

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم : الكيمياء الصناعية

Mémoire présentée en vue de l'obtention  
du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

**Extraction liquide –liquide des métaux  
de transition avec salicylidene-para-anisidine  
dans le toluène**

Présentée par :  
SEBBAKH YASMINA

**Devant le jury composé de :**

Président : M<sup>me</sup> F.ADJEL  
Encadreur : M<sup>me</sup> S.ALMI  
Examineur : M<sup>me</sup> H.RAHALI

Promotion Juin 2017



*SOMMAIRE*

**SOMMAIRE**

ISTE DES FIGURES	
LISTE DES TABLEAUX	
LISTE D'ABREVIATIONS	
INTRODUCTION GENERALE	01

**CHAPITRE I****GENERALITE ET RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR  
L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX**

I.1 - Généralités sur l'extraction liquide-liquide	02
I.2-Principe de base de l'extraction liquide –liquide	03
I.3-Paramètres de l'extraction liquide- liquide	04
I.3.1-Expression du partage	04
I.3.2-Facteur de Séparation	06
I. 3.3-Efficacité d'une extraction	06
I.4-Types d'extraction liquide –liquide	07
I.4.1-Extraction par échange de cation	07
I.4.2- Extraction par chélation	08
I.4.3 -Extraction par échange d'anions	08
I.4.4- Extraction par solvation	09
I.5-Les applications de extraction liquide-liquide	10
I.6- Les Avantages de l'extraction liquide-liquide	12
I.7-les inconvénients de l'extraction liquide-liquide et solutions	12
I.8-Principaux solvants utilisés en extraction liquide-liquide	13
I.9-Généralités sur les métaux de transition	15
I.9.1-.Le cuivre	15
1.9.2-Le Nickel	15
I.9.3-Le cobalt	16
I.9.4-Le Cadmium	16
I.9.5-Le zinc	16
I.9.6-Le fer	17
I.10-Diluant (le solvant)	17

I.10.1-Les diluants inertes	17
I.10.2-Les diluants actifs	17
I.11-L'extractant	18
I.12-Protocole générale des synthèses d'une base de Schiff	19

## **CHAPITRE II**

### **Etude Expérimental**

II.1. Partie expérimentale	23
II.1.1-Technique et appareillages utilisés	23
II.1.1.1-Spectroscopie électronique UV-VIS	23
II.1.1.2-pH mètre	24
II.1.2-Les produits et les solutions utilisées	24
II.1.2.1-L'extractant utilisé	25
II.1.3-Procédures analytiques de l'extraction	25
II.1.3.1-Procédure d'extraction du Cuivre, nickel et du cobalt	25
II.1.3.2-Procédure d'extraction du Zinc et du Cadmium	27
II.1.3.3-Procédure d'extraction du fer (III)	27
II.2-Résultat et discussion	28
II.2.1-Extraction du Cu(II), Co(II) et Ni(II) par la HSAPAN	29
II.2.1.1-Effet du pH	29
II.2.2- Extraction du fer (III)	39
II.2.3-Extraction du Zinc (II)	42
II.2.3.1-Détermination de l'espèce extraite Zn/HSAPAN	43
II.2.4-Efficacité d'extraction des métaux étudiés	47

*LISTE DES FIGURES*

*ET*

*DES TABLEAUX*

## CHAPITRE I

### GENERALITE ET RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR

#### L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

<b>Figure I.1 :</b>	Schéma représentatif des différentes étapes pour déterminer l'équilibre liquide-liquide (A: soluté, B: solvant, C: diluant)	02
<b>Figure I.2 :</b>	Extraction d'un anion et d'un cation par solvatation	10
<b>Figure I.3 :</b>	Réaction générale de formation d'une base de Schiff	19

## CHAPITRE II

### Etude Expérimental

<b>Figure II.1 :</b>	Le spectrophotomètre Ultraviolet-Visible (UV/Vis) SHIMADZU type UV mini 1240	23
<b>Figure II.2 :</b>	pH-mètre model Nahita NO-903	24
<b>Figure II.3 :</b>	Structure chimique de la salicylidene-para-anisidine HSAPAN	25
<b>Figure II.4 :</b>	Spectre de la solution aqueuse initiale du cobalt(II)	26
<b>Figure II.5 :</b>	Spectre de la solution aqueuse initial du Nickel (II)	26
<b>Figure II.6 :</b>	Spectre de cadmium(II) avec le noir d'ériochrome	28
<b>Figure II.7 :</b>	Spectre de Zinc (II) avec le noir d'ériochrome	28
<b>Figure II.8 :</b>	Spectre de la solution aqueuse initiale du Fer (III)	28
<b>Figure II.9 :</b>	Effet du pH sur l'extraction du cuivre(II) par HASPAN dans toluène ; [HASPAN]=0.02 M	30
<b>Figure II.10 :</b>	La couleur de la phase organique durant l'extraction du cuivre (II)	31
<b>Figure II.11 :</b>	Spectre d'absorption de la phase organique de l'extraction du Cu (II)	31
<b>Figure II.12 :</b>	Effet du pH sur l'extraction du Nickel (II) par HASPAN dans toluène ; [HASPAN]=0.4 M	32
<b>Figure II.13 :</b>	La couleur de la phase organique durant l'extraction du nickel (II)	33
<b>Figure II.14 :</b>	Spectre d'absorption de la phase organique de l'extraction du Ni (II)	33
<b>Figure II.15 :</b>	Spectre d'absorption du Ni(II)- complexe base de schiff	34

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure II.16 :</b>	Effet du pH sur l'extraction du cobalt (II) par HASPAN dans toluène ; [HASPAN]=0.4 M	35
<b>Figure II.17 :</b>	La couleur de la phase organique durant l'extraction du cobalt (II)	35
<b>Figure II.18 :</b>	Spectre d'absorption de la phase organique de l'extraction du Co (II)	36
<b>Figure II.19 :</b>	Effet du pH sur l'extraction du cadmium (II) par HASPAN dans toluène ; [HASPAN]=0.4 M	37
<b>Figure II.20 :</b>	La couleur de la phase organique durant l'extraction du cadmium (II)	37
<b>Figure II.21 :</b>	Spectre d'absorption de la phase organique de l'extraction du Cd (II)	38
<b>Figure II.22 :</b>	Effet du pH sur l'extraction du fer (III) par HASPAN dans toluène ; [HASPAN]= $1.5 \cdot 10^{-3}$ M	39
<b>Figure II.23 :</b>	La couleur de la phase organique durant l'extraction du fer (III)	40
<b>Figure II.24 :</b>	diagramme du Fer en fonction du pH.	40
<b>Figure II.25 :</b>	Spectre d'absorption de la phase organique de l'extraction du Fe (III)	41
<b>Figure II.26 :</b>	Spectre d'absorption du Fe(III)- Acide 3-hydroxy benzyl amino benzoïque	41
<b>Figure II.27 :</b>	La couleur de la phase organique durant l'extraction du Zinc (II)	42
<b>Figure II.28 :</b>	Effet du pH sur l'extraction du Zinc(II) par HASPAN dans toluène ; [HASPAN]=0.1 M	43
<b>Figure II.29 :</b>	Effet du pH sur l'extraction du Zinc(II) par HASPAN  Dans toluène ; [HASPAN] = 0.1M ; 0.2M ; 0.4M	44
<b>Figure II.30 :</b>	Influence de la concentration en HSAPAN sur l'extraction du Zn (II) dans le toluène	45
<b>Figure II.31 :</b>	Spectre d'absorption de la phase organique de l'extraction du Zn (II)	46
<b>Figure II.32 :</b>	Influence du pH sur l'extraction des métaux par la HSAPAN. Dans le toluène en fonction de pH	47
<b>Figure II.33 :</b>	Extraction de métaux divalents à partir de 0.33M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> par un mélange de Versatic 10 et le 4-(5-nonyl) pyridine dans le C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> paraffine comme diluent	49
<b>Figure II.34 :</b>	Pourcentage d'extraction de Ni(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) et Pb (II) en fonction de pH par le HDTC-12 dans chloroforme	50

## **Chapitre I**

### **GENERALITE ET RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR**

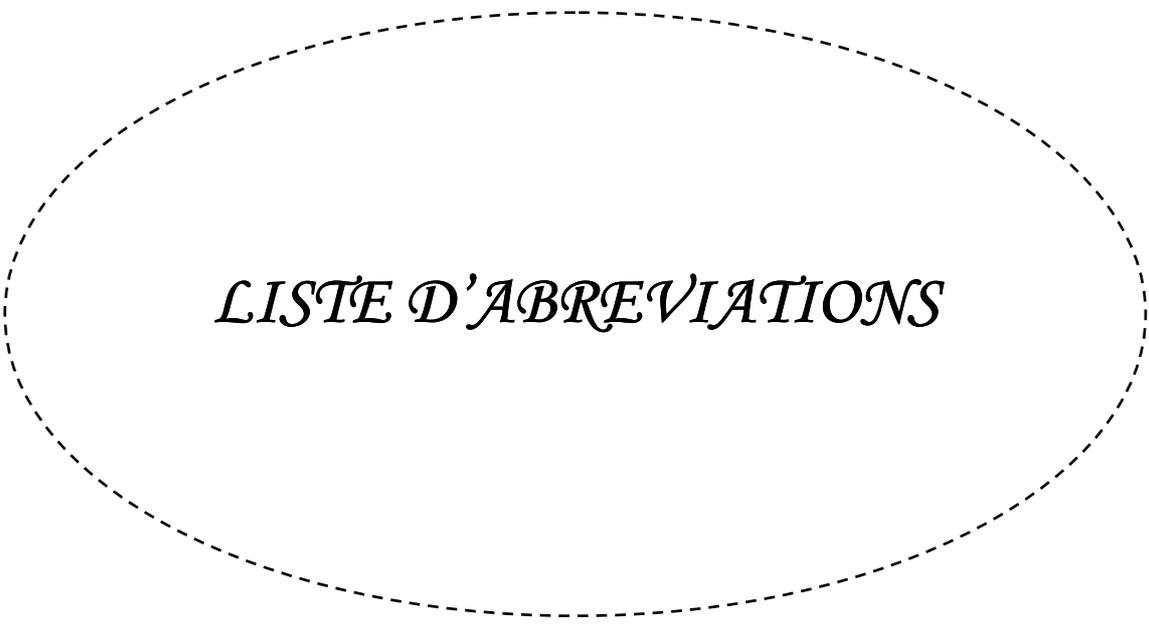
#### **L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX**

<b>Tableau I.1:</b>	Application de l'extraction liquide-liquide	11
<b>Tableau I.2:</b>	Principaux solvants utilisés en extraction liquide-liquide	13

## **Chapitre II**

### **Etude Expérimental**

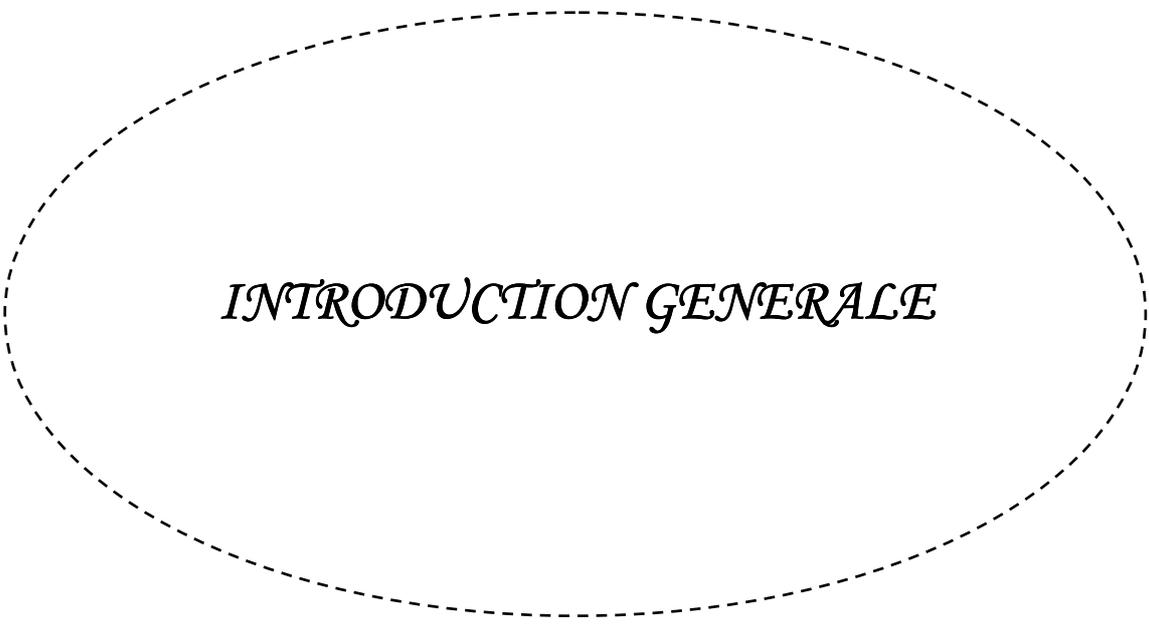
<b>Tableau II.1:</b>	Les produits et les solutions utilisées	24
----------------------	---	----



*LISTE D'ABREVIATIONS*

## Liste d'abréviation

MIBK La	méthyl-iso-butyl cétone
TOPO	L'oxyde de tri-octyl-phosphine
DIPE Le	di-iso-propyl éther
TBP	Le tri-n-butylphosphate
NET	noir d'ériochrome
HSAPAN	salicylidene-para-anisidine



*INTRODUCTION GENERALE*

## Introduction générale

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

Son introduction et développement à l'échelle industrielle sont passés par plusieurs phases successives, permettant d'assurer des degrés de séparations jadis inaccessibles pour certains secteurs tels que les industries alimentaires, pharmaceutiques et même nucléaires. À partir des années 1955-1965, le développement d'autres activités industrielles tels que les industries pétrolières, pétrochimiques, et autres, a permis de raffermir encore plus l'importance et l'utilité de cette technique de séparation. Actuellement, l'extraction liquide liquide connaît un nouvel essor dans le domaine des industries métallurgiques, suite à la hausse des cours des matières premières et à la nécessité permanente de protéger l'environnement [1].

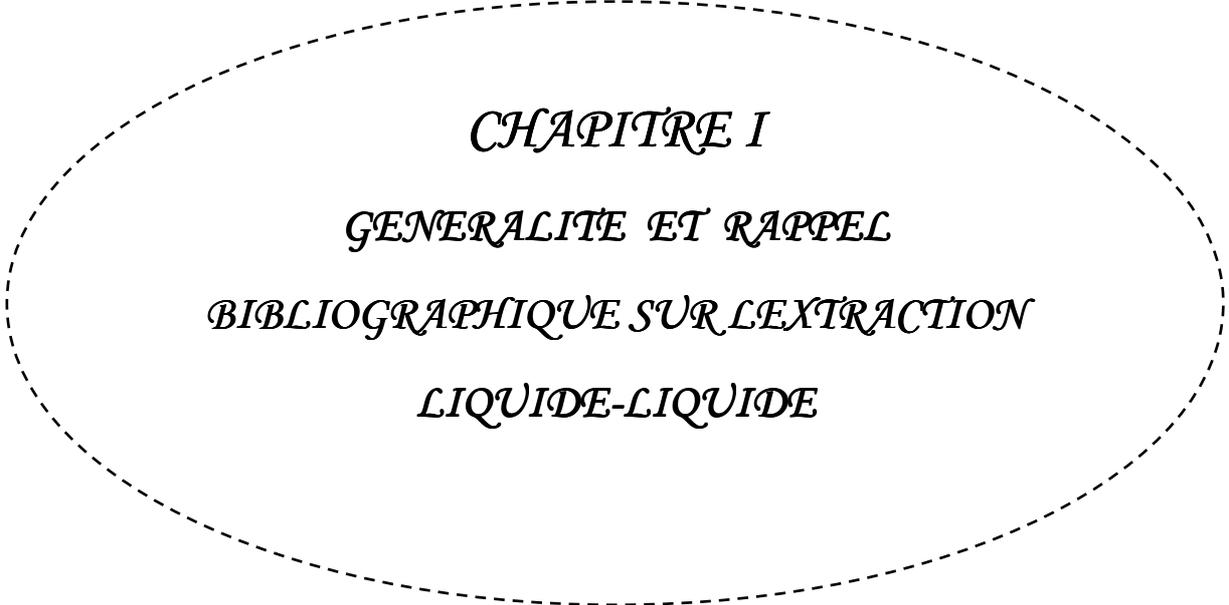
L'extraction liquide-liquide est une opération qui permet la séparation d'un ou plusieurs constituants par l'utilisation de leur distribution inégale dans deux liquides pratiquement non-miscibles.

Le travail réalisé, outre l'introduction et la conclusion générale se divise en deux chapitres :

Le premier chapitre concerne les généralités et les éléments bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide des métaux.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de l'extraction des métaux Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Cd(II), et Zn(II) par une base de Schiff a été réalisée en faisant varier le pH, la concentration en extractant dans le toluène comme un solvant. et la détermination des coefficients stœchiométriques de la réaction globale dans le cas de l'extraction du zinc (II).

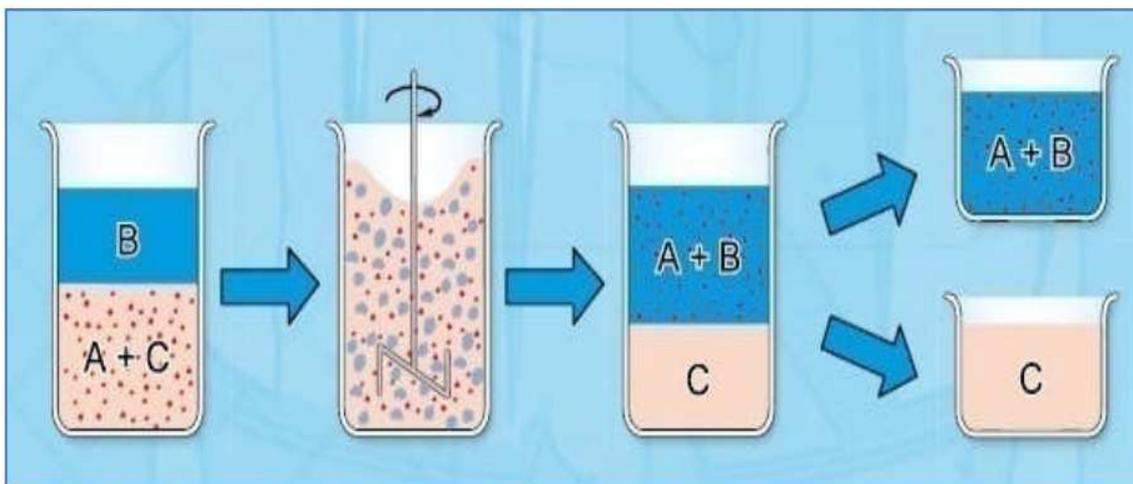
Une conclusion générale viendra enfin résumer les principaux résultats issus de ce travail.



*CHAPITRE I*  
*GENERALITE ET RAPPEL*  
*BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'EXTRACTION*  
*LIQUIDE-LIQUIDE*

## I.1- Généralités sur extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une opération qui permet la séparation et la purification d'une ou plusieurs espèces chimiques. Cette séparation est basée sur le transfert d'un soluté d'une phase source à une phase réceptrice non miscible. Dans la majorité des cas, le système biphasique est constitué d'une phase aqueuse contenant le soluté (phase source) et d'une phase organique (phase réceptrice) non miscible à l'eau et dans laquelle est ajoutée une molécule organique appelée extractant. L'interaction entre cet extractant et le soluté via des groupements fonctionnels favorise le transfert de ce dernier vers la phase organique [2].



**Figure I.1:** Schéma représentatif des différentes étapes pour déterminer l'équilibre liquide-liquide (A: soluté, B: solvant, C: diluant) [3].

## I.2-Principe de base de l'extraction liquide –liquide

Le principe de l'extraction liquide- liquide est basé sur la distribution d'une espèce M entre deux phases aqueuse et organique non miscibles. Au cours du transfert, le potentiel chimique de l'espèce apparue en phase organique augmente tandis que celui de la phase aqueuse diminue. A l'équilibre, les potentiels chimiques du soluté M sont égaux dans les deux phases; on peut donc écrire :

$$\mu = \bar{\mu}$$

(Les symboles surlignés désignent les paramètres ou les espèces chimiques de la phase organique).

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a$$

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}^\circ + RT \ln \bar{a}$$

$$\frac{\bar{a}}{a} = \exp \left[ \frac{RT}{\Delta \mu^\circ} \right] = P$$

$a$  : activité chimique de M.

$\Delta u^\circ$ : enthalpie libre standard de transfert d'une mole de M d'une phase à l'autre.

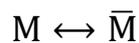
$P$  : constante de partition [4].

### I.3-Paramètres de l'extraction liquide- liquide

#### I.3.1-Expression du partage

Généralement, une solution peut contenir plusieurs solutés. La présence de chacun d'entre eux peut influencer sur l'extraction des autres. Par souci de clarté, nous n'envisagerons ici qu'une seule espèce extractible M.

Nous supposerons dans un premier temps, un partage par simple différence de solubilité entre deux solvants (l'eau et un solvant organique par exemple) selon:



**M** : Le partage est régi par la loi d'action de masse et cet équilibre est caractérisé par la constante d'équilibre thermodynamique K

$$K = \frac{a_{\bar{M}}}{a_M}$$

Avec  $a_{\bar{M}}$  et  $a_M$ , respectivement les activités de M dans les phases aqueuse et organique.

On définit les activités dans l'échelle des molarités.

L'expression de l'activité de M devient alors:

$$a_M = \frac{[M]\gamma_M}{C_0}$$

Avec :

$\gamma_M$ : Coefficient d'activité de M.

[M] : concentration molaire de M.

$C_0$ : concentration de référence, qui par convention est égale à 1 mol. L<sup>-1</sup>

L'expression devient alors:

$$K = \frac{[\bar{M}]\gamma_{\bar{M}}}{[M]\gamma_M}$$

Trois cas peuvent se présenter :

- ✚ Les solutions sont très diluées, concentrations très inférieures à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ , on peut alors supposer que les activités sont égales aux concentrations. En effet, les coefficients d'activité tendent alors vers la valeur 1. La constante d'équilibre s'écrit :

$$K = \frac{[\bar{M}]}{[M]}$$

- ✚ La force ionique de la solution ne varie pas ou peu, les coefficients d'activité sont alors considérés comme constants. L'expression de la constante d'équilibre devient :

$$K = \frac{[\bar{M}]}{[M]} \cdot \text{cte}$$

- ✚ On définit dans ce cas une constante apparente  $K'$  (sans unité) qui s'écrit :

$$K' = \frac{[\bar{M}]}{[M]}$$

- ✚ La force ionique ne peut pas être considérée comme constante, auquel cas, les coefficients d'activité doivent être déterminés, soit à l'aide de tables, soit expérimentalement. Dans ce cas, la constante d'équilibre s'exprime suivant l'expression

Pour caractériser un équilibre de partage et évaluer le degré d'extraction on utilise le coefficient de distribution  $D$ , qui ne tient compte que de la concentration globale de l'élément  $M$  dans chaque phase.

Si l'espèce métallique  $M$  n'est pas sous la même forme chimique dans les deux phases, un nouveau paramètre  $D$  est alors défini comme étant le coefficient de distribution, son expression est la suivante:

$$D = \frac{[\bar{M}]}{[M]}$$

$[\bar{M}]$ : Concentration totale de l'espèce dans la phase organique.

$[M]$ : Concentration totale de l'espèce dans la phase aqueuse.

Une extraction dite faible, est un équilibre thermodynamique pour lequel le coefficient de distribution est inférieur à 1 ( $D < 1$ ).

Une forte extraction correspond, quant à elle, à un fort coefficient de distribution ( $D \gg 1$ ) [5].

### I.3.2-Facteur de Séparation

Le facteur de séparation ( $\alpha_{MN}$ ) de deux éléments est défini comme le rapport des coefficients de distribution respectifs  $D_M$  et  $D_N$  établis dans les mêmes conditions :

$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N}$$

$D_M$ : coefficient de distribution de l'espèce M.

$D_N$ : coefficient de distribution de l'espèce N.

On obtiendra une séparation d'autant plus efficace que la valeur de  $\alpha_{MN}$  est différente de l'unité [6].

### I.3.3-Efficacité d'une extraction

L'extraction liquide-liquide peut être exprimée par son efficacité ou le taux du métal extrait :

$$E\% = 100 \cdot \frac{C_{org} V_{org}}{C_{org} V_{org} + CV} = 100 \times \frac{D}{D + \left(\frac{V}{V_{org}}\right)}$$

Quand les volumes des deux phases sont égaux ( $V=V_{org}$ ) :

$$E\% = 100 \frac{D}{D + 1}$$

Deux types de facteurs influencent sur le pourcentage d'extraction :

- ✚ Facteur chimique : modifiant les équilibres de distribution, donc modifiant les valeurs des coefficients de distribution D.
- ✚ Facteur physique : le rapport  $\frac{V}{V_{org}}$  des volumes des deux phases mises en contact [7].

## I.4-Types d'extraction liquide –liquide

Dans un processus d'extraction le transfert d'un soluté ionique d'une phase à l'autre s'effectue par l'intermédiaire d'une réaction chimique entre le soluté et l'extractant. Selon la nature chimique des extractant et de la réaction chimique, il existe quatre types d'extraction :

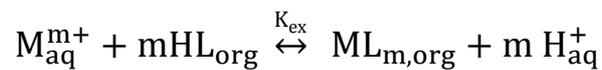
- ✚ Extraction par échange de cations.
- ✚ Extraction par chélation.
- ✚ Extraction par échange d'anions.
- ✚ Extraction par solvation [8].

### I.4.1-Extraction par échange de cations

Les extractant impliqués dans ce type d'extraction sont des composés organiques lipophiles ayant un caractère acide (-COOH, -SO<sub>3</sub>H, -NH<sub>3</sub>, -SH, PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, ...), ou encore des sels de tels composés.

Les molécules extra tantes agissent en neutralisant la charge du cation métallique présent en hase aqueuse par échange d'un ou plusieurs protons.

Le système d'extraction est représenté par l'équilibre suivant :



Avec :

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{ML}_m]_{\text{org}} [\text{H}^+]_{\text{aq}}^m}{[\text{M}^{m+}]_{\text{aq}} [\text{HL}]_{\text{org}}^m}$$

D'on :

$$\log D_M = \log K_{\text{ex}} + m \log [\text{HL}]_{\text{org}} + m \text{pH}$$

Il apparaît dans cette expression que l'augmentation du pH favorise l'extraction du cation métallique. En effet, si la concentration en agent extractant augmente, la courbe d'extraction en fonction du pH sera décalée vers les faibles valeurs de pH, permettant l'extraction des complexes métalliques à partir de milieux plus acides. Les limitations pratiques de ces considérations sont la solubilité de l'agent extractant dans le solvant organique, ainsi que la formation des complexes hydroxylés non extractibles [9].

#### I.4.2- Extraction par chélation

Dans ce cas, la molécule d'extractant fonctionne comme échangeur de cations et comme solvatants. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part.

L'hydrogène acide est échangé avec le cation métallique ce qui neutralise ses charges; le groupement donneur solvate le cation et sature ses sites de coordination.

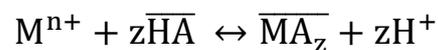
En général, si on est en présence d'un extractant acide ou chélate, on a le même équilibre [10].



#### I.4.3 -Extraction par échange d'anions

Dans ce type d'extraction, la présence d'un échangeur d'ions (anion ou cation) joue le rôle d'agent d'extraction. Dans le cas de l'extraction de cations métalliques, des échangeurs de cations sont utilisés. Ils peuvent être purement ioniques ou constitués d'une molécule organique comportant un proton labile (acides carboxylique, sulfonique ou dérivés de l'acide phosphorique), représentée par le symbole HA [11].

Le système d'extraction est représenté par l'équilibre suivant :



Cet équilibre est caractérisé par la constante d'extraction suivante :

$$K_{ex} = \frac{[\overline{MA}_z].[H^+]^z}{[\overline{HA}]^z[M^{z+}]}$$

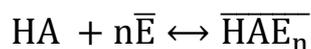
#### I.4.4- Extraction par solvatation

Lors de cette extraction, les extractants peuvent engager un doublet électronique (généralement d'un atome d'oxygène) dans une liaison de coordination avec les protons et certains atomes métalliques. Ce caractère solvatant implique la solvatation de l'acide par des liaisons de type donneur-accepteur.

Lorsqu'un acide mono carboxylique est extrait par un extractant fortement solvatant E, la première étape inclut la dissociation de l'acide en phase aqueuse d'après l'équation :



Au cours de la deuxième étape, un produit (acide-solvatant) est formé dans la phase organique :



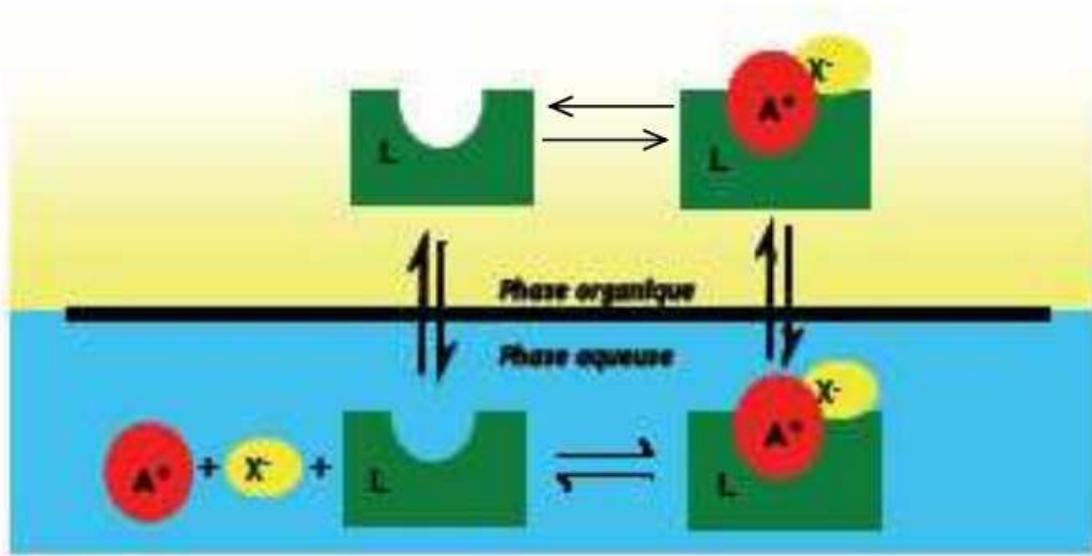
Avec une constante de solvatation :

$$K_s = \frac{[\overline{HA\bar{E}_n}]}{[HA] \cdot [\bar{E}]^n}$$

Où n est le nombre de solvatation.

Ce mécanisme d'extraction est une caractéristique des composés où l'oxygène est lié à un atome de carbone, phosphore, soufre, donc, pour les éthers, les cétones, les esters, les alcools et les composés organophosphorés. Parmi eux, les plus utilisés en extraction liquide-liquide sont :

- ✚ La méthyl-iso-butyl cétone (MIBK).
- ✚ Le di-iso-propyl éther (DIPE).
- ✚ L'éther éthylique.
- ✚ Le décanol.
- ✚ Le butanol.
- ✚ Le tri-n-butylphosphate (TBP).
- ✚ L'oxyde de tri-octyl-phosphine (TOPO) [12].



*L* représente le ligand,  $A^+$  le cation à extraire et  $X^-$  le contre-ion

**Figure I. 2 :** Extraction d'un anion et d'un cation par solvation [11].

### I.5-Les applications de extraction liquide-liquide

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

Actuellement, l'extraction liquide-liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie organique, minérale, pétrochimique, nucléaire...etc [13].

Tableau (I.1) : Application de l'extraction liquide-liquide [13].

<b>Industrie</b>	<b>Application</b>	<b>Activités</b>
<b>pétrochimie</b>	Production d'aromatiques Purification du pétrole Alkylation	Optimisation de Procédé
<b>chimique</b>	Synthèse de polymère, Fibres, pesticides, Herbicides	Optimisation et développement du procédé
<b>Alimentaire et pharmaceutique</b>	Récupération des antibiotique Vitamines Purification des produits génétique	Optimisation et développement du procédé
<b>Métallurgique</b>	Récupération et purification des métaux	Recherche du solvant plus efficace
<b>Nucléaire</b>	Traitement des déchets	développement du procédé
<b>Environnementale</b>	Traitement des eaux polluées Récupération et recyclage de sous-produits	Optimisation et développement du procédé

## I.6- Les Avantages de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide présente de nombreux avantages parmi lesquels :

- ✚ Le coût : ce sont des techniques qui ne demandent pas d'investissement de gros matériel ou de réactifs. Le matériel nécessaire à la mise en œuvre de ces techniques est du matériel de base de laboratoire comme de la verrerie, des pipettes, une centrifugeuse et une hotte à solvants.  
La concentration des échantillons : l'utilisation de solvants organiques volatiles permet la concentration du soluté par évaporation du solvant. Si l'on part d'une prise d'essai de 1 ml, et que si l'extrait est repris par un volume final de 100  $\mu$ L, le soluté est alors concentré d'un facteur 10.
- ✚ La purification : l'utilisation d'un solvant organique judicieusement choisi permet de solubiliser la substance d'intérêt et de laisser dans la matrice les molécules interférentes, permettant par exemple de limiter les effets de matrice (extinction ou facilitation d'ionisation) en chromatographie liquide, couplé, à un spectromètre de masse en tandem en mode electrospray.
- ✚ La possibilité de travailler sur des matrices très variées (sang total laqué post mortem, viscères ou cheveux) qui ne sont pas toujours compatibles avec l'extraction en phase solide.
- ✚ La possibilité d'extraire une gamme très étendue de molécules qui couvre une multitude d'applications allant au-delà des nos laboratoires (industrie pharmaceutique, nucléaire, pétrochimique . . .) [14].

## I.7- Les inconvénients de l'extraction liquide-liquide et solutions

La consommation de volumes importants de solvants, surtout lorsqu'il s'agit d'extractions multiples : cet inconvénient peut être minimisé par la diminution de la prise d'essai qui épargne le solvant et est rendue possible par des outils de détection plus performants disponibles dans nos laboratoires.

- ✚ Ce sont des techniques manuelles, consommatrices de temps et de personnel car peu automatisables. Ces modes opératoires demandent une certaine technicité qui ne s'acquière qu'au bout de quelques mois. L'automatisation est possible néanmoins par l'emploi de cartouche d'extraction liquide-liquide sur support solide et quelques robots (ALLEX, Mettler Toledo capables d'effectuer ces manœuvres apparaissent sur le marché. Ces derniers demandant cependant un investissement supplémentaire en matériel [14].

## I.8-Principaux solvants utilisés en extraction liquide-liquide

Tableau (I.2) : Principaux solvants utilisés en extraction liquide-liquide [15-16].

Solvant	$\mu$ (Debye) Moment dipolaire	$\epsilon$ à 25°C Constante diélectrique	Solubilité dans l'eau à 25°C %mas
<i>c</i> -Hexane	0	2.02	0.0055
<i>n</i> -Hexane	0.09	1.88	0.00123
<i>n</i> -Octane	~0	1.95	$6.6 \times 10^{-7}$
<i>n</i> -Dodecane	~0	2.00	$3.7 \times 10^{-9}$
Benzène	0.	2.27	0,179
Toluène	0.31	2.38	0.0515
Ethylbenzène	0.37	2.40	0.0152
<i>p</i> -Xylène	0.	2.27	0.0156
Dichlorométhane	1.14	8.93	1.30
Chloroforme	1.15	4.89	0.815(20°C)
Tétrachlorure de carbone	0.	2.24	0.077
1,1-Dichloroéthane	1.82	10.00	5.03 (20°C)
1,2-Dichloroéthane	1.83	10.36	0.81 (20°C)
Trichloroéthylène	0.8	3.42	0.137
Chlorobenzène	1.69	5.62	0.0488 (30°C)
1,2-Dichlorobenzène	2.50	9.93	0.0156
Eau	1.85	78.36	-

<b>1-Butanol</b>	1.75	17.51	7.45
<b>1-Hexanol</b>	1.55	13.39	0.7061
<b>1-Octanol</b>	1.76	10.34	0.0538
<b>2-Ethyl-1-hexanol</b>	1.74	4.4	0.07(20°C)
<b>Ether diéthylique</b>	1.15	4.20	6.04
<b>Ether di-isopropyle</b>	1.22	3.88	1.2
<b>Bis (2-chloroethyl) ether</b>	2.58	21.20	1.02(20°C)
<b>Methylethylketone</b>	2.76	18.11	24.0(20°C)
<b>Methylisobutylketone</b>	2.70	13.11	1.7
<b>Cyclohexanone</b>	3.08	15.5	2.3(20°C)
<b>Acétylacétone</b>	2.78	25.7	16.6(20°C)
<b>Ethyl acétate</b>	1.78	6.02	8.08
<b>Propylène carbonate</b>	4.94	64.92	17.5
<b>Nitrométhane</b>	3.56	35.87	11.1
<b>Nitrobenzène</b>	4.22	34.78	0.19(20°C)
<b>Benzonitrile</b>	3.92	35.94	0.2
<b>Tri-<i>n</i>-butyl phosphate</b>	2.18	8.95	0.039

## I.9-Généralités sur les métaux de transition

Les éléments du bloc « d » du tableau périodique ou éléments de transition tiennent ce nom de leur situation dans le tableau périodique placé entre les éléments du bloc s et du bloc p. L'une des caractéristiques la plus frappante des éléments de transition est leur aptitude à posséder des valences variables ; ces variations se manifestent soit dans un domaine de valence étendu, soit dans le passage d'une valeur à une autre.

Les éléments de transition forment de nombreux composés de coordination contrairement aux éléments du bloc s et p. En effet ces éléments possèdent des petits ions, très chargés avec des orbitales vides et les énergies de ces orbitales possèdent des valeurs qui sont capables de recevoir des doublets électroniques, apportés par d'autres groupes appelés ligands ou coordinats [17].

### I.9.1-Le cuivre

Le cuivre (Cu) a été découvert depuis des milliers d'années, est un élément pur présent sur ses surfaces fraîches une teinte rosée à pêche. C'est un métal ductile possédant une conductivité électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages.

Les composés du cuivre se présentent sous plusieurs états d'oxydation, généralement +II ( $\text{Cu}^{2+}$ ), par les quels ils confèrent une couleur bleu ou vert aux minéraux qu'ils constituent.

Le sulfate de cuivre et ses formes hydratées font partie des sels de cuivre les plus courant. C'est un composé formé par la combinaison d'un ion cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) et d'un ion sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Les formes les plus commercialisé du sulfate de cuivre sont ses formes soit hydratées ; penta hydraté de formule  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et avec une ou trois molécules d'eau d'hydratation .soit anhydride de formule  $\text{CuSO}_4$  [18].

### 1.9.2. Le Nickel

Le nickel est un élément métallique de symbole Ni ; il appartient au groupe (VIII B) de la classification périodique des éléments. Il fait partie des éléments du bloc "d" appelés couramment les éléments de transition. Il a été découvert par le chimiste Alex Cronstedt en 1751. Associé au fer, il constitue le noyau de la terre. On le trouve dans un certain nombre de minéraux arséniés et sulfures. On le trouve aussi dans de nombreuses météorites. Il possède 5

isotopes stables :  $^{58}\text{Ni}$  (68,25 %),  $^{60}\text{Ni}$  (26,10 %),  $^{61}\text{Ni}$  (1,15 %),  $^{62}\text{Ni}$  (3,60 %),  $^{64}\text{Ni}$  (0,90 %) et 7 isotopes radioactifs identifiés. Le nickel est le 22<sup>ème</sup> élément le plus courant dans la croûte terrestre. C'est un métal de couleur blanche argentée, très brillant par polissage, dur, malléable et ductile. Il a des propriétés mécaniques voisines de celles du fer et sert à la préparation de nombreux alliages, en particulier des aciers au nickel et au chrome [19].

### I.9.3-Le cobalt

Le cobalt est un élément chimique, de symbole Co, de numéro atomique 27 et de masse atomique 59. Il est utilisé en métallurgie (33 %) pour les superalliages (22 %) et les alliages durs (11 %). Une part importante (22 %) part dans la fabrication d'accumulateurs, secteur en pleine évolution et une autre (7 %) pour la fabrication d'aimants. Le cobalt est également utilisé dans des secteurs non-métallurgiques comme la catalyse (11 %), les pigments (9 %), les pneus, les colles, les savons... La production mondiale de cobalt en 2006 était de 55 000 tonnes La chimie du cobalt en solution aqueuse et la formation de complexes est particulièrement riche [20].

### I.9.4.Le Cadmium

Le cadmium (Cd) est un élément chimique appartenant au groupe IIB des métaux de transition dans le tableau périodique des éléments de Mendeleïev, a la structure électronique  $[\text{Ar}] 4p^6 5s^2 4d^{10}$ , avec un numéro atomique 48 et une masse atomique d'environ 112,4 g/mol . La masse volumique est d'environ 8,7 g/cm<sup>3</sup>, le classant de ce fait dans le groupe anciennement dénommé « métaux lourds » défini par une masse volumique supérieure à 5 g/cm<sup>3</sup> [21].

### I.9.5.Le zinc

Le zinc est un élément de transition de numéro atomique  $Z = 30$ , il appartient au groupe II B de la classification périodique des éléments. Sa configuration électronique de l'état fondamental est :  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}$  .Le zinc présente cinq isotopes stables :  $^{64}\text{Zn}$  (48,9 %),  $^{66}\text{Zn}$  (27,8 %),  $^{67}\text{Zn}$  (4,1 %),  $^{68}\text{Zn}$  (18,6 %) et  $^{70}\text{Zn}$  (0,5 %) ; la masse atomique moyenne ressort à 65,38g /mol. Le zinc métallique cristallise dans le système hexagonal compact, sa masse volumique est de 7130 Kg/m<sup>3</sup>, les températures de fusion et d'ébullition du zinc sont remarquablement basses pour un métal : fusion à 419,5°C (692,7K) et ébullition à 907°C (1180K). Il est malléable entre 100 et 150°C et devient cassant au-dessus de 200°C ainsi qu'au-dessous de 5°C [17].

### I.9.6-Le fer

Le fer est un élément chimique, de symbole Fe et de numéro atomique 26. C'est le métal de transition et le matériau ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne, sous forme pure ou d'alliages. Le fer pur est un métal mou (davantage encore que l'aluminium), mais l'adjonction de faibles quantités d'éléments d'additions (quelques pourcents) le rend considérablement plus dur. Allié au carbone et avec d'autres éléments d'additions, il forme les aciers dont certains peuvent être mille fois plus durs que le fer pur [22].

### I.10-Diluant (le solvant)

Souvent les extractant purs ne peuvent être utilisés seuls dans un procédé d'extraction liquide-liquide car leurs propriétés ne correspondent pas totalement ou en partie aux critères mentionnés précédemment. Dans ce cas l'ajout de diluant dans le système s'avère primordial. Deux types de diluant peuvent être utilisés :

#### I.10.1-Les diluants inertes

Qui sont utilisés essentiellement pour modifier les propriétés physiques de la phase organique. Ils n'interviennent pas au niveau chimique pour influencer l'équilibre liquide-liquide

#### I.10.2-Les diluants actifs

Qui jouent un rôle au niveau du transfert du soluté entre les phases en modifiant la capacité de l'extractant et en empêchant la formation d'une 2ème phase organique en solubilisant le produit de l'interaction extractant-soluté. Les caractéristiques suivantes sont nécessaires pour le choix du diluant :

- ✚ insolubilité avec l'eau.
- ✚ Faible viscosité.
- ✚ Une masse volumique différente de celle de la phase aqueuse d'au moins 120
- ✚ Une tension interfaciale avec l'eau inférieure à  $10\text{N m}^{-1}$ .
- ✚ Une stabilité chimique et une absence de toxicité.
- ✚ Une température d'ébullition supérieure à  $170^\circ\text{C}$  dans le cas d'une élimination de l'eau par distillation [23].

### I.11-L'extractant

L'extractant est un composé possédant le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé organométallique soluble dans la phase organique. Le choix de l'extractant pour un procédé d'extraction liquide - liquide constitue une étape cruciale pour réaliser une extraction efficace. Généralement il est déterminé suite à un compromis entre des considérations technico-économiques et propriétés physico-chimiques ; cependant il est impératif que l'extractant présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquelles on peut citer :

- ✚ Avoir un fort coefficient de distribution vis-à-vis du soluté à extraire,
- ✚ Une faible solubilité ou pratiquement une insolubilité dans l'eau, ceci dans le but de minimiser la perte en extractant dans la phase raffinat et éviter que l'opération se transforme en un simple transfert de pollution,
- ✚ Une différence de masses volumiques de l'ordre de 10% entre les phases en présence (organique et aqueuse) est requise. Ceci dans le but d'assurer une décantation aisée. Souvent, un deuxième élément est introduit dans la phase organique (diluant) afin d'en modifier la masse volumique de l'extractant (en l'augmentant ou en l'abaissant suivant son rapport à la masse volumique de l'eau),
- ✚ Une viscosité faible moins que 3 mPa.s; la valeur de cette dernière conditionne la quantité d'énergie qu'il faudra fournir au système (agitation, pompes...) pour assurer une dispersion des phases favorable au transfert de matière,
- ✚ La tension interfaciale joue un rôle important puisqu'elle détermine l'efficacité de la dispersion, une tension interfaciale trop élevée est défavorable à la dispersion réciproque des phases et par conséquent à un contact moins efficace. Par contre une valeur trop basse de la tension interfaciale conduit à la formation d'émulsion stable : la décantation devient alors quasiment impossible,
- ✚ Une stabilité physico-chimique, l'extractant ne devra pas se dégrader sous l'effet d'une oxydation, d'une augmentation de la température ou de pH, il ne devra pas non plus participer à des réactions non réversibles avec les solutés,

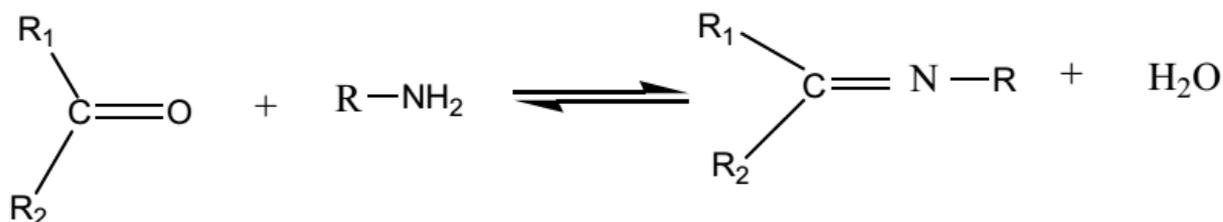
Pour la mise en œuvre du procédé, la toxicité, l'inflammabilité et la volatilité doivent être pris en considération. L'extractant utilisé doit être non toxique et non corrosif et pour éviter des pertes importantes, seuls les extractants les moins volatils sont utilisés dans un appareillage ouvert [24].

Plusieurs types de molécules extratantes ont été utilisés comme extratants d'un nombre important des métaux lourds. Dans ce travail nous avons intéressé par les molécules bases de Schiff qui sont des composés de formule générale  $RR'C=NR$ , R peut être un groupe alkyle ou aryle, Egalement R' peut être un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou aryle. Quant à R'', il peut être soit de la série aliphatique ou de la série aromatique.

Les bases de Schiff sont structurellement d'une très grande variété ce qui leur offre une multitude d'applications notamment dans la chimie en analyse, en catalyse, et dans la biologie comme agent anti-bactériens, anti-fongique et anticancéreux. Notons à cet effet, que la versatilité structurale de ces composés est à l'origine de ces diverses applications, par exemple, à ce niveau on peut évoquer l'usage de ces composés en chimie de coordination. Les premières synthèses de ce type de composés ont été réalisées en 1864 par Schiff, c'est ainsi que ces composés ont pris ensuite leur nom (base de Schiff) [25].

### I.12-Protocole générale des synthèses d'une base de Schiff

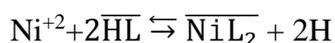
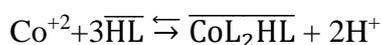
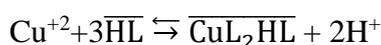
Une base de Schiff est le produit de la réaction entre une amine primaire et un composé carbonylé (aldéhyde ou cétone) accompagnée par l'élimination d'une molécule d'eau. Les bases de Schiff contenant des substituants aromatiques sont généralement plus stables que ceux ne contenant que des substituants aliphatiques (alkyles ou cycloalkyles) et cela pour des raisons de la délocalisation du système  $\pi$ . Cependant la basicité des bases de Schiff aliphatiques est largement supérieures à celle des bases de Schiff aromatiques, mais elles se prêtent facilement au phénomène d'hydrolyse et se dégradent donc rapidement en milieu aqueux par l'effet de la réaction inverse donnant les réactifs de départ [26].



**Figure (I.3)** : Réaction générale de formation d'une base de Schiff [27].

Au cours des dernières années, le procédé d'extraction de métaux de transitions a été réalisé par bases de Schiff de nombreux chercheurs:

Y. Boukraa et coll [28]. Ont étudiée l'extraction liquide-liquide du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par la salicylidèneaniline dans différents diluants. Différentes stœchiométries des complexes organométalliques extraits ont été déterminées par la méthode d'analyse des pentes. Le mode principal d'action du salicylidèneaniline au cours de l'extraction des métaux est l'échange cationique et les espèces extraites sont:  $\text{CuL}_2(\text{HL})$ ,  $\text{CoL}_2(\text{HL})$  et le  $\text{NiL}_2$ . Le processus d'extraction peut être décrit Par les réactions d'équilibre suivantes:



Aidi et Barkat [29]. Ont étudié l'extraction par solvant du cuivre(II) en milieu sulfate  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  par N-(2- hydroxybenzylidène) aniline en fonction des paramètres suivants : pH, concentration de l'extractant, la nature de diluant, et la température. Ils ont trouvé que :

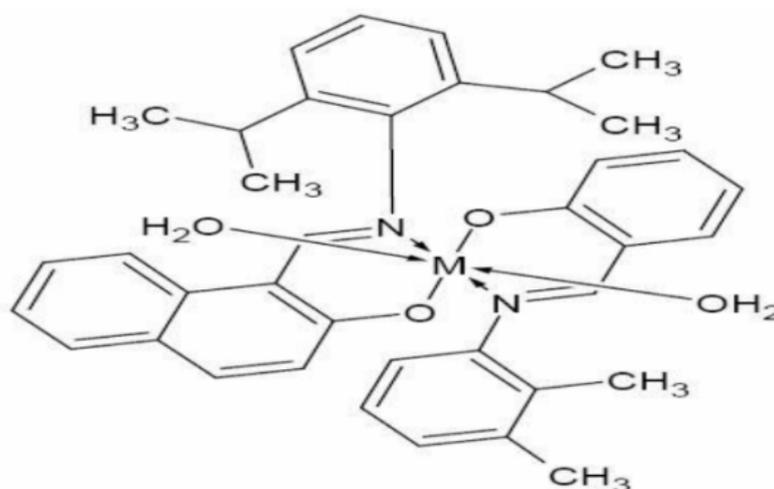
- ✚ Les espèces extraites est de forme  $\text{CuL}_2$  dans le cyclohexane et le toluène et un mélange de  $\text{CuL}_2$ ,  $\text{CuL}_2\text{HL}$  dans le chloroforme.
- ✚ L'extraction augmente avec la température, ceci implique que l'extraction est endothermique
- ✚ L'effet de température sur l'extraction par solvant du cuivre (II) comme suite :

$T$ (K)	283	293	303	313	323
$\log K_{\text{ex}}$	-6.37	-6.24	-5.91	-5.74	-5.58

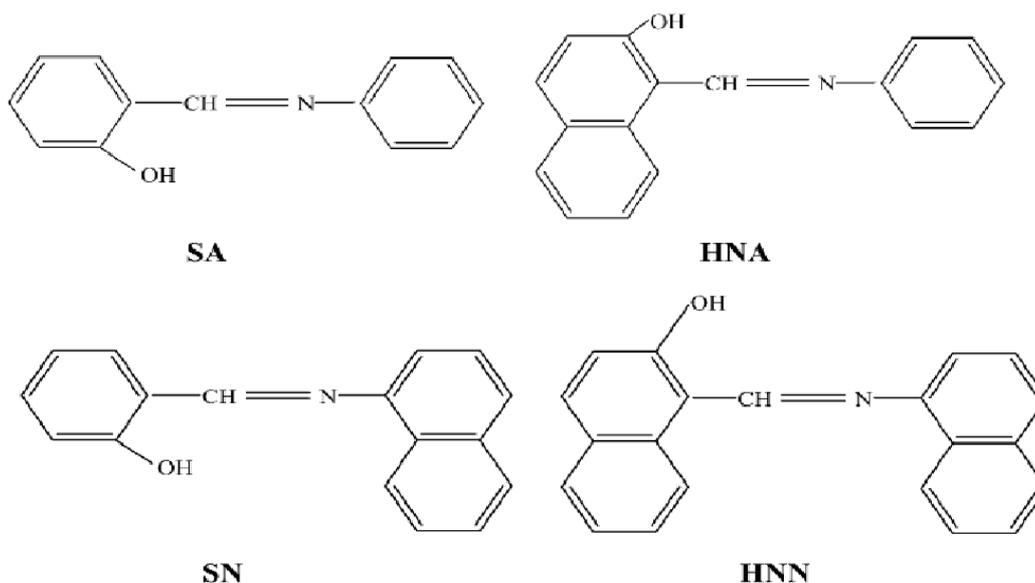
- ✚ L'extraction est meilleure dans l'ordre suivant : cyclohexane > toluène > chloroforme.
- ✚ Les constantes d'équilibre ont été calculées aussi bien que les Paramètres thermodynamiques  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ , et  $\Delta G^\circ$ . Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
30.05	-16.37	34.56

K. A. Mapari et coll [30]. Ils se mélangent de deux ligands de bases de Schiff N-(2-hydroxy-1-naphthylidene)-2,6-diisopropylaniline (HL)<sub>1</sub> et N-(2hydroxybenzylidene)-2,3-dimethylaniline (HL)<sub>2</sub> (figure 4). Pour examiner l'entourage octaédrique lors de l'étude de la structure des complexes extraits du Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II)



M.Hadj Youcef [31]. A étudié les effets structuraux des o-hydroxy bases de Schiff bidentées suivants : la N-salicylideneaniline (SA), la N-(2-hydroxy-1-naphthalidene) aniline (HNA), la N-salicylidène-1-naphtylamine (SN), et la N-(2-hydroxy-1-naphthalidene)-1-naphtylamine(HNN) (schéma 4), dans l'extraction liquide-liquide de cuivre(II). La stoechiométrie de l'espèce organométallique extraite a été déterminée par la méthode des pentes, il s'agit d'un complexe du type CuL<sub>2</sub> HL H<sub>2</sub>O (org) pour la (SA) et la (HNA), et un complexe du type CuL<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(org) pour la (SN) et la (HNN)



Les valeurs des constantes d'extraction pour les quatre différents extractants utilisés ont été calculées dans les diluants tels que ; chloroforme, toluène et cyclohexane, ce qui a permis d'établir l'ordre d'extractibilité suivant :

(SA) > (HNA) > (SN) > (HNN) dans le chloroforme.

(HNA) > (HNN) > (SA) > (SN) dans le toluène.

(HNA) > (SA) > (SN) dans le cyclohexane.

S. Abe et coll [32]. Ont étudié l'effet des groupements thiophène et phénol de deux bases de Schiff macrocycliques, sur l'extraction des ions métalliques bivalents de transition. La présence des groupements phénoliques dans le macrocycle s'est avérée exalter l'extraction des cations métalliques. Le complexe de manganèse(II), le moins stable, a été extrait quantitativement dans le nitrobenzène, par échange d'anions (avec l'ion tétraphénylborate).

Le cuivre(II) a enfin été extrait sélectivement à partir de milieux faiblement acides, permettant sa séparation du manganèse (II), cobalt (II), nickel (II) et du zinc (II). Les compositions des complexes macrocycliques de cuivre (II) extraits ont enfin été établies et les pouvoirs extractants des bases de Schiff tétraazacycliques ont été comparés à ceux des ligands acycliques correspondants



*CHAPITRE II*  
*ETUDE EXPERIMENTAL*

Ce chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyses utilisées pour l'extraction liquide-liquide du zinc (II), cadmium (II), cuivre(II), cobalt(II), nickel(II) et du fer (III) en milieu sulfate par l'extractant synthétisés la salicylidene-para-anisidine.

L'étude de l'extraction des métaux précédents par une base de Schiff a été réalisée en faisant varier le pH, la concentration en extractant dans le toluène comme un solvant.

La connaissance complète de l'équilibre d'extraction nécessite, la détermination des coefficients stœchiométriques de la réaction globale dans le cas de l'extraction du zinc (II).

## II.1-Partie expérimentale

### II.1.1-Technique et appareillages utilisés

#### II.1.1.1-Spectroscopie électronique UV-VIS

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Le domaine du spectre visible (longueurs d'onde comprises entre 200 et 1100 nm). Le dosage spectrométrique de chaque métal étudié ainsi que les spectres électroniques de leurs complexes dans le toluène ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU type UV min 1240 [26].



**Figure II.1:** Le spectrophotomètre Ultraviolet-Visible (UV/Vis) SHIMADZU type UV mini 1240

### II.1.1.2-pH mètre

Les variations du pH de la phase aqueuse ont été suivis à l'aide d'un pH mètre Nahita No-903 avec une électrode de verre combinée.



Figure II.2: pH-mètre model Nahita NO-903.

### II.1.2-Les produits et les solutions utilisées

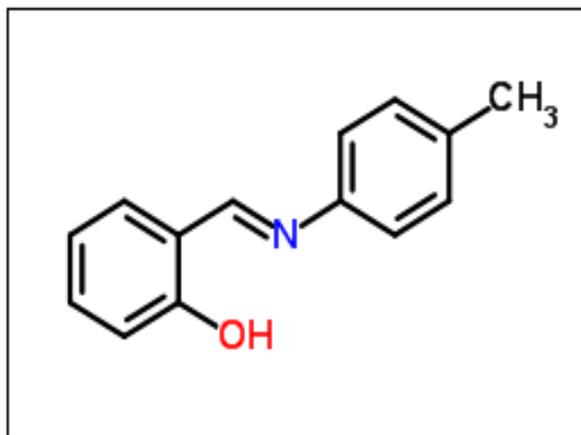
Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les produits dont les données sont récapitulées dans le Tableau suivant :

Tableau II.1: Les produits et les solutions utilisées

Les produits	Les formules	Les masses Molaires
Sulfate de cuivre(II)	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249.68 g/mole
Sulfate de nickel (II)	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	262.85 g/ mole
Sulfate de cobalt (II)	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	281.09 g/mole
Sulfate de fer (III)	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	399.88g/mole
Sulfate de zinc(II)	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	287.55 g/mole
Sulfate de cadmium (II)	$3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	769.50 g/mole
Sulfate de sodium	$\text{Na}_2 \text{SO}_4$	142.04 g/mole
Hydroxyde sodium	$\text{NaOH}$	40 g/ mole
noir d'ériochrome	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{NaO}_7\text{S}$	461.38 g/mole
Toluène	$\text{C}_7\text{H}_8$	92.1384

- **L'extractant utilisé**

La molécule extractante utilisée dans cette étude est la salicylidene-para-anisidine HSAPAN présentée dans la figure (II.3). Ce composé a été synthétisé dans notre laboratoire à partir d'un salicylaldéhyde et un p-anisidine. Sa purification a été réalisée par la méthode de recristallisation dans l'éthanol. Le produit synthétisé a été obtenu avec un rendement de 80 % et il a été caractérisé par les méthodes spectroscopiques telles que l'IR, l'RMN et le point de fusion.



**Figure II.3:** Structure chimique de la salicylidene-para-anisidine HSAPAN

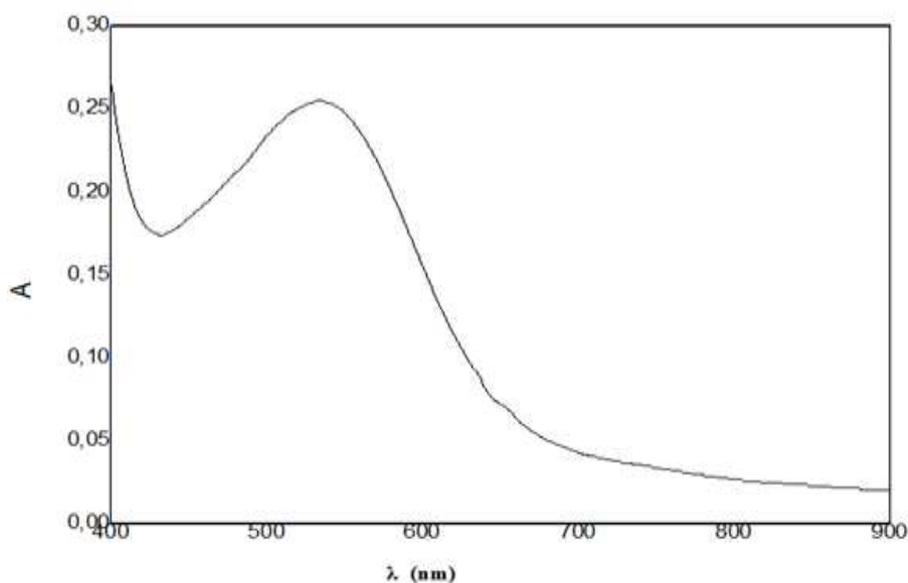
### II.1.3-Procédures analytiques de l'extraction

#### II.1.3.1-Procédure d'extraction du Cuivre, nickel et du cobalt

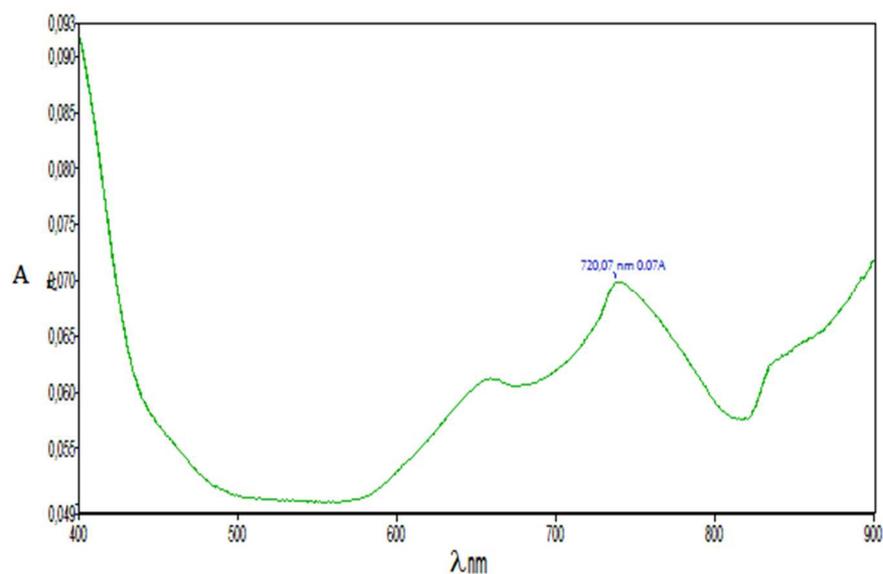
Dans une cellule de verre thermo régulée à 25°C, 20 ml d'une solution aqueuse contenant le cuivre de concentration 100 ppm (0.0157mol/l) de force ionique unitaire [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=0.33M a été agité avec 20 ml de solvant organique contenant 0.02M de l'extractant. L'agitation des phases est assurée par un agitateur magnétique de vitesse constante à la température constante. La variation du pH de la phase aqueuse se fait par l'ajoute de la soude 0,05 M de même force ionique dans le système. Au bout de 25 min, l'équilibre d'extraction étant largement atteint, on fait des prélèvements de la phase aqueuse pour le dosage et pour la détermination du coefficient de distribution du cuivre(II) au pH considéré.

La même expérience a été effectuée pour l'extraction à 400 ppm du nickel (0.017 mol/l) et du cobalt (0.016 mol/l), en concentration, avec 0.4M en extractant. Le temps d'équilibre de l'extraction des deux métaux était de  $t=30$  min.

Les longueurs d'onde d'absorption maximale du cuivre (II), nickel (II) et cobalt (II) sont à  $\lambda_{\max}=810$  nm [6] et  $\lambda_{\max}=720$  nm;  $\lambda_{\max}=511$  respectivement.



**Figure II.4 :** Spectre de la solution aqueuse initiale du cobalt(II)



**Figure II.5:** Spectre de la solution aqueuse initial du Nickel (II).

### II.1.3.2- Procédure d'extraction du Zinc et du Cadmium

Nous avons suivi les mêmes étapes que l'extraction de trois métaux précédents, pour extraire le zinc (II) et le cadmium (II) (0.008mol/l) à partir d'une solution aqueuse contenant le métal à 1000 ppm (0.015 mol/l) de force ionique unitaire. La phase aqueuse était agitée avec 20 ml de la phase organique contenant 0.4M de la HSAPAN. La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude 0,1M de même force ionique dans le système. L'équilibre d'extraction étant atteint au bout de 30 min [33]. La phase aqueuse était prélevée pour la concentration en métal.

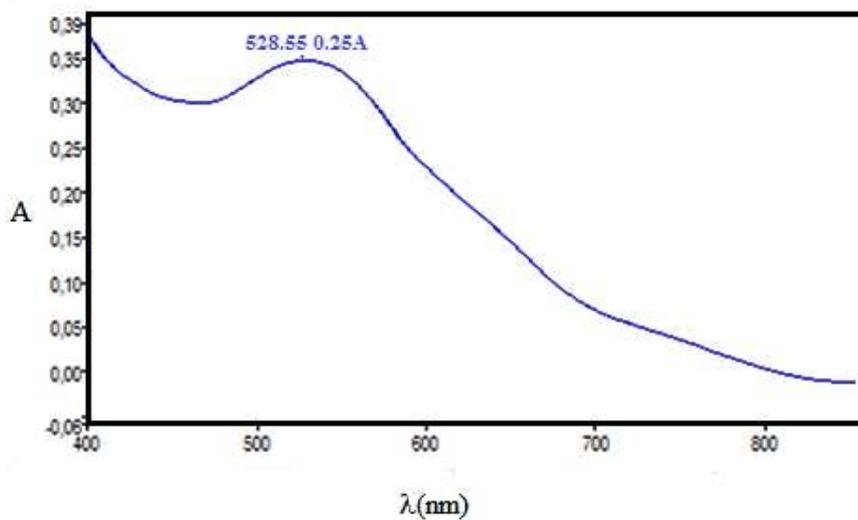
Les ions  $Cd^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  n'absorbent pas dans le domaine de visible. Alors, dans le but de déterminer leur concentration par spectrophotométrie visible, nous avons ajouté à la phase aqueuse, une à deux gouttes du noir d'ériochrome NET à concentration en excès par rapport la quantité du métal. Pour former un complexe de couleur pourpre qui absorbe à  $\lambda_{max} = 528$  nm avec le Cd-NET et  $\lambda_{max} = 573$  nm pour le complexe du Zn-NET.

L'extraction du  $Zn^{2+}$  a été étudié en faisant varier la concentration de l'extractant dans la phase organique comme suite : 0,1M ; 0,2M et 0,4M. Cette étude a menue à la détermination et d'analyser l'espèce extraite dans la phase organique.

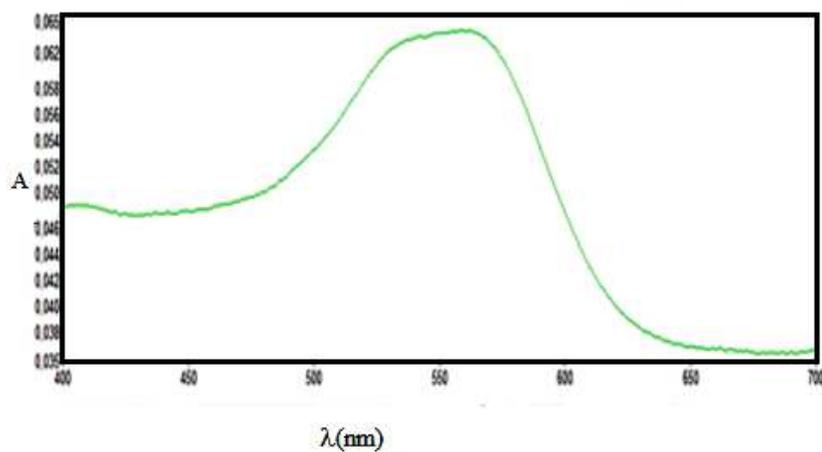
### II.1.3.3.Procédure d'extraction du fer (III)

Dans une cellule de verre thermo régulée à 25°C, 5 ml d'une solution aqueuse contenant 1ml d'une solution de sulfate de fer (III) ( $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$ ), 1ml de solution tampon préparé de pH = 1 ; 1.90 ; 2.97 ; 4, 1ml de sulfate de sodium  $Na_2SO_4$  (0.167M), 2 ml de l'eau distiller. Le tout a été mélangé au 5ml de solution organique contenant HSAPAN de concentration  $1.5 \cdot 10^{-3}$  M [34].

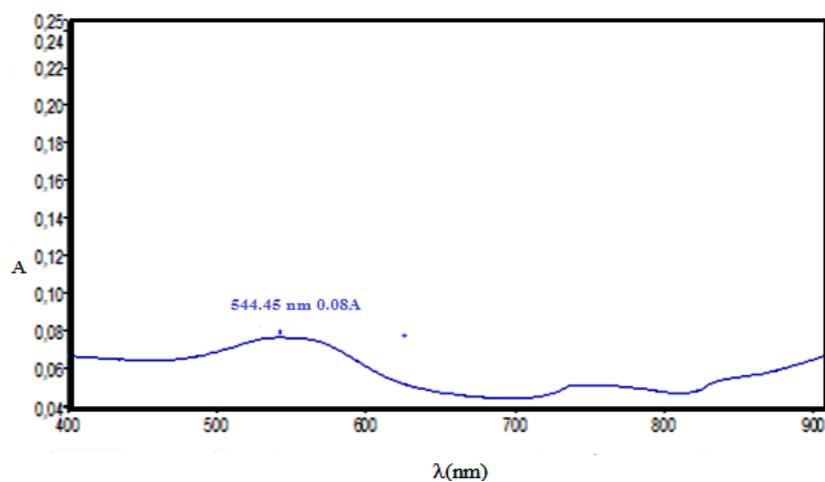
L'agitation des deux phases est assurée par un agitateur magnétique de vitesse constante à la température constante. Au bout de 20 minutes. L'équilibre d'extraction étant largement atteint, on fait des prélèvements de la phase aqueuse pour la détermination de la concentration en ions ferriques dans la phase aqueuse au pH considéré. La longueur d'onde d'absorption maximale du fer (III) est à  $\lambda_{max} = 544$  nm.



**Figure II.6:** Spectre de la solution aqueuse initiale de cadmium(II) avec le noir d'ériochrome



**Figure II.7 :** Spectre de la solution aqueuse initiale du Zinc (II) avec le noir d'ériochrome



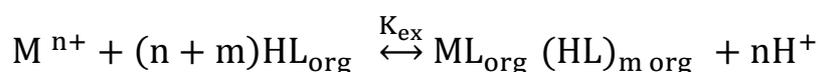
**Figure II.8:** Spectre de la solution aqueuse initiale du Fer (III).

La concentration du cuivre(II), nickel (II), cobalt (II), zinc (II), du fer (II) et du cadmium (II) dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations du métal dans la phase aqueuse avant et après extraction.

## II.2-résultat et discussion

### II.2.1-Extraction du Cu(II), Co(II) et Ni(II) par la HSAPAN

L'étude de l'extraction d'une espèce métallique  $M^{2+}$  à partir d'un milieu sulfate par un extractant chélatant tel que la salicylidene-para-anisidine dans les solvants moins polaire (toluène) est décrite par l'équilibre suivant :



La constante d'équilibre d'extraction  $K_{ex}$  a pour expression :

$$K_{ex} = \frac{[ML_n (HL)_m]_{org} [H]^+}{[M^{n+}] [HL]_{org}^{n+m}}$$

L'expression logarithmique du coefficient de distribution est alors :

$$\log D_M = \log \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} = \log K_{ex} + (n + m) \log [HL]_{org} + mpH$$

#### II.2.1.1.Effet du pH

L'extraction des métaux divalents tel que le cuivre (II), cobalt(II), Nickel(II) et le cadmium(II), à partir d'un milieu sulfate par la salicylidene-para-anisidine (HSAPAN) dans le toluène, a été étudiée en fonction du pH.

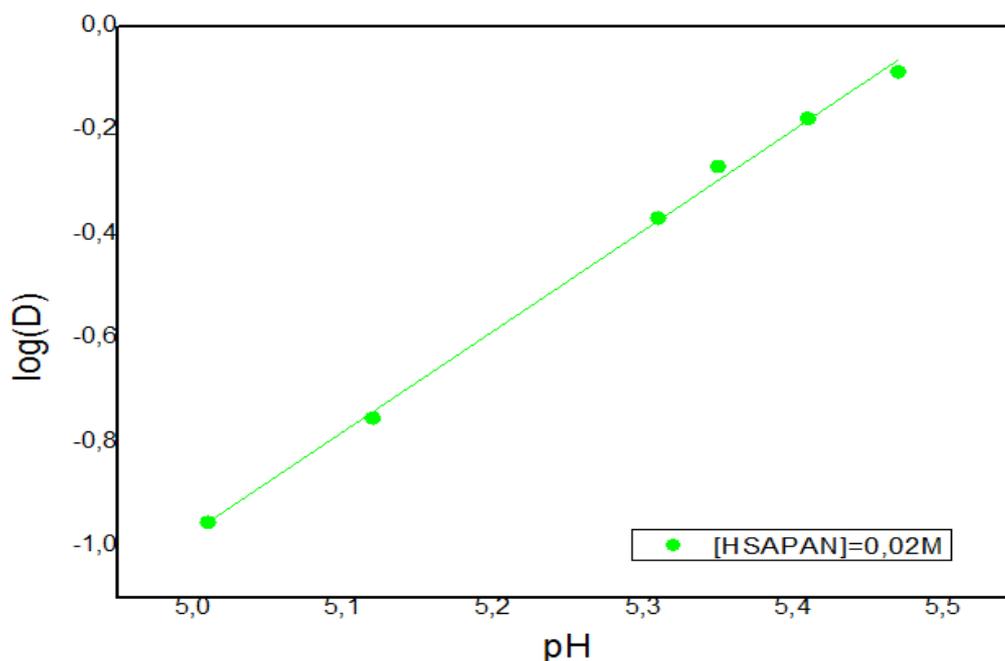
Les figures (II.9, II.12, II.16), présentent les courbes de la variation du log D de chaque métal en fonction du pH à 25°C à partir du milieu sulfate de force ionique  $\mu= 1$ . Il est bien clair que l'extraction des trois métaux augmente en augmentant le pH du milieu.

Toutes les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2. Ceci indique que deux protons sont échangés entre le cation métallique et l'extractant.

- **L'extraction du Cu (II)**

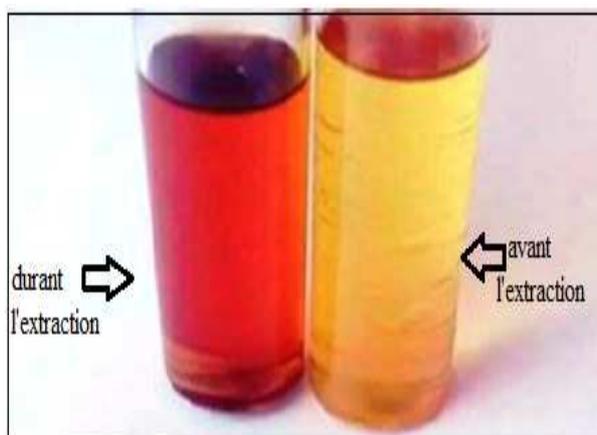
L'extraction du Cu (II) par la HASPAN a été simple et facile. Les ions métalliques ont été extraits dans un domaine de pH compris entre 5-6 durant 6 à 7 heures.

L'équilibre de l'extraction était de 25 min au maximum et le temps de décantation des deux phases était de 15 min. Alors que, la couleur, de la phase organique, change du vers la couleur qui se concentre en fonction du temps et le déplacement du pH (figure II.9).

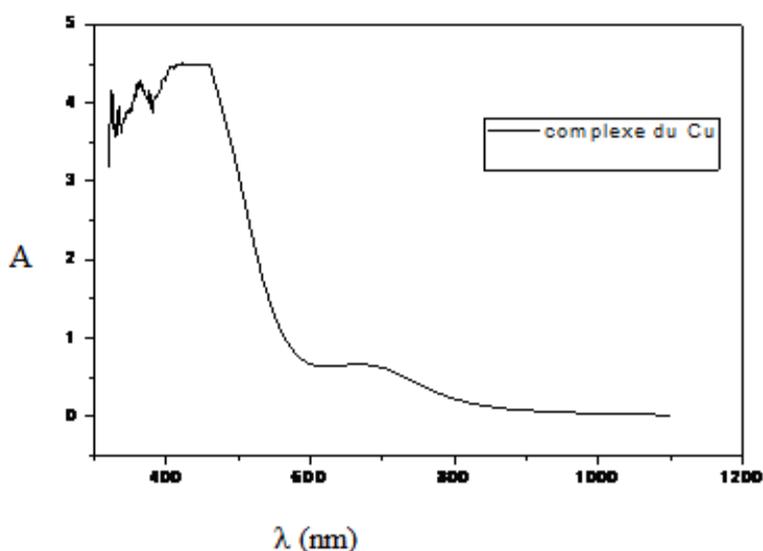


**Figure II.9 :** Effet du pH sur l'extraction du cuivre(II) par HASPAN dans toluène ;  
[HASPAN]=0.02 M

La couleur de la phase organique durant l'extraction du cuivre (II) change de la couleur initiale jaune à la couleur orange à la fin de l'extraction (figure II.10). Le spectre d'absorption de la phase organique de l'extraction du cuivre (II) à pH =5.35 est présenté sur la figure II.11.



**Figure II.10** : La couleur de la phase organique durant l'extraction du cuivre (II)



**Figure II .11** : Spectre d'absorption de la phase organique de l'extraction du Cu (II)

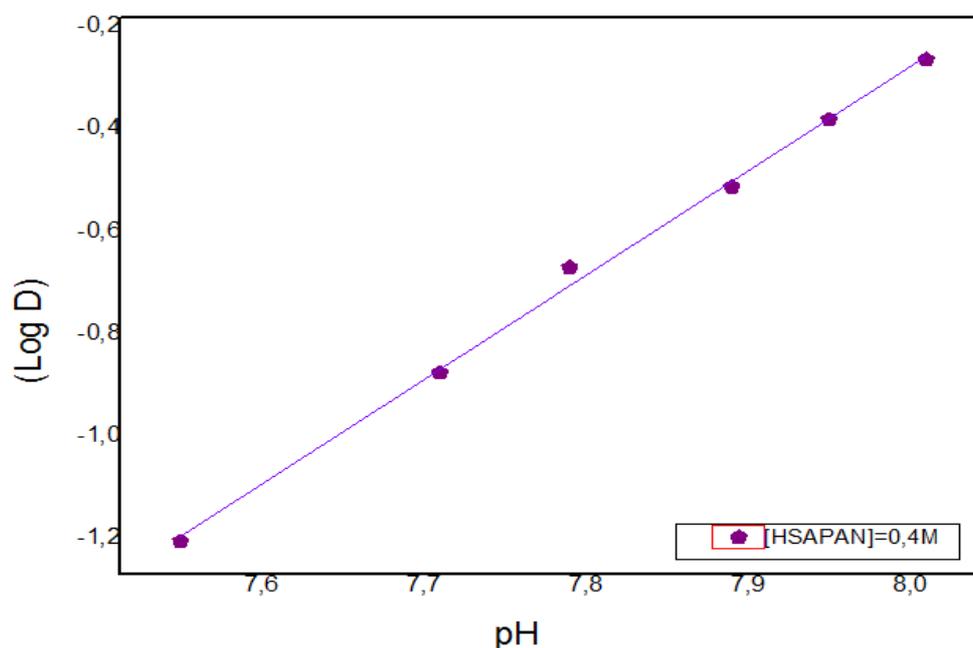
Le spectre présente une bande située à 600 nm ce qui confirme la formation d'un complexe métallique entre les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et la HSAPAN. Ce spectre est en accord avec un spectre d'absorption d'un complexe du cuivre de géométrie octaédrique.

Y. S. SCHARMA, et coll [35]. Ont synthétisé et caractérisé par des méthodes spectroscopiques et électrochimiques un ligand base de schiff tétradentate le bis (2,5-dihydroxyacétophénone) éthyldiamine et ses complexes de Cu(II) monomérique et dimérique. L'analyse par spectroscopie ultraviolette et visible montre une bande d'absorption du complexe entre 500 et 600 nm dû eau transition des électrons d'orbitales d-d De plus, ils ont confirmé l'attachement de Cu (II) avec les sites d'oxygène (O) et d'azote (N) du ligand par spectroscopie infra rouge (IR).

- **L'extraction du Co(II) et du Ni (II)**

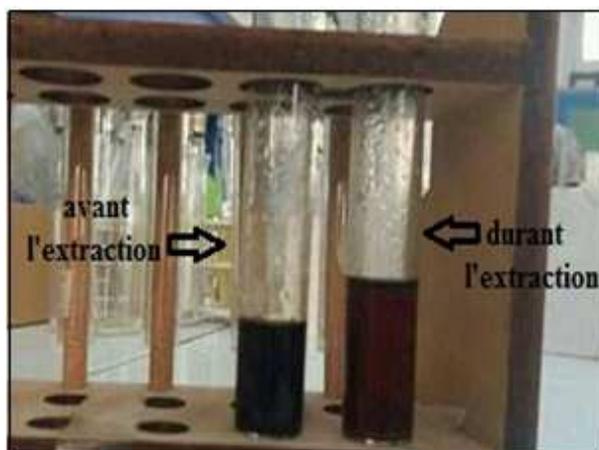
L'extraction du Co(II) et du Ni (II) par la HSAPAN a été effectuée dans le domaine de pH 6-8 durant 8 heures. Dans le cas du nickel, nous avons rencontré le problème d'apparence d'une troisième phase. Et pour éviter ce problème, des gouttes du méthylisobutylcétone MIBK ont été ajoutés à la phase organique des systèmes étudiés. La décantation des deux phases était lente, dans ce cas nous avons utilisé la décantation par centrifugation.

- **L'extraction du Ni (II) :**



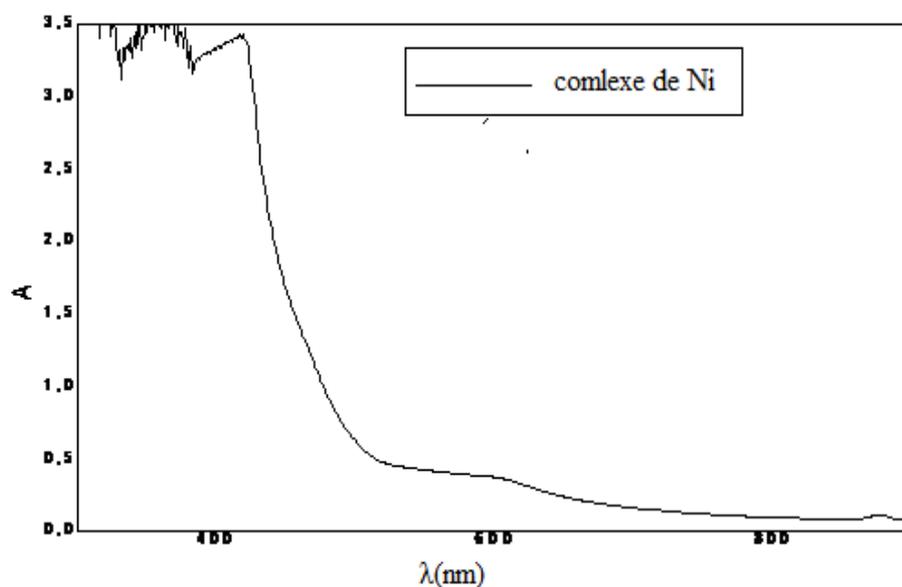
**Figure II.12 :** Effet du pH sur l'extraction du Nickel (II) par HASPAN dans le toluène ;  
[HASPAN]=0,4 M

La couleur de la phase organique durant l'extraction du nickel (II) change de la couleur initiale vert foncé à la couleur marron à la fin de l'extraction (figure II.13). Ce changement de couleur indique la formation de l'espèce extrait.



**Figure II.13 :** La couleur de la phase organique durant l'extraction du nickel (II)

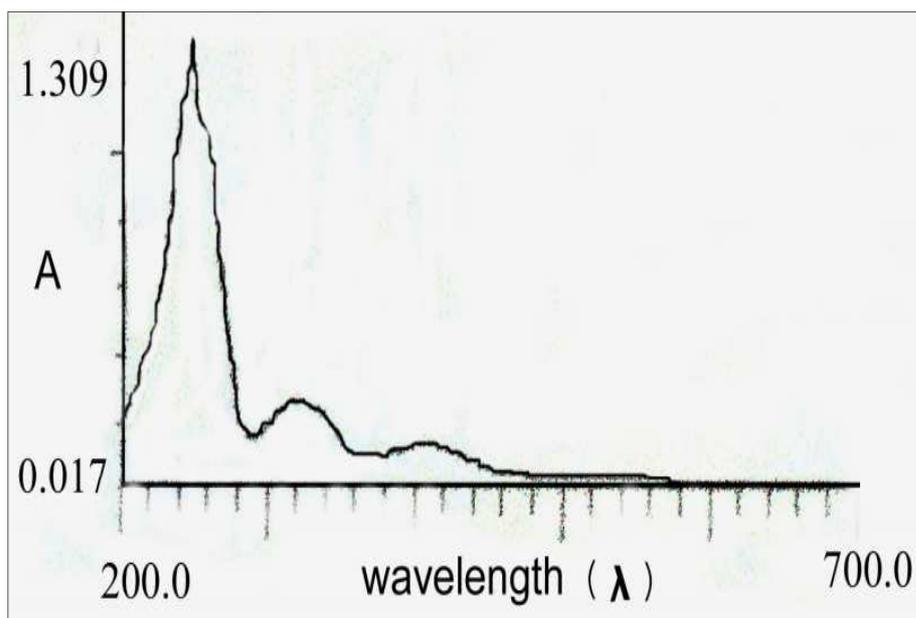
La figure 14 présente le spectre de la phase organique d'extraction du Ni(II) par la HSAPAN à pH = 8. Ce spectre montre trois bandes situées à 423.1 nm, 601 nm et 872 nm, toutes ces bandes sont en accord avec un entourage octaédrique autour du nickel (II). Ce qui montre la présence d'un complexe Ni/HSAPAN et l'extraction du Ni (II) dans le toluène.



**Figure II.14:** Spectre d'absorption de la phase organique de l'extraction du Ni (II)

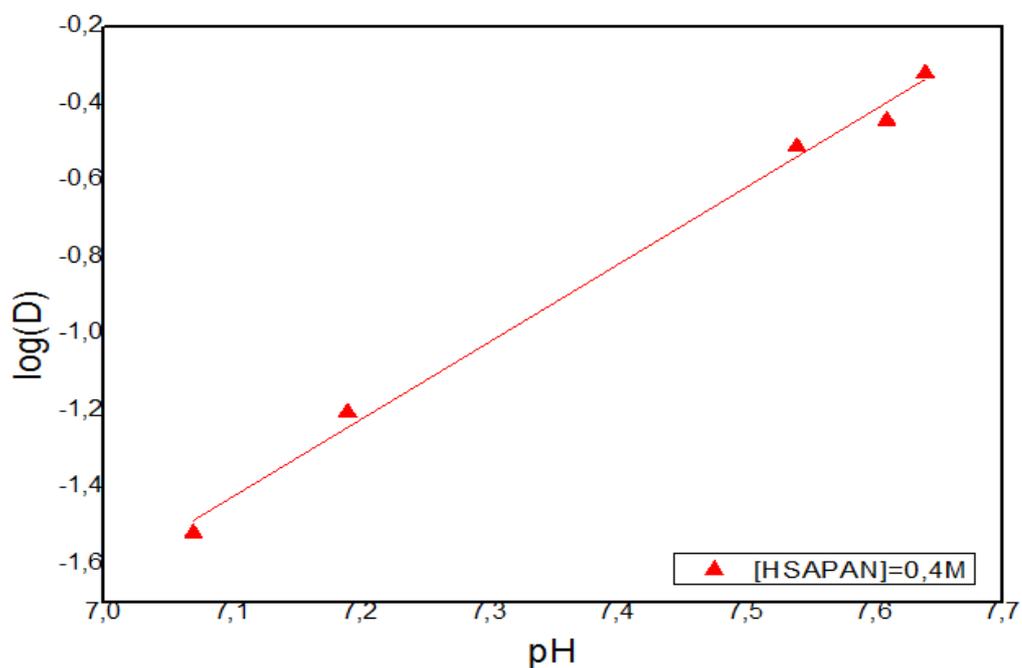
M. Morad, et al [38] ont préparé un complexe de type Ni(II)-bases de Schiff quia été préparé à partir de la salicylaldehyde et de L'acide 'o-aminobenzoïque. La base de Schiff et son complexe ont été étudié par spectrophotomètre UV-Vis.

Le spectre réalisé du complexe obtenu, présente trois bandes situées à 242 nm, 320 nm et 407 nm,. Les bandes apparues dans le spectre réalisé par F.M. Morad et al est en accord avec celui réalisé dans notre travail.



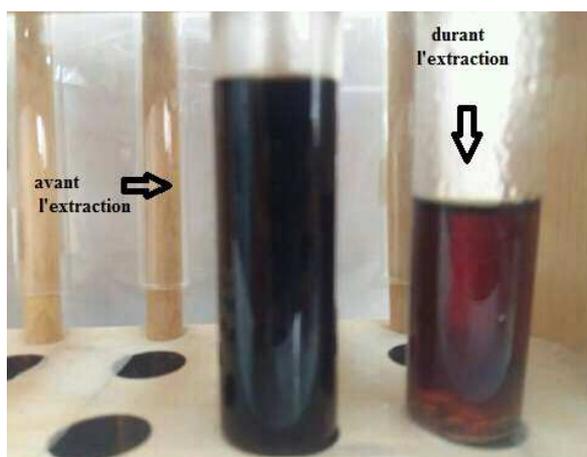
**Figure II.15** : Spectre d'absorption du Ni(II)- complexe base de schiff [38]

- L'extraction du Co(II) :



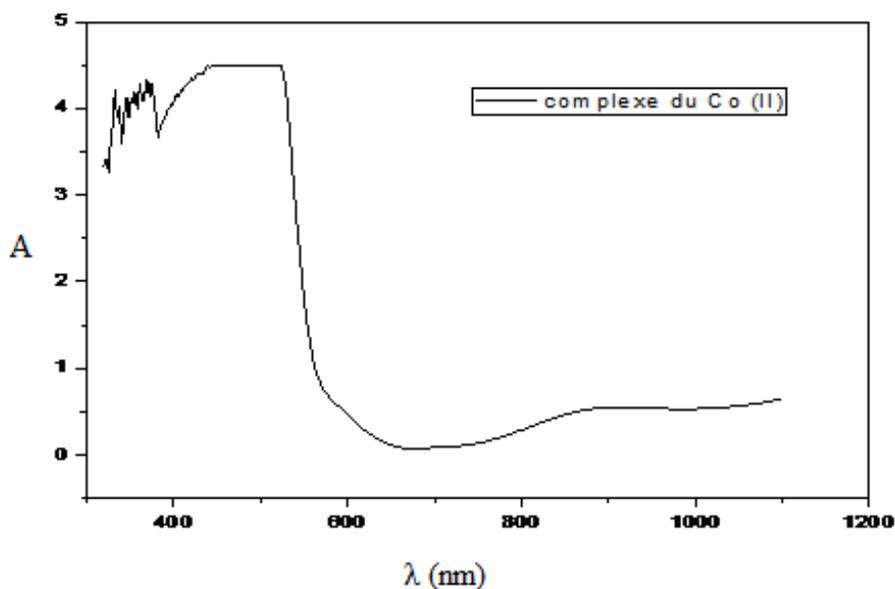
**Figure II.16 :** Effet du pH sur l'extraction du cobalt (II) par HASPAN dans toluène ;  
[HASPAN]=0.4 M

La couleur de la phase organique durant l'extraction du cobalt (II) change de la couleur initiale vert foncé à la couleur rouge brique à la fin de l'extraction (figure II.17). Ce changement de couleur indique la formation de l'espèce extrait.



**Figure II.17:** La couleur de la phase organique durant l'extraction du cobalt (II)

La figure (II.18) présente le spectre de la phase organique d'extraction du Co (II) par la HSAPAN à pH = 7.6. Le spectre montre la présence d'un mélange de deux géométries différentes : octaédrique et tétraédrique.

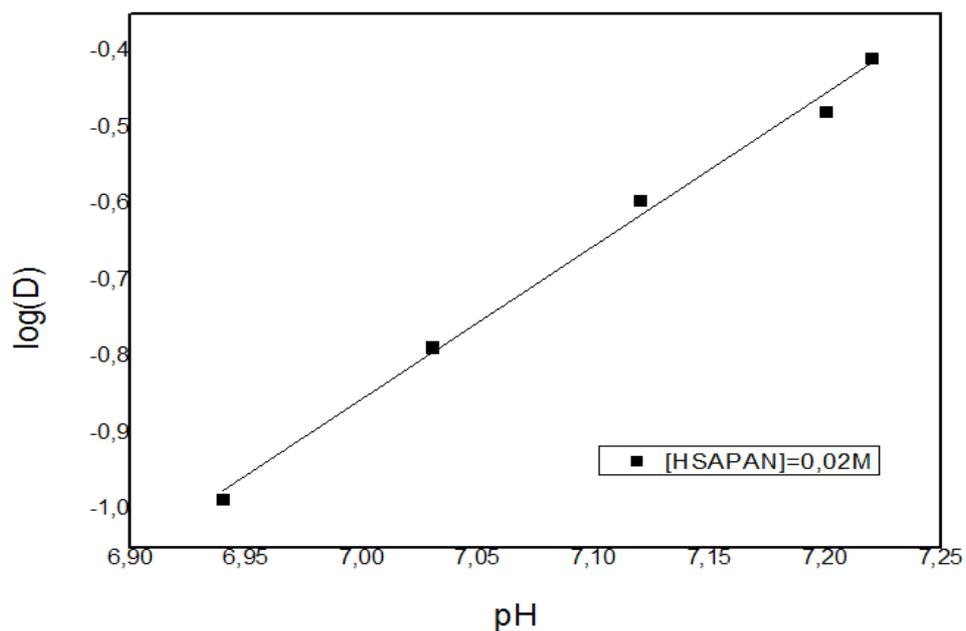


**Figure II.18 :** Spectre d'absorption de la phase organique de l'extraction du Co (II)

- Si on considère la coordination tétraédrique autour de l'ion  $\text{Co}^{2+}$ , les transitions caractéristique observées sont situées :  $\lambda = 487 \text{ nm}$ ,  $\lambda = 600 \text{ nm}$ ,  $\lambda = 900 \text{ nm}$ . [36-38]
- Si on considère la coordination octaédrique autour de l'ion  $\text{Co}^{2+}$ , les transitions les transitions observées sont :  $\lambda = 487 \text{ nm}$ ,  $\lambda = 600 \text{ nm}$  et  $\lambda = 1050 \text{ nm}$ . [39,40]

- **L'extraction du Cd (II)**

L'extraction du Cd (II) s'effectue dans le domaine de pH compris entre 6.9 et 7.5 pendant 9 heures figure (II.19). L'équilibre de l'extraction était de 30 min et le temps de la décantation des deux phases était 15 min.

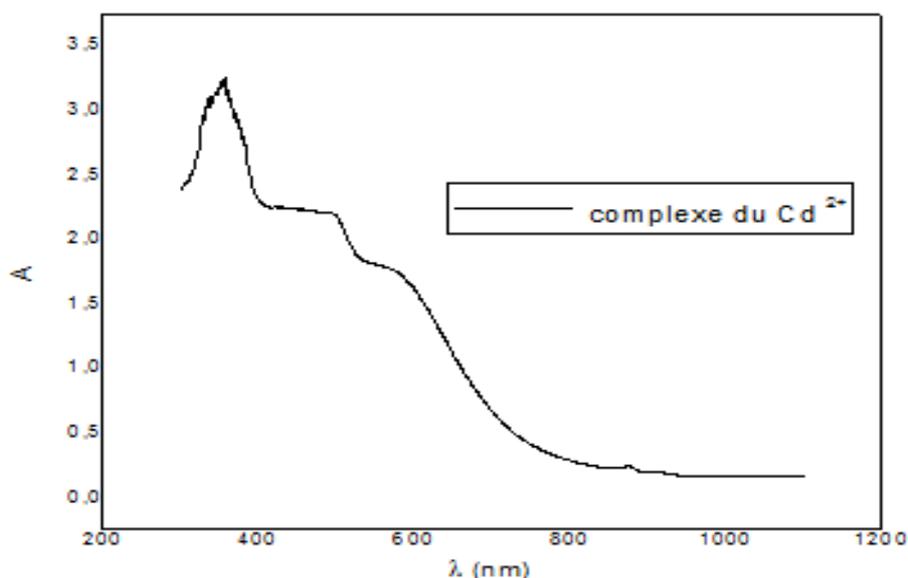


**Figure II.19 :** Effet du pH sur l'extraction du cadmium (II) par HASPAN dans toluène ;  
[HASAPAN]=0.4 M

La couleur de la phase organique durant l'extraction du cadmium (II) change de la couleur initiale vert foncé à la couleur marron verdissant à la fin de l'extraction (figure II.20). Le spectre d'absorption de cette phase est présenté par la figure (II.21).



**Figure II.20:** La couleur de la phase organique durant l'extraction du cadmium (II)



**Figure II.21 :** Spectre d'absorption de la phase organique de l'extraction du Cd (II)

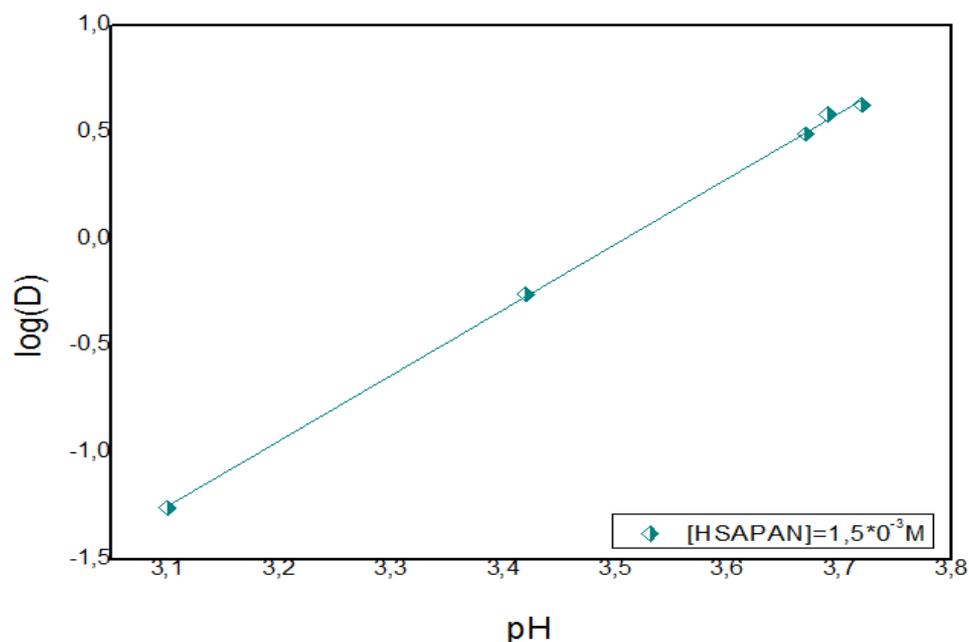
Comme la figure (II.21) la présence de trois bandes situées aux 359.92 nm, 493.2 nm et 586.49 nm. Les trois bandes caractérisent un complexe de Cadmium de type Cd- HSAPAN. Ce qui confirme l'extraction des ions du Cd (II) par la HSAPAN dans le toluène.

P. Dumas [38]. rapporte dans sans étude réalisé sur les interactions des oxirannes et thiirannes avec les  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -tetraphénylporphyrines au cadmium, zinc et magnésium, que le cadmium absorbe dans la région 400- 450 nm et les régions 500 et 700 nm en présentant trois bandes d'absorption.

Alors que, Y. Tharakeswar et al [39]. A montré que, lorsque les ions de  $\text{Cd}^{2+}$  sont liés à un ligand, l'absorption maximale de ce dernier est déplacé de 466 nm vers 553 nm où le domaine d'absorption du métal formé.

### II.2.2. Extraction du fer (III)

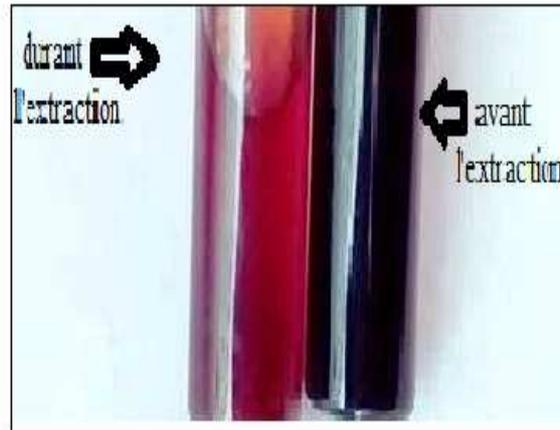
La figure( II.22) présente la variation de  $\log D$  en fonction du pH durant l'extraction des ions  $\text{Fe}^{3+}$  par la HSAPAN à partir d'un milieu sulfate dans le toluène à 25°C. La figure montre une droite de pente 3 ce qui montre la dépendance de ce métal qui est +3 vis-à-vis la HSAPAN.



**Figure II.22 :** Effet du pH sur l'extraction du fer (III) par HASPAN dans toluène ;  
[HSAPAN]= $1.5 \cdot 10^{-3}$  M

Le déroulement de l'extraction du fer (III) par la HSAPAN, a été délicat et lente. Dans le domaine de pH de 3- 4 l'extraction a duré 9 h Le temps de décantation des deux phases a été très lent et a nécessité la décantation par centrifugation.

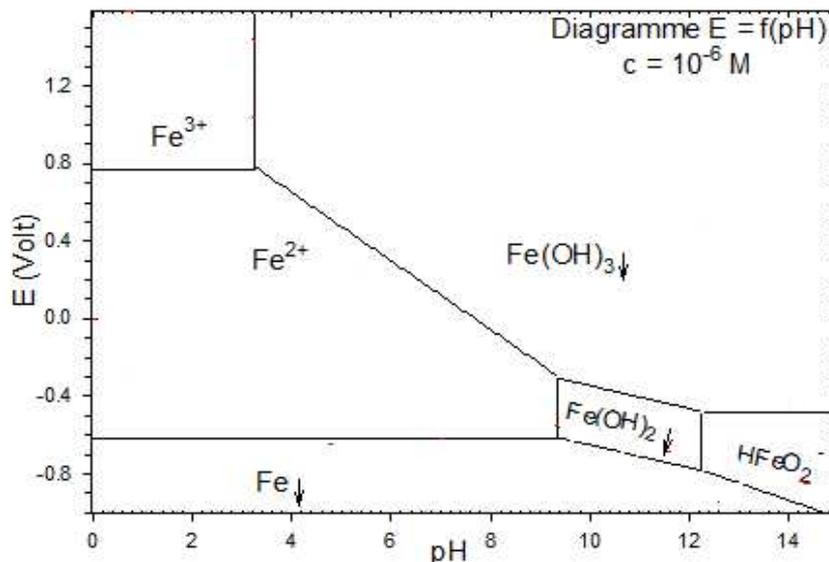
La couleur de la phase organique durant l'extraction du fer (III) change de la couleur initiale vert foncé à la couleur rouge brique à la fin de l'extraction (figure II.23).



**Figure II.23 :** La couleur de la phase organique durant l'extraction du fer (III)

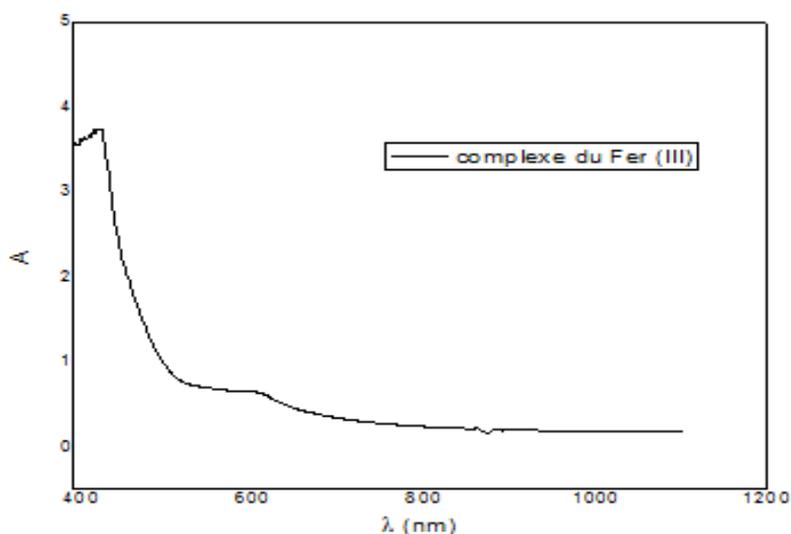
Les ions ferriques sont très sensibles à la variation du pH et à l'exposition à l'air. Comme la figure (II.24). Nous montre, à pH très acide ( $\text{pH} < 4$ ) on peut maintenir les ions fer (III) stable, mais à l'abri de l'air. En présence d'oxygène les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont réduits aux ions  $\text{Fe}^{2+}$ . À pH élevé ( $\text{pH} > 4$ ), la formation des hydroxydes de fer est prédominante. Toutes ces conditions nous ont troublées pendant l'extraction du Fer (III).

Afin de résoudre ces problèmes, nous avons travaillé aux valeurs de pH acide  $\text{pH} < 4$  en ajoutant des tampons pour, à la fois, déplacer le pH et afin de maintenir le complexe formé avec l'extractant stable et éviter ainsi les réaction parasites.



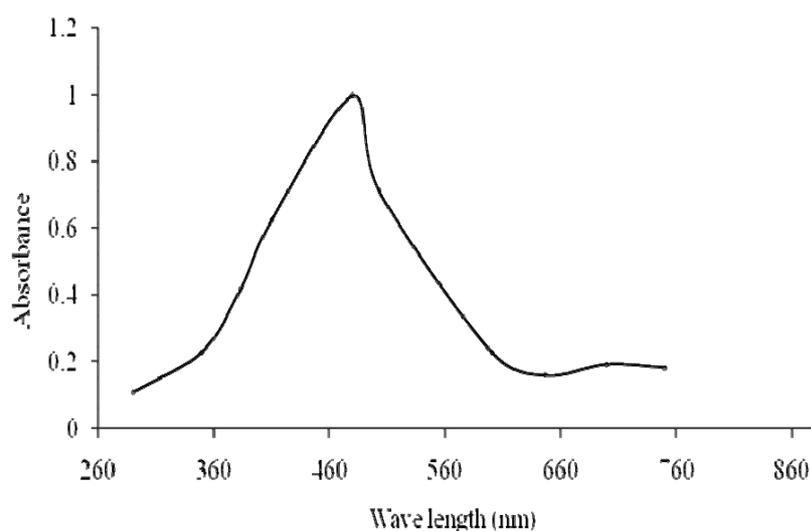
**Figure II.24 :** diagramme du Fer en fonction du pH. [40]

La figure (II.25) montre le spectre d'absorption du complexe du fer (III) dans la phase organique à pH=3.67 durant l'extraction. Le spectre présente une bande d'absorption maximale située à 422 nm et une de faible intensité située à 601.23 nm. Les deux bandes caractérisent un complexe du fer (III)- HSAPAN.



**Figure II.25 :** Spectre d'absorption de la phase organique de l'extraction du Fe (III)

K. Kiran [41]. A synthétisé et a utilisé l'acide 3-hydroxy benzyl amino benzoïque pour déterminer le fer (III) dans un échantillon d'eau par spectrophotométrie. L'auteur montre que le complexe du Fer formé dans le n-butanol donne un absorbance maximale à 480 nm.



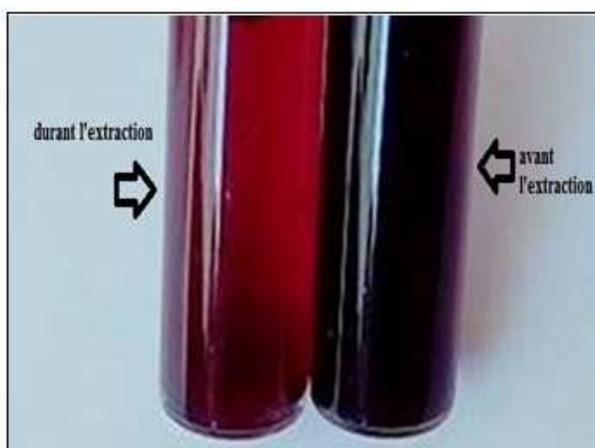
**Figure II.26:** Spectre d'absorption du Fe(III)- Acide 3-hydroxy benzyl amino benzoïque [41].

Ce spectre présente en plus, une bande de faible intensité située à 640 nm. Les bandes apparues dans le spectre réalisé par K. Kiran est en accord avec celui réalisé dans notre travail. Ce qui confirme l'extraction du fer (III) par la HSAPAN dans le toluène.

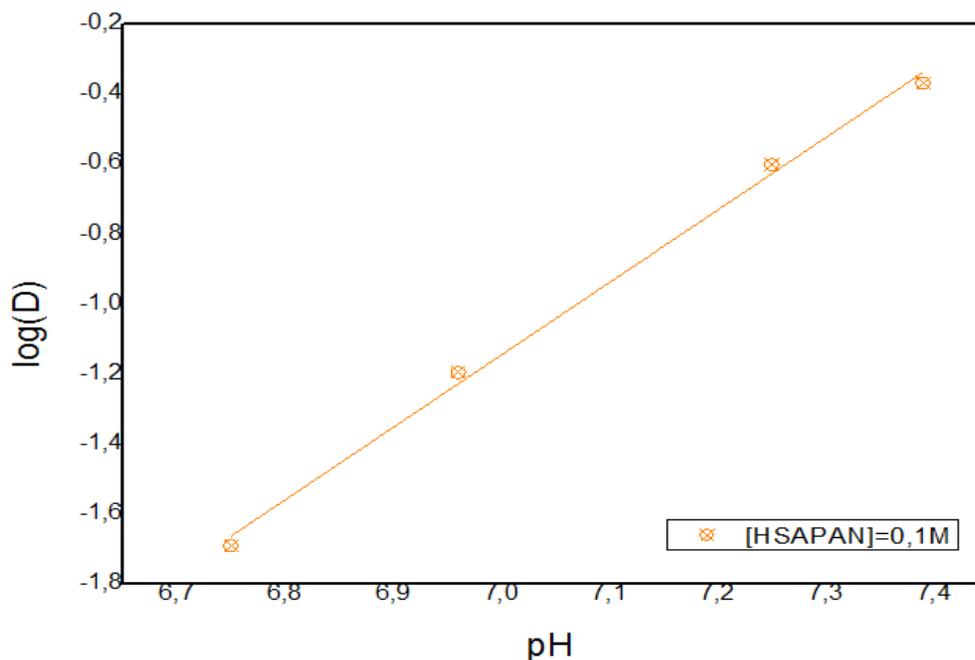
### II.2.3.Extraction du Zinc (II)

L'extraction du zinc (II) par la HSAPAN a été étudiée en fonction l'effet du pH du milieu et la concentration en extractant. L'ion métallique  $Zn^{2+}$  a été extrait dans le domaine de pH 6.5-7 au bout de 9 h Le temps de décantation des deux phases a été très lent et a nécessité la décantation par centrifugation.

La couleur de la phase organique durant l'extraction du Zinc (II) change de la couleur initiale vert foncé à la couleur marron, à la fin de l'extraction (figure II.27).



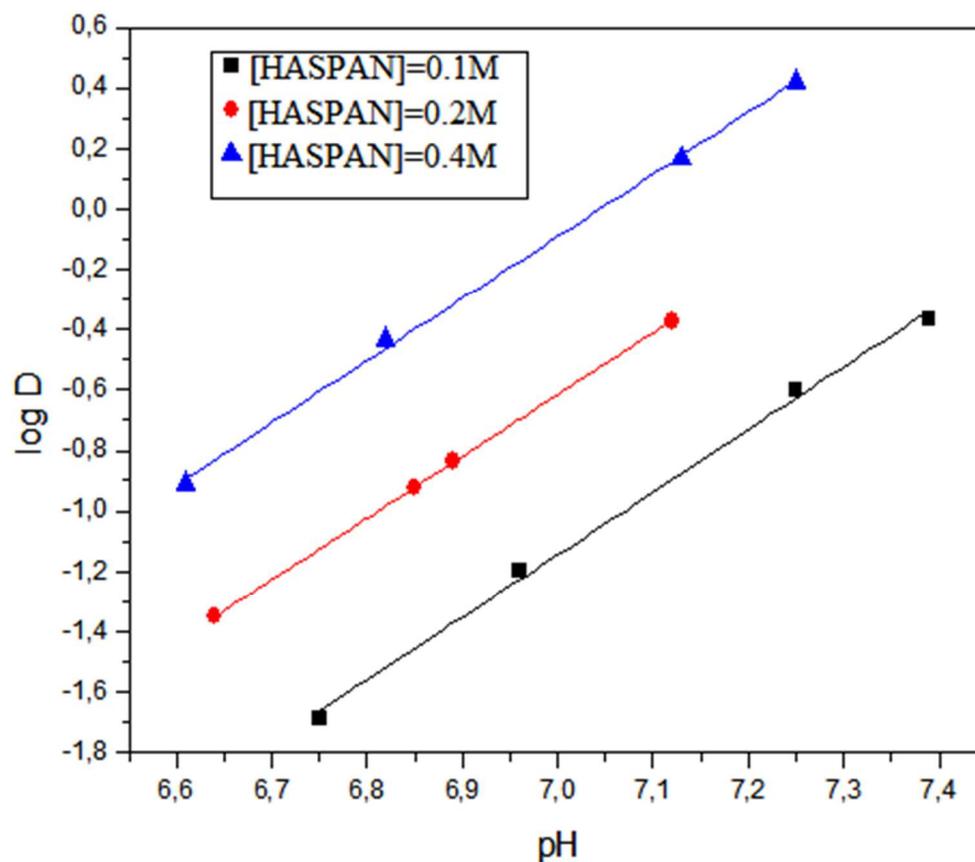
**Figure II.27 :** La couleur de la phase organique durant l'extraction du Zinc (II)



**Figure II. 28 :** Effet du pH sur l'extraction du Zinc(II) par HASPAN dans toluène ;  
[HASAPAN]=0.1 M

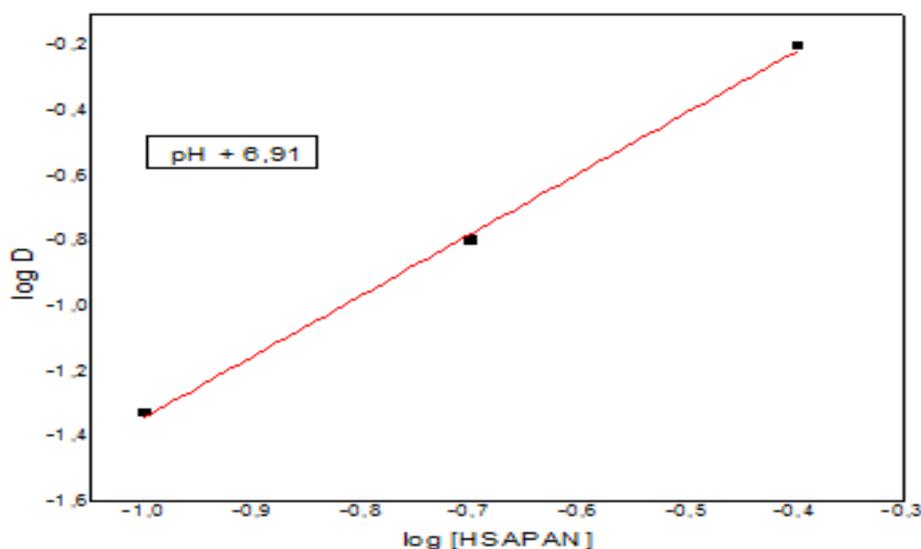
### II.2.3.1-Détermination de l'espèce extraite Zn/HASAPAN

La figure (II.29) présente la variation de log D en fonction du pH. En remarque d'après cette représentation qu'en augmentant le pH et la concentration en extractant, l'extraction du zinc (II) augmente. Les droites obtenues sont de pente 2, ce qui donne la valeur de  $n = 2$ , cela indique que deux protons ont été libérés par la molécule extarctante HSAPAN.



**Figure II.29** : Effet du pH sur l'extraction du Zinc(II) par HASPAN Dans toluène

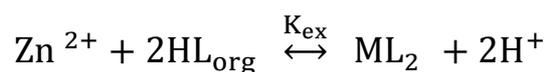
La variation de log D en fonction de log [HSAPAN] à pH constant, nous permet de calculer le coefficient stœchiométrique m du complexe formé dans la phase organique. La figure(II.30) présente cette variation, qui donne une droite de pente voisine de 2.



**Figure II.30 :** Influence de la concentration en HSAPAN sur l'extraction du Zn (II) dans le toluène.

La pente résultante indique que  $n + m = 2$ ,  $n = 2$  alors  $m = 0$ . La valeur de  $(n + m)$  représente le nombre de molécules extractantes totales qui peuvent entourer le cation métallique. Alors que  $m$  indique, le nombre de molécules d'extractant qui participent dans la géométrie du métal par le doublet libre de l'atome d'azote.

Donc l'espèce extraite est de type  $ZnL_2$ . L'équilibre de l'extraction du zinc (II) par la HSAPAN est représenté comme suite :



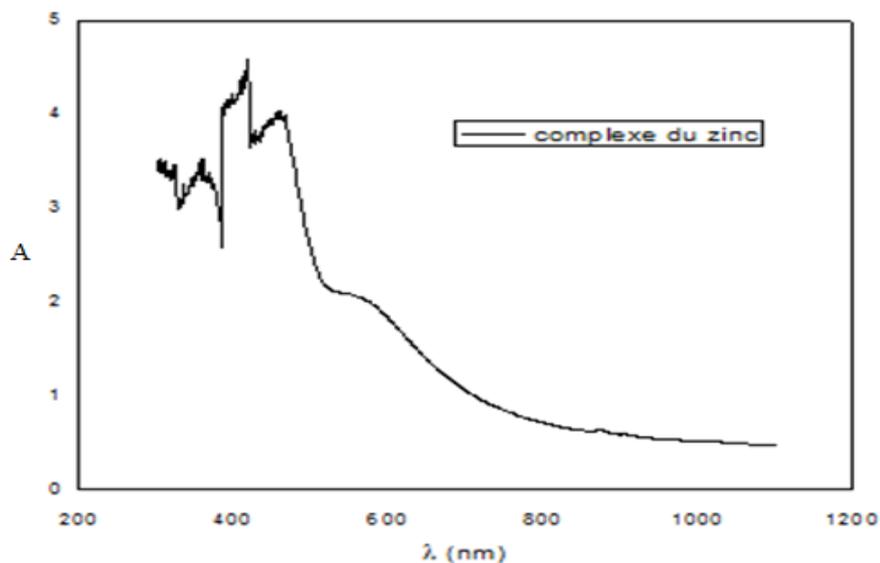
Avec une constante d'extraction calculée par la relation :

$$\log D_M = \log \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} = \log K_{ex} + 2 \log [HL]_{org} + 2 \text{pH}$$

$$\log K_{ex} = -1.08 \text{ d'où } K_{ex} = 0.083$$

Le même type d'espèce a été trouvé par D. Barkat al [33]. Lors leur étudié de l'extraction du zinc (II) à partir d'un milieu sulfate par la 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) dans le chloroforme. Le complexe du zinc extrait  $Zn(PMBP)_2$  a une valeur de  $\log K_{ex, Zn} = -6.17$ .

Le spectre d'absorption de la phase organique de l'extraction du Zn(II) par la HSAPAN, est présenté sur la figure (II.31). En plus les bandes situées en dessous 400 nm attribuées aux transitions électroniques du ligand, le spectre présente deux bandes caractéristiques au métal. L'une intense située à 480 nm et l'autre de faible intensité située à l'entourage de 600 nm. Les deux bandes confirment la formation d'un complexe Zn-HSAPAN.



**Figure II.31 :** Spectre d'absorption de la phase organique de l'extraction du Zinc(II)

Amanda P. Neves et al [42]. a synthétisé et caractérisés Les complexes de zinc (II) et de cuivre (II) d'une base de Mannich tridentée L1 dérivée de 2-hydroxy-1,4-naphtoquinone, de pyridinecarboxaldéhyde et de 2-aminométhylpyridine,  $[ZnL_1Cl_2] \cdot H_2O$  1 et  $[CuL_1Cl_2] \cdot 2H_2O$  2 . L'auteur montre que le complexe du zinc formé dans le n-butanol donne un absorbance maximale à 480 nm.

### II.2.4. Efficacité d'extraction des métaux étudiés

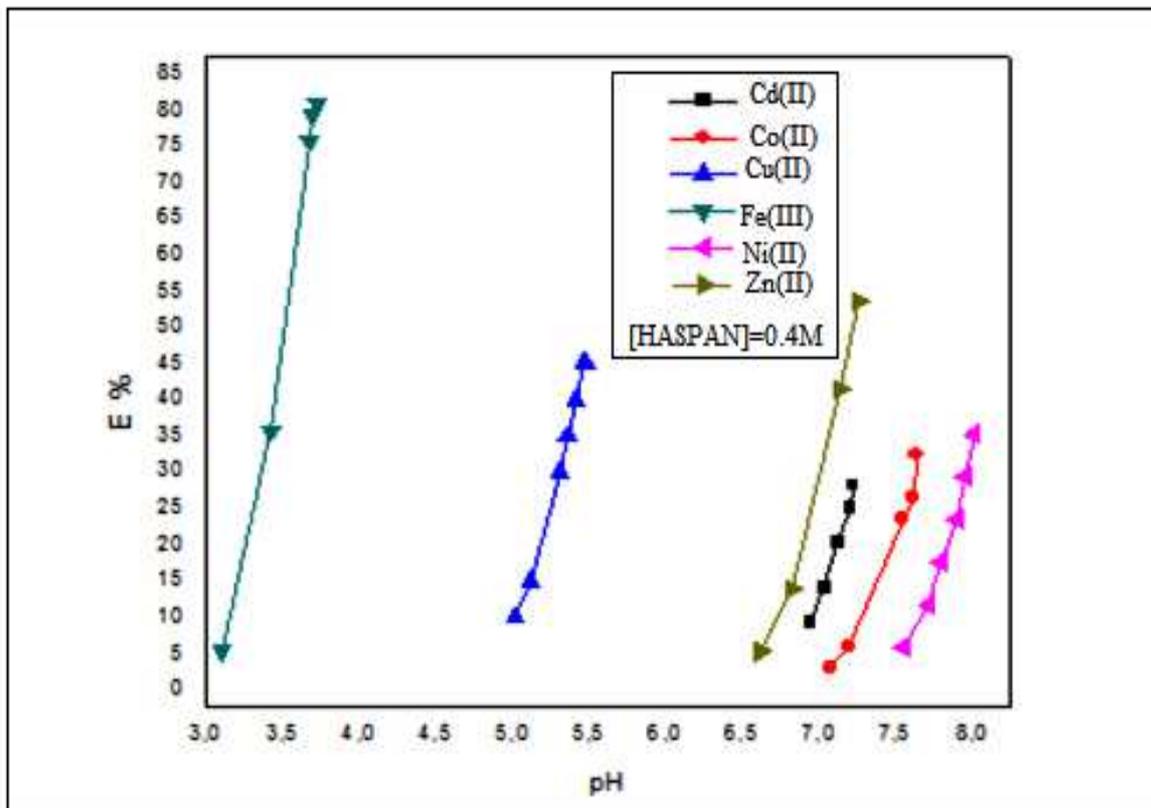
L'extraction d'une espèce peut être exprimée par son efficacité  $E$  qui s'exprime en pourcentage (%) donné par la relation :

$$E \% = 100 \times \frac{C_{aqu} V_{aqu}}{C_{org} V_{org} + C_{aqu} V_{aqu}} = 100 \times \frac{D}{D + (V_{aqu} / V_{org})}$$

Quand les volumes des deux phases sont égaux ( $V_{aqu} = V_{org}$ ).

$$E \% = 100 \times \frac{D}{D + 1}$$

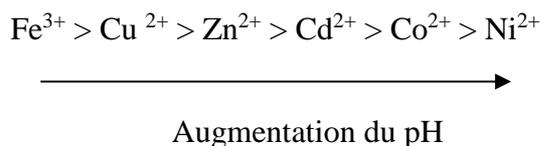
La variation, en fonction de pH, de l'efficacité de l'extraction de tous les métaux étudiés dans ce travail par la HSAPAN à partir d'un milieu sulfate dans le toluène, est présentée dans la figure (II.32)



**Figure II.32 :** Influence du pH sur l'extraction des métaux par la HSAPAN. Dans le toluène en fonction de pH

D'après la figure (II.32) l'extraction des ions du fer (III) et du Cu (II) par la HSAPAN, est sélective dans le domaine de pH 3- 4 et 5- 5,5, respectivement. L'efficacité de l'extraction du fer (III) atteint un maximum de 83 % à pH = 3.6. Alors que celle du cuivre (II) est de 45% à pH = 5.5, qui est inférieure au pH de demi-extraction de ce métal.

La sélectivité d'extraction, des métaux étudiés à partir d'un milieu sulfate par la HSAPAN dans le toluène, suit l'ordre croissant du pH suivant :



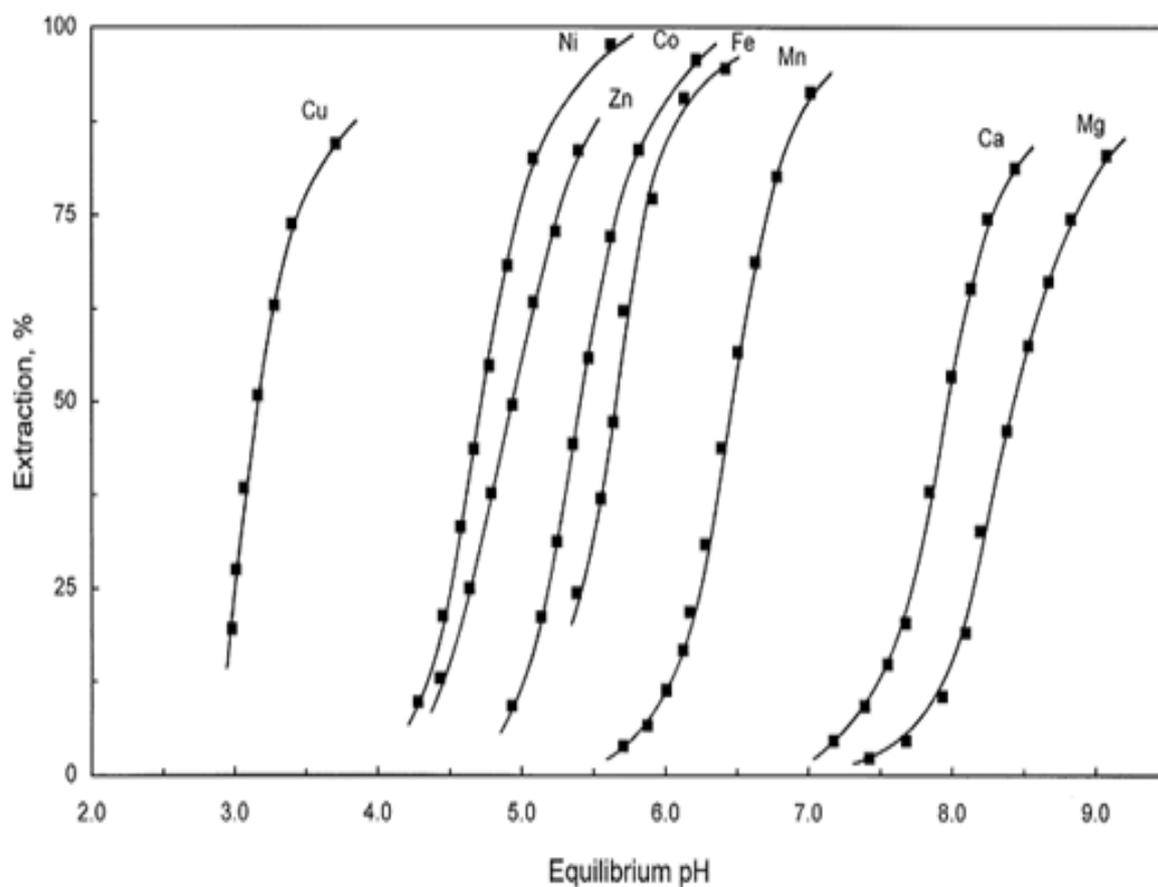
L'extraction du Ni (II), Co (II), Cu (II) et Cd (II) n'a pas abouti le point de demi-extraction, cela revient aux problèmes rencontrés durant l'extraction de ces métaux, spécifiquement la décantation des deux phases.

Selon ces résultats, il est possible d'extraire facilement chaque métal indépendamment suivant le domaine de pH désiré.

L'extraction d'un nombre de métaux de transition, à savoir le Cu, Ni, Zn, Co, Fe, Mn, Ca et le Mg à partir d'un milieu sulfate par un mélange de Versatic 10 (0.50 M) et le 4-(5-nonyl) pyridine (0.50M) dans le C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub> paraffine, a été étudié [43]. Les auteurs ont montré que l'extraction sélective de ces métaux suit l'ordre suivant (les valeurs de pH sont présentées entre parenthèses) :

Cu (3.16) > Ni (4.73) > Zn (4.94) > Co (5.41) > Fe (5.65) > Mn (6.45) > Ca (7.96) > Mg (8.43)

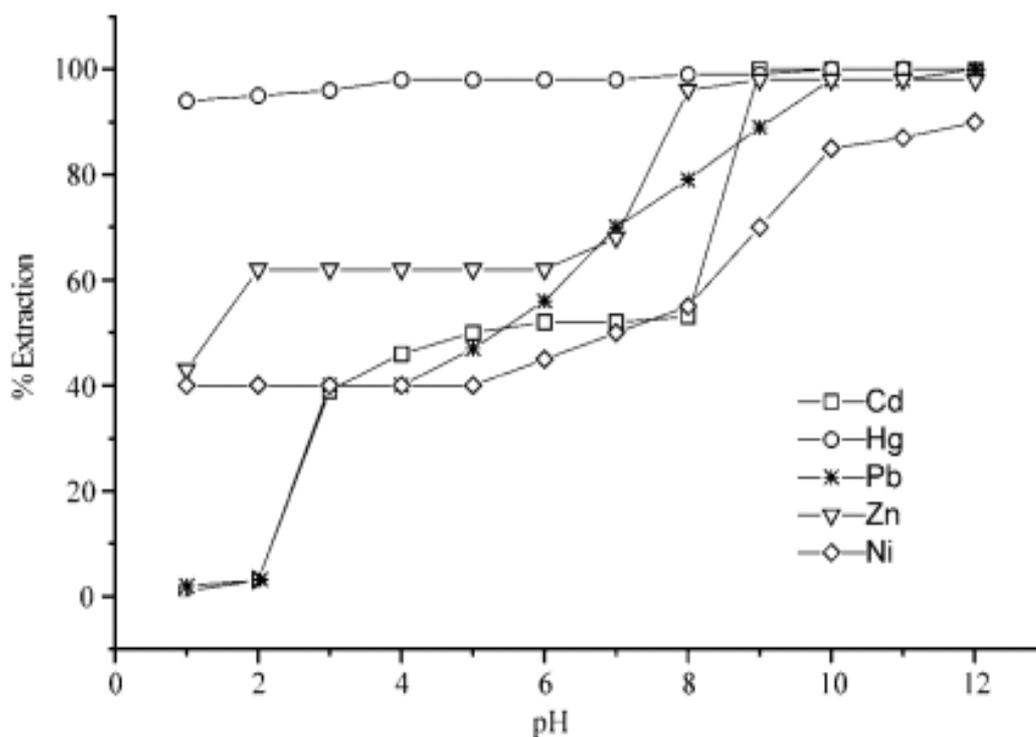
L'influence du pH d'équilibre sur l'efficacité d'extraction de ces métaux divalent a été représentée par la figure (II.33) .



**Figure II.33 :** Extraction de métaux divalents à partir de 0.33M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  par un mélange de Versatic 10 et le 4-(5-nonyl) pyridine dans le  $\text{C}_{12}$ – $\text{C}_{13}$  paraffine comme diluent [43] .

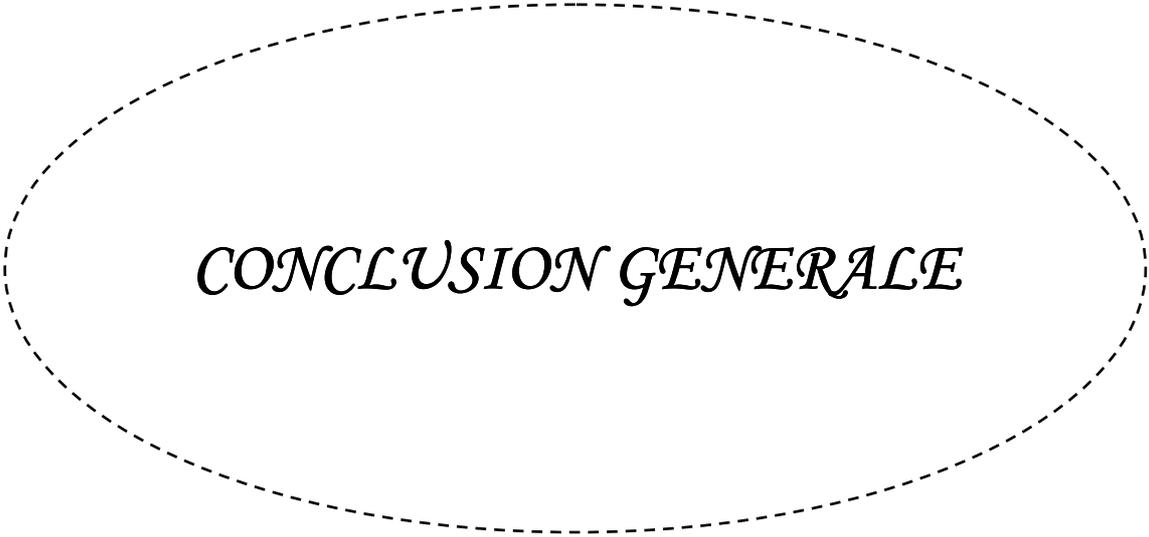
A. Oliva et all. [44] [HDTC-12] ont étudié l'extraction sélective de quelque métaux tell que : Zn(II), Hg(II), Ni(II), Cd(II) et Pb(II) par solution de 1-phényl-3-hydroxy-4-dodécylthiocarboxylate-5-pyrazolone [HDTC-12] à partir d'un milieu nitrate dans le chloroforme.

La figure (II.34) suivante indique la variation du pourcentage d'extraction en fonction du pH. La figure montre que l'extraction de l'Hg est quantitative dans tout le domaine de pH étudié. Les autres métaux ont été quantitativement extraits à  $\text{pH} \geq 9$ .



**Figure II.34 :** Pourcentage d'extraction de Ni(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) et Pb (II) en fonction de pH par le HDTC-12 dans chloroforme [44].

Contrairement à l'étude réalisée par Preston [43]. Et la nôtre, les résultats obtenus par celle-ci (A. Oliva [44]), montre qu'il n'y a pas une sélectivité d'extraction de ces métaux car ils sont tous extraits dans le même domaine de pH.

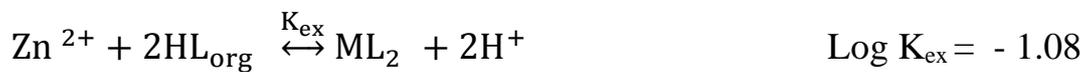


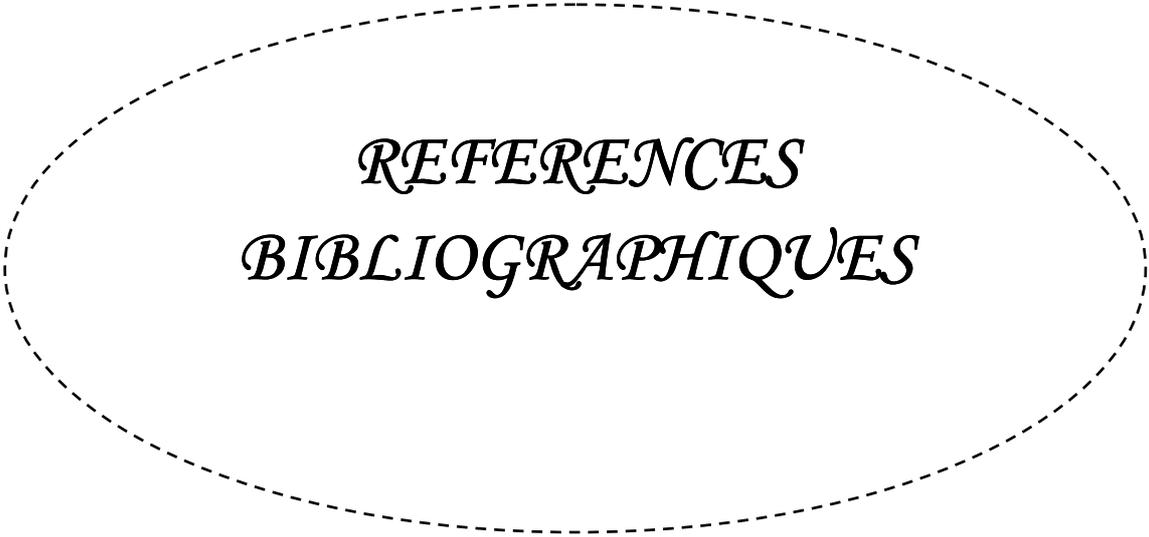
*CONCLUSION GENERALE*

## Conclusion générale

L'extraction du cuivre(II), cobalt (II), nickel(II), Fer(III), cadmium (II), et le Zinc(II) par salicylaldéhyde p-anisidine a été étudié en fonction du pH et de la concentration d'extraction.

- Les géométries des complexes extraits sont des octaédrique pour le cuivre (II), nickel (II) et cobalt (II).
- L'extraction sélective du cuivre (II) par HSAPAN se fait à pH 5.5 avec un rendement de 45%
- L'extraction sélective du Fer (III) par HSAPAN se fait à pH 3.6 avec un rendement de 83%
- L'étude de l'effet de la concentration en salicylidene-para-anisidine sur l'extraction du zinc (II), a montré que l'extraction de ce métal augmente avec la concentration de l'extractant et le pH.
- La stœchiométrie des complexes extraits a été déterminée par la méthode des pentes.
- Le complexe de Zinc (II) extrait dans la phase organique a pour stœchiométrie  $ZnL_2$ . L'équilibre de l'extraction du zinc (II) par la HSAPAN est représenté comme suite :





*REFERENCES*  
*BIBLIOGRAPHIQUES*

- [1] Epouse. Bouchloukh, Etude expérimentale et modélisation d'une colonne d'extraction à garnissage, Thèse Doctorat en Génie des Procédés, Université de Constantine.
- [2] Emilie. Jobin, Extraction d'actinides et de lanthanides par des liquides ioniques, fonctionnalisés ou non, Thèse Doctorat en Chimie, Université de Strasbourg 2009.
- [3] Ouahab. Mourad, Etude stœchiométrique de la réaction d'extraction du nickel (II) par le mélange HSA / 1-Octanol, Diplôme de Master en Génie des Procédés, Université Mohamed khider – Biskra, juin 2014.
- [4] Yamina. Boukraa, Synthèse, caractérisation et étude en solution d'une série d'anilinesalicylidènes différemment substituées application dans l'extraction liquide-liquide du cuivre (II), cobalt (II) et nickel (II), Thèse Doctorat en Chimie, Université Mohammed Boudiaf d'Oran 2014.
- [5] Ghebghoub. Fatima, Effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique, Thèse Doctorat en Chimie Industrielle, Université Mohammed khider – Biskra.2012.
- [6] Brikli .Khalil, Extraction synergique de cuivre par mélange l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique-acide caprique, Diplôme de Master en Génie Chimique, Université Mohammed khider – Biskra 2015.
- [7] Benalia. Houria, Extraction et étude de la structure des complexes du cuivre(II) avec l'acide caprique, Diplôme de Magister en Chimie Industrielle, Université Mohamed Khider – Biskra 2012.
- [8] Iadaden.S, Extraction micro fluide de cations métalliques divalents par membranes d'affinité, Mémoire de Magister en Chimie de L'environnement, Université Mouloud Mammeri –Tizi-Ouzou2010.
- [9] Fatima .Adjel, Association de divers agents de synergie à l'acide caprique dans l'extraction des métaux de transition, Thèse Doctorat en Chimie Industrielle, Université Mohamed Khider – Biskra 2013.
- [10] El Habiri. Sid Ahmed, Extraction liquide -liquide de Samarium (III) par le D2EHPA, TBP, TOP, D2EHPA/TBP & D2EHPA/TOP et du Cuivre(II) par le D2EHPA, Mémoire de Magister en Sciences Séparatives & Environnement, Université Abou-Bakr Belkaid De Tlemcen, Juin 2014.

## REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [11] Carine. Dupont, Conception, synthèse et caractérisation de nouvelles molécules polyhétérocycliques azotées pour la complexation spécifique de cations métalliques, Thèse Doctorat en Chimie Organique, Université d'Orléans 10 décembre 2010
- [12] Djellouli. Della Siham, Extraction et séparation des acides lactique et tartrique par solvants-diluants, Mémoire de Magister en Génie Chimique, Université Hassiba Ben Bouali de Chlef 2009.
- [13] Merzougui. Abdelkrim, Etude expérimentale et prédictive de l'équilibre liquide-liquide du système ternaire n-Heptane+Toluène+Aniline, Mémoire de Magister en Génie Chimique, Université Mohamed Khider – Biskra.
- [14] Timedjeghdine. Mebarka, Etude expérimentale et modélisation des systèmes (eau +acide carboxylique +solvants), Thèse Doctorat LMD en Génie d'environnement, Université Mohamed Khider – Biskra 2016
- [15] J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sasano, Organic Solvents, Fourth Edition, John Wiley and Sons, New York, 1986.
- [16] Y. Marcus, the Properties of Solvents, John Wiley and Sons, Chichester, 1998.
- [17] Mr Henni. Abdelhak, Synthèses et Caractérisations des Ligands,Complexes de Zinc et Complexes de Zinc-Alcalino-terreux , Diplôme de Magister en Chimie, université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen 11/12/2013.
- [18] Aidi. Amal, Etude Thermodynamique de l'extraction des métaux de transition par la Salicylidèneaniline, Thèse Doctorat en Chimie industrielle, Université Mohamed Khider – Biskra.13-01-2013.
- [19] Tannech. Sohila, Extraction synergique de nickel (II) par l'acide caprique en présence DMSO, Diplôme de Master en Génie des Procédés, Université Mohamed Khider – Biskra 2016.
- [20] <http://dictionnaire.sensagent.leparisien.fr/cobalt/fr-fr/>
- [21] Mme Benyahia. Kamila, Extraction liquide-liquide du cadmium (II) et de l'ion uranyle par l'acide octadecyle phosphonique, Mémoire de Master en Science Séparative et Environnement, L'Universite Belkaid- Tlemcen 20/06/2012

## REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [22] Touri. Farida, Synthèse de nouveaux matériaux moléculaires par phosphonylation des dérivés aminés et étude de leurs propriétés électrochimiques et complexantes, Diplôme de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif 2012.
- [23] Azeddine. Bouraqadi, Extraction par solvant : Étude et modélisation du système tributylphosphate – acides monocarboxyliques, Thèse Doctorat en Sciences des Agroressources, 24 Novembre 2006.
- [24] Mr Brahim. Guezzen, Les liquides ioniques & le D2EHPA/TBP dans l'extraction liquide-liquide de Zn(II), Cd(II) & Hg(II), Diplôme de Doctorat en Chimie Analytique & Environnement, Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen 2014
- [25] Derafa. Wassila, Synthèse de nouveaux complexes de bases de schiff de métaux de transition non symétriques (manganèse ou fer) contenant un résidu moléculaire électropolymérisable, Diplôme de Magister en Chimie Appliquée, Université Ferhat Abbas-Sétif.
- [26] Kherfi. Mostefa, Synthèse et caractérisation des complexes issues des basses de Schiff par voie extractive, Diplôme de Master en Génie des Procédés Université Mohamed Khider – Biskra Juin 2015.
- [27] Benkacem. Samra, Effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II) par la N-salicylidèneaniline, Diplôme de Magister en Chimie industrielle, Université Mohamed Khider – Biskra 04 /07 /2012
- [28] Y.Boukaraa,D.Barkat,T.Ben Abdellah,A.tayeb, M.Kameche,Physics and Chemistry of Liquids ,6,693-700,2006.
- [29] A.Aidi , D.Barkat ,J.Coord.Chem ,63,4136-4144,2010
- [30] K.A. Mapari ,K .V.Mangaonkar ,Chem.Tech.Reserche 3(2),636-641,2011
- [31] M. hadj youcef , Thèse de Magister ,U.S.T.M.B, Oran ,Algérie ,2004
- [32] S. ABE, T. SONE, K. FUJI and M. ENDO, Anal. Chim . Acta, 274,1, 141, 1993.
- [33] D. BARKAT<sup>a,\*</sup>, M. KAMECHE<sup>b</sup>, A. TAYEB<sup>c</sup>, T. BENABDELLAH<sup>a</sup> and Z. DERRICHE<sup>a</sup>, Effet dz, La force ionique sur l'extraction liquide-liquide sur le Zinc(II) et le cadmium (II) d'un milieu sulfate par la 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) dans le chloroforme Physics and Chemistry of Liquids Vol. 42, No. 1, February 2004, pp. 53–61.

- [34] Shigeki Abe , Jiroh Mochizuki, Tyo Sone , Extraction liquide-liquide de fer (III) et de gallium (III) par bases de Schiff macrocyclique contenant des sous-unités de bisphénol A *Analytica Chimica Acta* 319 (1996)387-392.
- [35] YUDHVIR S.SHARMA, H.PANDY AND PAVAN MATHUR. *Polydron*; Vol.13 ,No .22, (1994), pp.3111-3117.
- [36] F.M. Morad, M.M.EL.ajaily, S. Ben Gweirif, Preparation, Physical Characterization and Antibacterial Activity of Ni (II) Schiff Base Complex, *Journal of Science and Its Applications* Vol. 1, No. 1, pp 72-78, February 2007.
- [37] M. Sebastiana, V. Aruna, P. Robinsona, P. Leejua, G. Varshaa, D. Varghesea, K. M. Yusuff , Template synthesis and spectral characterization of some Schiff base complexes derived from quinoxaline-2-carboxaldehyde and L-histidine', *Journal of Coordination Chemistry*, (2011) 64, 3, 525-533.
- [38] A. A. Ahmed, S. A. BenGuzzi., A. A. EL-Hadi, Synthesis and haracterization of Divalent Transition Metals Complexes of Schif Bases Derived From O-Phenylene-diamine and Benzoylacetone and Related Species, *J. Scienc. App* (2007)1, 1, 79-90
- [39] K. L. Sahu, P. K. Prasad, A. K. Panda, S. Guru, Complexes of cobalt (II), nickel (II), copper(II), cadmium(II), and mercury(II) with tetradentate Schiff base ligands, *Transition Met. Chem.*, (1990)15, 270-272.
- [40] C. Spînu, M. Pleniceanu, C. Tigae, Biologically Active Transition Metal Chelates with a 2-Thiophenecarboxaldehyde-Derived Schiff Base: Synthesis, Characterization, and antibacterial Properties, *Turk J Chem*, 32 (2008) , 487 – 493.
- [41] P. Dumas, Etude des interactions des oxirannes et thirannes avec les ol,P,y ,S-tetraphknylporphyrines au cadmium, zinc et magnesium, *CAN. J. CHEM.*56. p 926. 1978.
- [42] Y. Tharakeswar, Optical Chemical Sensor for Screening Cadmium (II) in Natural Waters, *Journal of Sensor Technology*, 2012, 2, 68-74].
- [43] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Corrosion\\_aqueuse](https://fr.wikipedia.org/wiki/Corrosion_aqueuse)

- [44] K. Kiran, Spectrophotometric determination of iron in water samples using 3-Hydroxy Benzyl Amino Benzoic acid, *Inter. J. Env. Scien*, 3, 1, 2012.
- [45] Neves A P1, Vargas MD, Téllez Soto CA, Ramos JM, Visentin Ldo C, Pinheiro CB, Mangrich AS, de Rezende EI, Synthèse et analyse aux rayons X monocristal de nouveaux complexes de Zinc (II) et cuivre (II) d'une base Mannich . *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 2012
- [46] J.S. Preston, A.C. du Preez, Separation of nickel and calcium by solvent extraction using mixtures of carboxylic acids and alkylpyridines *Hydrometallurgy* 58 2000 239–250
- [47] Alfanso Oliva ,Aurora Molinari ,Franciso Zúñiga ,et Particio Ponce .Etude l'extraction liquide-liquide de Nickel (II),Zinc(II), cadmium(II) , Mercure(II) et plomb(II) par 1-phényl-3-hydroxy-4- dodécylthiocarboxylate de 5-pyrazolone *Microchim.Acta* 140,201-203(2002).

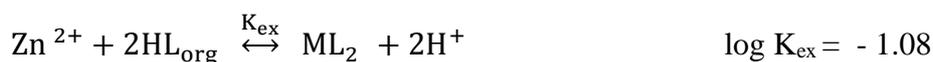
## RESUME

Ce travail porte sur l'extraction des métaux Cu (II), Ni (II), Co(II), Cd (II), Fe(II), et le Zn(II) en milieu sulfate par une base de schiff type salicylidene-para-anisidine dans le toluène .et cela pour déterminer les meilleurs paramètres d'extraction pour chaque métal.

- L'extraction des métaux précédents par HASPAN a été étudiée en fonction de pH, de la concentration de l'extractant dans le cas de Zinc (II).

Cet étude montrée que l'extraction des ces métaux augment avec l'augmentation de pH

- La stœchiométrie des complexes organométalliques extraits pour chaque métal a été déterminée par la méthode des pents
- Le complexe de Zinc (II) extrait dans la phase organique a pour stœchiométrie  $ZnL_2$ . L'équilibre de l'extraction du zinc (II) par la HSAPAN est représenté comme suite :

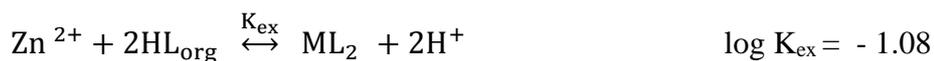


**Mots clés :** Extraction liquide-liquide ; Cuivre(II), Cobalt(II), Nickel(II) cadmium (II), Fer (II), et Zinc (II) ; salicylidene-para-anisidine, bases de schif , toluène.

**Abstract**

Solvent extraction of copper(II) ,cobalt(II), nickel(II),Zinc(II),cadmium(II) and iron (III) from sulfate medium with salicylidene-para-anisidine is studied with the following parameters :pH ,concentration of the extractant in the case of Zinc(II) .

- The extraction increased with increased pH.
- The stoichiometry coefficient of the extracted complexes their extraction for each metal was determined by Slope analysis .
- Slope analysis results are consistent with the extraction of Zinc (II) as complexes of the type  $ZnL_2$ .
- The extraction process of Zinc (II) is described by equilibrium as follows :



Key Words: solvent extraction, copper (II), nickel (II), Zinc (II), cadmium (II) and iron (III), Schiff base, salicylidene-para-anisidine, toluene

## ملخص

لقد قمنا في عملنا هذا بعملية الإستخلاص سائل- سائل للمعادن التالية : النحاس(II),النيكل (II),الزنك(II),الكوبالت(II),الكاديوم (II),والحديد (III) ,في وسط كبريتي بإستعمال مستخلص قاعدة شيف نوع ساليسيليدان - بارا-أنيبيدين في المذيب العضوي (طوليان) عند درجة حرارة ثابتة 25 م°، وهذا بهدف تحديد أفضل العناصر لإستخلاص هذه المعادن .

- إن عملية إستخلاص المعادن تعتمد على عدة عوامل لإعطاء أفضل مردود منها pH , تركيز مستخلص قاعدة شيف .... إلخ.
- أظهرت هذه الدراسة بأن تزايد قيمة pH تؤدي إلى زيادة مردود عملية الإستخلاص للمعادن .
- إن نوعية المركبات المستخلصة حددت عن طريقة الميل .
- نوع مستخلص الزنك (II) بقاعدة شيف في الطور العضوي على النحو التالي  $ZnL_2$  وفق المعادلة التالية :



الكلمات المفتاحية :

إستخلاص سائل-سائل , النحاس(II) , النيكل(II) , الزنك(II) , الكوبالت(II) , الكاديوم (II) ,والحديد(III) ,قاعدة شيف , ساليسيليدان - بارا-أنيبيدين, طوليان