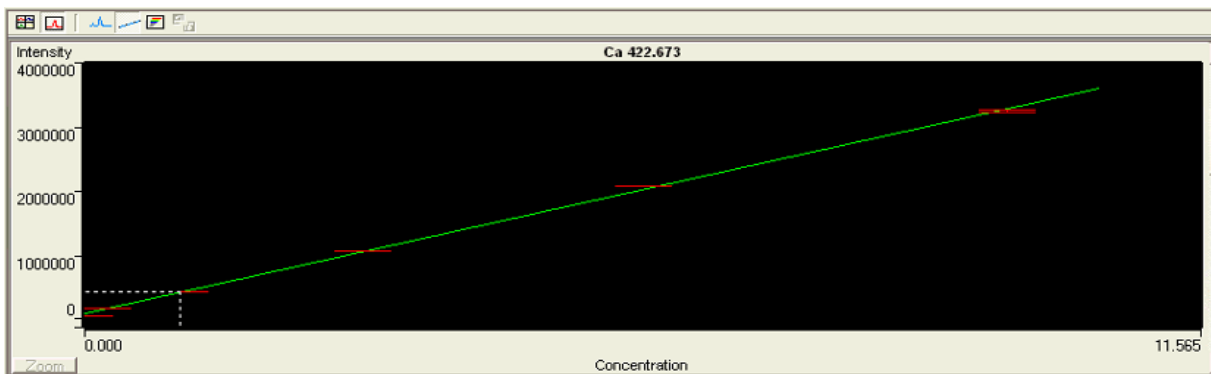
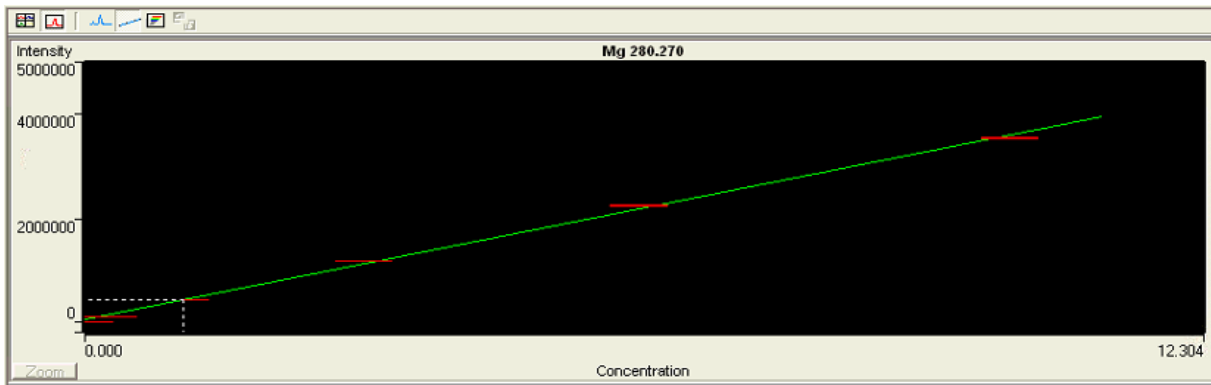


Figure A-2. Les spectres et les droites d'étalonnage des différents métaux analysés par ICP-AES.

Chromatographie ionique

Principe

La chromatographie ionique (CI) ou la chromatographie échangeuse d'ions est un processus de séparation basé sur des échanges ioniques entre les ions présents dans une phase mobile et des autres ions présents dans une phase stationnaire. Deux types de CI peuvent être distingués : échangeuse d'anions et échangeuse de cations. Cette technique peut être utilisée pour presque tous les types de molécules chargées (organiques ou inorganiques), y compris les protéines, les acides aminés et les liquides ioniques.

Instrument

Comme toute technique chromatographique, la CI a la configuration instrumentale principale suivante : un système de pompage, un compartiment de séparation d'ions (colonne) et un système de détection.

Dans notre cas, nous avons utilisé une chromatographie de type Eco IC Metrohm que l'on peut voir dans la **Figure A-3**, où sont présentés les différents composants et leurs rôles.

Un logiciel appelé Chromato permet de gérer les expériences et de traiter les données.

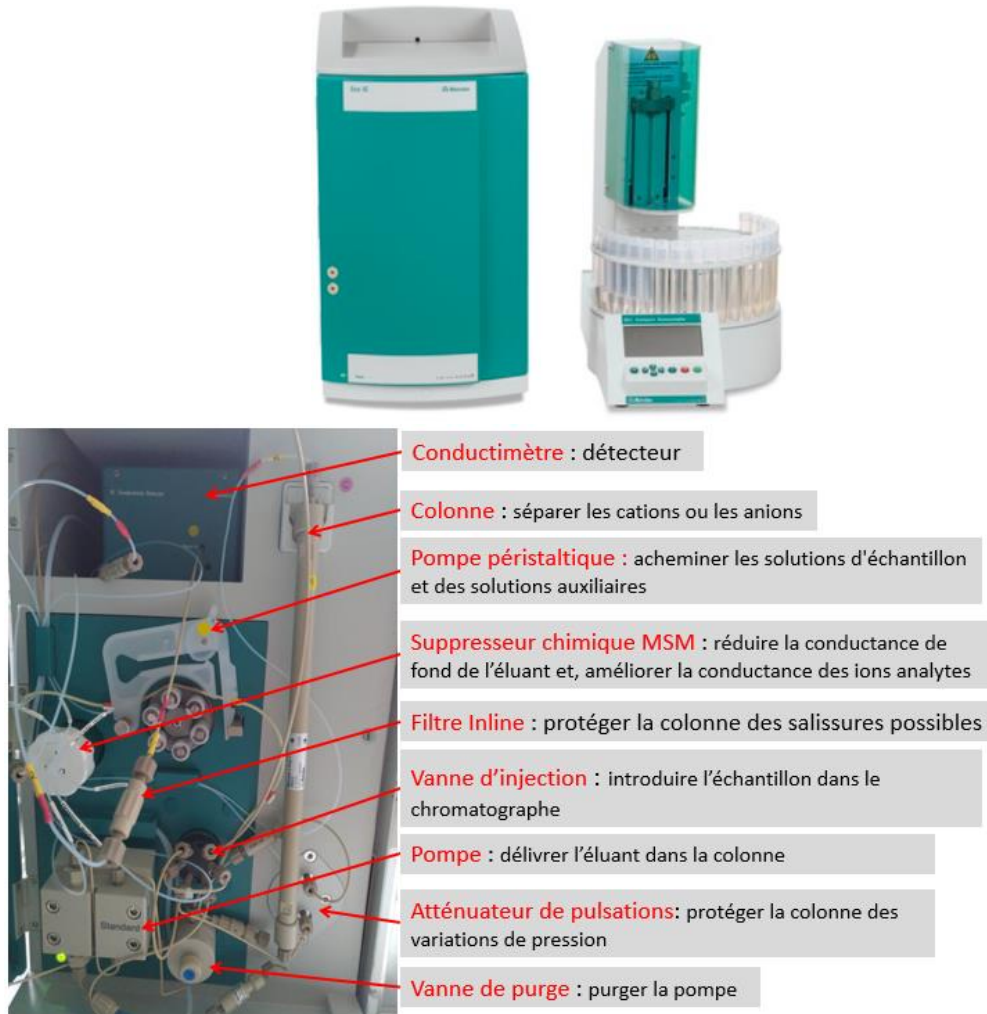


Figure A-3. Composants principaux d'un instrument de chromatographie ionique de type Eco IC de Metrohm et leurs rôles.

Le dosage d'un soluté par CI se fait en 5 étapes principales : (1) pompage de l'éluant ; (2) injection de l'échantillon ; (3) séparation ; (4) détection et (5) traitement des données, suivant le montage de la **Figure A-4**.

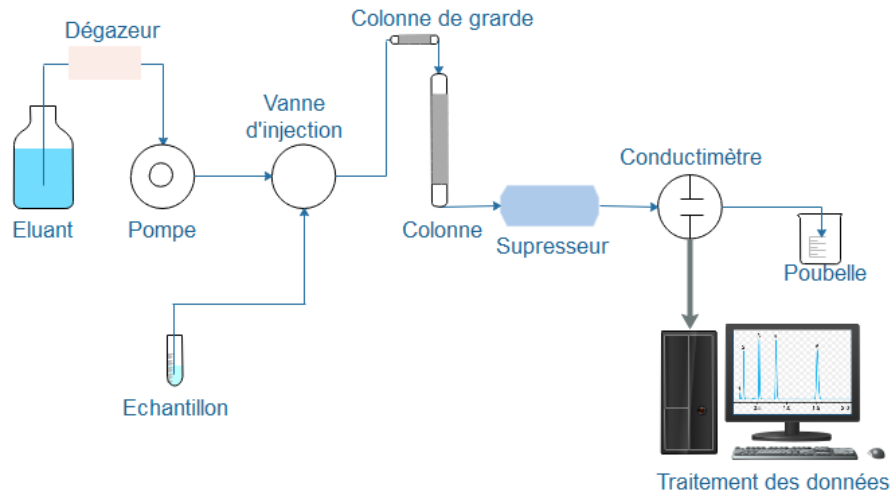
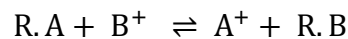


Figure A-4. Schéma du montage de la chromatographie ionique.

Théorie

La colonne est constituée d'une résine avec des groupes fonctionnels immobilisés qui peuvent différer selon le type d'ions à doser (cations ou anions).

Considérons l'exemple d'un échange de deux cations A^+ et B^+ . Le cation A^+ est attaché à la résine (phase stationnaire) et B^+ est dans l'éluant (phase mobile) :

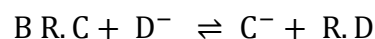


$$K = \frac{[A^+]. [R.B]}{[B^+]. [R.A]}$$

où K est la constante d'équilibre.

Le cation B^+ est retenu temporairement par la résine. Ce temps de rétention dépend de l'affinité de ce cation à la résine et donc de sa constante d'équilibre.

Dans le cas d'une colonne anionique, le même processus est suivi mais cette fois-ci un anion (C^-) est attaché à la résine cationique. Cet anion va être échangé avec l'anion (D^-) présent dans l'éluant comme suit :



Lors du passage de la solution à travers le conductimètre, sa conductivité est enregistrée en fonction du temps à l'aide d'un dispositif d'acquisition de données. Vu

que la conductivité de l'éluant est relativement faible et stable, l'augmentation de la conductivité totale de la solution est proportionnelle à sa teneur en ions provenant de l'échantillon. Le signal enregistré est la conductivité en fonction du temps. Le graphe obtenu est appelé chromatogramme (**Figure A-5**). La présence d'un pic indique le passage d'un ion donné à travers le conductimètre. Ce temps de passage appelé temps de rétention indique le temps durant lequel cet ion a été retenu dans la colonne. Il est utilisé pour identifier l'ion en question.

La séparation des ions dans la colonne permet donc de séparer les ions en les retenant durant des temps différents. La concentration d'un ion est déterminée en intégrant son pic et en comparant sa surface avec une courbe d'étalonnage (**Figure A-5**) préalablement réalisée avec des étalons de concentrations connues.

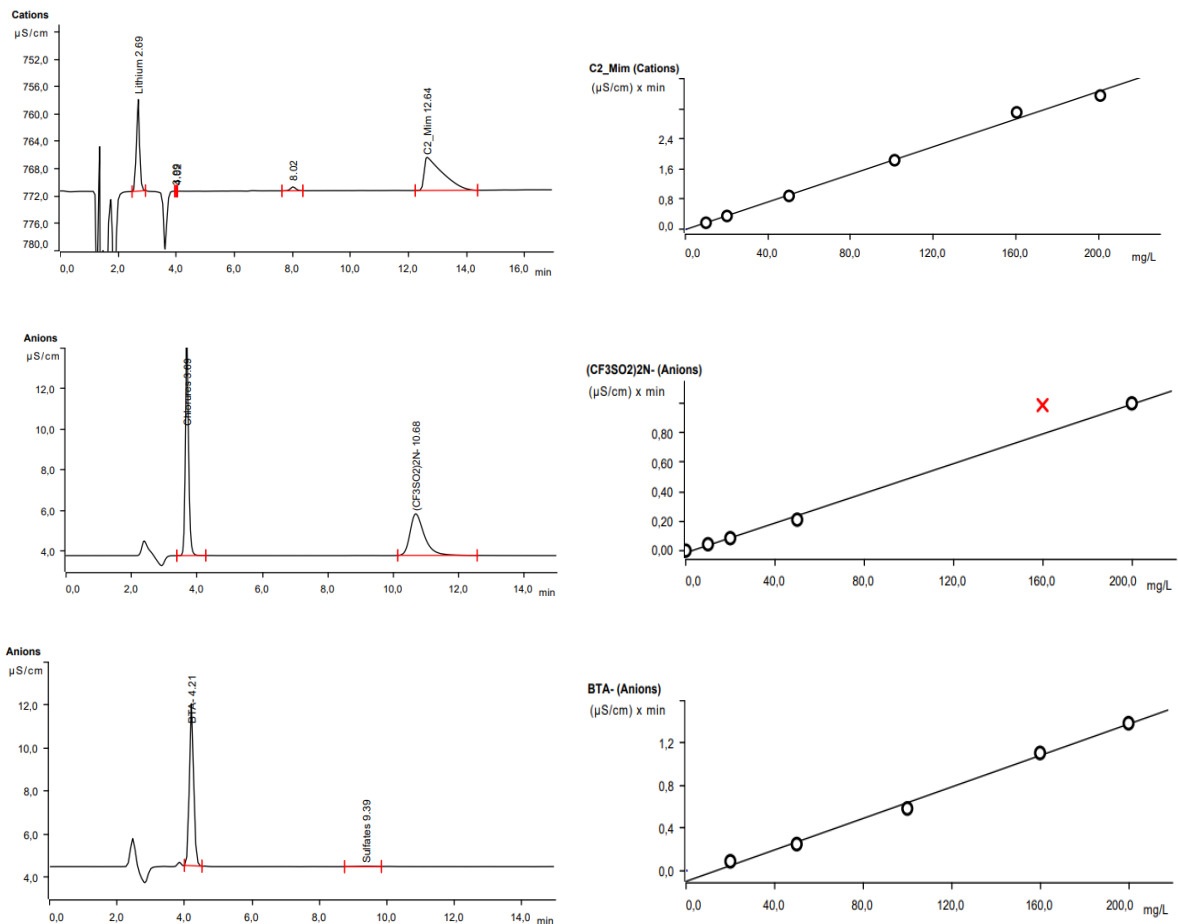


Figure A-5. Chromatogrammes (gauche) et courbes d'étalonnage (droite) obtenus pour le dosage du C₂mim⁺, Tf₂N⁻ et BTA⁻ par CI.

Il y a plusieurs paramètres qui peuvent influencer le temps de rétention des ions, comme le type de l'éluant, le débit, le pH, la température, etc. Ces paramètres doivent être choisis soigneusement afin de permettre une meilleure séparation des ions présents dans l'échantillon et dans un temps raisonnable.

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire quantitative

Principe

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique qui exploite la propriété de certains noyaux atomiques possédant un spin nucléaire non nul. Ces noyaux lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement électromagnétique (radiofréquence) peuvent absorber de l'énergie et puis la relâcher lors de la relaxation. Cette énergie dépend du champ magnétique utilisé et des facteurs moléculaires. Pour cette raison la spectroscopie RMN est utilisée principalement pour l'analyse structurale. La spectroscopie RMN peut être également un outil quantitatif puissant, puisqu'il est connu que l'intensité d'un signal de résonance dans un spectre RMN est directement proportionnelle au nombre de noyaux responsables de cette résonance.

Instrument

Le spectromètre utilisé est de type Bruker 300 MHz. Il est composé principalement d'un aimant puissant plongé dans l'hélium liquide et entouré par de l'azote liquide (**Figure A-6**). Le tout est entouré par une enceinte à vide. Ce montage permet de garder la température de l'aimant très basse.

Pour insérer l'échantillon dans cet appareil, un tube en verre de 5mm de diamètre est utilisé. Il doit contenir au moins un volume de 600 μ L d'un échantillon dilué dans un solvant deutéré.

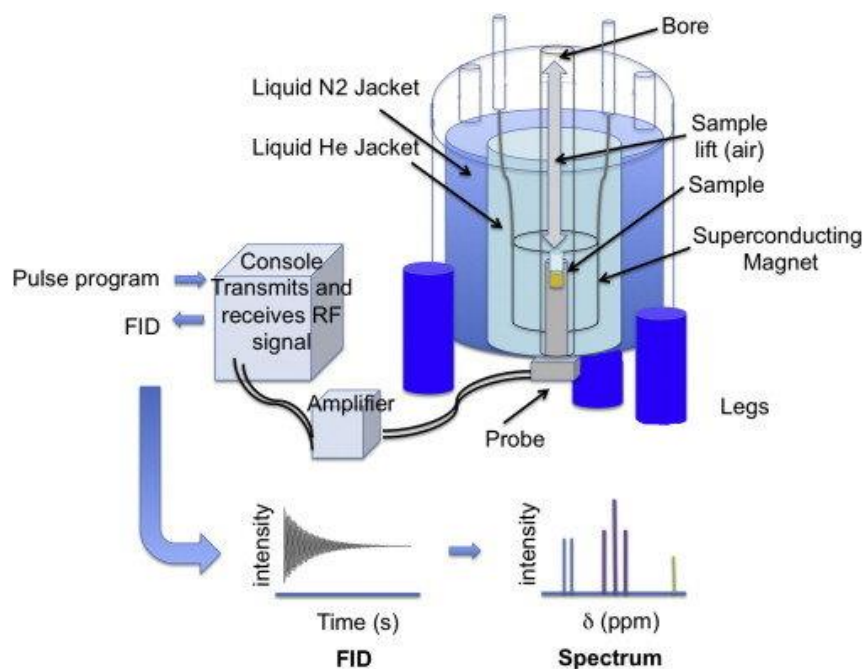


Figure A-6. Schéma du montage de la RMN [343].

L'échantillon est placé dans un champ magnétique. La sonde insérée par le bas du spectromètre agit comme une antenne puisqu'elle émet et reçoit des radiofréquences, permettant ainsi de détecter les signaux d'excitation des noyaux considérés de l'échantillon. Le champ magnétique subi par un noyau dépend de son environnement électronique et atomique, car cet environnement chimique modifie localement la fréquence de résonance, donnant ainsi accès aux détails de la structure électronique d'une molécule et de ses groupes fonctionnels individuels.

Le signal obtenu est sous forme de l'intensité en fonction de la fréquence. Cette dernière est convertie par transformée de fourrier en une grandeur appelée déplacement chimique (en ppm), qui ne dépend pas du champ magnétique du spectromètre.

Dans notre cas, comme nous l'avons déjà mentionné précédemment (§2.2.3.3), nous avons utilisé la RMNq ^1H pour doser C_2mim^+ (Figure A-7) et la RMNq ^{19}F pour le dosage le Tf_2N^- (Figure A-8).

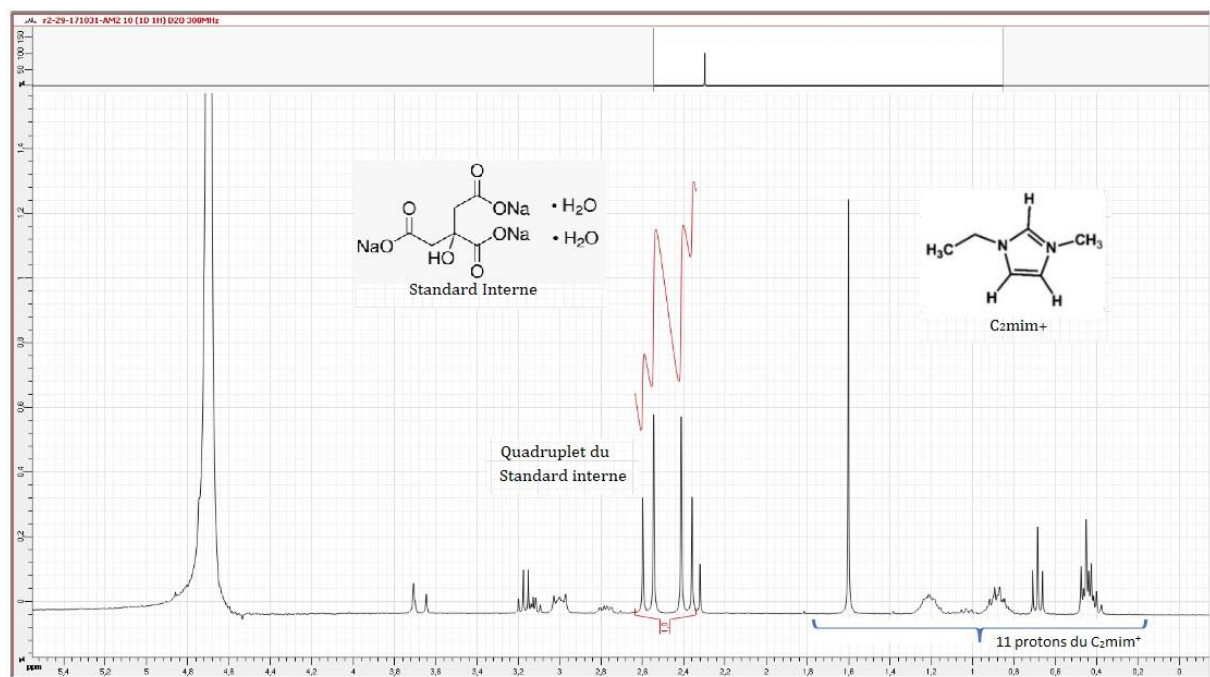


Figure A-7. Spectre RMN ¹H du C₂mim⁺ et du standard interne (C₆H₅Na₃O₇, 2H₂O) dans D₂O.

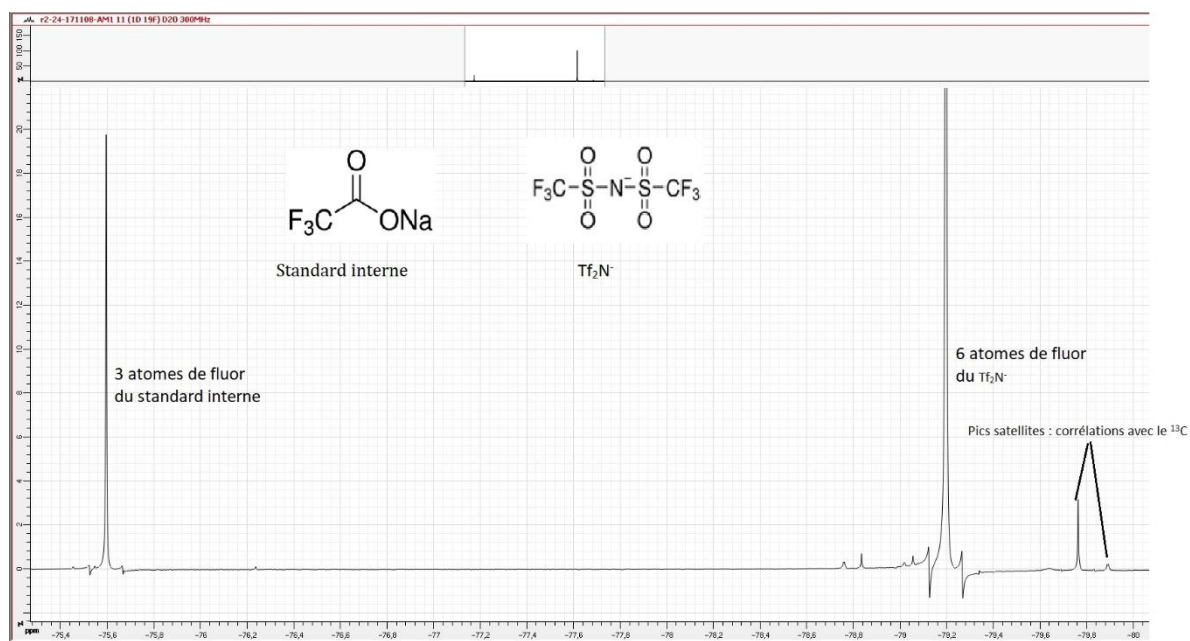


Figure A-8. Spectre RMN ¹⁹F du Tf₂N⁻ et du standard interne (CF₃CO₂Na) dans D₂O.

Spectroscopie UV-vis

Principe

La spectroscopie UV-Visible est une technique d'analyse dont le principe repose sur le fait que certaines espèces (molécules, ions ou complexes) subissent une ou plusieurs transition(s) électronique(s) lorsqu'elles sont soumises à un rayonnement dans le domaine UV ou visible.

Instrument

Le spectrophotomètre utilisé est un spectromètre à double faisceau rationnel Varian Cary 100. Il contient deux sources de lumière (lampes), une lampe de tungstène pour la mesure dans le domaine visible, et une lampe au deutérium pour la mesure dans une gamme du domaine UV (190-380nm).

Lors d'une expérience, comme présenté dans la **Figure A-9**, la lumière provenant de la source passe d'abord à travers un monochromateur qui permet de la séparer en plusieurs longueurs d'onde afin de ne laisser passer qu'une seule. Cette dernière va être ensuite divisée en deux rayons qui traverseront la cuve de l'échantillon et celle de référence. Chaque rayon arrivera ensuite à un détecteur qui est une photodiode permettant de générer un courant proportionnel au nombre de photons reçus. Enfin, ce courant électrique passe à travers un détecteur électronique qui permet de le convertir en une intensité lumineuse relative à chaque longueur d'onde.

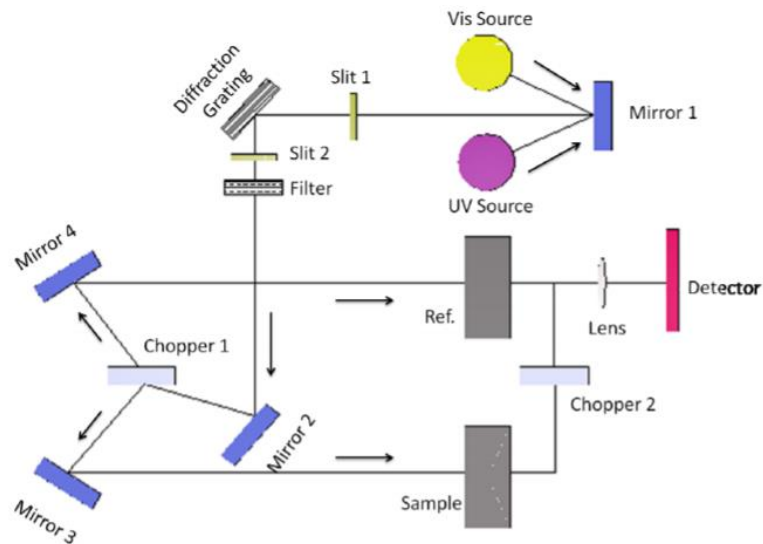


Figure A-9. Schéma du circuit optique d'un spectrophotomètre UV-Vis [344].

Théorie

L'utilisation principale de la spectroscopie UV-Vis est le dosage de certaines espèces en solution, en se basant sur la loi de Beer-Lambert. Cette loi montre que la réduction de l'intensité du rayonnement incident (absorbance) à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à la concentration d'une ou des espèce(s) absorbante(s) et à l'épaisseur du milieu absorbant qu'elle traverse :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot L \cdot C$$

- A : absorbance de la solution considérée pour un rayonnement incident de longueur d'onde λ .
- ε : le coefficient d'absorption (ou d'extinction) molaire en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Il est relatif à l'espèce responsable de l'absorption et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant dans lequel l'espèce absorbante est diluée.
- L : la largeur de la cuve de mesure en cm.
- C : la concentration de l'espèce absorbante dans la solution considérée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'application de cette loi pour déterminer la concentration d'une espèce chimique qui absorbe dans l'UV ou dans le visible nécessite la connaissance de la valeur du coefficient d'absorption dans les conditions expérimentales utilisées. Cette valeur peut être déterminée en réalisant une droite d'étalonnage.

Pour n'avoir que la valeur de l'absorbance due à l'espèce absorbante à doser, il est nécessaire de réaliser d'abord une mise à zéro du dispositif (tarer) en passant le rayonnement à travers la solution sans l'espèce absorbante. L'absorbance du solvant et éventuellement des autres espèces présentes est ensuite soustrait automatiquement.

Les cations imidazolium présentent une forte absorbance à 211 nm (**Figure A-10**). Le coefficient d'extinction molaire ainsi que la position de la bande d'absorbance restent similaires quelle que soit la longueur des chaînes alkyles de cation imidazolium [345]. Un coefficient d'extinction molaire de $4397,7 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ [242] est donc retenu pour calculer les concentrations des cations imidazolium dans les solutions aqueuses.

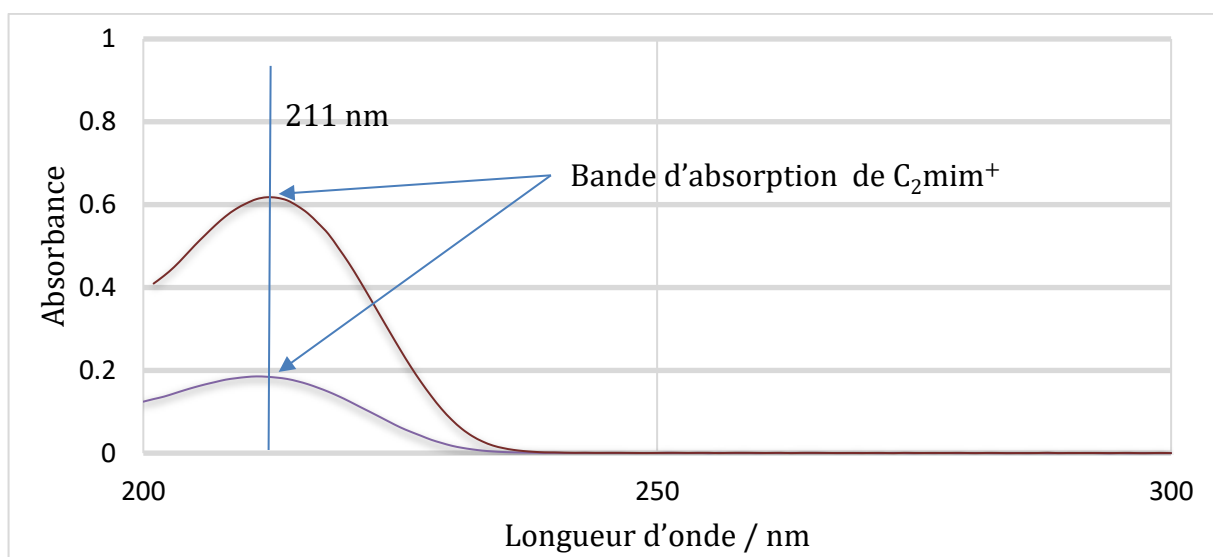


Figure A-10. Spectre d'absorption UV-visible du cation C_2mim^+ .

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Principe

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique d'analyse structurale chimique. Elle repose sur le fait que les liaisons covalentes des molécules vibrent à des fréquences spécifiques dans le domaine IR (800-4000 nm). Une liaison entre en résonance lorsque sa molécule est traversée par la lumière IR d'une longueur d'onde donnée qui correspond à sa fréquence de résonance. Cette molécule absorbe donc de l'énergie et par conséquent l'intensité du rayonnement incident diminue. Dans le cas des

molécules complexes, certaines vibrations se conjuguent conduisant ainsi à des absorptions infrarouges liées à des groupements fonctionnels.

Instrument

Nous avons utilisé la spectroscopie IR en mode réflectance totale atténuée (ATR, *Attenuated Total Reflectance*) que l'on peut voir dans la **Figure A-11**. L'appareil utilisé est un spectromètre de type Perkin-Elmer Spectrum 400, équipé d'un cristal prismatique de type ZnSe qui permet une analyse directe des échantillons sans prétraitement. Lors d'une expérience, l'échantillon est placé en contact avec la surface du cristal. Le faisceau venant de la source est dirigé vers ce cristal dans une extrémité à un angle d'incidence correcte qui lui permet de subir plusieurs réflexions (**Figure A-11**). Avant d'émerger de l'autre extrémité du cristal et de passer finalement vers le détecteur, le rayonnement réfléchi est collecté à l'aide d'un système de miroir incurvé ou lisse.

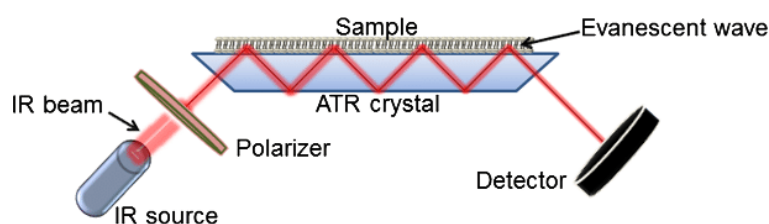


Figure A-11. Représentation schématique d'un système ATR-FTIR [346].

Théorie

Lors de chaque réflexion à l'interface échantillon/cristal, le faisceau incident pénètre quelques micromètres à la surface de l'échantillon, et ensuite se réfracte suivant la loi de Snell-Descartes :

$$n_0 \sin\theta = n_s \sin\varphi$$

où n_0 et n_s sont les indices de réfraction du cristal et de l'échantillon, respectivement. Avec, θ et φ sont les angles d'incidence du cristal et de l'échantillon, respectivement.

L'intensité du faisceau réfléchi est plus faible que celle du faisceau incident, car l'échantillon qui possède un indice de réfraction inférieur à celui du cristal, absorbe une

partie d'énergie du rayonnement incident. Cette absorption dépend des caractéristiques d'absorption de l'échantillon.

La mesure de l'intensité du rayonnement réfléchi permet, après une opération mathématique appelée transformation de Fourier, d'enregistrer un spectre d'absorption.

Dosage de l'eau par la méthode de Karl Fisher

Principe

La méthode de Karl Fischer est une technique analytique couramment utilisée pour le dosage de l'eau. Le titrage est basé sur une réaction d'oxydo-réduction qui fait intervenir l'eau.

Instrument

Un appareil Karl Fischer de type coulométrique METTLER TOLEDO DL32 a été utilisé. Il est composé d'une cellule de titration en verre de 1L, divisée en deux compartiments, un cathodique et l'autre anodique, séparés par un diaphragme (**Figure A-12**). En plus des électrodes, ces deux compartiments contiennent la même solution pour titration appelée Hydranal. Ce dernier contient tous les réactifs, y compris de l'iode, du dioxyde de soufre et des bases imidazole et 2-méthylimidazole dissous dans un alcool. L'électrode du compartiment cathodique est appelée électrode génératrice alors que celle du compartiment anodique est appelée électrode de mesure. Les deux sont constituées d'un assemblage d'une cathode et d'une anode pour former une cellule électrolytique. L'échantillon liquide est injecté à travers le bouchon septum dans la cellule de titration à l'aide d'une seringue.

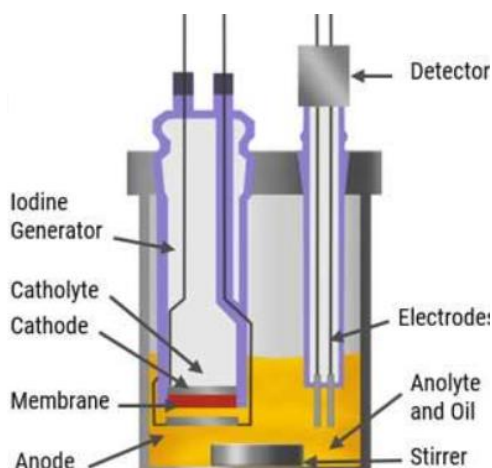
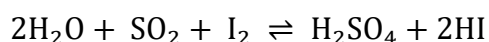


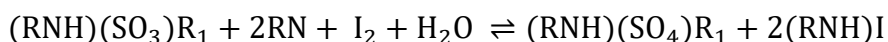
Figure A-12. Schématisation d'un récipient de titrage Karl Fischer utilisé pour la détermination coulométrique de l'eau [347].

Théorie

Le titrage est basé sur la réaction de l'oxydation du dioxyde de soufre par diiode en présence d'eau :

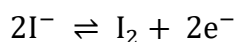


Afin de déplacer l'équilibre vers la droite, il faut neutraliser les acides iodhydrique et sulfurique formés d'où vient l'utilité de la base présente dans le réactif. Par conséquent la réaction globale ayant lieu est la suivante :



où RN désigne la base utilisée.

Les deux réactions élémentaires qui précèdent cette réaction sont les suivantes :



où R_1OH est la solution d'alcool dans laquelle tous les réactifs sont dilués.

Le diiode est généré par l'électrode génératrice à l'aide d'un courant électrique. Il réagit directement ensuite avec l'eau présent dans l'échantillon. La production du diiode

s'arrête directement après l'apparition d'un léger excès de diiode mesuré par une chute de la tension, signifiant ainsi la consommation totale d'eau présente.

La constante de Faraday (F) est égale à 96 485 C.mol⁻¹. Elle représente la charge globale d'une mole de charges élémentaires. Selon la réaction de titrage globale, il faut 2 moles d'iodure pour produire 1 mole de diiode qui réagit avec l'eau avec une stœchiométrie de 1:1.

Pour calculer le nombre de moles d'eau qui a été réagi, il suffit donc de calculer le nombre de moles du diiode qui a été produit en mesurant le courant et le temps :

$$n = \frac{Q}{96485 \cdot n(e^-)}$$

où $n(e^-)$ est le nombre d'électrons et Q est la charge électrique :

$$Q = I \cdot t$$

où I = intensité du courant et t = temps de réaction.

La masse d'eau présente dans l'échantillon est calculée comme suit :

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{96\,485 \cdot n(e^-)}$$

où M (g/mol) est la masse molaire de l'eau.

Annexes II : Ajustement de courbe

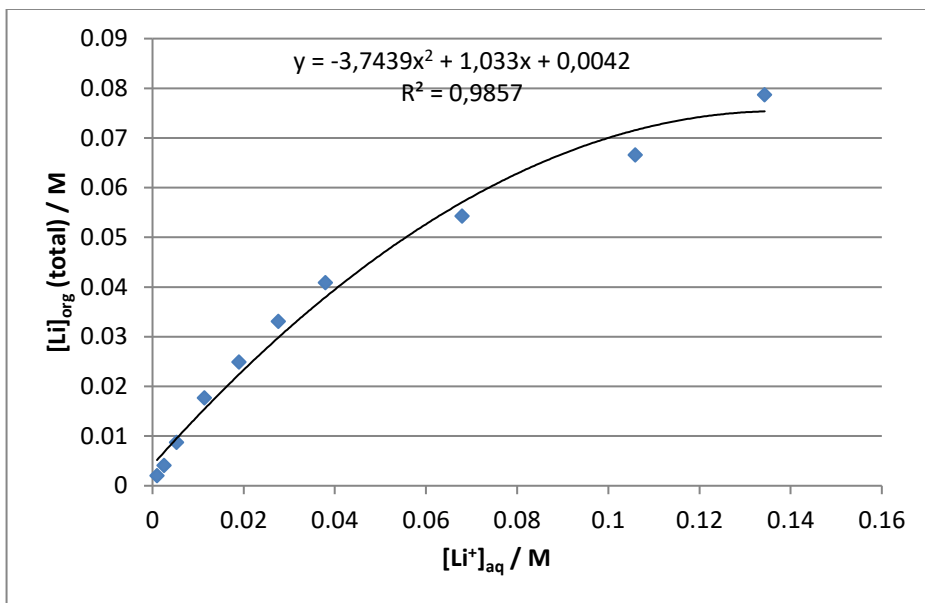
La détermination des stoechiométriques et des constantes d'extraction a nécessité l'emploi de la méthode d'ajustement de courbe. Pour expliquer la démarche suivie, prenons l'exemple de l'extraction par échange cationique, dont l'équation de l'isotherme d'extraction s'écrit comme suit :

$$[\text{Li}]_{\text{org (par échange cationique)}} = [\text{Li} \cdot n\text{TBP}^+]_{\text{org}} = \frac{K_1 \cdot [\text{TBP}]_{\text{org}}^n \cdot [\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{org}} \cdot [\text{Li}^+]_{\text{aq}}}{[\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq}}}$$

Dans cette équation tous les paramètres sont variables sauf K_1 . Pour faciliter l'écriture on peut noter : $[\text{Li}]_{\text{org (par échange cationique)}} = O$; $[\text{Li}^+]_{\text{aq}} = A$;

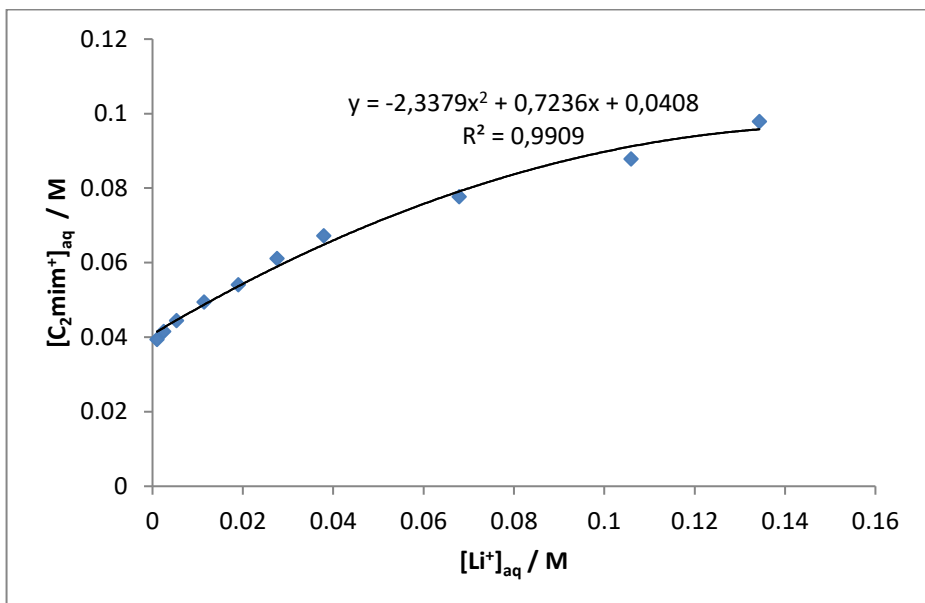
$$[\text{Li}]_{\text{org}}(\text{total}) = B \text{ et } [\text{C}_2\text{mim}^+]_{\text{aq}} = C$$

D'abord B est tracé en fonction de A comme montré sur la figure suivante :



L'équation obtenue est la suivante : $B = -3,7439*(A)^2 + 1,033*(A) + 0,0042$.

Ensuite C est tracé en fonction de A comme montré sur la figure suivante :



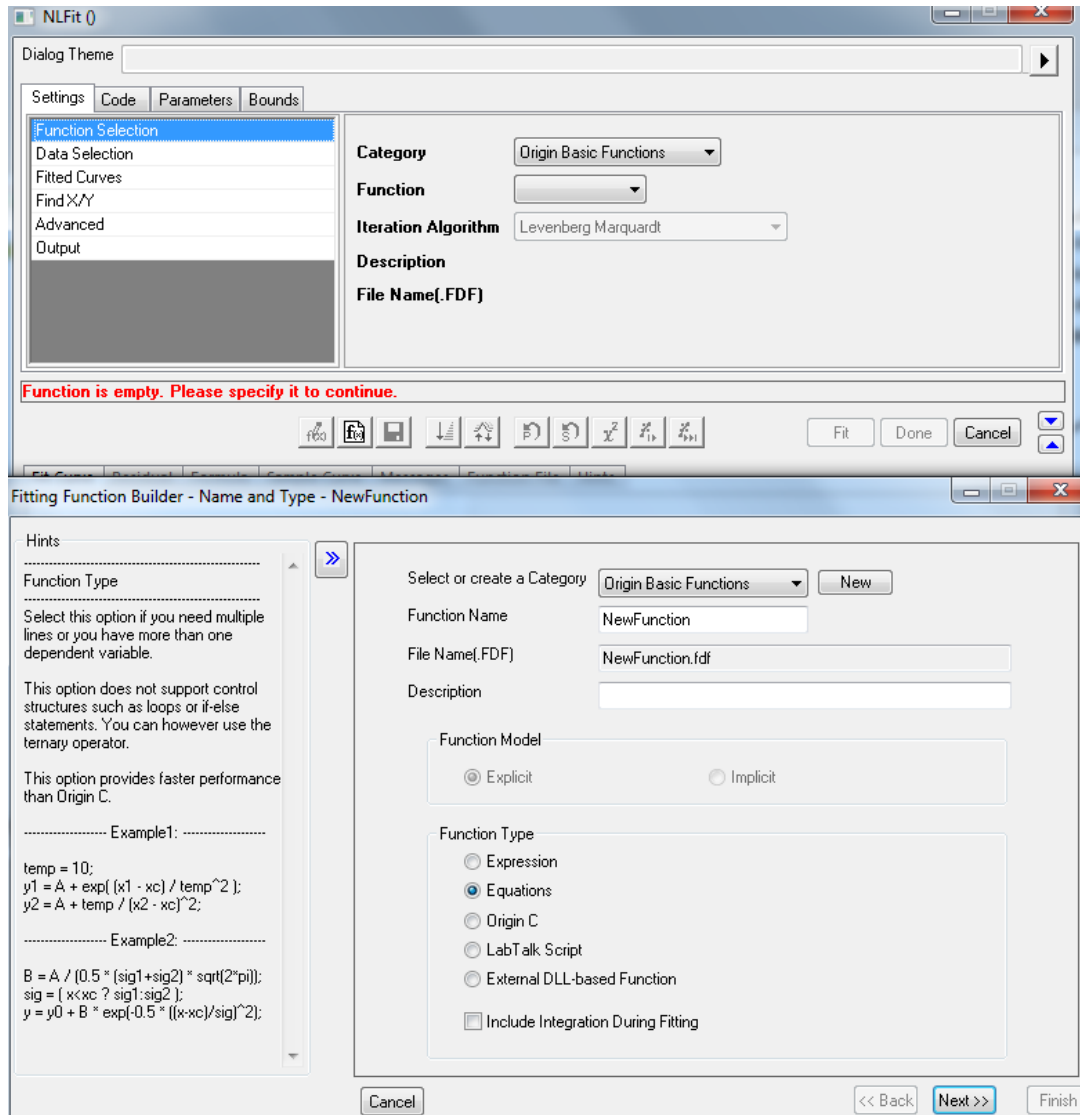
Nous obtenons l'équation suivante : $C = -2,3379*(A)^2 + 0,7236*(A) + 0,0408$.

Enfin, on peut écrire O en fonction de A comme suit :

$$O = k*(A)*((1,46-n*B)^n)*(2,33-C)/(C)$$

Les valeurs 1,46 et 2,33 correspondent aux concentrations initiales en $[TBP]_{org}$ et $[C_2mim^+]_{org}$, respectivement.

Sur le logiciel Origin ©, on trace $[Li]_{org}$ en fonction de $[Li^+]_{aq}$ expérimental, ensuite, on fait un ajustement de données (*fitting*) en créant une nouvelle fonction non-linéaire (équation de O en fonction de A) comme illustré sur la capture suivante :



Après avoir créé notre modèle, on lance l'ajustement de courbe en donnant une valeur à n (la stœchiométrie). On peut varier ensuite (n) pour se rapprocher de la courbe expérimentale comme l'illutre la capture suivante :

Notes

Description	Nonlinear Curve Fit	
User Name	Toshiba	
Operation Time	17/03/2019 18:14:52	
Iteration Algorithm	Levenberg Marquardt	
Model	NewFunction12 (User)	
Number of Parameters		1
Number of Derived Parameter		0
Number of Datasets		1
Equation	C = -2.3379*(A)^2 + 0.7236*(A) + 0.0408; B = -3.7439*(A)^2 + 1.033*(A) + 0.0042;	
Report Status	New Analysis Report	
Special Input Handling		
Data Filter	No	

Input Data

	Dep/Indep	Data	Range	Weight Type
O	A Indep	[Book1]Sheet1!A"A"	[1*:11*]	No Weighting
O	Dep	[Book1]Sheet1!B"O"	[1*:11*]	No Weighting

Parameters

	Value	Standard Error
O	K 0,00966	2,46316E-4

Reduced Chi-sqr = 6.22370859692E-6
COD(R^2) = 0.98480255023598
Iterations Performed = 4
Total Iterations in Session = 4
Fit converged. Chi-Sqr tolerance value of 1E-9 was reached.

Statistics

	O
Number of Points	10
Degrees of Freedom	9
Reduced Chi-Sqr	6,22371E-6
Residual Sum of Square	5,60134E-5
Adj. R-Square	0,9848
Fit Status	Succeeded(100)

Fit Status Code :
100 : Fit converged. Chi-Sqr tolerance value of 1E-9 was reached.

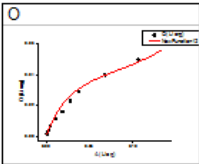
Summary

	K		Statistics	
	Value	Standard Error	Reduced Chi-Sqr	Adj. R-Square
O	0,00966	2,46316E-4	6,22371E-6	0,9848

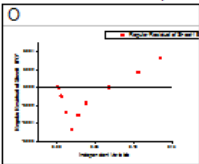
ANOVA

		DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
O	Regression	1	0,00958	0,00958	1539,02074	1
	Residual	9	5,60134E-5	6,22371E-6		
	Uncorrected Total	10	0,00963			
	Corrected Total	9	0,00369			

Fitted Curves Plot



Residual vs. Independent Plot



Enfin, les valeurs de n et K retenues sont celles qui permettent d'obtenir le meilleur ajustement des données (coefficient de détermination (R²) le plus proche de 1 possible). La valeur de K est donnée par le logiciel.

**Extraction du Lithium issu des
Batteries usagées par Extraction
Liquide-liquide dans un milieu
Liquide Ionique**

Résumé

L'approvisionnement durable en lithium est indispensable pour le développement des appareils électriques modernes. Ces appareils sont basés sur les batteries lithium-ion (BLI) dont l'élément clé est le lithium. Le recyclage est un axe stratégique sur lequel repose l'approvisionnement en lithium d'une manière écologiquement et économiquement durable. Dans ce cadre, au cours de ce projet de thèse, nos efforts étaient dirigés vers l'étude du recyclage du lithium par extraction liquide-liquide (ELL). Des liquides ioniques (LIs) ont été utilisés pour remplacer les solvants organiques toxiques. Le présent travail possède un double objectif pratique et théorique : (i) le développement d'un nouveau système d'ELL du lithium en combinant extractant et LI et (ii) la compréhension des mécanismes d'extraction du lithium à partir de milieux aqueux (acides et basiques) par différents types d'extractants (neutres et acides) dilués dans des LIs. Nos résultats ont mis en évidence qu'il est relativement difficile de concevoir un système d'ELL capable d'extraire directement le lithium d'un lixiviat de BLI. Pour cela, nous avons proposé d'extraire le lithium à un pH alcalin, où la majorité des cations présents dans le lixiviat sont déjà éliminés. Le solvant d'extraction optimal dans ces conditions est : β -dicétone/LI. Nous avons démontré que ce système satisfait la plupart des exigences d'un système idéal pour l'extraction du lithium faisant intervenir un LI.

Résumé en anglais

A sustainable supply of lithium is essential for the development of modern electrical devices. These devices are based on lithium-ion batteries (LIB), the key element of these LIB is lithium. Recycling is a strategic axis on which the supply of lithium is based in an environmentally and economically sustainable manner. In this context, during this thesis project, our efforts were directed towards the study of lithium recycling by liquid-liquid extraction (LLE). Ionic liquids (ILs) have been used to replace toxic organic solvents. The present work has two practical and theoretical objectives: (i) the development of a new LLE system for the extraction of lithium by combining extractant and IL and (ii) the understanding of the mechanisms of lithium extraction from aqueous media (acids and bases) in an IL medium with different types of extractants (neutrals and acids). Our results showed that it is relatively difficult to design a LLE system capable of directly extracting lithium from a LIB leachate. For this reason, we proposed to extract lithium at alkaline pH, where most of the cations present in the leachate are already removed. The optimal extraction system under these conditions is that using β -diketone in LI. We have demonstrated that this extraction solvent meets most of the requirements of an ideal system for lithium extraction involving IL.

