

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 ET SEPARATION PAR SOLVANT
DU ZINC(II) ET FER(III) PAR
LA SALICYLIDENE -META-TOLUIDINE**

Présentée par :
FRAIHAT HANANE

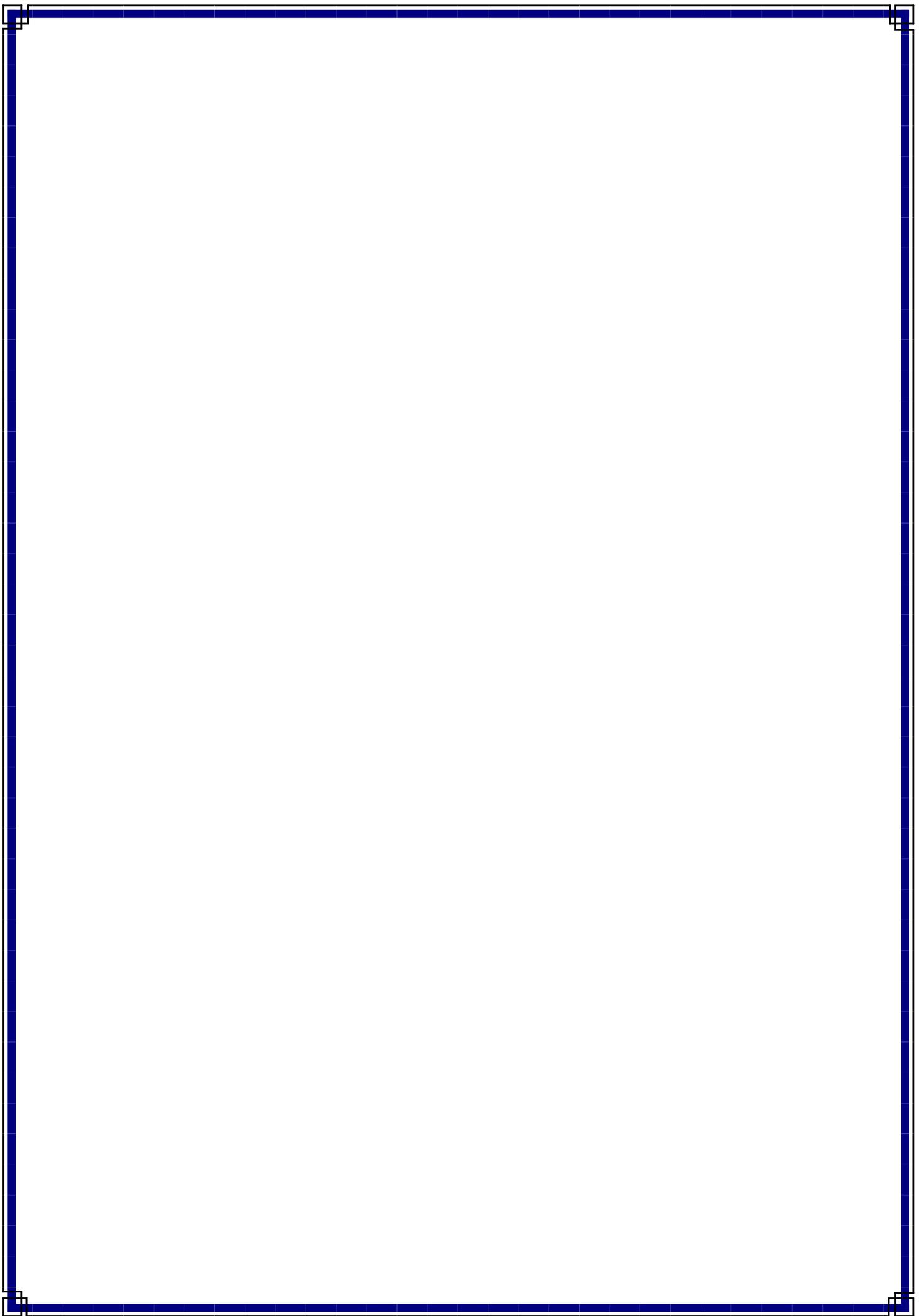
Devant le jury composé de :

Président : M^{me} A.AMEL

Encadreur : M^{me} S.ALMI

Examineur : M^{me} H.RAHALI

Promotion Juin 2017



Remerciements

Je tiens avant toute chose, à remercier DIEU et à lui rendre grâce pour la force et le courage qu'il m'a donnés et qui m'ont permis de surmonter tous les obstacles rencontrés durant la réalisation de ce travail et de le mener à son terme.

J'aimerais tout d'abord exprimer ma profonde gratitude et mes vifs remerciements à mon encadreuse, M^{me}. S. Almi, pour son support scientifique, moral et matériel pendant toute la durée du travail.

Je veux également exprimer toutes mes reconnaissances aux membres de jury pour l'intérêt qu'elles ont porté à ce travail et pour l'honneur qu'elles m'ont fait pour juger ce travail :

M^{me} Adi. Amel Et M^{me} Rahali . Hanane

En fin, mes remerciements vont aussi à ceux qui, de près ou de loin, m'ont aidé à la réalisation de ce travail, et à tous ceux qui ont contribué à notre promotion et à tous nos enseignants de l'université de Mohamed khider-Biskra en particulier les enseignants de chimie industrielle.

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

-A ma très chère mère

-A mon cher père

Qui ont beaucoup sacrifié pour moi

-A mon cher frère et à mes très chères sœurs

-A toute ma famille

-A mes camarades sur tout :

Pour conclut, je dédie à :

Tous les amis de ST et tous les enseignants du la faculté technologie.

Hanane

Sommaire

Chapitre I**GENERALITE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX**

Tableaux I.1 :	Valeurs des constantes d'extraction du cuivre (II), obtenues à partir de Trois agents d'extraction	12
Tableaux I.2 :	Applications et Etat d'Activités de L'Extraction Liquide-Liquide.	16

CHAPITRE I

GENERALITE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

Figure I.1 :	Quelques exemples de systèmes diimines.	11
Figure I.2 :	Stilbène plan	11

CHAPITRE II

ETUDE DE L'EXTRACTION DU ZINC (II) ET FER (III)

Figure II.1 :	Structure chimique du noir d'Eriochrome NET	17
Figure II.2 :	Structure chimique de l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA)	18
Figure II.3 :	Structure développée de la salicylidène-m-toluidine.	18
Figure II.4 :	pH-mètre model NAHITA NO-903.	19
Figure II.5 :	Le spectrophotomètre Ultraviolet-Visible (UV/Vis) SHIMADZU.	20
Figure II.6 :	la variation de la phase aqueuse avant et après d'addition d'étain (II).	21
Figure II.7 :	la variation de la phase aqueuse avant et après le titrage du fer par KMnO_4 .	23
Figure II.8 :	la variation de la phase aqueuse avant et après le titrage du zinc par EDTA.	24
Figure II.9 :	La variation de la phase organique après l'extraction du Fe^{3+} par différentes concentration de la HSMT dans le toluène.	25
Figure II.10 :	la variation de la phase organique après l'extraction du Fe^{3+} de la $[\text{HSMT}]=0.1\text{M}$ dans le toluène.	26
Figure II.11 :	influence de $[\text{HCl}]$ sur l'extraction du fer (III) dans toluène.	27

LISTE DES FIGURES

Figure II.12 :	Influence de pH sur l'extraction de fer (III) par [HSMT] dans le toluène	28
Figure II.13 :	Influence la concentration de HCL sur l'extraction de fer(III).	29
Figure II.14 :	Influence de la concentration en extractant sur l'extraction du fer (III) dans le toluène à la [HCl]=5 g/l.	29
Figure II.15 :	la variation de la phase organique après l'extraction du Fe ³⁺ de la [HSMT]=0.2M dans le chloroforme.	32
Figure II.16 :	la variation de la phase organique après l'extraction du Fe ³⁺ de la [HSMT]=0.2M dans le chloroforme.	33
Figure II.17 :	Influence de la concentration en extractant sur l'extraction du fer (III) dans le chloroforme.	33
Figure II.18 :	Influence de pH sur l'extraction de fer (III) par [HSMT] dans le chloroforme.	34
Figure II.19 :	diagramme du Fer en fonction du pH	35
Figure II.20 :	influence de la concentration en extractant sur l'extraction du fer (III) dans le chloroforme à la [HCl]=5 g/l.	36
Figure II.21 :	Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du fer(III) par HSMT dans le toluène.	37
Figure II.22 :	Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du fer(III) par HSMT dans chloroforme.	37
Figure II.23 :	Structure de l'acide3-hydroxy benzylaminobenzoïque.	38
Figure II.24 :	Structure de la TTTH et le spectre de UV-Vis du complexe TTTH/Fe (III)	38
Figure II.25 :	Comparaison de l'extraction de fer (III) dans le chloroforme et le toluène.	39

LISTE DES FIGURES

Figure II.26 :	la variation de la phase organique après l'extraction du Zn^{2+} de la [HSMT]=0.2M dans le toluène.	39
Figure II.27 :	Influence de pH sur l'extraction de Zinc(III) par la [HSMT] dans le toluène.	40
Figure II.28 :	Influence de la concentration en extractant sur l'extraction du zinc (II) dans le toluène.	41
Figure II.29 :	Influence de pH sur l'extraction de Zinc(II) par [HSMT] dans le chloroforme.	43
Figure II.30 :	Influence la concentration de HSMT sur l'extraction de Zinc(II).	44
Figure II.31 :	Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du zinc (II) par HSMT dans chloroforme.	45
Figure II.32 :	Comparaison de l'extraction de zinc (II) dans le chloroforme et le toluène.	46
Figure II.33 :	L'efficacité de l'extraction du Fe (III) et Zn (II) dans a) chloroforme, b) Toluène.	47

Introduction générale

L'extraction liquide-liquide constitue une opération fondamentale en génie chimique. Dans l'industrie, elle concurrence les autres procédés, tel que la distillation, la cristallisation, l'adsorption...etc. Dans certains cas elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, elle a fait l'objet de plusieurs études et améliorations portant sur la récupération et la purification de molécules chimiques ou de biomolécules. L'extraction liquide-liquide permet des applications industrielles importantes, telles que la purification des solutions concentrées, la séparation, la récupération et la concentration d'éléments métalliques. Elle est d'une grande importance aussi bien pour la valorisation des éléments extraits que pour la protection de l'environnement.

Dans l'extraction par solvant, le diluant est alors non seulement utilisé comme porteur de l'extractant et de complexe organométallique extrait, mais participe aussi au processus d'extraction [1].

Dans ce contexte, nous avons entrepris dans ce travail l'étude de l'extraction du zinc(II) et de fer(III) en milieu chlorure par la salicylidène m-toluidine dans le toluène et le chloroforme. Le but consiste à déterminer les principaux paramètres d'extraction de ces métaux par ce type d'extractant.

Notre mémoire se divise en deux parties :

- ❖ Le premier chapitre consiste en une généralité sur l'extraction liquide- liquide comportant une revue bibliographique sur du zinc et du fer.
- ❖ Le deuxième chapitre est consacré à l'étude expérimentale de l'extraction de ces deux métaux ainsi que les résultats obtenus de cette étude avec leur discussion.

Enfin, notre étude se terminera par une conclusion générale, dans laquelle tous nos résultats seront résumés.

Chapitre I

**généralité sur l'extraction
liquide liquide des métaux**

I.1 Généralités Sur L'extraction Liquide-Liquide

L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant constitue une des méthodes d'extraction les plus utilisées en analyse immédiate. Elle permet de réaliser le transport d'un(ou plusieurs) soluté(s) métallique(s), initialement contenu dans une phase liquide, vers une phase non miscible à la première. Le système comprend généralement :

- ✚ une phase aqueuse de cations métalliques qui, selon leur nature et leur composition, peuvent exister sous forme d'ions libres ou de complexes chargés ou neutres,
- ✚ une phase organique appelée solvant, constituée d'un ou de plusieurs extractants dissous dans un diluant organique.

L'extractant est une molécule organique possédant le pouvoir de former avec le soluté métallique des complexes lipophiles organo-solubles.

Afin de réaliser l'extraction liquide liquide, deux opérations doivent être effectuées, à savoir :

- ✚ le mélange intime des deux phases par brassage (agitation).
- ✚ la séparation des deux phases par décantation.

Le passage du substrat de la phase aqueuse vers la phase organique est appelé extraction, l'opération inverse s'appelle désextraction.

Des différences très faibles dans les propriétés de deux substrats peuvent se traduire par un écart important sur leurs extractions respectives, quand les réactifs et les conditions opératoires sont bien choisis [2].

Extractant: c'est un composé qui possède le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un complexe organométallique soluble dans la phase organique [3].

Diluant : c'est un composé qui n'aurait d'influence sur l'extractibilité des ions des ions métalliques que par ces propriétés physiques conformément à la règle de Taube [4].

Le diluant stabilise les propriétés physico-chimiques de la phase organique, diminue la viscosité de l'extraction, minimise et stabilise la formation d'émulsions [5].

Le diluant peut aussi changer la nature de l'extraction. Comme exemple, les acides organophosphorés sont dimères dans les hydrocarbures saturés et sont monomères dans les solvants polaires, ce qui leur confère des propriétés extractives différentes suivant le diluant utilisé.

Les diluants les plus employés sont les hydrocarbures aliphatiques (kérosène, hexane,...), aromatiques (benzène, toluène,...) et leurs dérivés halogènes (tétrachlorures du carbone, chlorobenzène, nitrobenzène...).

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

Le principe de l'extraction liquide-liquide est basé sur la distribution de soluté métallique M entre la phase aqueuse et la phase organique. En ce transfert, le potentiel chimique du soluté en phase organique augmente alors 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 [6 ,7].

$$\mu_{\text{aqu}} = \mu_{\text{org}}$$

μ : Potentiel chimique.

org: Indique les espèces chimiques dans la phase organique.

aqu: Indique les espèces chimiques dans la phase aqueuse.

$$\mu_{\text{aqu}} = \mu_{\text{aqu}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{aqu}}$$

$$\mu_{\text{org}} = \mu_{\text{org}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{org}}$$

$$\frac{a_{\text{aqu}}}{a_{\text{org}}} = \exp \left[\frac{\Delta u^{\circ}}{RT} \right] = P$$

a : Activité chimique de M.

Δu° : Enthalpie libre de transfert d'une mole de M d'une phase à l'autre.

T: Température en °C.

R: Constante des gaz parfaits.

P: Constante de partition

I.3. Paramètres de l'extraction

I. 3.1. Coefficient de distribution

Dans chaque phase, l'activité chimique a est liée à la concentration c par la loi de Nernst, où a représente le coefficient d'activité:

$$\frac{\bar{a}}{a} = \frac{\bar{\gamma} \cdot \bar{c}}{\gamma \cdot c} = \text{Exp} \left[\frac{\Delta\mu^\circ}{RT} \right]$$

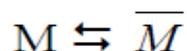
Dans le cas de solutions infiniment diluées, a tend vers 1 et on a :

$$\text{Limite}_{c \rightarrow 0} \frac{\bar{a}}{a} = \frac{\bar{c}}{c}$$

L'activité chimique devient alors égale à la concentration.

Pour une température constante, l'expression $\frac{\Delta u^\circ}{RT}$ devient constante; le rapport $\frac{\bar{c}}{c}$ vérifie donc la loi de distribution :

Pour l'équilibre :



$$K_d = \frac{\bar{a}}{a} = \frac{\bar{c}}{c}$$

K_d étant la constante de distribution de l'espèce M entre les deux phases. Si l'élément M n'est pas sous la même forme chimique dans les deux phases, un nouveau paramètre D sera alors défini, comme étant le coefficient de distribution:

$$D = \frac{\bar{c}_{totale}}{c_{totale}}$$

I. 3.2. Efficacité d'une extraction

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

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

Quand les volumes des deux phases sont égaux ($v = \bar{v}$):

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

I. 3.3. Facteur de séparation

Le facteur de séparation α_{MN} de deux éléments M et N est défini comme étant le rapport des coefficients de distribution établis dans les mêmes conditions :

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

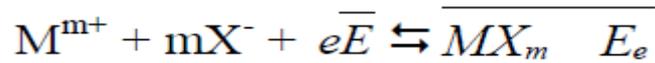
I.4. Processus d'extraction simple

Le processus d'extraction simple est basé sur la nature des interactions entre les espèces métalliques extraites et les extractants; on distingue principalement quatre types d'extraction:

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

I.4.1. Extraction par solvation

L'extractant agit par son pouvoir donneur. Il s'agit d'une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve solvatée sous une forme moléculaire électriquement neutre. Dans le cas d'un extractant E , d'un cation métallique M^{m+} et d'un anion X , l'extraction est décrite par l'équilibre suivant:



dont la constante est :

$$K = \frac{[\overline{MX_m E_e}]}{[M^{m+}][X^-]^m[\bar{E}]^e}$$

Le coefficient de distribution du métal s'écrit :

$$D = \frac{[\overline{MX_m E_e}]}{[M^{m+}]} = K[X^-]^m[\bar{E}]^e$$

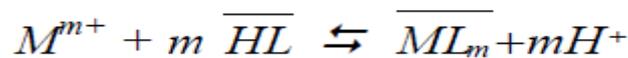
Donc,

$$\text{Log}D = \text{log}K + m\text{log}[X^-] + e \text{log} [\bar{E}]$$

L'utilisation pratique de cette relation permet de déterminer les coefficients stœchiométriques de l'équilibre, en faisant varier un seul paramètre.

I.4.2 .Extraction par échange de cations

Certains acides organiques forment avec les cations métalliques des sels organosolubles, ce sont essentiellement des acides carboxyliques et phosphoriques. L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse



L'équilibre a pour constante:

$$K = \frac{[\overline{ML_m}] [H^+]^m}{[M^{m+}] [\overline{HL}]^m}$$

Et pour coefficient de distribution:

$$D = \frac{[\overline{ML}_m]}{[M^{m+}]}$$

D'où la relation:

$$\log D = \log K + mpH + \log [\overline{HL}]$$

L'étude des courbes $\log D = f(\text{pH})$ et $\log D = f(\log [\overline{HL}])$, nous renseigne sur le nombre de protons échangés et par conséquent sur la nature du complexe extrait. L'extraction est favorisée par un pH élevé tandis que la dés extraction s'effectue avec des solutions suffisamment acides. Le facteur de séparation $\alpha_{MN} = D_M/D_N$ de deux cations métalliques M^{m+} et N^{n+} obéit à la relation :

$$\log \alpha_{MN} = \log \frac{D_M}{D_N} = \log \frac{K_M}{K_N} + (m-n) \text{pH} + (m-n) \log [\overline{HL}]$$

Cette dernière montre que la sélectivité de séparation augmente avec le pH et la molarité de l'extractant si m diffère de n . Pour deux métaux de même valence ($m = n$), le facteur de séparation ne dépend essentiellement que du rapport entre les valeurs des constantes d'extraction K et celle du rayon ionique du cation concerné, le moins volumineux étant le mieux extrait.

I.4.3. Extraction par chélation

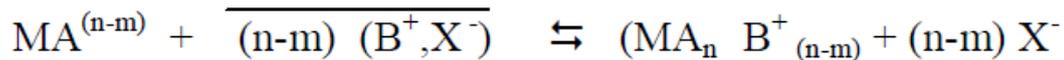
La molécule d'extractant se comporte à la fois comme échangeur de cation et comme solvant, elle possède donc une fonction acide et un groupement donneur. L'hydrogène acide est échangé avec le cation métallique, ce qui neutralise ses charges. Le groupement donneur solvate le cation et sature ses sites de coordination. La formation du complexe génère ainsi un cycle d'autant plus stable qu'il comporte cinq à six chaînons. L'extraction sera particulièrement facilitée si la charge et la coordinence du métal sont simultanément neutralisées et saturées.

I.4.4. Extraction par échange d'anions

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques, selon l'équilibre suivant:



Les cations métalliques ne sont extraits ici qu'en présence d'un extractant possédant un anion pouvant être échangé contre l'anion du sel métallique. L'équilibre d'extraction s'écrit [8] :



I. 5. Facteurs qui influencent l'extraction des métaux

Les facteurs les plus importants et qui influencent l'extraction des métaux sont :

- Influence de la nature du chélateur.
- Influence de la concentration du chélateur.
- Influence du pH.
- Influence de la nature du métal.
- Influence du solvant [9].

I. 6. Critères de choix de l'extractant

Lors de la séparation par extraction liquide-liquide, il est primordial de déterminer le solvant le plus approprié. Ce choix affectera de façon notable la rentabilité du procédé. Dans la littérature, plusieurs auteurs ont sélectionné un grand nombre de composés chimiques qui présentent un pouvoir extractant. Souvent ce sont les hydrocarbures d'amines et les composés organophosphorés qui, en raison de leur fort pouvoir extractant peuvent être utilisés seuls ou mélangés avec d'autres composés. L'extractant doit assurer un compromis entre des caractéristiques physico-chimiques et des aspects technico-économiques :

- ✚ L'extractant doit assurer une bonne sélectivité.
- ✚ Il devra être capable de donner un coefficient de distribution le plus élevé possible, afin qu'il y ait une extraction efficace du soluté
- ✚ Pour assurer une bonne décantation, il est nécessaire que la différence des masses volumiques entre les deux phases soit supérieure à 10%. Une différence importante favorise la vitesse de décantation.

- ✚ La viscosité souhaitée doit être assez faible (inférieure à 5mPa.s). Elle a une influence sur la dispersion de la vitesse du transfert de matière entre les phases et peut être abaissée par ajout d'un diluant.
- ✚ L'extractant doit être insoluble ou très peu soluble dans l'eau pour éviter une perte de solvant dans le raffinat et passage d'eau dans l'extrait.
- ✚ Il ne doit être ni corrosif et ni chimiquement très réactif dans les conditions de son utilisation.
- ✚ De même, l'utilisation d'un extractant toxique, volatil et inflammable doit être limitée.
- ✚ L'extractant doit rester chimiquement et thermiquement stable au cours de l'opération, il ne doit ni cristalliser, ni précipiter et son point de congélation doit être assez bas.

I.7.Critères de choix du diluant

Les extractants purs présentent généralement des caractéristiques physico-chimiques défavorables pour être utilisés directement dans un procédé d'extraction. Souvent, ils possèdent une viscosité et une tension inter faciale assez importantes, ou une masse volumique voisine de celle de l'eau. Ces extractants sont alors combinés à des composés organiques qui permettent d'améliorer les propriétés du mélange, en réduisant la viscosité et la densité. Les diluants jouent un rôle important au niveau du transfert du soluté entre les phases et notamment agir sur la cinétique d'extraction. On distingue deux types de diluants :

- ✚ Diluants inertes (diluants) .
- ✚ Diluants actifs (modificateurs).

Les diluants inertes sont utilisés pour modifier les propriétés physiques du système d'extraction, sans toucher au mécanisme d'extraction . Les composés souvent utilisés sont des alcanes à longue chaîne carbonée comme le : n-dodécane, n-heptane, n-hexane ou des composés cycliques comme le : xylène, toluène, lesquels sont des diluants non polaires. D'autre part les diluants inertes comme le : kérosène, benzène, paraffines à longue chaîne limitent la capacité du solvant. Par contre, les diluants actifs augmentent la capacité de l'extractant et empêchent l'obtention d'une deuxième phase organique en solubilisant le produit de la réaction extractant-soluté.

Les diluants actifs les plus souvent utilisés sont des composés organiques polaires, donneurs et accepteurs de protons comme les alcools à longue chaîne, les cétones, les esters et les composés organophosphorés.

Dans la formation des complexes acide-extractant, les diluants actifs donnent des interactions chimiques plus fortes que les diluants inertes et ils participent à la formation de liaison hydrogène.

Les principales qualités requises pour un diluant sont les suivantes :

- + Une solubilité totale avec l'extractant.
- + Une solubilité dans la phase aqueuse la plus faible possible.
- + Un point éclair élevé (supérieur à 60°C) et une faible tension de vapeur dans les conditions d'emploi.
- + Avoir une température d'ébullition si possible supérieure à 170°C.
- + Une faible viscosité, inférieure à 6 mPa.s.
- + Une parfaite stabilité chimique et une absence de toxicité.
- + Une tension interfaciale avec l'eau supérieure à 10 mN/m.
- + Une différence de masse volumique avec la solution aqueuse d'au moins 120kg/m³ [10].

I.8.Généralités sur les Bases de Schiff

Les bases de Schiff constituent une famille des composés organiques largement étudiée dans le passé et qui ne cesse de préoccuper les chercheurs du fait de la versatilité de leur comportement et de la diversité de leurs domaines d'application. Ce sont des composés dont le site actif principal est constitué par une fonction imine $R-CH=N-R'$ pouvant être substituée par des radicaux R et R' aussi bien aliphatiques qu'aromatiques [11-12]. La présence du groupement hydroxyle en position ortho dans les bases de Schiff dérivée de l'aniline salicylidène engendre par ailleurs un deuxième centre basique pouvant constituer un site de coordination supplémentaire dans les réactions de complexation avec les ions métalliques

De nombreux autres travaux ont été réalisés sur des systèmes diimines plus complexes (aussi bien sur le plan organique, qu'analytique ou électrochimique) et qui tentaient d'élucider la structure et le comportement des bases de Schiff elles mêmes ou de leurs complexes métalliques [13].

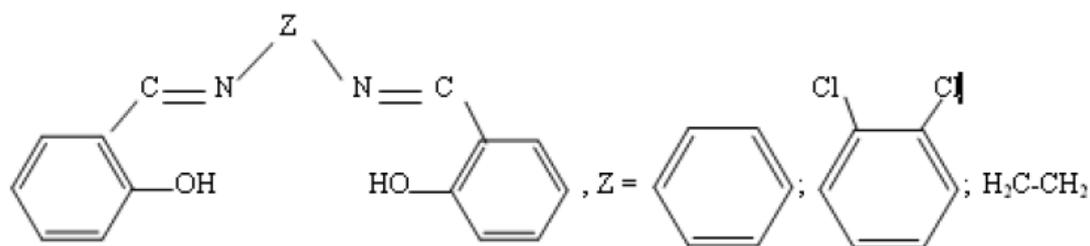


Figure I.1: Quelques exemples de systèmes diimines

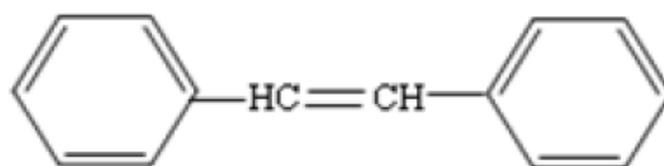


Figure I.2 : Stilbène plan

I.9.Revue bibliographique sur les bases de Schiff

I.9.1.Propriétés complexantes des anilinesalicylidènes

Depuis fort longtemps les bases de Schiff constituent de bons ligands de complexation vis-à-vis de toute sorte d'éléments métalliques et notamment des métaux de la première série transition Ni(II), Cu(II), Co(II) ,... [14- 18].

De nombreux travaux ont été réalisés dans ce domaine, utilisant les bases de Schiff aussi bien du type benzylidène que salicylidène aniline possédant des groupement saliphatiques de part et d'autre de l'imine. L'ensemble des travaux réalisés sur les aniline salicylidènes substituées s'accordent sur les mêmes résultats, à savoir:

Ces ligands forment avec les métaux de transition, (Cu(II) en particulier) de complexes de ML₂ (un métal en sandwich entre deux ligands).

Les dérivés d'aniline salicylidènes coordinant le métal par le biais du doublet de leur azote d'un épart et celui du O - issu de l'hydroxyle phénolique de d'autre.

Les ligands méta et para-substitués forment avec le cuivre(II) des complexes octaédriques du type polymères. L'octaèdre en question est constitué par deux ligands coordinant le métal dans le plan et constituant un premier feuillet. La structure octaédrique est

alors parachevée par l'établissement d'autres feuillets analogues en position apicale par rapport au métal, le tout se répétant plusieurs fois et conduisant à une structure polymère.

Les mêmes ligands portant des substituant en ortho forment des complexes plan carré, les feuillets axiaux étant évincés par la position du substituant légèrement en dehors du plan métallique.

I.9.2.les bases de Schiff comme extractant

Un nombre important des travaux ont été réalisé sur l'utilisation des molécules bases de Schiff comme extractant.

D. Barkat et M. Kameche[19]. Ont étudié l'extraction liquide-liquide du cuivre (II) par la base de Schiff Salicylidène et ses drivées en milieu sulfate à 25°C dans le chloroforme. Les résultats obtenus en utilisant la méthode analytique des pentes à donner des complexes extraits de type $CuL_2(HL)$. Les constantes d'extraction de ces espèces sont indépendants de la position des substituant présentent en partie aniline de la molécule.

Tableau I.1: Valeurs des constantes d'extraction du cuivre (II), obtenues à partir de Trois agents d'extraction.

Extractant	HSA	HSPMA	HSMMA
Log K_{ex}	-5.08	-5.22	-5.42

Ces derniers ont la même pente égale à 2, comme dans le cas de HAS non substitué, Suggérant l'échange de deux protons entre le cation métallique et l'agent d'extraction. L'ensemble des lignes obtenues permet d'établir pour les trois bases de Schiff, le suite à l'ordre croissant HSMMA<HSPMA<HSA. En effet, cette séquence est confirmée par les valeurs constantes d'extraction des trois agents d'extraction, calculées à partir d'équation. Ces valeurs sont résumées dans le tableau 1.

I.10.Généralités sur les métaux :

I.10. 1. 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

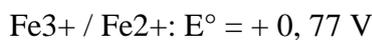
aciers dont certains peuvent être mille fois plus durs que le fer pur.

❖ Précipitation

Un certain nombre d'ions conduisent à la précipitation des ions du fer en solution. L'ion hydroxyde OH^- est de ceux-là (voir ci-dessus). L'ion sulfure S^{2-} permet de former le sulfure de fer(II) FeS , le sulfure de fer (III) et Fe_2S_3 pour des pH pas trop acides. Il faut en effet qu'une quantité raisonnable d'ions sulfure soit présents, ce qui n'est pas le cas à pH acide puisque l'ion sulfure est alors sous sa forme diacide, le sulfure d'hydrogène H_2S .

❖ Oxydoréduction des ions du fer

Les potentiels de référence des couples du fer sont :



Cela indique que le fer métallique n'est pas stable en milieu aqueux. Il s'oxyde d'autant plus vite que le pH est bas. Cela indique également qu'en présence de dioxygène dissous ($E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,3 \text{ V}$), les ions fer(II) ne sont pas stables non plus. Ces potentiels de référence changent en fonction des ions présents en solution, surtout si

Les constantes de stabilité des complexes correspondant en Fe(II) et Fe(III) sont notablement différentes.

L'oxydoréduction est une manière de titrer les ions fer(II), par exemple par les ions cérium(IV) (couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$) ou par les ions permanganate MnO_4^- (couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ en milieu acide sulfurique). Bien que la réduction en fer métallique des ions du fer soit possible, elle est rarement pratiquée à partir de solution aqueuse.

❖ Complexation des ions fer

De nombreux complexes du fer en solution aqueuse se forment facilement, par simple addition du ligand (au bon pH). Parmi les complexes les plus courants se trouvent ceux impliquant les ligands :

- Ion cyanure CN^-
- Ion fluorure F^-
- Ions thiocyanate SCN^- [20].

I.10.2. Le Zinc :

Le Zinc entre naturellement dans l'atmosphère à partir du transport par le vent de particules du sol, des éruptions volcaniques, des feux de forêts et d'émission d'aérosols marins.

Les apports anthropiques de Zinc dans l'environnement résultent des sources minières industrielles (traitement minéral, raffinages, galvanisation du Fer, gouttières de toitures, piles électriques, pigments, matières plastiques, caoutchouc), des épandages agricoles (alimentation animaux, lisiers) et des activités urbaines (trafic routier, incinération ordures). Dans les zones portuaires, le Zinc est introduit à partir de la dissolution des anodes destinées à la protection des coques de bateaux contre la corrosion, et est contenu dans certaines peintures antisalissure [21].

Le Zinc est un oligo-élément nécessaire au métabolisme des êtres vivants, essentiel pour de nombreux metallo enzymes et les facteurs de transcription qui sont impliqués dans divers processus cellulaires tels que l'expression des gènes, transduction du signal, la transcription et la réplication.

Le Zinc est un des métaux les moins toxiques et les problèmes de carence sont plus fréquents et plus graves que ceux de toxicité. Les risques tératogènes, mutagènes et cancérogènes sont pratiquement nuls aux doses utilisées chez l'homme. Si les signes digestifs aigus n'apparaissent qu'à dose élevée, une anémie sévère par interaction avec le cuivre peut survenir avec des doses peu supérieures aux apports recommandés. En outre, des problèmes non résolus persistent dans des domaines importants en santé publique: maladie d'Alzheimer, patients diabétiques ou séropositifs [22,23].

I.11.Rappels bibliographiques sur l'extraction du fer et du zinc

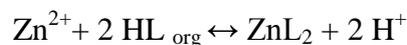
K.K. Sahu et R.P. Das [24] ont étudié l'extraction du fer (III) à partir d'un milieu chlorure par différents type d'extractant tel le tri-n-butyl phosphate (TBP), l'acide di(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA), et leur mélange dans plusieurs proportion et aux différentes concentration d'acide chlorhydrique.

Les auteurs rapportent que l'espèce extraite avec le TBP dans la phase organique est de type $H[FeCl_2(TBP)_2]$ suivant l'équilibre :



R. Grimm et Z. Kolarik [41]. ont réalisé l'extraction du zinc(II) dans des milieux aqueux différents par D2EHPA dans le dodécane. Les stichométries des espèces extraites sont : ZnL_2HL , ZnL_22HL , dans les deux milieux aqueux.

D.Barkat et coll[42,43]. sont étudiées est basée sur l'extraction des métaux de transition tels que le zinc(II) en milieu sulfate par la 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) en fonction de la concentration de l'extractant, la nature de diluant et la concentration de la phase aqueuse.



I.12. Avantage et Inconvénient de l'extraction liquide-liquide

I.12.1. Avantages [25] :

L'extraction liquide-liquide demeure la technique de purification la plus employée au laboratoire et cela pour ses divers avantages qu'elle présente par rapport à d'autres opérations, citons quelques principaux avantages :

- + Facilité de mise en œuvre
- + Rapidité
- + Moindre coût
- + Application à de grandes quantités ou même à des traces.

I.12.2. Inconvénients [26] :

- + Nécessité de grands volumes de solvant.
- + Le solvant ne doit pas être miscible avec l'eau.
- + Difficile à automatiser.

I.13. Applications industrielles de l'extraction liquide-liquide

Les applications industrielles de l'extraction liquide-liquide 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 ...ect [27].

Le tableau (I.2) donne une vue schématique des différentes applications dans les industries mentionnées ainsi que l'état d'avancement en matière d'incorporation de cette technique [27,28].

Tableau I.2: l'Application de l'extraction liquide-liquide

Applications et Etat d'Activités de L'Extraction Liquide-Liquide						
Industrie	Pétrochimique	Chimique	Alimentaire Et Pharmaceutique	Métallurgique	Nucléaire	Environnementale
Applications	*Production d'aromatique *Purification du Pétrole *Alkylation	*Synthèse de polymère Fibres, Pesticides, Herbicides...	*Récupération des antibiotiques et Vitamines *Purification des produits génétiques	*Récupération et purification des métaux	*Traitement des déchets	*Traitement des eaux polluées *Récupération et recyclage de sous produits.
Activités	Optimisation de Procédés	Optimisation développement du procédé	Optimisation développement du procédé	Recherche de solvant plus efficace	Développement de procédés	Optimisation et développement du procédé

Chapitre II

Partie expérimentale

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier l'extraction du fer(III) et zinc(II) en milieu chlorure par la salicylidene-méta-toluidine, nous avons procédé respectivement à l'étude de l'influence du pH, de la concentration de l'extraction et de l'effet de solvant sur l'extraction de ces deux métaux.

Le but de ces études vise en même temps l'optimisation des paramètres d'extraction ainsi que la recherche des stœchiométries des espèces extraites et la détermination des constantes conditionnelles d'extraction pour chaque solvant.

II.1.Partie expérimentale :

II.1.1.Produits et solutions :

- la solution de fer a été préparée à partir du chlorure de fer (FeCl_3) de la marque BIECHEM.
- La solution de zinc a été préparée à partir du chlorure de zinc (ZnCl_2).
- La solution de KMnO_4 Standardisé a été utilisée pour doser les ions de fer (II) restant de la réduction des ions fer (III) obtenus après l'extraction.
- La solution d'étain(II), utilisée pour réduire les ions ferriques en ion ferreux, a été préparée à partir du Chlorure d'étain(II) SnCl_2 de la marque par BIOCHEM.
- La solution du noire d'Eriochrome NET(3-Hydroxy-[1-hydroxy-2-naphtaleny]azo)7-nitro-naphtaleno-sulfonate de sodium) a été utilisée comme un indicateur coloré lors du dosage du zinc.

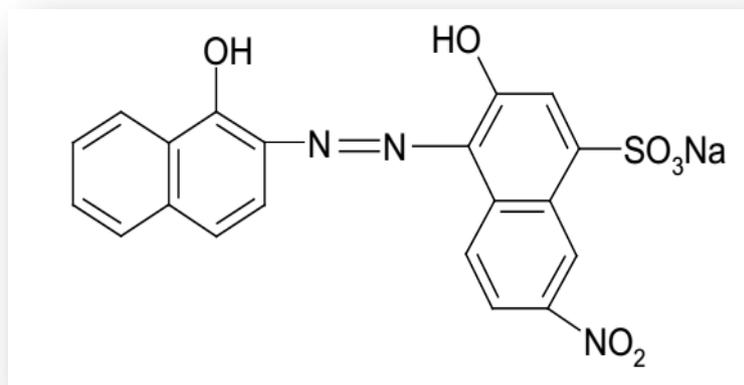


Figure II.1 : Structure chimique du noir d'Eriochrome NET.

- Solution tampon pH=9.25 a été utilisé afin d'assurer la stabilité du complexe de formé dans la phase organique.
- La solution l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) utilisée pour le dosage des ions du zinc, a été préparée à partir de la poudre de l'EDTA de la marque BIOCHEM.

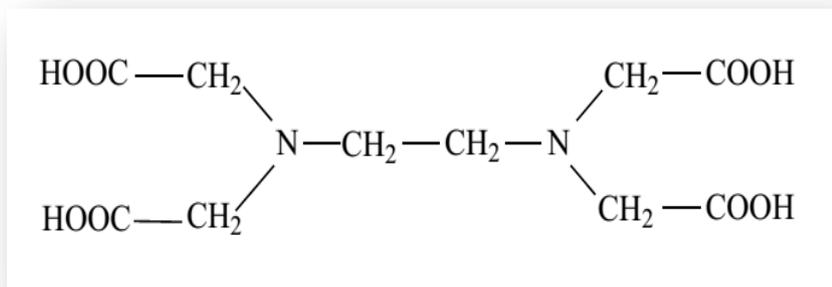


Figure II.2 : Structure chimique de l'acide éthylènediaminetétraacétique(EDTA)

- Les diluants organiques utilisés sont le toluène (BIOCHEM) et le chloroforme de la marque BIOCHEM sans purification.
- La solution de NaOH(EDEN-LABO)de la concentration0.2 M, a été utilisée pour déplacer les valeurs du pH de la solution étudiée.
- HCl (37%) est utilisé afin d'éviter la précipitation des hydroxydes du fer dans les conditions de dilution du mode opératoire.
- Dans ce travail nous avons utilisé la base de Schiff synthétisée dans notre laboratoire : la salicylidène m-toluidine HSMT, présentée ci-dessous par la figure 1. le produit a été obtenu avec un rendement de 90%. Sa pureté et son individualité ont été établis par des analyses élémentaires.

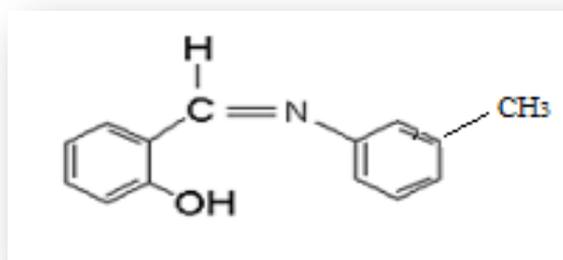


Figure II.3 : Structure développée de la salicylidène-m-toluidine.

II.1.2.Préparation des solutions :

- La solution de fer (III) a été préparée par dissolution de 5g (0.08 mol /l) du chlorure de fer(III) dans 50 ml d'eau distillée, on ajoutant les concentrations souhaitées d'acide chlorhydrique (5 à 20 g /l).
- La solution de zinc (II) a été préparée par dissolution de 0.0104 g (100 ppm)de chlorure de zinc(II) dans 50 ml d'eau distillée.
- La solution du d'étain (II) a été préparée par dissolution de 2.37 g de Chlorure d'étain (II) (de concentration de 0.25 mol/l) dans 50 ml d'eau distillée.
- La solution d'EDTA avec une concentration de 0.01 M, les deux dans l'eau distillée.
- La solution de KMnO_4 (0.02M) a été préparée par dissolution de 3.2 g ce réactif dans 1 L de l'eau distillée. Le mélange a été couvert et chauffé jusqu'à ébullition. La solution a été maintenue à ébullition douce pendant environ 1 heure. Laissez reposer la solution pendant une nuit puis éliminer le MnO_2 formé par filtration sous vide. La solution doit être conservée à l'abri de la lumière [29].

II.1.3.Technique et appareillages utilisées

Le dosage de fer (III) et de zinc (II) dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'un titrage colorimétrique pour déterminer leur concentration. La variation du pH de la phase aqueuse a été suivie à l'aide d'un pH-mètre de la marque NAHTA NO-903.



FigureII.4: pH-mètre model NAHITA NO-903.

Les spectres UV-Visible des phases organiques des deux métaux ont été enregistrés sur un spectrophotomètre.



Figure II. 5:Le spectrophotomètre Ultraviolet-Visible (UV/Vis) SHIMADZU.

II.2.Procédure analytique de l'extraction

➤ Le fer

Dans une cellule de verre thermo régulée à 25°C, 10ml d'une solution aqueuse, contenant 5 gr les ions du Fe (III), est agité avec 10 ml de solvant organique (toluène ou chloroforme) contenant 0.1, 0.2 ou 0.4 M de l'extractant HSMT, l'agitation des phases est assurée par agitateur magnétique de vitesse constante et à une température constante.

La variation du pH de la phase aqueuse a été réalisée par ajoute de la concentration en acide chlorhydrique.

Au bout de 5 minutes l'équilibre d'extraction étant largement atteint , et on fait des prélèvements de la phase aqueuse pour le dosage.

➤ Le Zinc

Dans une cellule de verre thermo régulée à 25°C, 10ml d'une solution aqueuse, contenant les ions du Zn (III) de concentration 100 ppm, est agité avec 10 ml de solvant organique (toluène ou chloroforme) contenant 0.1, 0.2 ou 0.4 M de l'extractant HSMT, l'agitation des phases est assurée par agitateur magnétique de vitesse constante et à une température constante.

La variation du pH de la phase aqueuse a été réalisée par ajoute de soude 0.1 M.

Au bout de 30 minutes l'équilibre d'extraction étant largement atteint, et on fait des prélèvements de la phase aqueuse pour le dosage.

II.2.1. Procédures de dosage du fer

Après la séparation des deux phases du mélange, le pH de la phase aqueuse a été mesuré avec un pH-mètre.

Dans le but de déterminer la concentration du fer (III) dans la phase aqueuse, par dosage en utilisant la solution du KMnO_4 , les ions Fe (III) ont été réduits en ions Fe (II) par l'addition d'étain (II). L'analyse a été effectuée par la méthode de réduction par le chlorure d'étain SnCl_2 [30].

❖ La réduction des ions Fe (III)

La phase aqueuse contenant les ions Fe (III) a été mélangée avec 10 mL d'acide chlorhydrique à 6 M. Le mélange est chauffé au voisinage de l'ébullition puis une solution de dichlorure d'étain(II) a été introduite goutte à goutte, en agitant, jusqu'à l'obtention d'une solution incolore.



Figure II. 6: la variation de la phase aqueuse avant et après d'addition d'étain (II).

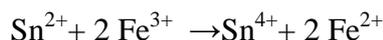
❖ Le dosage des ions Fe (II)

On réalise le dosage des ions $\text{Fe (II)}(\text{aq})$ par une solution acidifiée de permanganate de potassium (KMnO_4) de concentration 2,00 M suivant la réaction :



MnO_4^- n'est réduit en ions Mn^{2+} qu'en milieu acide (En milieu non acide, MnO_4^- est réduit en MnO_2 insoluble de couleur brune qui empêche la détection de l'équivalence par un net changement de teinte du mélange : marron puis marron violacé. c'est pour cette raison qu'il faut utiliser une solution acidifiée de permanganate de potassium

Les couples mis en jeu sont : $(\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq}))$ et $(\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq}))$ suivant la réaction :



En milieu acide, les colorations des ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ sont peu intenses pour de telles concentrations, l'ion permanganate $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$ a une intense coloration violette et l'ion manganèse $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ est incolore

- Avant équivalence : La solution a la couleur du réactif titré en excès (Fe^{2+}) donc est quasi-incolore.
- Après équivalence : La solution a la couleur du réactif titrant en excès donc est violette (MnO_4^-).

Dans ce cas, le permanganate de potassium agit comme son propre indicateur coloré à la fois dans la normalisation et dans la détermination de la concentration du fer.

Les ions fer (II) ont réagi avec la totalité des ions permanganate versés. Leurs quantités à l'équivalence sont nulles, $x_{\text{éq}}$ représente l'avancement à l'équivalence lorsque les conditions sont stœchiométriques.

$$n_{\text{éq}}(\text{Fe}^{2+}) = n_i(\text{Fe}^{2+}) - 5 x_{\text{éq}} = 0 \quad x_{\text{éq}} = n_i(\text{Fe}^{2+}) / 5 \quad n_i(\text{Fe}^{2+}) = [\text{Fe}^{2+}] \cdot V$$

$$n_{\text{éq}}(\text{MnO}_4^-) = n_v(\text{MnO}_4^-) - x_{\text{éq}} = 0 \quad x_{\text{éq}} = n_v(\text{MnO}_4^-) \quad n_v(\text{MnO}_4^-) = [\text{MnO}_4^-] \cdot V_{\text{éq}}$$

Vous en déduisez la relation suivante : $x_{\text{éq}} = n_i(\text{Fe}^{2+}) / 5 = n_v(\text{MnO}_4^-)$

qui peut s'écrire encore : $[\text{Fe}^{2+}] \cdot V / 5 = [\text{MnO}_4^-] \cdot V_{\text{éq}}$

Il reste à exprimer la concentration en ion fer II :

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{aq}} = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{aq}} = 5 [\text{MnO}_4^-] \cdot V_{\text{éq}} / V$$



Figure II. 7: la variation de la phase aqueuse avant et après le titrage du fer par KMnO_4 .

II.2.2.Procédures de dosage du zinc

Après la séparation de la phase aqueuse contenant les ions du zinc (II), son pH a été mesuré. La concentration du Zinc(II) dans la solution aqueuse était déterminée par titrage

Complexométrique par le noir d'Eriochrome[31]. Une prise d'essai de 10 ml de cette solution était mélangé avec 10 ml d'une solution tampon de $\text{pH} = 9.25$, et une solution de chlorure d'ammonium et une pincée de NET comme indicateur coloré. Le mélange a été titré par l'ajoute d'une solution d'EDTA. La concentration maximale de cet agent complexant sera voisine à 0.01mol/l au maximum.

Dans les deux cas la concentration du métal dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre la concentration des ions métalliques dans la solution aqueuse initiale et dans le raffinat.

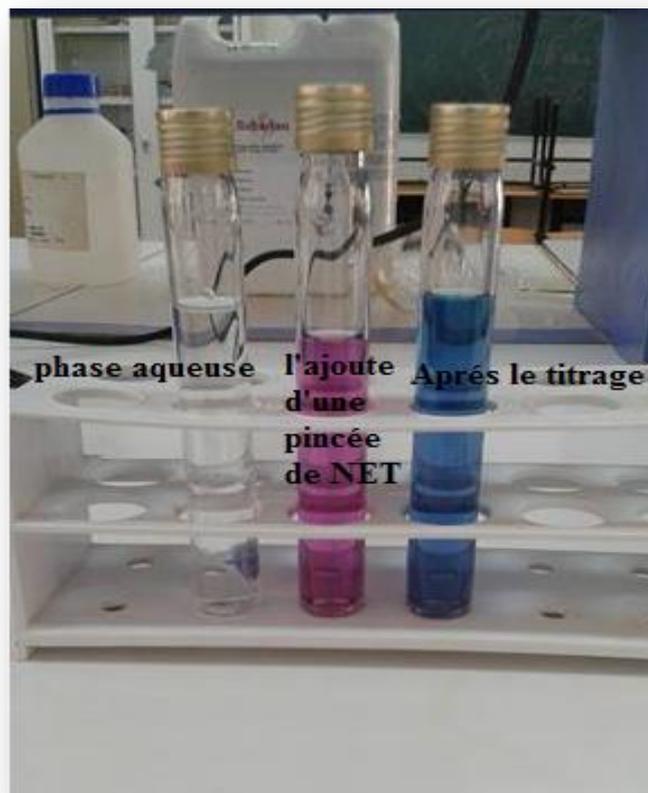


Figure II.8: la variation de la phase aqueuse avant et après le titrage du zinc par EDTA.

II.3. Discussion des résultats

L'extractant utilisé dans ce travail est une base de Schiff bidentate, c'est-à-dire que cette molécule possède deux sites de fixation à l'atome métallique, un atome d'azote comme donneur d'électron et un groupement hydroxyle changeur de proton. Alors c'est un extractant chélatant notée $HL_{(org)}$, obéit à l'équilibre d'extraction suivant :



Qui a pour constante d'équilibre :

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

II.3.1.Extraction du fer (III)

Nous avons effectué quelques expériences préliminaires dans le but d'étudier l'extraction quantitative du Fe (III) par l'extractant HSMT à partir d'un milieu chlorure. Les conditions optimaux pour réaliser cette extraction ont été établis par la variation des paramètres expérimentaux, tel que la concentration d'extractant, la concentration en acide chlorhydrique, le pH et le temps de l'équilibre, en utilisant le chloroforme et le toluène comme solvant.

II.3.1.1. Extraction du Fe (III) dans toluène

L'extraction du fer (III) par la HSMT, dans le toluène et avec les conditions utilisées, a été efficace et rapide. L'extraction a été quantitative dans le domaine de pH -0.5-1.5 avec un temps d'équilibre de 5min au maximum. Durant ce temps, la couleur de la phase organique change de jaune, caractéristique des ions Fe^{3+} libre, vers marron foncé.

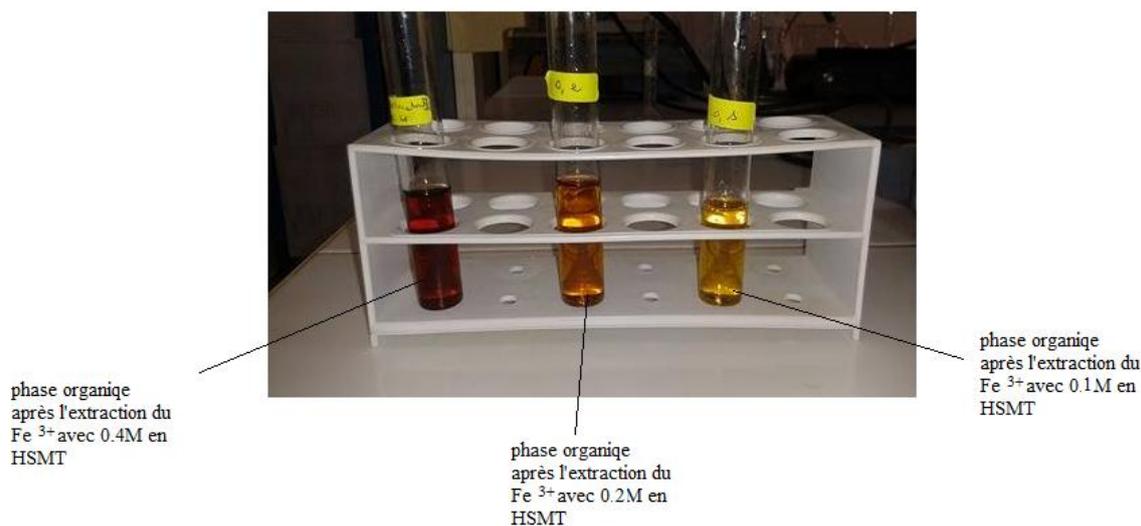


Figure II.9 : La variation de la phase organique après l'extraction du Fe^{3+} par différentes concentration de la HSMT dans le toluène.



Figure II.10: la variation de la phase organique après l'extraction du Fe^{3+} de la $[\text{HSMT}]=0.1\text{M}$ dans le toluène.

II.3.1.1.1.Effet de la concentration en HCl

Par l'ajoute de l'acide chlorhydrique, le temps de la séparation des deux phases augmente de 40 secondes au 4 à 5min au maximum, en augmentant la concentration en acide chlorhydrique de 0 jusqu'à 10 g/l.

Les résultats obtenus de l'étude de l'extraction du fer (III) par l'extractant HSMT aux différentes concentrations d'acide chlorhydrique dans la phase aqueuse, sont présentés dans la **figure11**.

La figure montre qu'en augmentant la concentration de l'acide chlorhydrique (pH du milieu d'extraction compris entre -0,5-1,5 le coefficient d'extraction augmente considérablement jusqu'à une valeur de 10 g/l en acide, où l'extraction du fer était totale et sa concentration dans la phase aqueuse était nulle.

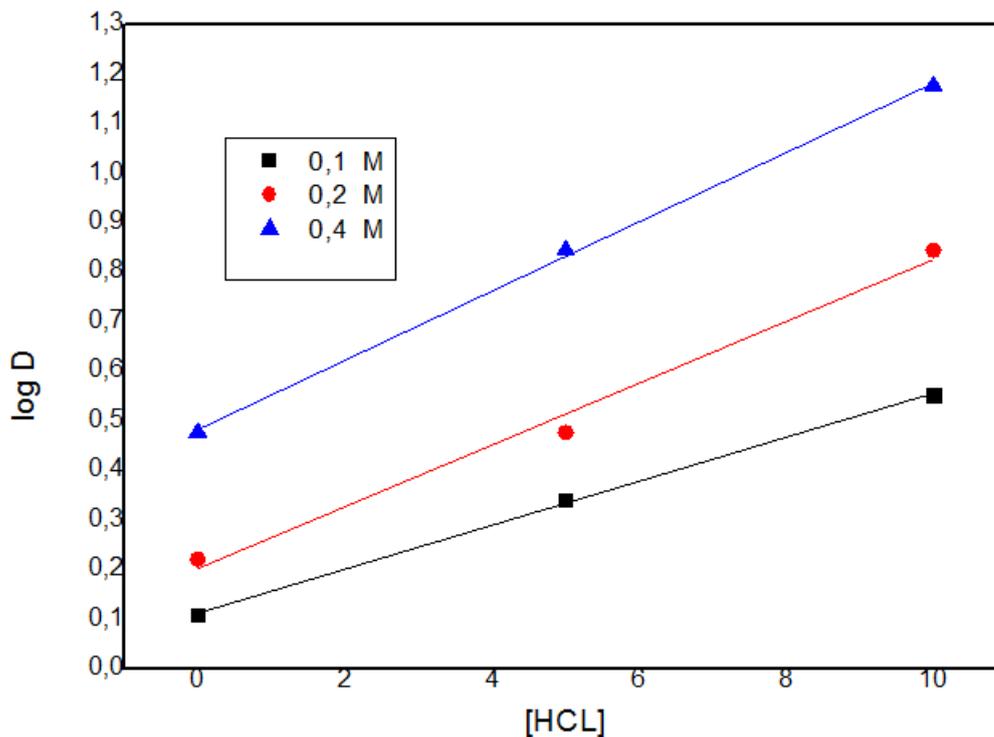


Figure II.11 : Influence de [HCl] sur l'extraction du fer (III) dans toluène.

II.3.1.1.2. Effet du pH et la concentration en extractant

L'influence du pH sur l'extraction du Fe (III) a été étudiée en traçant la courbe logD en fonction du pH, représentée sur la **figure12**. La figure montre que en augmentant le pH, l'extraction de Fe (III) diminue.

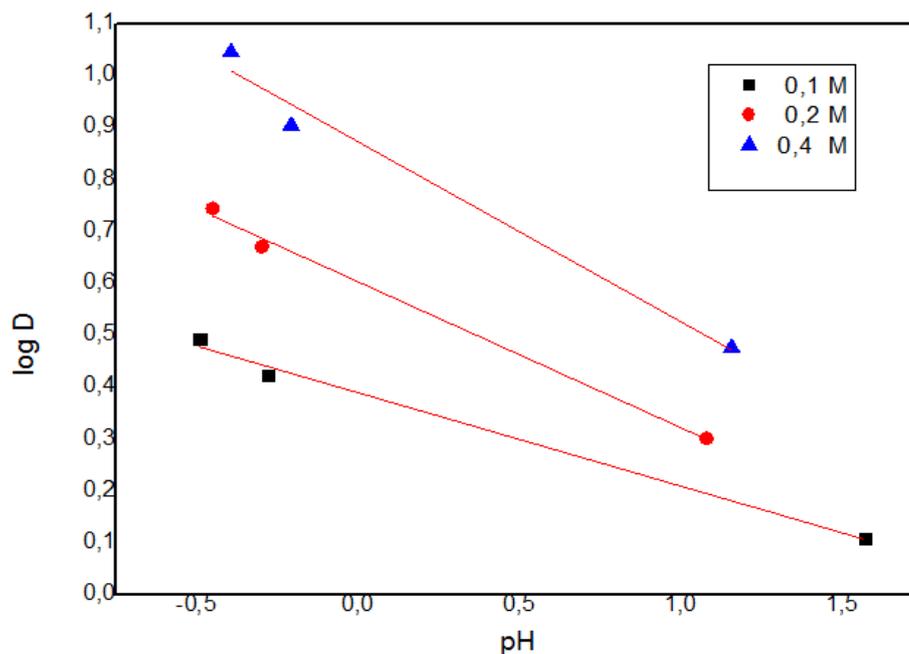


Figure II. 12 : Influence de pH sur l'extraction de fer (III) par [HSMT] dans le toluène.

La représentation graphique de $\log D$ en fonction de $\log [HCl]$ donne une augmentation linéaire de pente 0,67 ce qui indique que la dépendance d'acide au l'ion fer (III) extrait avec la HSMT est 1.

L'effet de la concentration en extractant HSMT sur l'extraction du Fe (III) a été étudié traçant $\log D$ en fonction de $\log [HSMT]$ à une concentration en HCl constante 5 g/l.

Les résultats sont présentés sur la **figure14**. Il est très clair que l'augmentation de la concentration en HSMT, augmente l'extraction du Fe (III) à partir d'un milieu chlorure dans le toluène.

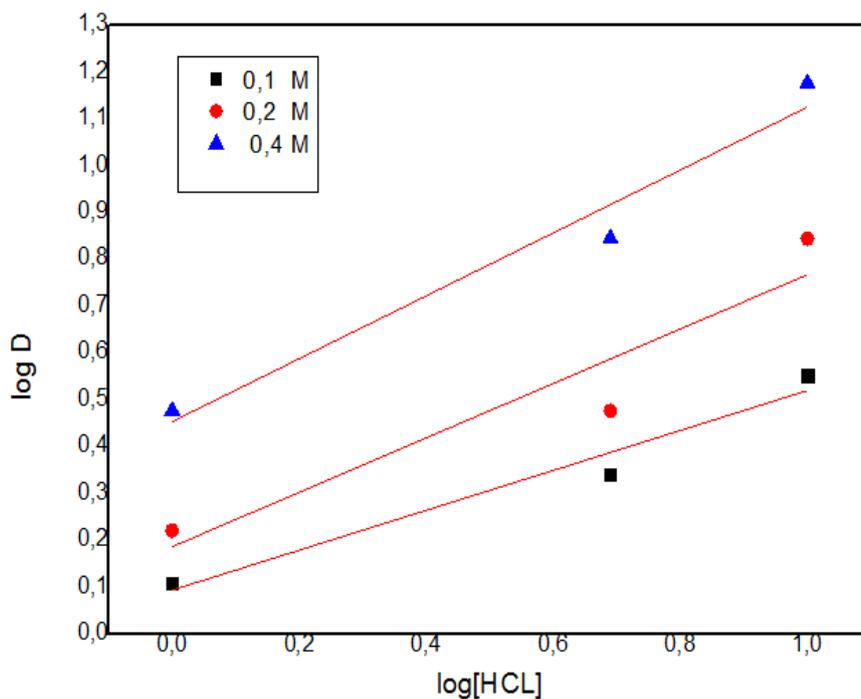


Figure II.13 : Influence la concentration de HCL sur l'extraction de fer(III).

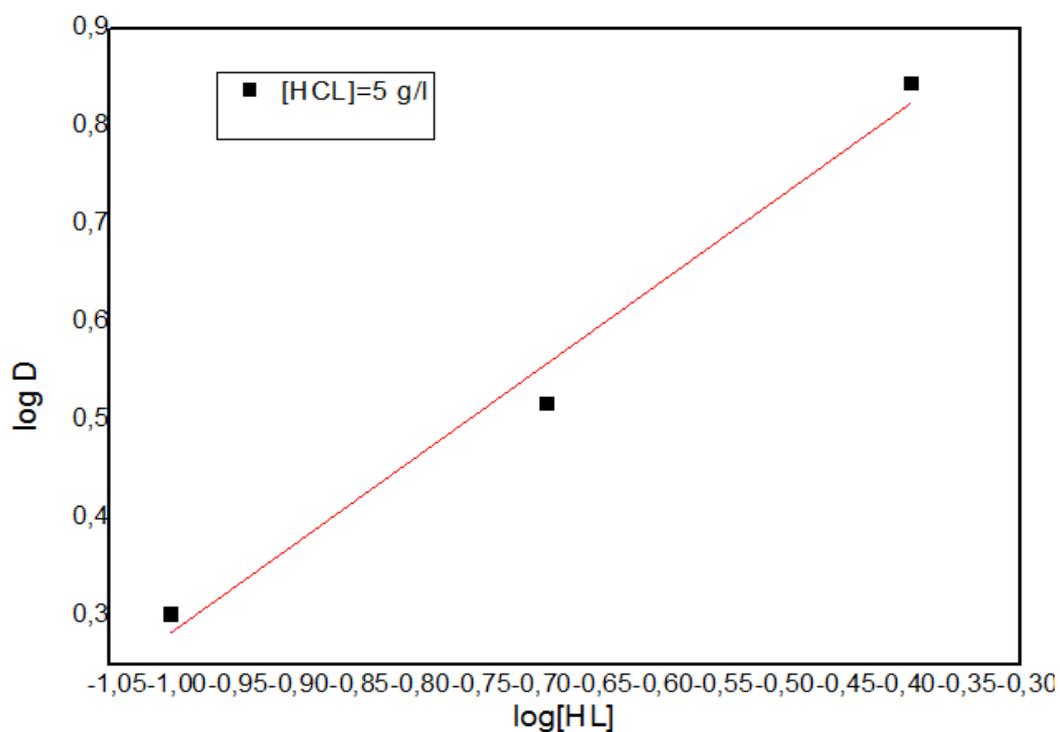


Figure II. 14: Influence de la concentration en extractant sur l'extraction du fer (III) dans le toluène à la [HCL]=5 g/l.

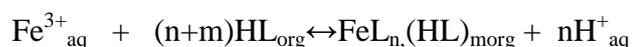
La courbe obtenue est une droite de pente 0.88 ce qui indique que le nombre de molécule de l'extractant participant dans la coordination de ce métal est 1.

II.3.1.1.3. Analyse de l'espèce extraite et la stœchiométrie de la réaction de Fe (III) avec la HSMT dans le toluène

D'après les résultats obtenus, La composition de l'espèce extraite dans la phase organique a été calculée pour qu'elle soit de type $[ClFe(SMT)_1]$.

Dans le cas général du fer (III), l'ion extrait est de 3^{ème} degré de dépendance [32].

dans tel cas le mécanisme d'extraction suit l'équilibre avec $n = 3$ suivant :



Avec une constante d'équilibre :

$$k_{ex} = \frac{[FeL_n(HL)_m]_{org} [H^+]^n}{[Fe^{3+}] [HL]_{org}^{n+m}}$$

Et coefficient de distribution :

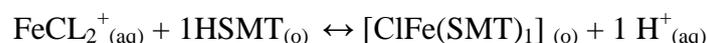
$$D_{Fe} = \frac{k_{ex} [HL]^{n+m}}{[H^+]^n}$$

D'où on obtient l'expression suivante :

$$\log D_{Fe} = \log k_{ex} + (n+m) \log [HL]_{org} + n \log [H^+]$$

Où k_{ex} est la constante d'équilibre de l'extraction du fer (III) et D_{Fe} et le coefficient de distribution du métal.

Le résultat actuel, $\log D_R$ vs $\log [RH]$ à une concentration d'acide donnée compte tenu la pente de 0.88 qui peut être considérée comme une deuxième puissance dépendant de la concentration d'extractant. La valeur inférieure est peut-être due à la formation des espèces de monochloro de fer en présence d'une concentration de chlorure élevée de dans la phase aqueuse. Ces espèces peuvent réagir avec HSMT comme suite :



K.K. Sahu et R.P. Das[24].ont étudié l'extraction du fer (III) à partir d'un milieu chlorure par différents type d'extractant tel le tri-n-butyl phosphate (TBP), l'acide di(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA), et leur mélange dans plusieurs proportion et aux différentes concentration d'acide chlorhydrique.

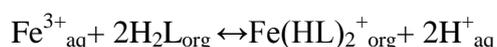
Les auteurs rapportent que l'espèce extraite avec le TBP dans la phase organique est de type $H[FeCl_2(TBP)_2]$ suivant l'équilibre :



Majumdar et De [33].ont rapporté les structures $FeCl_3-3TBP$ et $H[FeCl_4(TBP)_2]$ comme espèces extraites à partir de l'acide chlorhydrique 2 et 6 M, respectivement, en utilisant une solution très diluée de chlorure ferrique, 4,6 g / l dans la phase aqueuse.

Irving et Edgington[34].Ont suggéré que lors de l'extraction des halogénures métalliques dans le solvant donneur d'oxygène à des concentrations en chlorure élevées, les acidocomplexe sont certainement les principales espèces extraites.

Mustafa TEKE et al[35].ont décrit l'extraction sélective du fer (III) par la bis(Δ^2 -imidazoliny)-5,5'-dioxime à partir d'un milieu nitrate. la composition de l'espèce extraite a été de type $[Fe(HL)_2]X$ (X: est les anion de NO_3^-) suivant l'équilibre :



II.3.1.2. Extraction du Fe (III) dans le chloroforme

L'extraction du fer (III) par la HSMT, dans le chloroforme et avec les conditions étudiées, a été efficace et rapide. L'extraction a été quantitative dans le domaine de pH -0.6-1.2, avec un temps d'équilibre de 5min au maximum. Durant ce temps, la couleur de la phase organique change de jaune, caractéristique des ions Fe^{3+} libre, vers marron foncé (**figure15**).

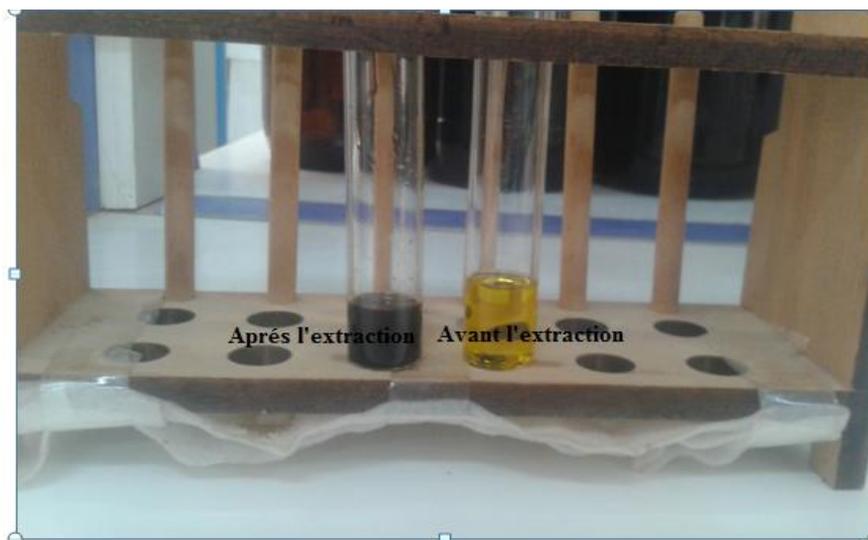


Figure II. 15: la variation de la phase organique après l'extraction du Fe^{3+} de la $[\text{HSMT}]=0.2\text{M}$ dans le chloroforme.

II.3.1.2.1. Effet de la concentration en HCl

Par l'ajoute de l'acide chlorhydrique, le temps de la séparation des deux phases augmente de 40 secondes au 4 à 5min au maximum, en augmentant la concentration en acide chlorhydrique de 0 jusqu'à 10 g/l.

Les résultats obtenus de l'étude de l'extraction du fer (III) avec l'extractant HSMT aux différentes concentrations d'acide chlorhydrique dans la phase aqueuse, sont présentés dans la **figure16**.

La figure montre qu'en augmentant la concentration de l'acide chlorhydrique (pH du milieu d'extraction compris entre -0,5-1,2) le coefficient d'extraction augmente jusqu'à une valeur de 10 g/l en acide. En utilisant une concentration plus forte en extractant (0.4 M), l'extraction est inversement proportionnel à la concentration en HCl.

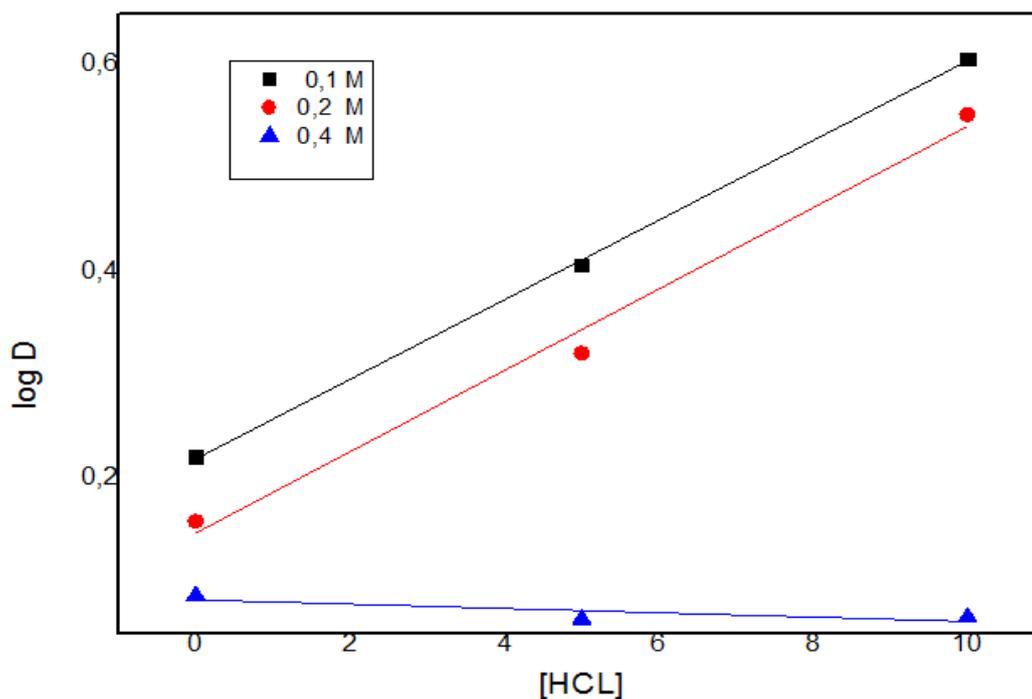


Figure II. 16 : influence de [HCL] sur l'extraction du fer (III) dans chloroforme.

La représentation graphique de $\log D$ en fonction de $\log [HCL]$ donne une diminution linéaire de pente voisine de 1 ce qui indique que la dépendance d'acide de l'extraction du fer (III) avec HSMT est de +1.

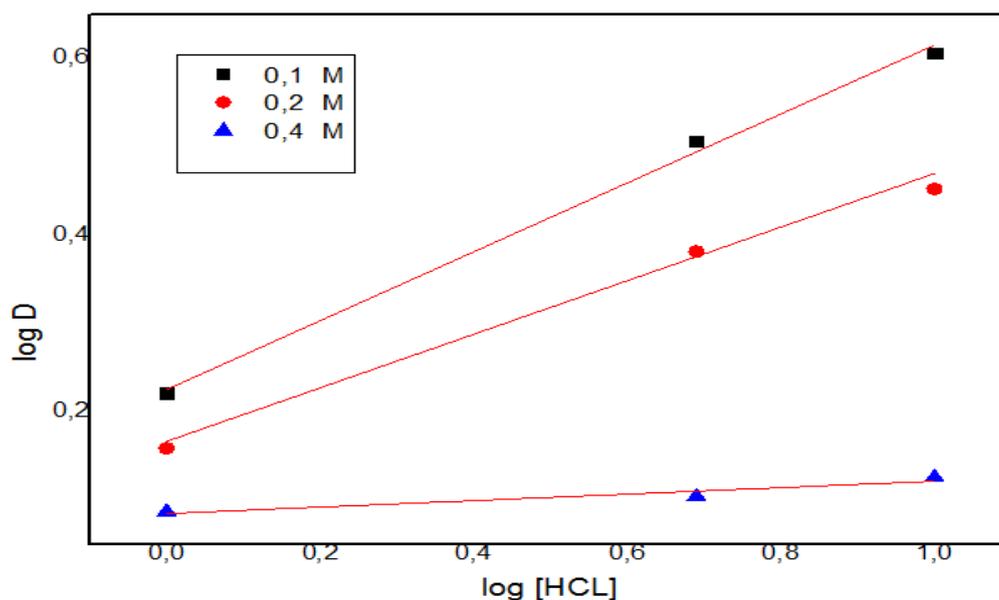


Figure II.17: Influence de la concentration en extractant sur l'extraction du fer (III) dans le chloroforme.

II.3.1.2.2. Effet du pH et la concentration en extractant

L'influence du pH sur l'extraction du Fe (II) a été étudiée en traçant la courbe log en fonction du pH, représentée sur la **figure 18**. La figure montre que en augmentant le pH, l'extraction de Fe (III) diminue.

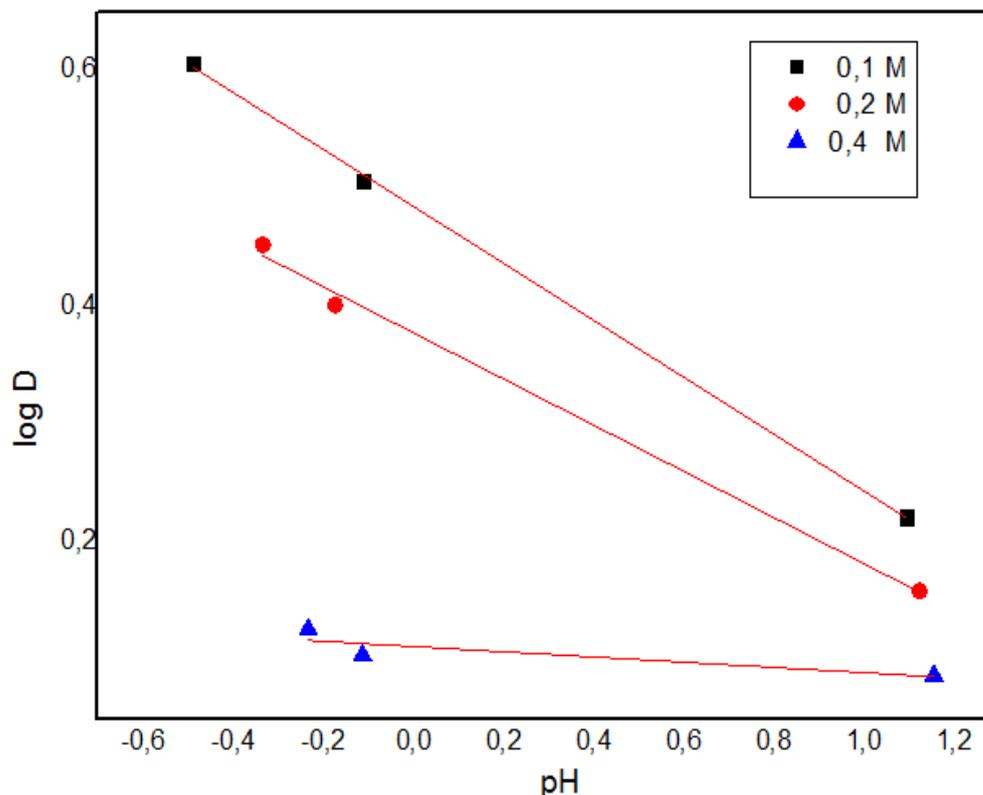


Figure II.18 : Influence de pH sur l'extraction de fer (III) par [HSMT] dans le chloroforme.

L'effet de la concentration en extractant HSMT sur l'extraction du Fe (III) a été étudié traçant log en fonction de log [HSMT] à une concentration en HCl constante 5g/l.

Les résultats sont présentés sur la **figure20**. Il est très clair que l'augmentation de la concentration en HSMT, l'extraction du Fe (III), à partir d'un milieu chlorure dans le chloroforme, diminue. Dans ce cas là, l'extraction du fer (III) est accompagné par l'apparition d'un précipité de couleur vert, plus la concentration en HSMT augmente plus ce précipité est concentré. le phénomène n'est pas observé à la concentration 0.1 M en extractant.

Ce précipité est insoluble dans le chloroforme mais il est soluble dans l'eau. D'après cette remarque, nous avons conclu que cette substance est, probablement, constituée des hydroxydes de fer (II) comme la couleur est verte, la couleur caractéristique des ions ferreux. A $\text{pH} > 4$ et en présence de l'air l'ion Fe (III) se réduit en ion Fe (II) et les hydroxydes de ce dernier sont ainsi formés. Le chloroforme avec la base de Schiff a augmenté l'acidité du milieu.

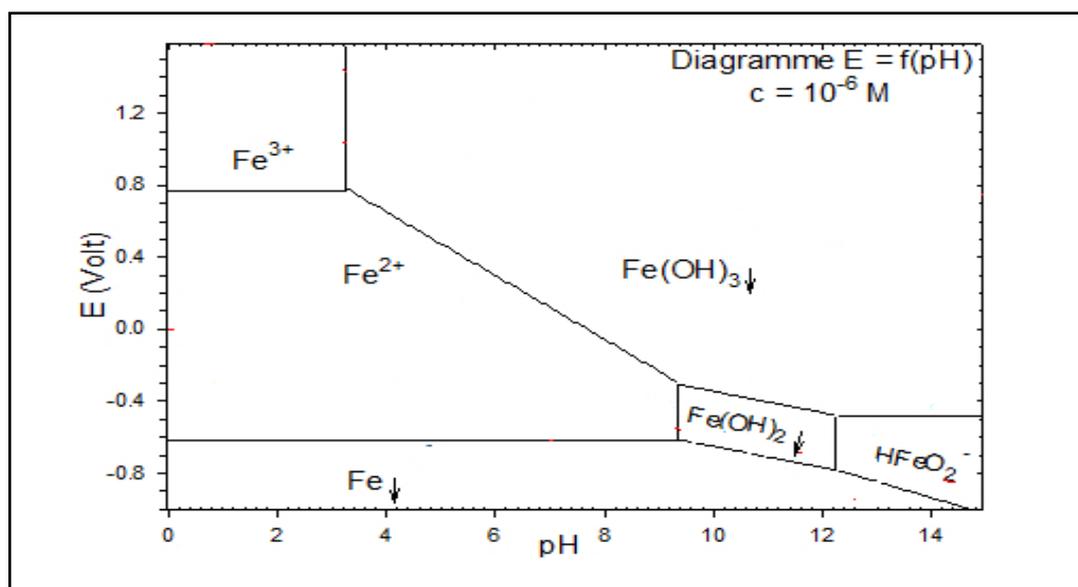


Figure II.19: diagramme du Fer en fonction du pH [36].

La courbe obtenue de la **figure 20**, est une droite de pente 0.64 ce qui indique que une molécule d'extractant a été introduit dans la coordination du complexe formé dans la phase organique.

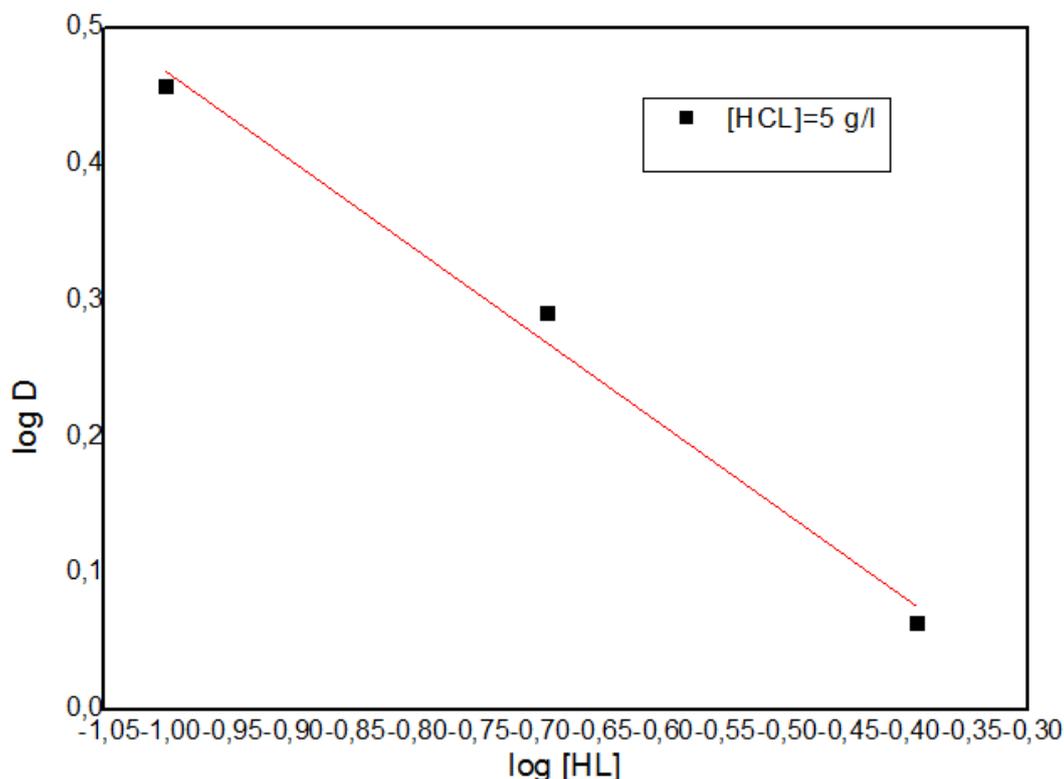
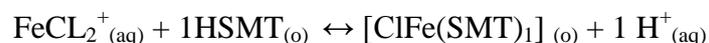


Figure II.20:Influence de la concentration en extractant sur l'extraction du fer (III) dans le chloroforme à la [HCl]=5 g/l.

II.3.1.2.3. Analyse de l'espèce extraite et la stœchiométrie de la réaction de Fe (III) avec la HSMT dans le chloroforme

D'après les résultats obtenus, La composition de l'espèce extraite dans la phase organique a été calculée pour qu'elle soit ClFe(SMT)_1 . Et la structure probablement formée est obtenue suivant l'équilibre :



II.3.1.2.4. Analyse par spectroscopie UV-Vis

L'analyse spectroscopique de la phase organique, après l'extraction du Fe (III) à partir d'un milieu chlorure dans le toluène et le chloroforme, est présenté par la **figure 21** et la **figure 22**. Les deux spectres montrent une bande large intense située à 480 nm, et une autre de faible intensité située aux alentours de 650 nm. Les deux bandes indiquent la formation d'un complexe de fer (III)-HSMT dans les conditions opératoires étudiées. Ce qui confirme l'extraction de ce métal à partir d'un milieu chlorure dans les deux solvants.

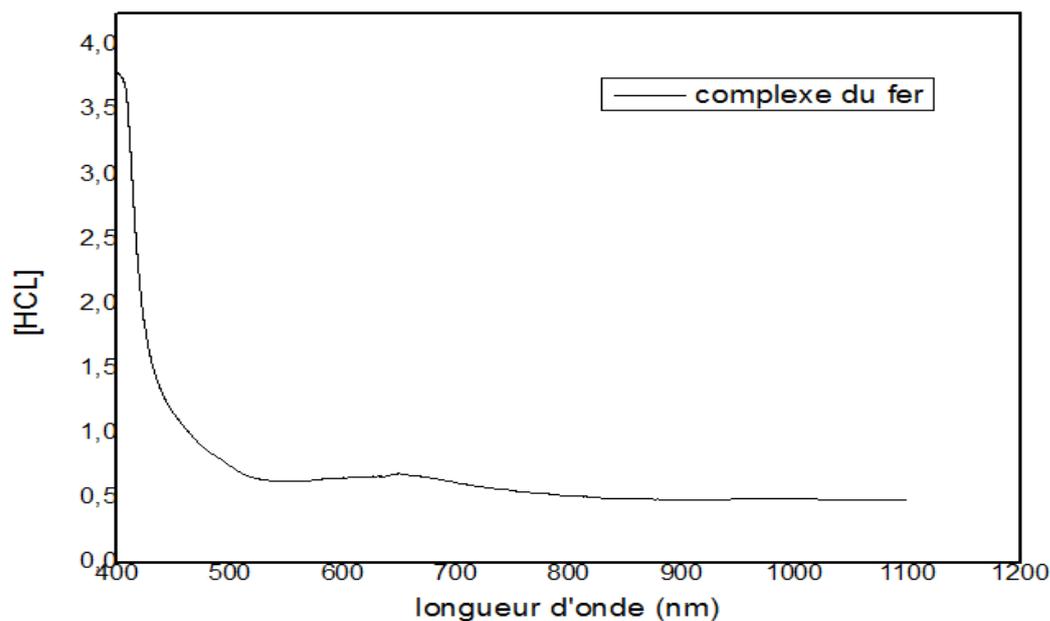


Figure II.21 : Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du fer(III) par HSMT dans le toluène.

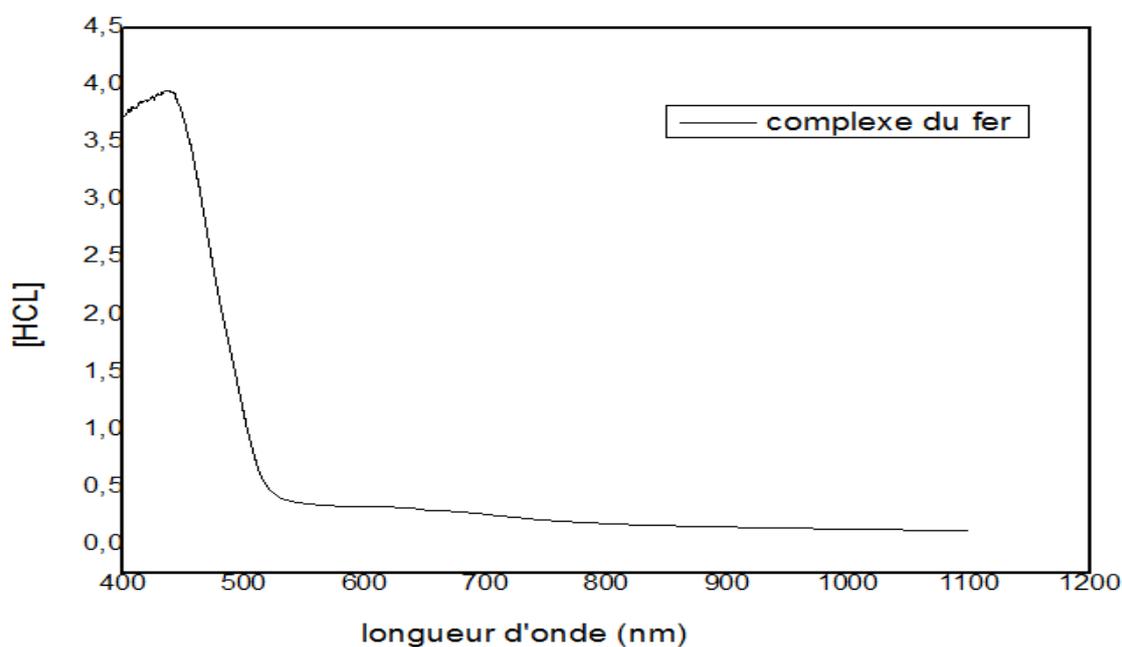


Figure II.22 : Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du fer(III) par HSMT dans chloroforme

K.Kiran [37] a montré que le complexe formé entre les ions ferriques et l'acide 3-hydroxy benzylaminobenzoïque (**figure23**) absorbe dans le domaine de visible à une longueur d'onde maximale 480 nm.

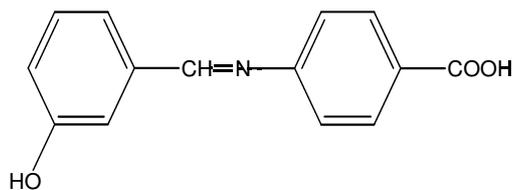


Figure II.23 : Structure de l'acide 3-hydroxy benzylaminobenzoïque.

En plus, S. Abe et al [38] ont trouvé que l'espèce extraite, lors l'extraction de Fe (III) par une base de Schiff macro moléculaire (TTTH) (**figure24**), absorbe dans le domaine de longueur d'onde maximal de 518 nm.

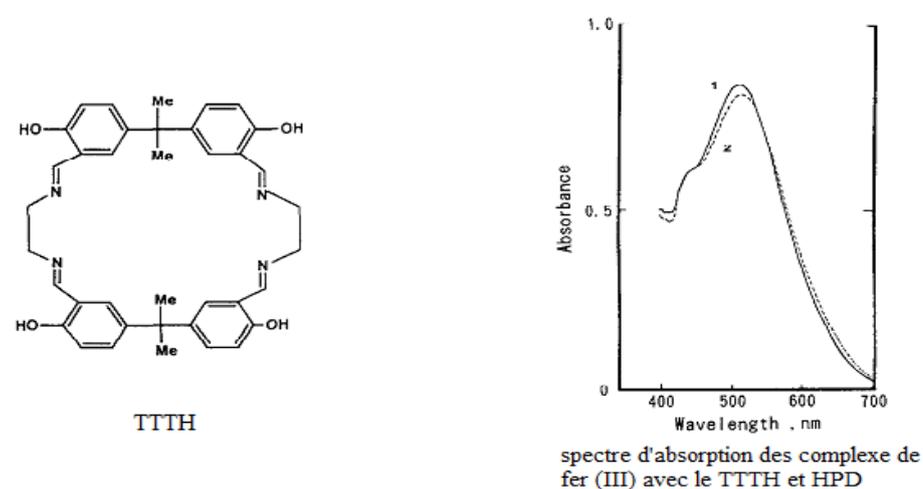


Figure II. 24: Structure de la TTTH et le spectre de UV-Vis du complexe TTTH/Fe (III) [39].

II.3.1.2.5. Effet de diluant

L'extraction du fer (III) à partir d'un milieu chlorure dans le chloroforme est le toluène est présenté par la **figure 25**. D'après la figure nous constatons que l'extraction de ce métal dans le toluène est meilleure que dans le chloroforme.

Le chloroforme a constitué un milieu favorable à la formation des hydroxydes ferreux en augmentant l'acidité du milieu.

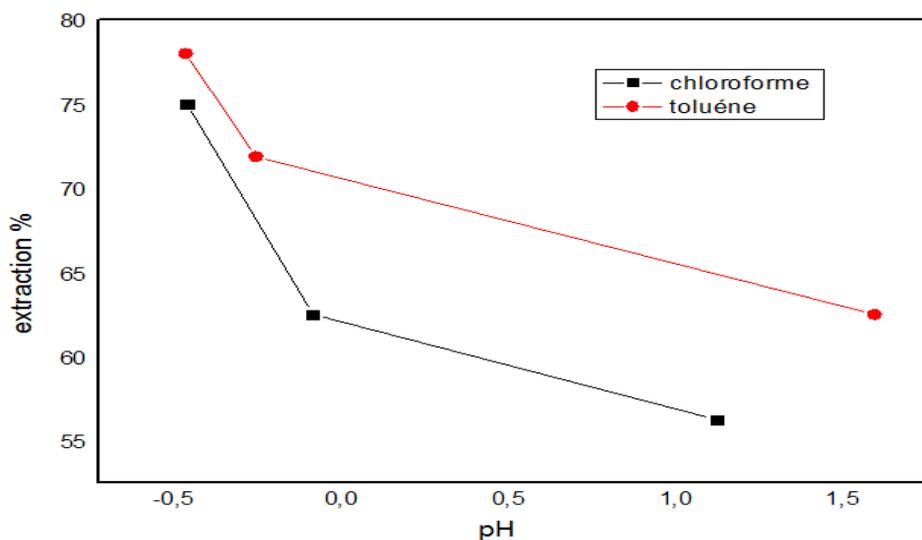


Figure II.25 : Comparaison de l'extraction de fer (III) dans le chloroforme et le toluène.

II.3.2.Extraction du Zinc (II)

Les conditions optimales de l'extraction du zinc(II) ont été établies par l'étude de l'effet du pH, la concentration en extractant. Ainsi que le déroulement de l'extraction de ce métal à partir d'un milieu chlorure dans le toluène et le chloroforme comme solvant.

II.3.2.1. Extraction du Zinc (II) dans le toluène

L'extraction du zinc (II) par la HSMT, dans le toluène et avec les conditions étudiées, a été efficace et rapide. L'extraction a été quantitative dans le domaine de pH 6.40-6.95 avec un temps d'équilibre de 30min. Durant ce temps, la couleur de la phase organique change du jaune vers la couleur orange qui se concentre en fonction du temps et le déplacement du pH.

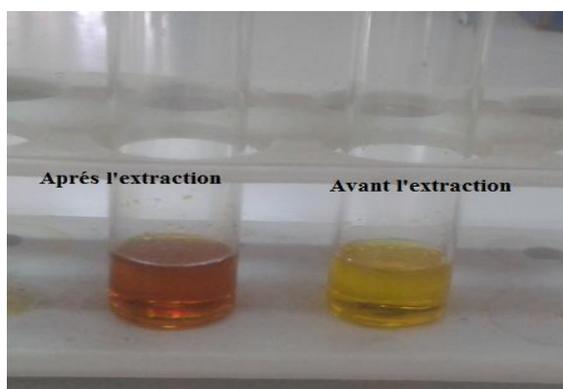


Figure II. 26: la variation de la phase organique après l'extraction du Zn^{2+} de la $[HSMT]=0.2M$ dans le toluène.

II.3.2.1.1. Effet du pH et la concentration en extractant

L'influence du pH sur l'extraction du Zn (II) a été étudiée en traçant la courbe $\log D$ en fonction du pH, représentée sur la **figure27**. Nous observons qu'en augmentant le pH, $\log D$ augmente.

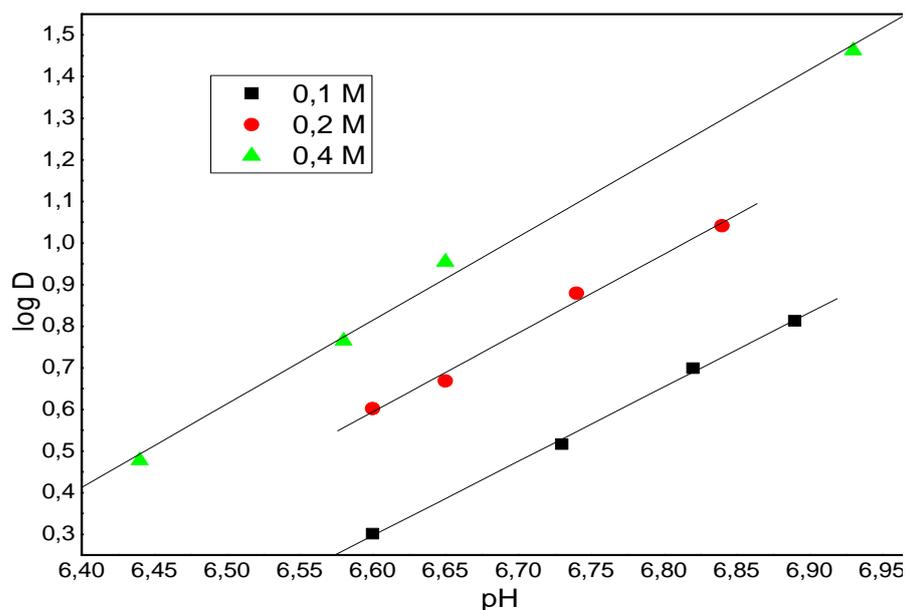


Figure II.27 : Influence de pH sur l'extraction de Zinc(III) par la [HSMT] dans le toluène.

Les courbes obtenues sont des droites de pente 1.57~ 2 ce qui indique que deux protons ont changés entre l'extractant et métal et ce qui confirme la dépendance de métal, qui est +2.

L'effet de la concentration en extractant HSMT sur l'extraction du zinc (II) a été étudié en traçant $\log D$ en fonction de $\log [HSMT]$. Les résultats sont présentés sur la **figure28**. Il est très clair que l'augmentation de la concentration en HSMT, augmente l'extraction du Zn(II) à partir d'un milieu chlorure dans le toluène.

Pour étudier l'influence de la concentration en HL, nous avons suivi les variations de $\log D$ en fonction de $\log ([HL])_{org}$ à pH= 6.82 lors de l'extraction du zinc(II) par HL en milieu chlorure. La **figure28** obtenue présente une droite de pente voisine 2 donc $n+m= 2$ donc $m = 0$. Cela confirme la participation que de deux molécules d'HL à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique.

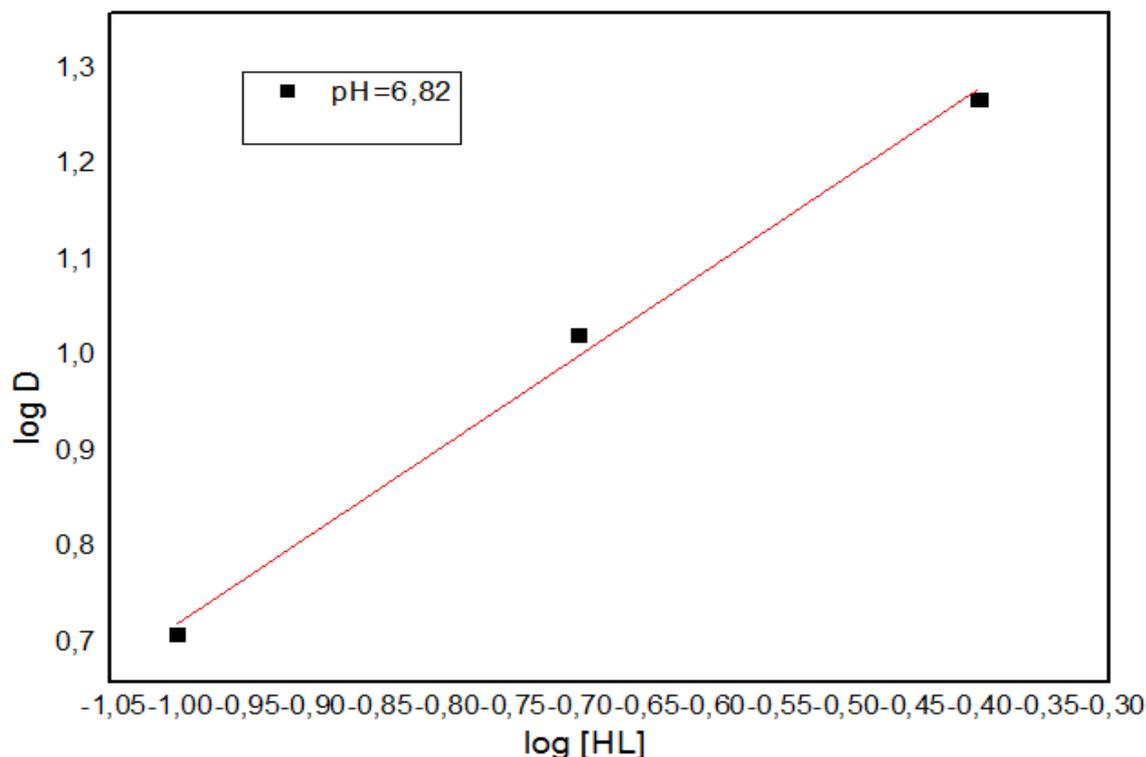
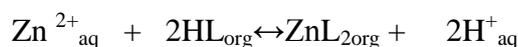


Figure II.28: Influence de la concentration en extractant sur l'extraction du zinc (II) dans le toluène.

II.3.2.1.2. Analyse de l'espèce extraite et la stœchiométrie de la réaction de Zinc(II) avec la HSMT dans le toluène

D'après les résultats obtenus, La composition de l'espèce extraite dans la phase organique a été calculée pour qu'elle soit de type ZnL_2 . dans ce cas, le mécanisme d'extraction suit l'équilibre avec $n=2$ suivant :



Avec une constante d'équilibre :

$$k_{ex} = \frac{[ZnL_2]_{org} [H^+]^2}{[Zn^{2+}] [HL]_{org}^2}$$

Et coefficient de distribution :

$$D_{zn} = \frac{k_{ex} [HL]^2}{[H^+]^2}$$

$$\log D_{\text{zn}} = \log k_{\text{ex}} + 2 \log [\text{HL}]_{\text{org}} + 2 \log [\text{H}^+]$$

où k_{ex} est la constante d'équilibre de l'extraction du zinc(II) et D_{Fe} et le coefficient de distribution du métal.

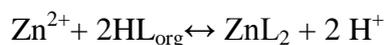
H.J. Bart et coll.[40]. Ont montré que le coefficient stœchiométrique n de la réaction entre le zinc (II) et le D2EHPA dépend de la nature de diluant, l'équilibre de l'extraction du zinc(II) par le D2EHPA est donné par :

$n=2$ pour n-dodecane, benzène et chloroforme.

$n=1.5$ pour n-hexane, n-heptane, n-octane et aussi pour le kérosène.

R. Grimm et Z. kolarik[41]. ont réalisé l'extraction du zinc(II) dans des milieux aqueux différents par D2EHPA dans le dodécane. les stichométries des espèces extrait sont : ZnL_2HL , ZnL_2 2HL , dans les deux milieu aqueux.

D.Barkat et coll[42,43]. sont étudiées est basée sur l'extraction des métaux de transition tels que le zinc(II) en milieu sulfate par la 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) en fonction de la concentration de l'extractant ,la nature de diluant et la concentration de la phase aqueuse.



II.3.2.2. Extraction du Zinc (II) dans chloroforme

L'extraction du zinc (II) par la HSMT, dans le chloroforme et avec les conditions utilisées, a été efficace et rapide. L'extraction a été quantitative dans le domaine de pH 6-7 avec un temps d'équilibre de 30 min au maximum. Durant ce temps, la couleur de la phase organique change de jaune, vers marron.

II.3.2.2.1.Effet du pH et la concentration en extractant

L'influence du pH sur l'extraction du Zn (II) a été étudiée en traçant la courbe $\log D$ en fonction du pH, représentée sur la **figure29**. L'extraction est proportionnelle au pH. La courbe obtenue est une droite de pente 1.62 ce qui confirme la dépendance de ce métal qui est +2.

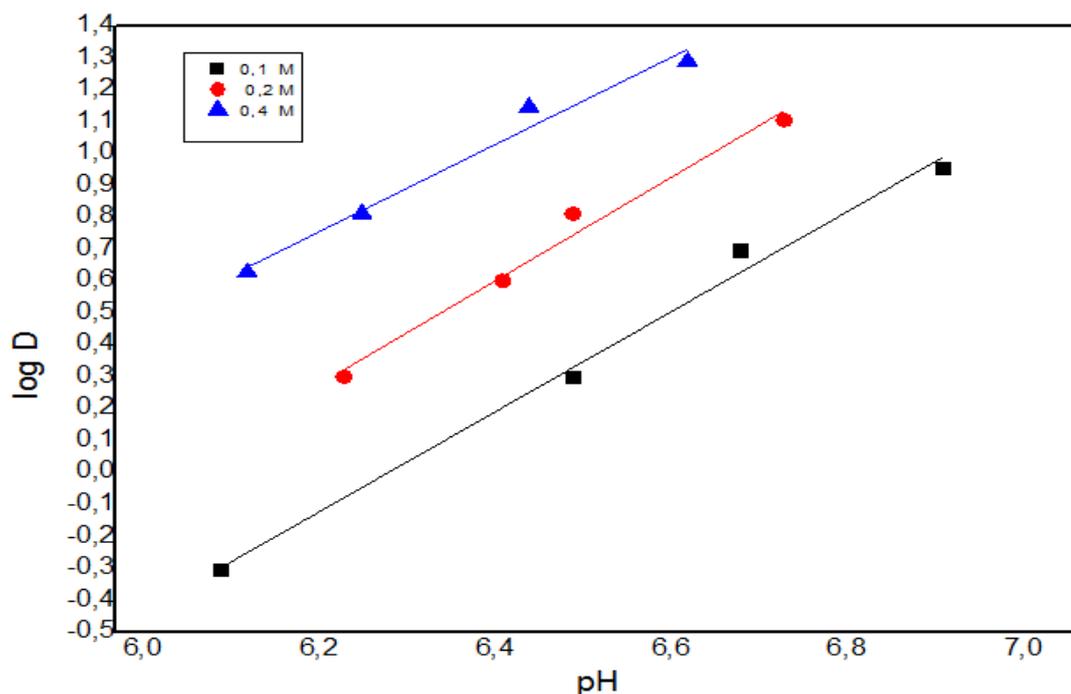


Figure II.29 : Influence de pH sur l'extraction de Zinc(II) par [HSMT] dans le chloroforme.

L'effet de la concentration en extractant HSMT sur l'extraction du zinc (II) a été étudié traçant $\log D$ en fonction de [HSMT]. Les résultats sont présentés sur la **figure30**. On constate que l'augmentation de la concentration en HSMT, augmente l'extraction du Zn(II) à partir d'un milieu chlorure dans le toluène.

Nous avons suivi les variations de $\log D$ en fonction de $\log ([HL])_{org}$ à $pH=6.16$ lors de l'extraction du zinc(II) par HL en milieu chlorure. **La figure30** obtenue nous montre, une droite de pente 1.71 voisine 2 donc $n+m=2$, alors $m=0$. Donc deux molécules d'HL participent à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans le chloroforme.

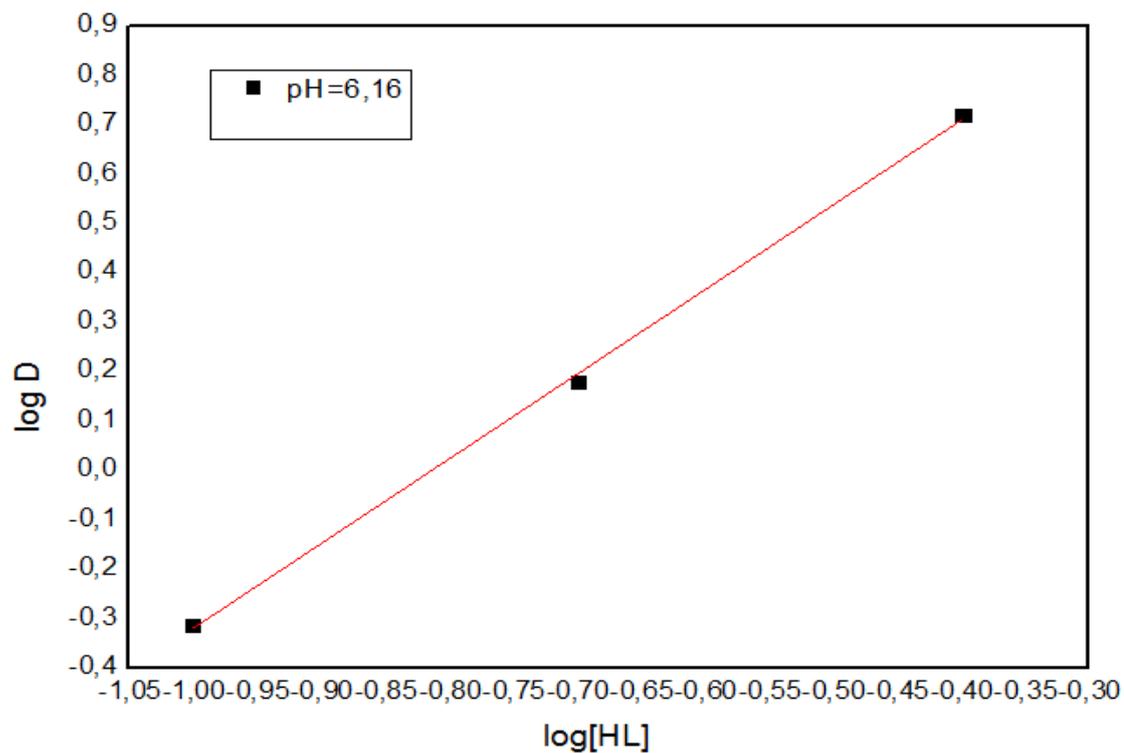
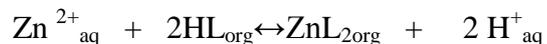


Figure II.30 : Influence la concentration de HSMT sur l'extraction de Zinc(II).

II.3.2.2.2. Analyse de l'espèce extraite et la stœchiométrie de la réaction de Zinc(II) avec la HSMT dans le chloroforme

D'après les résultats obtenus, La composition de l'espèce extraite dans la phase organique a été calculée pour qu'elle soit de type ZnL_2 . en suivant l'équilibre :



II.3.2.2. 3. Analyse par spectroscopie UV-Vis

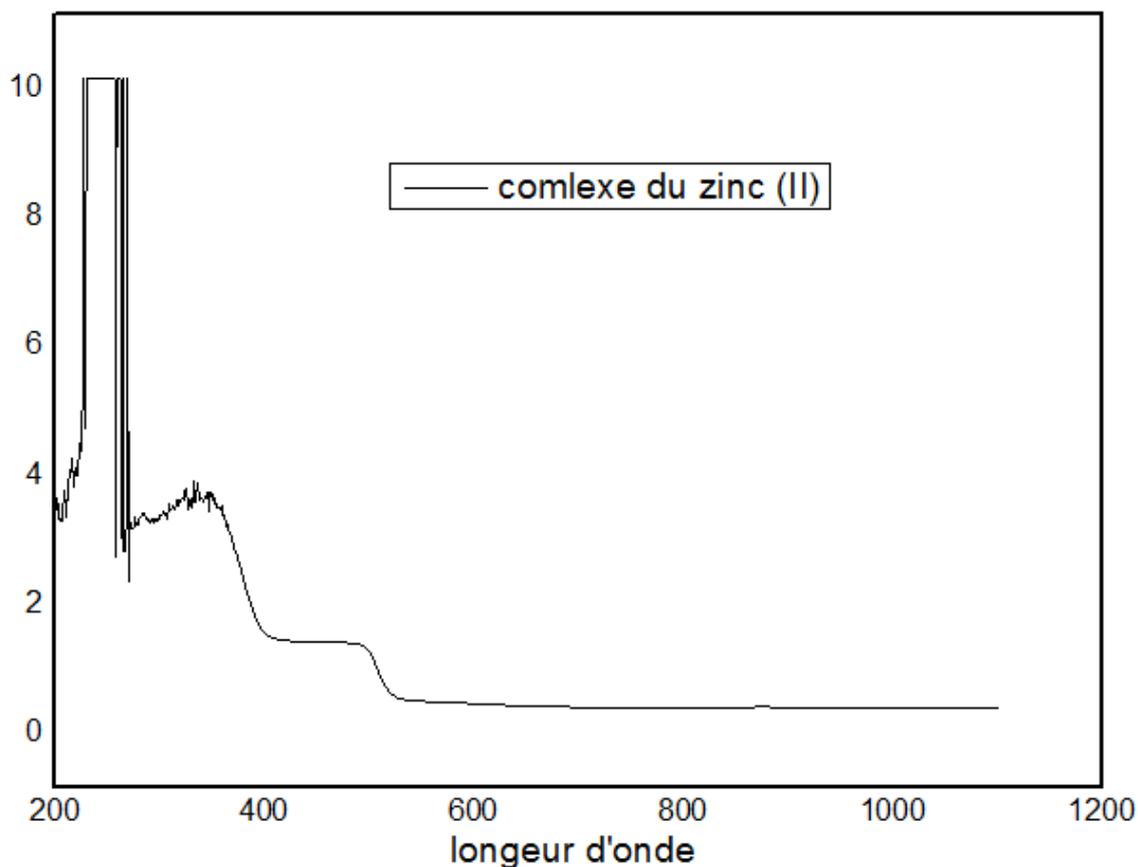


Figure II.31 : Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du zinc(II) par HSMT dans chloroforme.

II.3.2.2.4. Effet de diluant

L'extraction du zinc (II) à partir d'un milieu chlorure dans le chloroforme est le toluène est présenté par la **figure 32**. D'après la figure nous constatons que l'extraction de ce métal dans le toluène est meilleure que dans le chloroforme.

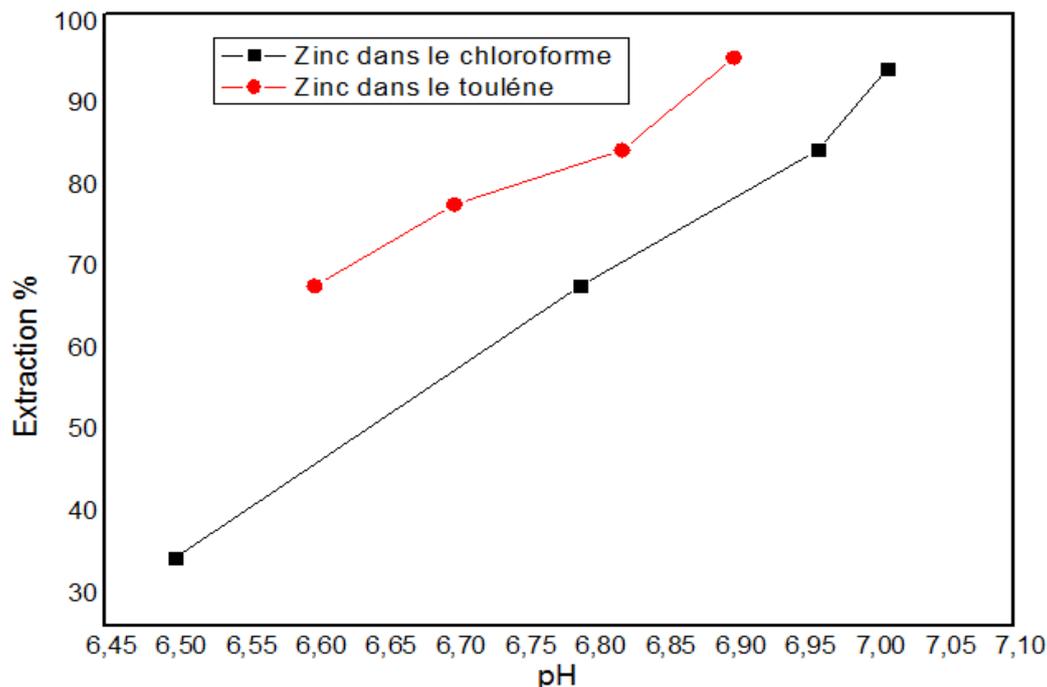


Figure II.32 : Comparaison de l'extraction de zinc (II) dans le chloroforme et le toluène.

II.3.3.Séparation du fer et du zinc

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

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

Où V_{aq} et V_{org} présentent les volumes de la phase aqueuse et la phase organique respectivement. Quand ces volumes des deux phases sont égaux ($V_{aqu} = V_{org}$), nous obtenons l'expression suivante :

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

La variation, en fonction de pH, de l'efficacité de l'extraction des deux métaux étudiés dans ce travail par la HSMT à partir d'un milieu chlorure dans le toluène et le chloroforme, est présentée par la **figure 33**.

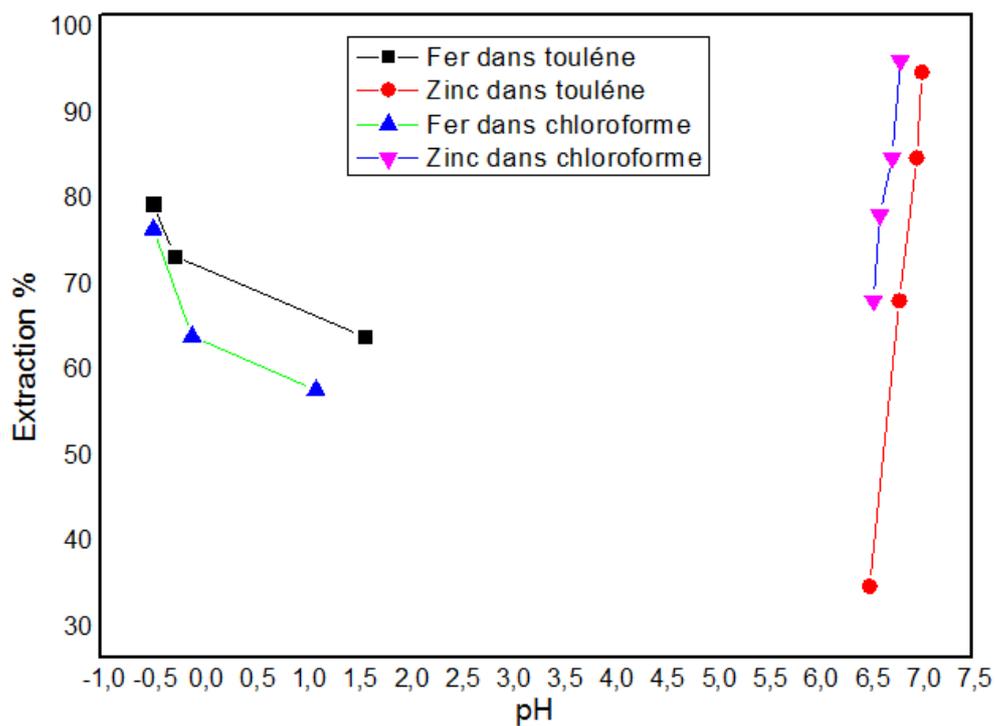


Figure II.33 : L'efficacité de l'extraction du Fe (III) et Zn (II) dans a) chloroforme, b) Toluène.

D'après la figure l'extraction du fer (III) est quantitative et sélective dans un domaine de pH acide dans le toluène comme solvant. Alors que l'extraction de Zinc (II) est effectuée dans un domaine de pH compris entre 6 et 7 dans les deux solvants. Ce fait, peut être utilisé pour la séparation du fer (III) de zinc (II).

Conclusion générale

Après avoir situé notre travail dans le contexte bibliographique, nous nous sommes intéressés à l'extraction liquide-liquide du fer(III) et zinc(II) par une base de schiff dérivée de la salicylidéaniline en milieu chlorure.

Nous avons utilisé, de notre part, la méthode analytique des pentes pour déterminer, les géométries des complexes organométallique obtenus lors de l'extraction du fer(III), zinc(II) par l'anilinesalicylidéne(HSMT).

L'étude de l'extraction du zinc(II), fer(III) par HSMT dans le toluène et chloroforme a été étudiée en fonction des paramètres suivants :

- Effet de pH :

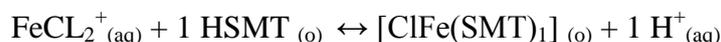
L'extraction du fer(III) diminue en augmentant le pH dans le chloroforme et le toluène. L'extraction du zinc(II) est proportionnelle au pH du milieu aqueux dans le toluène et dans le chloroforme.

- Effet de concentration de l'extractant :
 - Extraction du Fer (III) :

L'augmentation de la concentration en HSMT, augmente l'extraction du Fe (III), à partir d'un milieu chlorure dans le toluène.

L'augmentation de la concentration en HSMT, diminue l'extraction du Fe (III), à partir d'un milieu chlorure dans le chloroforme.

L'espèce extraite dans les deux solvant, est de type ClFe(SMT)_1 et obtenue suivant l'équilibre :



- Extraction du Zinc (II) :

L'augmentation de la concentration en HSMT, augmente l'extraction du Zn(II) à partir d'un milieu chlorure dans le toluène et dans le chloroforme. Et l'espèce extraite dans la phase organique était de type ZnL_2 . suivant l'équilibre :



- Effet de diluant.

L'extraction de fer (III) dans le toluène est meilleure que dans le chloroforme. Le chloroforme a constitué un milieu favorable à la formation des hydroxydes ferreux en augmentant l'acidité du milieu.

L'extraction du zinc (II) à partir d'un milieu chlorure dans est le toluène est meilleure que dans le chloroforme.

L'extraction du fer (III) est quantitative est sélective dans un domaine de pH acide dans le toluène comme solvant. Alors que l'extraction de Zinc (II) est effectuée dans un domaine de pH compris entre 6 et 7. Ce fait peut être utilisé pour la séparation du fer (III) de zinc (II).

**Référence
bibliographique**

Référence bibliographique

- [1] F. Ghebghoub , Effet Du Diluant Sur L'extraction Du Cuivre(Ii), Cobalt(Ii) Et Nickel(Ii) Par L'acide Di-(2-Ethylhexyl) Phosphorique, Thèse Doctorat En Chimie Industrielle, Université Mohamed Khider – Biskra 2012.
- [2] Z. Benfettouma, Synthèse Et Caractérisation De Bases De Schiff Tétradentées. Etude De Leurs Propriétés Extractantes Vis-A-Vis Du Nickel (Ii),Mémoire De Magister En Chimie , Université D'oran Mohamed Boudiaf.
- [3] A. Hamdi , Milieu Phosphorique Et Extraction De L'uranium, Mémoire De Magister, Université Houari Boumèdiene, Alger, (1985).
- [4] M. Taube , J. Inorg. Nucl. Chem.12, 174, (1959).
- [5] J. Starryand E. Hlardky, Anal. Chem. Acta, 28, 227, (1963).
- [6] D.Barkat , Thèse Doctorad D'état U.S.M.B ,Oran ,Algérie,2001.
- [7] A.B.Idrissi, Thèse Doctorat En Sciences Des Agroressources, Université Toulouse,France, 2006.
- [8] Y.Boukraa, Synthèse, Caractérisation Et Etude 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 Des Sciences Et De La Technologie D'oran Mohamed Boudiaf 2014.
- [9] G.Mahuzier, M. Hamon, Abrégé De Chimie Analytique, Méthode De Séparation, Tome 2, Masson, 1990, Paris, France.
- [10] S. Djellouli Della, Extraction Et Séparation Des Acides Lactique Et Tartrique Par Solvants-Diluants, Mémoire De Magister En Génie Des Procédés, Université Hassiba Ben Bouali De Chlef 2009.
- [11] A. Djaafri, Thèse De Doctorat, Université D'oran, Es-Sénia, 1977.
- [12] A. Mesli Et A. Djaafri, Bull. Soc. Chim. 1, 745 (1975).

- [13] K. Toumi, These De Magister, Usto, (1999).
- [14] K. Sobhi Al-Dilaimi Et S. Adel Azzouz, J. Indian Chem. Soc. 6, 678-680 (1977).
- [15] Nisha Shori, Rp. Yag Duttand Singh, J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 55 (1972).
- [16] A. Syamal Et M.R. Maurya, Transition. Met. Chem. 11, 172-176 (1986).
- [17] C.H. Harris, S.L. Lanzer Et R.L. Martin, Austral. J. Chem., 11, 331 (1958).
- [18] L.Sacconi, P. Paoletti Et R. Cini, J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 492 (1958).
- [19] Article .D. Barkat ,M. Kameche A Faculté Des Sciences Et Sciences De L'ingénieur, Département De Chimie Industrielle, Université De Biskra, Biskra, Bp 145, Algérie B Faculté Des Sciences, Département De Physique, Université Des Sciences Et De La Technologie D'oran - Mohamed Boudiaf, Oran, M'nouar, Algérie.
- [20] F.Touri, Synthèse De Nouveaux Matériaux Moléculaires Par Phosphonylation Des Dérivés Aminés Et Etude De Leurs Propriétés Electrochimiques Et Complexantes, Mémoire De Magister En Génie Electrochimique, Université Ferhat Abbas-Setif 2012.
- [21] Pichard, Annick. Fiche De Données Toxicologiques Et Environnementales Des Substances Chimiques, Plomb Et Ses Dérivés. Ineris.03 Avril 2003. [Page Consultée Le 06/05/2011].90p. Le Document Est Disponible Sur Internet :
< [Http://194.69.194.227/Alexandrie-7/Dyn/Portal/Index.Seam;Jsessionid=Ac0967f1a4b9380c6129b6b1a1dd?Binaryfileid=941&Page=Alo&Aloid=941&Actionmethod=Dyn%2fportal%2findex.Xhtml%3adownloAdattachment.Download&Cid=22101](http://194.69.194.227/Alexandrie-7/Dyn/Portal/Index.Seam;Jsessionid=Ac0967f1a4b9380c6129b6b1a1dd?Binaryfileid=941&Page=Alo&Aloid=941&Actionmethod=Dyn%2fportal%2findex.Xhtml%3adownloAdattachment.Download&Cid=22101) >.
- [22] Gunnar, F. Nodberg. Bruce, A. Nodberf F,W. Friberg L. Handbook On The Toxicologie Of Metals. 3^{ème} Edition. Academic Press, 25 Juin 2007. 1024 P. Isbn: 978 0123694133.
- [23] Pichard, A. Fiche De Données Toxicologiques Et Environnementales Des Substances Chimiques : Zinc Et Ses Dérivés. Ineris. 14 Mars 2005. [Page Consultée Le 06/05/2011]. 69p. Le Document Est Disponible Sur Internet :

< [Http://Www.Ineris.Fr/Substances/Fr/Substance/Getdocument/2867](http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/getdocument/2867) >.

[24] K.K. Sahu And R.P. Das ; 1997.

[25] A.Hadj Seyd, Simulation Du Rendement Et Du Coefficient De Distribution Dans Une Extraction Liquide-Liquide, Mémoire De Magister En Chimie Organique Physico-Chimie Et Moléculaire, Université D' Ouargla, P9, 2007.

[26] I.Ait Khaldoun, Optimisation Du Transport Des Cations Cu(Ii),Zn(Ii) Et Cd(Ii) Par Tbp A Travers Les Membranes D'affinité ,Mémoire De Magister En Chimie De L'environnement, Université Tizi-Ouzou , P 7,8,12,2011.

[27] A.Bouraqaadi Idrissi, Extraction Par Solvant Etude Et Modélisation Du Système Tributylphosphate-Acides Mono Carboxyliques, Thèse Doctorat En Sciences Des Agro Ressources, Inp De Toulouse, P40, 42,2006.

[28] S. Touati, Etude Expérimentale Et Modélisation De La Purification De L'acide Sulfurique, Thèse Doctorat En Sciences En Génie Des Procédés, Universités De Constantine, P15, 2012.

[29] [Http://Academic.Brooklyn.Cuny.Edu/Chem/Maggie/Teach/Chem41/Files/Feo.Pdf](http://Academic.Brooklyn.Cuny.Edu/Chem/Maggie/Teach/Chem41/Files/Feo.Pdf) .

[30] A.I. Vogel:A Textbook Of Quantitative Inorganic Analysis, 4th Ed,Elbs, Longman Inc., New York, Ny, 1978, P. 399.

[31] L. S. Kalinina, M. A. Motorina, And N. I. Nikitina, Analysis Of Condensed Polymers (Khimiya, Moscow,1984) In Russian.

[32] M.F. Islam, R.K. Biswas, And C.M. Mustafa:Hydrometallurgy, 1985,Vol. 13, Pp. 365-75.

[33] S.K. Majumdar And A.K. De:Talanta, 1960, Vol. 7, Pp. 1-6.

[34] H. Irving And D.N. Edgington:J. Inorg. Nucl. Chem., 1959, Vol. 10,Pp. 306-18.

[35] Mustafa Teke ; Selective Extraction Of Iron(Iii) From Aqueous Nitrate Solution In The Presence Of Cobalt(Ii), Copper(Ii) And Nickel(Ii) Ions Using Bis(Δ^2 -2-ImidazolinyI)-5,5' Dioxime ;Analytical Sciences (2004),. 20 853-856.

- [36] https://fr.wikipedia.org/wiki/Corrosion_aqueuse.
- [37] Kiran.K, Spectrophotometric Determination Of Iron In Water Samples using 3-Hydroxy Benzyl Aminobenzoic acid, International Journal Of Environmental Sciences Volume 3 No.1, 2012.
- [38] Shigeki Abe, Jiroh Mochizuki, Tyo Sone Liquid-Liquid Extraction Of Iron(Iii) And Gallium(Iii) With Macrocyclic Schiff Bases Containing bisphenol A Subunits; *Analytica Chimica Acta* 319 (1996) 387-392.
- [39] S. Abe, T. Sone, K. Fuji And M. Endo, *Anal. Chim. Acta*, 274,1, 141, 1993.
- [40] Z. Kolarik , R. Grimm , *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38,1721-1727,1976.
- [41] H.J. Bart, R. Marr, J. Scheks , M. Koncar, *Hydrometallurgy* ,31,13-28,1992.
- [42] D. Barkat , Z. Derriche, *Turk. J. Chem (Tubitak)*, 25,381-389,2001.
- [43] D. Barkat , Z. Derriche, A. Tayeb, *J. Soc. Tunisie*, 4,100-106,1998.

Résumé

L'étude de l'extraction du zinc(II) et du fer(III) par la HSMT dans le toluène et chloroforme a été étudiée.

L'extraction du fer(III) inversement proportionnelle au pH. Dans le toluène l'extraction du fer augment en augmentant la concentration en extractant, alors que dans le chloroforme c'est l'inverse.

L'extraction du zinc(II) est proportionnelle à la concentration en extractant et au pH du milieu aqueux. Les espèces extraites sont de type : ClFe(SMT)_1 et ZnL_2 .

Mots clés : Extraction liquide-liquide, salicylidéneaniline, Effet diluant, fer(II), zinc(II).

Abstract

The study of the extraction of zinc (II) and iron (III) by HSMT in toluene and chloroform was studied.

The extraction of iron (III) inversely proportional to pH. In toluene the extraction of iron increases by increasing the extractant concentration, whereas in chloroform it is the reverse.

The extraction of zinc (II) is proportional to the extractant concentration and the pH of the aqueous medium. The extracted species are of the type: ClFe (SMT)_1 and ZnL_2 .

Key words: Liquid-liquid extraction, salicylideneaniline, Diluant effect. , iron (II), zinc (II).