



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA



FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

Mémoire de Fin d'Etude en Vue de l'Obtention du Diplôme de Master
En Génie Chimique

THEME

L'EXTRACTION SYNERGIQUE DE
CUIVRE (II), DE COBALT(II) ET DE
NICKEL(II) PAR LA
SALICYLIDENE PARA-TOLUIDINE

Présenté par :

Bacha Oussama

Président : M^{me}. H. MENASRA

Examineur : M^{me}. A. AIDI

Encadreur : M^{me}. S. ALMI

Promotion Juin 2012

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تَحْمِلُ بِعَوْنِ اللَّهِ

Dédicace

Je dédie ce travail qui est complété par l'aide de dieu.

Mon cœur et m'on âme, ma lune dans les nuits, mon bonheur, mon amour et ma joie qui s'est sacrifié pour me donner l'espoir dans la vie, a celui qui m'a donne l'amour sans limite, à vous ma chère *mère*, je t'aime.

Mon cher *père*, celui qui m'a toujours soutenu, encouragé aidé, aimée, et qui m'a témoigné la confiance, je vous estime fort et je vous aime.

Je tiens aussi à dédier ce travail à mes *sœurs* et mes *frères* pour leurs soutiens et à *toute ma famille*. Et a mes chers *amis*.

A tous les étudiants de la promotion 2^{ème} master génie des procédés. A toute personne qui ma aidée dans ce travail.

BACHA OUSSAMA



Remerciement

Nous remercions **Allah** le tout puissant de nous avoir donné le courage, la volonté, la santé et surtout la patience, pour avoir, durant toutes ces longues années d'études, d'arriver là où nous sommes aujourd'hui et d'exploiter tous nos efforts pour ce modeste travail.

Nous voudrions d'abord exprimer notre profonde reconnaissance à **M^{me} SANA ALMI** notre encadreur de thème pour nous avoir encadré durant ce semestre, elle a guidé efficacement nos travaux. Nous le remercions pour disponibilité, et pour les conservations régulières sur ce travail, ses conseils scientifiques et techniques.

Nos remerciements vont tout particulièrement à monsieur chef de département Pr **D.BERKAT**; pour ses disponibilités, son soutien et ses conseils qui ont toujours été très précieux.

Nous sommes tout particulièrement reconnaissants à la présidente du jury : **M^{me} MENASRA HAYAT**. Egalement, nos remerciements les plus vifs à **M^{me} AIDI AMEL** qui accepte d'examiner notre travail.

Nous remercions à **ghebghoub fatima**, et **M^{me} naili radia** et à **tous les ingénieurs de laboratoire de chimie**, finalement nous remercions toutes les personnes, de près ou de loin, pour leur compréhension. Leur coopération nous ont facilités la tâche et ont contribué à la mise en forme du thème.

BACHA OUSSAMA



Sommaire

Introduction générale

Chapitre I : Généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux

I-1/Introduction	
I-2/préface	2
I-3/Principes et définitions	5
I-4/Les mécanismes d'extraction liquide-liquide	6
I-5/Exemples d'extraction liquide-liquide	6
I-6/Méthodes de calcul des données pratique d'extraction	8
I-6-1/Les méthodes de construction graphique	8
I-6-1-1/La méthode de Ponchon et Savarit	8
I-6-1-2/La méthode de McCabe et Thiele	9
I-6-2/Les méthodes mathématiques	9
I-6-3/La méthode des pentes	9
I-7/Coefficient de distribution	9
I-8/Efficacité d'une extraction E%	10
I-9/Accélération des transferts de masses en système liquide-liquide	10
I-10/Catalyse des réactions d'extraction	11
I-11/Les extractants commerciaux	11
I-11-1/ Principaux extractants commerciaux	11
I-11-2/Performances industrielles de l'extraction au solvant	12
I-12/Modificateurs	15
I-13/Diluants commerciaux	15
I-14/Principaux types d'extracteurs	16
I-14-1/Extracteurs à étages distincts	16
I-14-2/Extracteurs différentiels	17
I-14-3/Extracteurs centrifuges	19
I-15/Matériaux de construction des extracteurs	20
I-16/Phénomène de synergie et antagonisme	21
I-16-1/Définition	21
I-16-2/Systèmes synergiques	21

Chapitre II : Partie expérimentale

II-1/Techniques et appareillages utilisés	23
II-2/Produits utilisés	27
II-3/Préparation des solutions	27
II-4/Synthèse de la base de Schiff HSPT	29
II-5/Procédure analytique de l'extraction	30
II-6/Discussion des résultats	31
II-7/Extraction du métal par HSPT dans le chloroforme	31
II-7-1/Principe	31
II-7-2-A /L'extraction du cuivre par la HSPT seul	32
II-8/ Extraction du métal par le mélange MIBK/HSPT dans le chloroforme	35
II-8-1/Principe	35
II-8-2-B/L'extraction du cuivre par le mélange MIBK/HSPT dans le chloroforme	36
II-8-3-A /L'extraction du cobalt par la HSPT seul	39
II-8-3-B /L'extraction du cobalt par le mélange MIBK/HSPT dans le chloroforme	42
II-8-4-A /L'extraction du nickel par la HSPT seul	43
II-8-4-B/L'extraction du nickel par le mélange HSPT/MIBK dans le chloroforme	47
II-9/Préparation des complexes à l'état solide	50
II-9-1/Spectres infrarouges	51
II-9-2/ Analyse par UV/Vis	54
II-9-2-A /Complexe du cuivre	54
II-9-2-B/Complexe du cobalt	55
II-9-2-C /Complexe du nickel	56
Conclusion générale	

Abréviations

MIBK: Méthylisobutylkétone

HSPT: Salicylidène para-toluidine

IR: Infra-Rouge

RMN: Résonance Magnétique Nucléaire

D2EHPA: L'acide di (2-éthylexylphosphorique)

HTTA: Thenoyltrifluoroacetone

QClO₄: Perchlorate

CHCl₃: Chloroforme

TPTZ: 2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine

TBP: Tri-butylique-phosphate

D: Coefficient de distribution

E%: Efficacité d'une extraction

C_{aq}: Concentration de soluté dans la phase aqueuse.

C_{org}: Concentration de soluté dans la phase organique.

NET: Nombre de l'étage théorique

RDC: Colonne à disques rotatifs

ARD: Colonne asymétrique à disques rotatifs

S: Coefficient de synergie

D₁: Coefficient de distribution du 1^{er} soluté

D₂: Coefficient de distribution du 1^{eme} soluté

D₁₊₂: Coefficient de distribution du 1^{er} et 2^{eme} soluté

HL: Ligands chélatant

C_{metal}: Concentration de métal

M^o: Masse molaire de constituant

T_f^o: Température de fusion

Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'extraction de cuivre (II), de cobalt (II) et de nickel (II) avec la HSPT en présence ou en absence de l'agent synergique le MIBK dans un système à deux phases Eau/Chloroforme et la caractérisation spectrales des complexes issus de cette extraction.

On a trouvé que l'extraction augmente avec l'augmentation du pH et la concentration de l'extractant et aussi les espèces organo-métalliques extraits sont de types: CuL_2 et $\text{CuL}_2(\text{HL})$ et CoL_2 et $\text{CoL}_2(\text{HL})$ et NiL_2 .

Nous avons étudié l'effet de la présence d'un agent synergique, tel que le méthylisobutylkéton (MIBK), sur l'extraction des trois métaux. Nous avons trouvé que les espèces organo-métalliques extraits sont: $\text{CuL}_2(\text{MIBK})_2$, $\text{CuL}(\text{HL})(\text{MIBK})$ et $\text{NiL}_2(\text{MIBK})_2$ et pour le cobalt (II) l'effet synergique est observé, mais d'une façon désordonné par rapport aux différentes concentrations. Cela ne nous permet pas de déduire le nombre des molécules de MIBK qui entre dans la coordination du métal.

Les données spectrales de l'infrarouge et d'UV-VIS réalisées en présence et en absence du MIBK viennent pour confirmer que la géométrie des espèces comme suite :

- Pour le cuivre (II) et le nickel(II) la géométrie des complexes est octaédrique.
- Pour le cobalt (II), on a un mélange entre une géométrie octaédrique et tétraédrique.

Mots clés :

L'extraction synergique, salicylidène para-toluidine, Méthylisobutylkéton, octaédrique, tétraédrique.

Résumé

In this work, we were interested in the extraction of copper (II), cobalt (II) and nickel (II) with the HSPT in presence or absence of the synergistic agent the MIBK in a system with two phases Water/Chloroform, and the characterization spectral of the complexes resulting from this extraction.

It was found that the extraction increase with the increase in the pH and the concentration of extractant and also the species organo-metallic extracted are types: CuL_2 and $\text{CuL}_2(\text{HL})$ and CoL_2 and $\text{CoL}_2(\text{HL})$ and NiL_2 .

We studied the effect of the presence of a synergistic agent, such as méthylisobutylkétone (MIBK), on the extraction of three metals. We found that the organometallic species extracted are: $\text{CuL}_2(\text{MIBK})_2$, $\text{CoL}_2(\text{HL})(\text{MIBK})$ and $\text{NiL}_2(\text{MIBK})_2$ and for cobalt (II) the synergistic effect is observed, but in a way disordered compared to the various concentrations. That does not enable us to deduct the number of the molecules from MIBK which enters the coordination of metal.

The spectral data of the infra-red and UV-VIS carried out in presence and absence of MIBK come to confirm that geometry of the species like continuation:

- For copper (II) and nickel (II) the geometry of the complexes is octahedral.
- For cobalt (II), one a mixture enters an octahedral and tetrahedral geometry.

Key words:

The extraction synergistic, salicylidene para-toluidine, Méthylisobutylkétone, octahedral, tetrahedral.

Introduction Générale

L'extraction liquide-liquide constitue une opération fondamentale en génie chimique. C'est un procédé qui permet la séparation et la purification d'un ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles. Les méthodes d'extraction se basent essentiellement sur le suivi d'équilibre et donc le transfert de masse ne peut être ignoré.

Les applications industrielles de l'extraction liquide-liquide se sont accrues rapidement depuis 105 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, pharmaceutiques, nucléaire, séparation azéotropique, séparation de composés thermosensibles ou instables et la séparation de constituants à points d'ébullition voisins ...etc.

Les bases de Schiff ont présenté, récemment, une capacité extractive importante vis-à-vis les métaux lourds. Ils ont été l'objectif de plusieurs travaux en les utilisant comme extractant. Ils ont été définis comme étant la condensation d'une amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde. En plus, les ligands de ce dernier et leurs complexes représentent une classe importante dans la chimie de coordination.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'extraction de cuivre (II), de cobalt (II) et de nickel (II) avec la HSPT en présence ou en absence de l'agent synergique le MIBK dans un système à deux phases Eau/Chloroforme et la caractérisation spectrales des complexes issus de cette extraction.

Ce travail présenté dans ce mémoire sera organisé de la manière suivante: Dans le premier chapitre nous exposons, de façon non exhaustive les travaux réalisés dans le domaine de la synthèse des complexes de bases de Schiff ainsi que les applications qui leur sont associées et aussi généralité sur l'extraction, principaux extractant, modificateur et diluant commerciaux et en fin les principaux types d'extracteurs.

Introduction Générale

Le deuxième chapitre est consacré à étudier l'extraction du cuivre (II), cobalt(II) et nickel(II) en milieu sulfate par la salicylidène para-toluidine (HSPT) dans le chloroforme et en présence de l'agent synergique méthylisobutylcétone (MIBK). Et aussi, l'identification et la caractérisation de ligands et leurs complexes de bases de Schiff synthétisés, en s'appuyant sur les diverses techniques d'analyses usuellement utilisées.

CHAPITRE I

CONCLUSION

GENERALE

INTRODUCTION

GENERALE

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE II

CHAPITRE II

SOMMAIRE

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

ABBREVIATIONS

I-GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE:

I-1/Introduction :

La séparation d'un mélange hétérogène telle qu'une dispersion, met en jeu des transferts de quantités de mouvement (décantation, centrifugation, filtration), alors que, à l'échelle moléculaire ou ionique, la séparation d'un mélange homogène met en jeu des transferts de masse (osmose inverse, électrodialyse, échange d'ions) [1].

Certains constituants peuvent être extraits de leur mélange à l'aide d'un solvant. L'opération, appelée absorption, lorsque le mélange est gazeux, reçoit le nom d'extraction liquide-liquide lorsque la matière à traiter est un liquide et d'extraction solide-liquide lorsque cette matière contient un solide.

Quel que soit le mécanisme impliqué, une séparation ne peut avoir lieu qu'à trois conditions [2]:

- Les éléments à séparer doivent être différents par l'une ou plusieurs de leur propriétés physico-chimiques: différence de taille, de masse, de densité, de mobilité et de point d'ébullition...etc. La séparation est d'autant plus aisée que ces différences sont plus grandes.
- La présence d'une surface de séparation, c'est-à-dire une surface de filtration, une surface membranaire, une surface de décantation et une surface de chauffe d'une distilleuse...etc.
- Avoir à disposition la quantité d'énergie nécessaire pour faire passer le système d'un état désordonné à un état plus ordonné.

I-2/Préface :

Les travaux réalisés dans le domaine de la synthèse des complexes de bases de Schiff ainsi leur applications :

En 2006 S. Baluja et coll [3]. Ont étudiés l'évaluation des activités biologiques de quelques bases de Schiff et les complexes métallique. Plusieurs bases de Schiff ont été synthétisées du sulfonamide et du resacetophenone. La caractérisation a été faite par analyse de CHN, IR et les données spectrales RMN. Ces bases de Schiff ont été évaluées pour leur activité antimicrobienne contre les bactéries gram-positives et gram-négatives aussi bien que des mycètes. L'activité antibactérienne a été étudiée contre la *b. megaterium*, *E. coli*, *B. subtilis*, *P. fluorescens* et l'activité antifongique contre l'*A. awamori* . En outre, les complexes de cuivre, de nickel, de cobalt et de fer, avec deux bases de Schiff ont été également synthétisés. Leur caractérisation structurale a été effectuée par l'analyse de CHN et des données spectrales de l'IR et leurs activités d'antibactérien et antifongiques ont été également évaluées. La comparaison des activités antimicrobiennes des ligands et des complexes montre que la présence du métal ne cause plus d'inhibition c-à-d, plus d'activité. Hors les quatre métaux étudiés, il a été trouvé que le cobalt et le fer ont une activité antimicrobienne en plus.

Mots-clés : Activité antibactérienne, complexes métallique, bases de Schiff

Effet synergique de Cyanex 272 et de Cyanex 302 sur la séparation de cobalt et de nickel par D2EHPA a été étudié et analysé par D. Darvishia et coll [4]. L'effet synergique de Cyanex 272 en mélange avec D2EHPA et de Cyanex 302 en mélange avec le D2EHPA ont été étudiés pour la séparation de cobalt et de nickel dans un milieu sulfaté dilué dans le but de réduire le coût de réactif. L'extraction sélective de cobalt au-dessus de nickel est amélioré en présence de D2EHPA, mais empiré en ce qui concerne le Cyanex 272. Par l'application de la méthode d'analyse de pente, le coefficient stœchiométrique de l'extractant s'est avéré quatre pour le cobalt et cinq pour le nickel, dans un mélange de D2EHPA avec le Cyanex 302. Cependant, il était quatre pour le cobalt et le nickel dans un mélange de D2EHPA avec le Cyanex 272. La spectroscopie infrarouge de transformée de Fourier (FT-IR) a été utilisée pour examiner les complexes organométalliques contenant le cobalt et le nickel. L'augmentation du rapport de Cyanex 272 ou de Cyanex 302 à D2EHPA n'a pas indiqué un effet significatif sur la courbe d'extraction de cobalt, mais a causé une augmentation de pH de la courbe d'extraction de nickel. L'augmentation du

Généralités Sur L'extraction Liquide-Liquide

rapport de Cyanex 272 ou de Cyanex 302 par rapport au D2EHPA a augmenté la différence de pH_{50} ($D_{pH_{50}}$ (Ni-Co)). La séparation optimum a été trouvée avec un Cyanex 302 au rapport de D2EHPA de 0.3:0.3 quand la différence de pH_{50} ($D_{pH_{50}}$ (Ni-Co)) était 0.9. Les résultats ont prouvés que l'extraction de cobalt est plus endothermique que celle de nickel. La séparation améliorée a été par conséquent réalisée avec un mélange chaud.

Mots-clés : Effet synergique ; Isotherme d'extraction ; Cobalt ; Nickel ; D2EHPA ; Cyanex 272 ; Cyanex 302

Un examen court de l'activité antimicrobiennes de bases de Schiff on été bien développé par Cleiton M. da Silva [5]. Les bases de Schiff sont un aldéhyde ou une cétone et ce sont les composés dans les quels le groupe carbonyle est remplacé par un groupe d'imine ou d'azomethine. Elles sont employées couramment pour des buts industriels et ils montrent également une large gamme d'activités biologiques. Cette revue courte compile des exemples de l'antimalarial, de l'antibactérien, des antifongiques les plus prometteurs et les bases de Schiff antivirales. Une vue d'ensemble des méthodologies synthétiques utilisées pour la préparation des bases de Schiff est également décrites.

Mots-clés : Bases de Schiff ; Antimalarique ; Antifongique ; Antibactérien ; Antiviral ; Activité in vitro.

Alessandro Passini et coll [6]. Ont été étudier l'oxydation des divers [CuL] qui sont des ions des bases de Schiff quadridentate dérivées du salicylaldehyde et le 1.2-diaminoethane, à savoir le 2.2-[1, diphenato2-ethanediylbis(nitrilomethylidene)], salen, son homologue du 1.3-propane, le saltn, ou fromglyoxal et l'ortho-aminophenol, à savoir 2.2-[diphenato(d'ethanediimine)], glyaph, comme certains de leurs analogues) a été étudiée par la voltamétrie cyclique. Les champs anodiques montrent un, ou deux, habituellement irréversible, des crêtes d'oxydation lancées par la présence de Cu, puisque ni LH₂ ni [ZnL] ne sont étés oxydés dans les mêmes conditions. Les oxydations des dérivés 5-NO₂substitué sont réversibles au taux de balayage élevé. Les potentiels d'oxydation des complexes, avec des substituant aux anneaux aromatiques, suggèrent que l'influence électronique de tels substituant soient transmises au centre en métal par l'intermédiaire du phenato, plutôt que les groupes d'azomethine. Les dérivés de glyaph et de saltn sont oxydés aux potentiels plus hauts que les complexes correspondant de la salen. La spectroscopie électronique étudiée sur [des échantillons de CuL], oxydés avec un mélange H₂O₂/HslO₆, suggèrent qu'au commencement, [CuL]⁺ est formé et se décompose rapidement en espèces de Cu, vrais

Généralités Sur L'extraction Liquide-Liquide

semblablement à travers des intermédiaires de $[\text{Cu-L}]^+$. Quelques complexes médiocrement stables de la formule $[\text{CuL}] \text{HSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ont été isolés.

Mots-clés : oxydation ; Complexes de Cu ; Bases de Schiff ; électrochimique.

L'effet de diluant sur l'extraction synergique par solvant de quelques lanthanides avec des sels de thenoyltrifluoroacetone et d'ammonium quaternaire, on a été bien développé en 2003 par Ivan L. Dukov et coll [7]. L'extraction par solvants de La, Nd, Eu, Ho et Lu avec le thenoyltrifluoroacetone (HTTA) et le sel d'ammonium quaternaire Aliquat 336 sous la forme de chlorure (QCl) ou de perchlorate (QClO_4) dans le CHCl_3 , C_6H_6 , CCl_4 et C_6H_{12} . Sur la base des données d'analyse de pente, la composition des espèces extraites a été déterminée comme étant $\text{Q}^+ [\text{Ln} (\text{TTA})_4]$ (Q^+ est le cation de sel d'ammonium quaternaire). Les valeurs de la constante d'équilibre et les facteurs de séparation ont été calculés. L'effet de diluant sur l'extraction et la séparation en métal a été discuté.

Mots-clés : Extraction synergique ; Lanthanides ; Thenoyltrifluoroacetone ; Aliquat 336 ; Diluants.

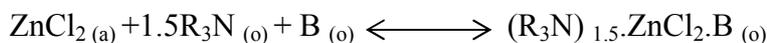
En 2007, Elias Bou-Maroun et coll [8]. Ont étudié l'extraction synergique par solvants, de trois ions des terre rare trivalents Ln (III) (Ln : La, Eu, Lu), de 0.1M de milieu nitrate avec le 1,12-bis(1-phenyl-3-methyl-5-hydroxy-4-pyrazolyl)-dodecane-1, 12-dione, HL-10-LH et 2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine, TPTZ dans le chloroforme, des divers types d'espèces extraites ont été accentués. Pour le lanthane et l'euporium, deux complexes sont co-extraits : pour des valeurs élevées d'extraction, les espèces principales extraites étaient Ln (L-10-L) (L-10-LH) TPTZ ; cependant, pour les valeurs à faible extraction, La (L-10-LH) 2TPTZ, le NO_3 et l'Eu (L-10-L) TPTZ, NO_3 ont été extraits. Pour le lutécium, l'évidence a été donnée de l'extraction des espèces simples Lu (L-10-L) TPTZ, NO_3 dans la gamme entière des valeurs d'extraction. Tandis que l'ordre d'efficacité de l'extraction avec HL-10-LH était $\text{La} < \text{Eu} < \text{Lu}$ et de l'extraction synergique avec HL-10-LH et TPTZ était $\text{La} < \text{Lu} < \text{Eu}$: cet ordre a été commandé par l'agent synergique TPTZ.

Mots-clés: Extraction par solvants ; Synergisme ; (4-acyl-5-hydroxypyrazoles) ; TPTZ ; Lanthanoids.

L'extraction synergique de Zn (II) par le mélange d'extractant de Tri-Butylique-Phosphate et d'amine on été étudié par Trialkyl JIA Qiong et coll [9]. L'extraction de Zn^{2+} par le mélange de tri-butylique-phosphate (l'amine de TBP, B) et de trialkyl (N235, R_3N , $\text{R} = \text{C}_8\text{C}_{10}$) a été effectuée. Le mélange a un effet synergique évident sur Zn^{2+} avec un facteur

Généralités Sur L'extraction Liquide-Liquide

synergique de perfectionnement de 12.34. Le mécanisme d'extraction a été étudié suivant les méthodes d'analyse de pente et de taupe constante. Le complexe extrait est déterminé en tant que $(R_3N)_{1.5} \cdot ZnCl_2 \cdot B$. La réaction d'extraction est comme suit :



La constante d'équilibre et les fonctions thermo-dynamiques, ΔH , ΔG et ΔS ont été calculées, indiquant que la réaction est exothermique. L'extraction de Zn^{2+} et Cd^{2+} par le mélange de TBP et N235 N,N-di(1-méthyl-heptyl) acetamide (N503) a été également étudié. Les résultats prouvent que le mélange de TBP et de N235 n'a pas un effet synergique évident sur Cd^{2+} , alors que les systèmes de mélange TBP-N503 n'a un effet semblable ni sur Zn^{2+} le Cd^{2+} . D'ailleurs, les facteurs de séparation de Zn^{2+} et de Cd^{2+} par le système TBP-N235 ont été étudiés. Il est faisable et avantageux de séparer Zn^{2+} de cadmium en solutions.

Mots-clés: Tri-butylique-phosphate ; Amine de Trialkyl ; Extraction synergique ; Zinc ; Cadmium.

I-3/Principes et définitions:

L'extraction liquide-liquide, parfois appelée extraction par solvant, consiste à transférer un ou plusieurs solutés contenus dans une solution liquide L_o vers un autre liquide non miscible S_o (le solvant). La concentration finale du soluté dans chaque phase (L et S) dépend de sa solubilité dans les liquides mis en jeu. Le solvant s'enrichit en soluté et est alors appelé extrait (E), la solution de départ s'appauvrit en soluté, elle est alors appelée raffinat (R) [10].

La solution initiale L_o et le solvant pur S_o sont mis en contact pour favoriser le transfert du soluté. Généralement, la densité des deux phases liquides sortantes sont différentes et peuvent donc être séparées par décantation. Ces deux étapes sont réalisées dans un bac mélangeur-décanteur représenté sur la figure 1 [10].

Ainsi l'extraction liquide-liquide est une opération de séparation qui fait intervenir le transfert de matière d'un soluté entre deux phases liquides totalement ou partiellement miscibles entre elles. Contrairement à la distillation, le soluté ne change pas d'état au cours

Généralités Sur L'extraction Liquide-Liquide

du transfert thermique intervient essentiellement en modifiant la solubilité du soluté dans chaque phase [11].

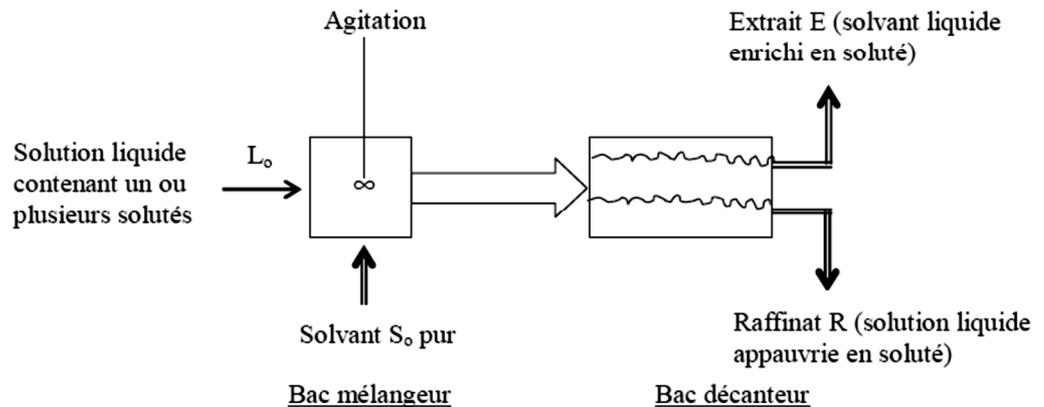


Figure 1: Schéma d'un bac mélangeur décanteur

I-4/Les mécanismes d'extraction liquide-liquide des métaux :

Les mécanismes d'extraction et leurs importances relatives varient grandement selon la nature du produit traité. Il est néanmoins possible de schématiser sur figure 2 avec déroulement de l'extraction au solvant de la manière suivante :

I-5/Exemples d'extraction liquide-liquide des métaux:

- Si l'on souhaite éviter le choc thermique conduisant à la destruction des molécules, l'extraction est une opération séduisante que l'on préfère même à la distillation à basse température. Par exemple les longues chaînes d'acides gras peuvent être séparées des huiles végétales par distillation sous vide mais de façon plus économique par extraction liquide avec le propane liquide [13].
- Le tantalum et le nobélium peuvent être séparés par une cristallisation fractionnée longue et délicate mais de façon plus aisée par extraction liquide d'une solution d'acide fluorhydrique par le méthylisobutylkétone [13].
- L'extraction liquide-liquide est largement développée dans le secteur de l'hydrométallurgie en séparant les métaux en solution et le traitement des combustibles nucléaires irradiés de manière plus économique que par des méthodes mettant en jeu des réactions chimiques qui conduisent notamment à la formation de sous-produits à stocker ou à traiter [14].

Généralités Sur L'extraction Liquide-Liquide

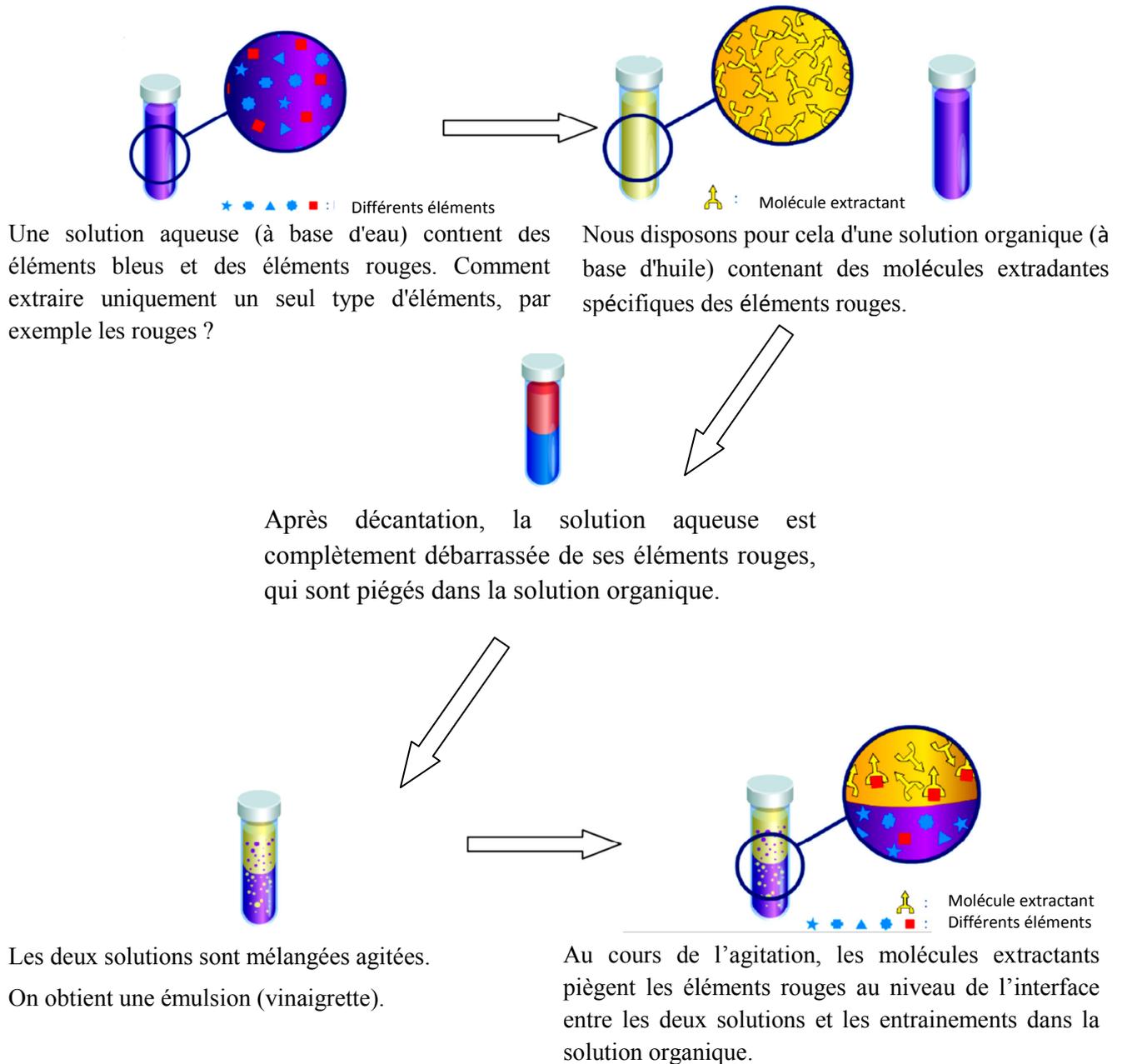


Figure 2: Le schéma suivant représente le mécanisme d'extraction liquide-liquide [12].

- Les aromatiques et hydrocarbures paraffiniques qui ont des poids moléculaires voisins et des pressions de vapeurs saturantes voisines ne permet pas d'envisager leur séparation par distillation. Leur séparation par l'extraction liquide-liquide est en revanche tout à fait possible par de nombreux solvants comme le dioxyde de soufre liquide et le di-éthylène glycol [14].

Généralités Sur L'extraction Liquide-Liquide

- De nombreux produits pharmaceutiques instables ou thermosensibles comme la pénicilline sont obtenus dans des mélanges si complexes que seule l'extraction par solvant répond aux exigences de la procédure de leur purification [14].

I-6/Méthodes de calcul des données pratique d'extraction :

Pour des systèmes d'échange à contre-courant, à alimentation et à reflux multiples, seuls utilisés dans la pratique industrielle, on obtient les données nécessaires à l'établissement du diagramme de procédé à l'aide de trois types de méthodes : les unes graphiques, les autres mathématiques à l'aide de calculateurs numériques et, à défaut des précédentes, des méthodes expérimentales [15].

I-6-1/Les méthodes de construction graphique :

Sont les mêmes que celles utilisées pour les distillations, à savoir :

I-6-1-1/La méthode de Ponchon et Savarit :

Qui utilise un diagramme d'équilibre triangulaire, applicable à un soluté unique et deux phases à miscibilité variable avec la concentration du soluté. Cette méthode concerne essentiellement les systèmes à interactions purement physiques de la chimie organique [15].

I-6-1-2/La méthode de McCabe et Thiele :

Qui s'applique à un système de deux phases pratiquement non miscibles et qui utilise l'isotherme de distribution du soluté considéré et la droite opératoire caractéristique du système pour déterminer le nombre d'étages nécessaire pour réaliser l'extraction. Cette seconde méthode se rapporte à tous les systèmes à interactions chimiques de l'hydrométallurgie, mais son domaine d'application est relativement restreint car elle est sensible à la variation du rapport des volumes des phases dans les divers étages du procédé (dans certains systèmes, l'extraction d'un soluté s'accompagne de variations notables de volume) et surtout elle n'est pas adaptée au cas de plusieurs solutés interférant dans la distribution [15].

I-6-2/Les méthodes mathématiques :

Reposant sur l'emploi de calculateurs numériques sont de plus en plus utilisées et faciles à utiliser. Elles sont fondées sur une mise en équations plus ou moins complète des

Généralités Sur L'extraction Liquide-Liquide

systèmes étudiés. Actuellement, on peut considérer que l'on dispose à la fois de fondements théoriques et de capacité de calcul satisfaisants pour modéliser les aspects thermodynamiques d'un procédé d'extraction liquide-liquide. En revanche, les aspects hydrodynamiques et surtout cinétiques nécessitent encore des développements importants. Selon le but poursuivi, on peut se contenter d'une modélisation relativement simple se situant dans le prolongement immédiat des méthodes graphiques ou, au contraire, développer des codes de calculs spécialisés [16].

I-6-3/La méthode des pentes :

L'étude d'un mécanisme d'extraction n'est pas achevée avec la seule mesure des variations du coefficient d'extraction D en fonction des divers paramètres chimiques du système (pH, concentration de ligand etc.) mais passe si possible par la détermination de la stœchiométrie des complexes extraits. Ce renseignement peut-être obtenu par l'emploi de diverses techniques expérimentales additionnelles (UV-vis...etc) mais il existe une méthode mathématique à base graphique, dite « méthode des pentes », qui est une simple exploitation des variations du coefficient d'extraction en fonction des paramètres chimiques du système. Cette méthode est communément employée dans la littérature car elle conduit à des résultats probants dans les cas simples [17].

I-7/Coefficient de distribution :

La distribution d'un soluté entre les deux phases à l'équilibre est donnée par le coefficient de distribution. Cette grandeur se définit comme le rapport des teneurs respectives en soluté dans l'extrait et le raffinat lorsque l'équilibre est réalisé [18].

La loi de distribution est:

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aqu}}$$

D : coefficient de distribution du soluté.

C_{aqu} : concentration de soluté dans la phase aqueuse.

C_{org} : concentration de soluté dans la phase organique.

I-8/Efficacité d'une extraction E% [19]:

L'extraction liquide-liquide peut être exprimée par son efficacité ou le taux de soluté extraire :

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

L'efficacité E met en évidence le rapport des phases organiques et aqueuses.

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

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

I-9/Accélération des transferts de masses en système liquide-liquide [20]:

Les temps de montée à l'équilibre des systèmes liquide-liquide peuvent varier de quelques fractions de seconde (cas des systèmes acide nitrique-tributylphosphate) à plusieurs dizaines de minutes, voire à plusieurs heures (cas de l'extraction de gallium(III) par le KELEX® 100 simplement dissous dans un diluant inerte). Ainsi, il est parfois nécessaire de rechercher un moyen d'accélérer les transferts de masses pour les rendre économiquement acceptables. Dans le cas relativement fréquent où la cinétique du transfert de masse est limitée par celle des séquences réactionnelles, plusieurs stratégies peuvent être mises en œuvre.

Tout d'abord, dans la mesure où une famille d'extractant a été sélectionnée, c'est-à-dire que l'on a retenu un groupement fonctionnel capable de réagir sélectivement avec l'espèce à extraire, il convient de s'assurer que la partie hydrophobe qui est associée à ce groupement fonctionnel confère les meilleures propriétés possibles à l'ensemble de la molécule d'extractant.

Notamment, les groupements hydrophobes qui imposent la balance hydrophile/lipophile doivent rendre les molécules d'extractant suffisamment peu solubles en phase aqueuse, mais ne pas entraver leur accessibilité à l'interface qui est le lieu

Généralités Sur L'extraction Liquide-Liquide

privilegié de leur rencontre avec les ions métalliques à extraire, ni engendrer des gênes stériques pouvant inhiber la formation des complexes avec ces derniers.

Si, après avoir optimisé la molécule d'extractant, le transfert de masse est encore lent pour des raisons chimiques, on peut chercher à produire un phénomène catalytique par ajout d'additifs variés, soit (de préférence) en phase organique, soit en phase aqueuse.

Enfin, si la recherche d'un système catalytique s'avère infructueuse, on peut s'orienter vers l'utilisation de phases organiques ayant la structure d'une microémulsion, en vue de développer de l'aire interfaciale.

I-10/Catalyse des réactions d'extraction [21]:

Un additif est fréquemment utilisé pour améliorer la cinétique des réactions d'extraction des cations métalliques. Le cas le plus connu est l'addition de faibles quantités de LIX® 63 (une α -hydroxyoxime aliphatique) au LIX® 65N (une β -hydroxyoxime aromatique), ce qui augmente fortement la vitesse d'extraction de cuivre. Généralement, les additifs peuvent être considérés comme des catalyseurs, en ce sens qu'ils n'entrent pas dans la formule du complexe final extrait. De façon simplifiée, la catalyse de transfert de phase peut résulter :

- * d'une solubilité de l'additif en phase aqueuse plus grande que celle de l'extractant principal ;
- * d'une plus grande activité interfaciale de l'additif ;
- * d'une interaction entre l'additif et l'extractant ;
- * d'un phénomène de catalyse micellaire dans le cas où l'additif est très tensioactif.

I-11/Les extractants commerciaux :

I-11-1/ Principaux extractants commerciaux :

Depuis long temps, l'industrie pétrochimique a utilisé à grande échelle des procédés d'extraction liquide-liquide mettant en jeu des extractants à interactions purement physiques, pour la séparation des coupes pétrolières aromatiques ou aliphatiques [22] :

Généralités Sur L'extraction Liquide-Liquide

- *sulfolane (tétrahydrothiofène) (procédé Shell) ;
- * polyéthylène glycol (procédé UDEX) ;
- * tétraéthylène glycol (procédé Union Carbide) ;
- * diméthylsulfoxyde (procédé de l'Institut français du pétrole),
- * N-Méthyl-2-pyrrolidone - glycol (procédé AROSOLVAN) ;
- *N-Formylmorpholine (procédé FORMEX).

Pour les besoins de la chimie minérale, de nombreux extractants ont été commercialisés. Les principaux sont présentés dans le tableau 1 [22].

I-11-2/Performances industrielles de l'extraction au solvant [23]:

Une extraction idéale satisferait aux quatre conditions suivantes:

- Débit élevé.
- Rendement maximum. Celui-ci est déterminé par le volume traité, sa teneur en composé que l'on veut extraire, le volume d'extrait obtenu et la concentration de l'extrait en composé désiré.
- Sélectivité élevée ou faible suivant l'objectif visé. Dans certains cas le souci de sélectivité se réduit au non l'extraction de produits indésirables (brasserie, café, thé). Dans d'autres on cherche à extraire un seul composé (sucrierie) ou une fraction bien définie (l'extraction de protéines).
- Concentration élevée de l'extrait. Les frais de concentration de l'extrait ou de séchage de celui-ci seront en effet d'autant plus élevés que l'extrait sera plus dilué.

Ces quatre impératifs sont évidemment difficiles à concilier et l'on s'en tient dans la pratique à un compromis.

Généralités Sur L'extraction Liquide-Liquide

Tableau 1 - Principaux extractants commerciaux de la chimie minérale [24]:

Tableau 1 - Principaux extractants commerciaux de la chimie minérale			
Nom ou famille chimique et marque commerciale	Principaux fabricants et distributeurs	Structure chimique	État de développement
ÉCHANGEURS DE CATIONS (extractants acides)			
Acides carboxyliques VERSATIC® 10 : R ₁ + R ₂ + R ₃ - C ₈ VERSATIC® 911 : mélange	Shell Chemicals Europe		utilisation industrielle (extraction de Cu et Ni, extraction des terres rares)
Acide dinonylnaphtalène sulfonique HDNNS (SYNEX 1051)	King Industries		utilisation potentielle (extraction de Mg)
5,8-Diéthyl-7-hydroxydodécane-6 oxime (LIX® 63)....	Henkel		utilisation industrielle (catalyseur dans l'extraction de Cu)
P-hydroxyaryloximes <i>Hydroxyaryloximes pures</i> :..... (R ₁ — H ; R ₂ — C ₉ H ₁₉) (R ₁ — H ; R ₂ — C ₁₂ H ₂₅) (R ₁ — CH ₃ ; R ₂ — C ₉ H ₁₉) et composés précédents en solution (LIX® 860N-IC, LIX® 84-IC) ou en mélanges (LIX® 973, LIX® 984) ACORGA® P50..... (R ₁ — H ; R ₂ — C ₉ H ₁₉) ACORGA® P5000, P5100, P5300, PT5050 et série M — ACORGA® P50 + additifs tels que nonylphénol, tridécanol, etc.) ACORGA®P17 (R ₁ — C ₆ H ₅ CH ₂ (benzyl) ; R ₂ — C ₉ H ₁₉)	Henkel Zeneca Specialties Zeneca Specialties		utilisation industrielle (extraction de Cu)
β-dicétones LIX® 54-100..... (R ₁ — C ₆ H ₅ ; R ₂ — C ₇ H ₁₅ [mélange])	Henkel		utilisation industrielle (extraction de Cu en milieu ammoniacal)
Acides phosphoriques <i>Acide mono(2-éthylhexyl)phosphorique</i> : BAYSOLVEX® M2EHPA..... <i>Acides bis(alkyl/aryl)phosphoriques</i> : HDEHP, D2EHPA, D2EHP, DP-8R..... (R ₁ — R ₂ — 2 - éthylhexyl) DP-10R (R ₁ — R ₂ — isodécyl)..... TR-83 (R ₁ — R ₂ — isostéaryl)..... OPPA (mélange) (R ₁ — R ₂ — p-octylphényl)	Bayer Bayer Albright & Wilson Industry Daihachi Chemical Industry Daihachi Chemical Industry Daihachi Chemical Industry Albright & Wilson	 	en cours de développement (extraction de Sb et Bi) utilisation industrielle (extraction des terres rares en milieu HCl, extraction de U(VI) contenu dans l'acide phosphorique, etc.)
Composés amido-bis(thiophosphoryl) (DS5869)	Zeneca Specialties		en cours de développement (extraction de Zn)
Acides phosphoniques <i>Ester 2-éthylhexyl de l'acide mono(2-éthyl-hexyl)phosphonique</i> : DS 5834, IONQUEST® 801 BAYSOLVEX® VP-AC 4050 MOOP P-507, PC-88A	Zeneca Specialties Albright & Wilson Bayer Chine Daihachi Chemical Industry		utilisation industrielle (séparation Ni/Co, séparation des terres rares)

Généralités Sur L'extraction Liquide-Liquide

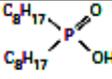
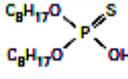
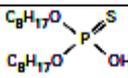
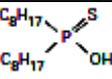
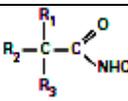
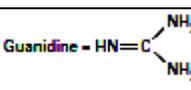
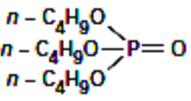
Acides phosphiniques Acide bis(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinique : CYANEX® 272 Acide bis(2-éthylhexyl)phosphinique PIA-8....	Cytec Daihachi Chemical Industry		Utilisation industrielle (séparation Ni/Co)
Nom ou famille chimique et marque commerciale	Principaux fabricants et distributeurs	Structure chimique	État de développement
Acide bis(2-éthylhexyl)monothiophosphorique BAYSOLVEX® D2EHTPA MSP-8.....	Bayer Daihachi Chemical Industry		en cours de développement (extraction Cd, Zn, Pb et Ag en milieu très acide, séparation Zn/Ca, séparation Zn/Mn)
Acide bis(2-éthylhexyl)monothiophosphorique BAYSOLVEX® D2EHTPA MSP-8.....	Bayer Daihachi Chemical Industry		en cours de développement (extraction Cd, Zn, Pb et Ag en milieu très acide, séparation Zn/Ca, séparation Zn/Mn)
Acide bis(2,4,4-triméthylpentyl)monothiophosphinique CYANEX® 302	Cytec		en cours de développement (extraction de Zn et Co)
Acides hydroxamiques LIX® 1104 (mélange : R1 + R2 + R3 = C12 en moyenne)	Henkel		en cours de développement (élimination de Fe, As, Sb et Bi des solutions électro-lytiques de Cu)
ÉCHANGEURS D'ANIONS (extractants basiques)			
Ammoniums quaternaires ALIQUAT® 336 (R-, = R2 = R3 = C8 ou C10)	Henkel	$(R_1R_2R_3NCH_3)^+Cl^-$	utilisation industrielle (séparation des terres rares, séparation Ni/Co, extraction de Co, Pt, Rh, U, V, W)
Amines tertiaires ALAMINE® 336 (tri-n-octyl/n-décyl amine).. HOSTAREX® A324 (triisooctyl amine) HOSTAREX® A327 (tri-n-octyl/n-décyl amine).....	Henkel Hoechst Hoechst	$R_1R_2R_3N$	utilisation industrielle (extraction de Co, U, V, W)
Amines secondaires Amberlite LA-2	Rohm and Haas	R_1R_2NH	utilisation potentielle (extraction de Zn, Ge, etc.)
Amines primaires Primene 81R (R1 - C12 - C14) Primene JMT (R1 - C16 - C20)	Rohm and Haas Rohm and Haas	R_1NH_2	pas d'application connue en extraction liquide-liquide
Trialkyl guanidines LIX® 79	Henkel		en cours de développement (extraction de Au et Ag en milieu cyanure)

Tableau 1 - Principaux extractants commerciaux de la chimie minérale (suite)

Nom ou famille chimique et marque commerciale	Principaux fabricants et distributeurs	Structure chimique	État de développement
AGENTS SOLVATANTS			
Tri-n-butylphosphate (TBP)	Bayer Daihachi Chemical Industry Albright & Wilson		utilisation industrielle (procédé Purex, extraction des terres rares, extraction de Th et U en milieu HNO3, extraction de Pt et Ir en milieu HCl, extraction de H3PO4, HF et HNO3, etc.)

Généralités Sur L'extraction Liquide-Liquide

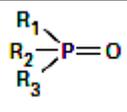
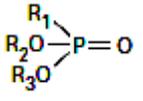
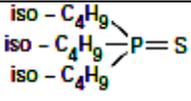
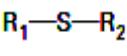
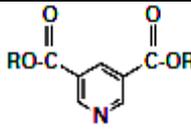
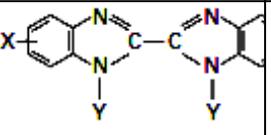
Oxydes de trioctylphosphine <i>Oxydes de trioctylphosphine (TOPO) :</i> CYANEX® 921 TOPO <i>Mélanges d'oxydes de trialkylphosphine</i> CYANEX® 923	Cytec Albright & Wilson Cytec		utilisation industrielle (extraction de U contenu dans H ₃ PO ₄ , extraction d'acides minéraux et organiques en cours de développement
Esters des acides phosphoniques DBBP (R ₁ - R ₂ - R ₃ - n - butyl) DPPP (R ₁ - R ₂ - R ₃ - n - pentyl) DEDP (R ₁ - R ₂ - éthyl ; R ₃ - n - dodécyl)	Bayer Bayer Bayer		
Nom ou famille chimique et marque commerciale	Principaux fabricants et distributeurs	Structure chimique	État de développement
Sulfure de triisobutylphosphine CYANEX® 471X	Cytec		utilisation potentielle (extraction de Ag, séparation Pd/Pf)
Sulfures de dialkyle Sulfure de dodécyle et méthyle Sulfure de dihexyle (SFI-6)	Philips Petroleum International SA Daihachi Chemical Industry		utilisation industrielle (extraction de Pd)
Pyridines disubstituées ACORGA® CLX 50	Zeneca Specialties		stade préindustriel (extraction de Cu en milieu chlorure)
2,2'-Bibenzimidazoles ACORGA® ZNX 50	Zeneca Specialties		en cours de développement (extraction de Zn en milieu chlorure, sélectif vis-à-vis de Fe)

Tableau 1 - Principaux extractants commerciaux de la chimie minérale (suite)

I-12/Modificateurs [25]:

L'addition d'un modificateur à système liquide-liquide est souvent motivée par la nécessité de retarder la formation d'une troisième phase. Des esters phosphoriques (tributylphosphate), des alcools à longue chaîne (8 à 12 atomes de carbone) ou des alkylphénols (nonyl-4-phénol) sont souvent utilisés à cette fin et réduisent en outre la tendance émulsive des systèmes.

Il faut toute fois savoir que la présence de tels composés peut avoir un effet négatif sur la cinétique d'extraction des cations métalliques.

I-13/Diluants commerciaux [25]:

Le tableau ci-dessous rassemble les principaux diluants commerciaux :

Tableau 2 - Exemples de diluants commerciaux

Tableau 2 - Exemples de diluants commerciaux					
Nom commercial	Teneur en Aromatiques (% en masse) (* % en volume)	Masse volumique à 15 °C (kg.m ⁻³)	Température de distillation (°C)	Point d'éclair (°C)	Fournisseurs
SOLVESSO 150	> 99	898	182 à 203	66	Exxon Chemical
SHELLSOL AB	> 99	893	185 à 209	62	Shell Chemicals Europe
SOLVANTAR 340	> 99	877	161 à 178	49	Elf Antar
SOLVAREX 10	99	893	186 à 215	68	Total Solvants
VARSOL 80	24	812	202 à 239	77	Exxon Chemical
SHELLSOL H	17	795	187 à 210	64	Shell Chemicals Europe
WHITE-SPIRIT W.S17/18	16*	781	157 à 187	42	Elf Antar
WHITE-SPIRIT 5 HPE	2,5*	791	180 à 211	63	Elf Antar
EXXSOL D80	0,1	799	199 à 237	75	Exxon Chemical
NORPAR 12	0,03	751	193 à 220	74	Exxon Chemical
SHELLSOL D70	0,03	787	193 à 245	73	Shell Chemicals Europe
SPIRDANE D40	0,01	770	155 à 197	38	Total Solvants
SHELLSOL D40	0,01	769	162 à 192	40	Shell Chemicals Europe
SHELLSOL TD	0,01	751	172 à 185	44	Shell Chemicals Europe
ISOPAR L	0,004	773	189 à 210	65	Exxon Chemical
KERDANE D65	0,003	804	184 à 235	67	Total Solvants
ISOPAR H	0,001	765	179 à 192	58	Exxon Chemical
ISANE IP 175	0,0001	762	183 à 196	63	Total Solvants

I-14/Principaux types d'extracteurs [26]:

Les appareils discontinus fonctionnant par charges ne sont utilisés que pour traiter de faibles volumes, tandis que les appareils fonctionnant en continu permettent de traiter de grands débits et sont le plus souvent conçus pour réaliser une extraction multi-étages à contre-courant. Il est possible de classer les installations utilisées dans les procédés d'extraction liquide-liquide en trois grandes catégories :

- * les extracteurs à étages distincts (mélangeur – décanteur) ou individualisés;
- * les extracteurs différentiels (colonnes d'extraction);
- * les extracteurs centrifuges.

I-14-1/Extracteurs à étages distincts [26]:

Généralités Sur L'extraction Liquide-Liquide

Dans cette catégorie, chaque étage est constitué d'un mélangeur relié à un décanteur. Après le mélange de deux phases et lorsque l'équilibre est atteint, l'émulsion s'écoule par gravité vers le décanteur où les phases sont séparées. Largement utilisée aussi bien industriellement qu'en laboratoire. Si l'installation consiste en un seul étage, on peut effectuer l'extraction soit en discontinu, soit en continu. Lorsqu'on travaille en discontinu, le mélange et la séparation de deux phases peuvent se réaliser successivement dans le même appareil.

L'opération d'extraction en continu nécessite une batterie mélangeur – décanteur, ainsi que le réseau de conduites assurant le transfert, à contre-courant, des phases en présence. Les liquides d'alimentation arrivent, sous pression, par un arbre creux en bas de la cuve et après mélange sont évacués, par le haut, vers le décanteur fonctionnant également en continu.

La séparation ultérieure des phases mélangées est assurée soit par décantation gravitaire, soit par décantation centrifuge.

Les avantages d'un tel système :

- efficacité élevée, si la durée de l'opération est suffisante;
- souplesse et sûreté de fonctionnement;
- facilité d'exploitation.

L'inconvénient majeur réside dans l'encombrement des appareils. Les extracteurs à étages distincts sont utilisés quand le soluté est stable, que l'on ne dispose pas assez de hauteur pour installer une colonne, mais surtout lorsqu'on a besoin d'un grand nombre d'étages théoriques ($NET > 10$), ce qui est le cas par exemple pour l'extraction en hydrométallurgie.

I-14-2/Extracteurs différentiels [27]:

On a utilisé initialement des colonnes très simples sans apport extérieur d'énergie (colonnes gravitaires), les phases circulant à contre-courant sous l'action de la pesanteur. La dispersion est assurée par un dispositif approprié (rampe munie d'ajutages convenables, plaques perforées...). Généralement, c'est le liquide léger que l'on disperse.

On distingue plusieurs types de colonne fonctionnant par gravité :

- colonne à pulvérisation;

Généralités Sur L'extraction Liquide-Liquide

- colonne à plateaux;
- colonne à garnissage.

Afin d'accroître l'aire interfaciale d'échange, il existe des colonnes à fonctionnement mécanique (apport extérieur d'énergie). Ces colonnes sont des enveloppes dans lesquelles des disques forment des compartiments et où d'autres, fixés sur un rotor, constituent le mobile d'agitation. Parmi les divers modèles, on distingue [27]:

- la colonne Scheibel : les étages sont séparés par un garnissage à haut pourcentage de vide favorisant la coalescence.
- la colonne Oldshue-Rushton : la dispersion est produite par une turbine; cette colonne est dérivée de la colonne Scheibel par substitution du garnissage par de simples disques annulaires statiques.
- la colonne à disques rotatifs RDC (Rotating disc contactor) (figure 3.1.a), très utilisé dans l'industrie pétrolière, dans la quelle les disques portés par l'arbre et les couronnes statiques produisent la dispersion.

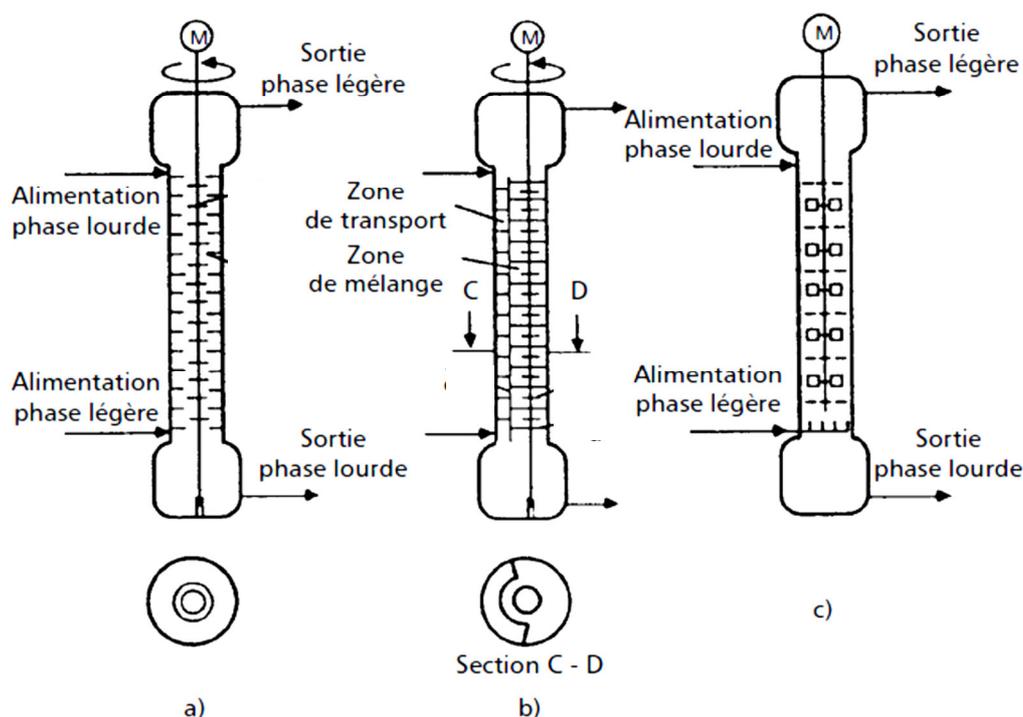


Figure 3: – Extracteur à disques rotatifs : a) colonne type RDC; b) colonne type ARD (RDC asymétrique); c) colonne type Kühni.

- la colonne asymétrique ARD (figure 3. b) construite de telle manière que chaque étage comprend une zone de contact et une zone de décantation latérale;

Généralités Sur L'extraction Liquide-Liquide

– la colonne Kühni (figure 3. c) où le mobile d'agitation est une turbine à double flasque. Pour ce type de contacteurs, les conditions opératoires optimales sont un compromis entre la résistance aux écoulements qui augmente l'efficacité et la réduction correspondante de sa capacité.

Les colonnes d'extraction sont utilisées quand la décantation est relativement facile. On préfère :

- les colonnes à plateaux perforés ou à garnissage en vrac, qui sont les moins coûteuses mais aussi moins efficaces.
- les colonnes agitées par pulsation ce type d'extracteur est déconseillé si des tensions interfaciales peuvent donner lieu à l'émulsion des phases.

I-14-3/Extracteurs centrifuges [28]:

La dispersion et la séparation des phases peuvent être grandement accélérées par la force centrifuge. Différents modèles à contre-courant ont été développés, les uns de type continu, d'autre à étages avec séparation des phases à chaque étage.

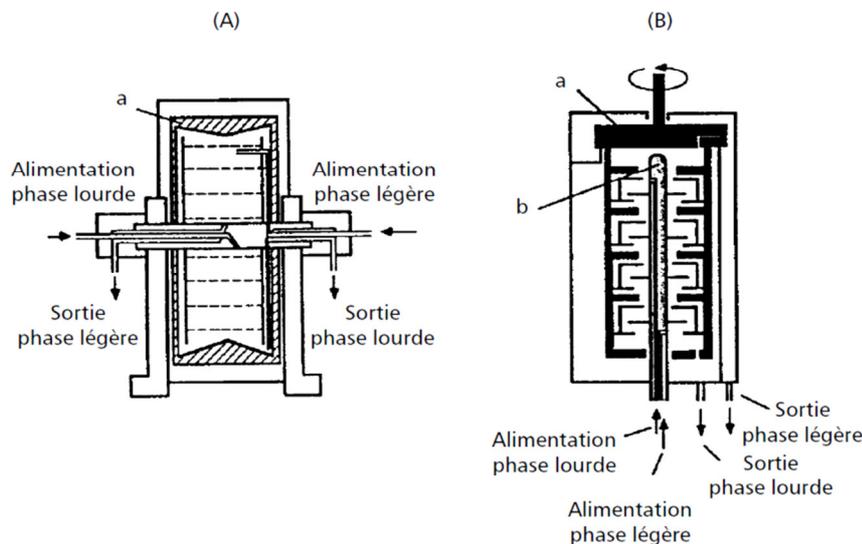


Figure 4: – Extracteurs centrifuges : (A) l'extracteur Podbielniak; et (B) l'extracteur Robotel. a) rotor; b) stator.

Généralités Sur L'extraction Liquide-Liquide

Le plus connu des appareils basés sur ce principe est l'extracteur Podbielniak (figure 4.A). Un tambour horizontal, constitué de couches successives de cylindres perforés de trous, tourne à grande vitesse (2 000 à 5 000 tr/min). Par l'axe du tambour pénètrent les deux phases à mélanger. La phase légère est dirigée vers la périphérie, la phase lourde au centre du tambour. Sous l'effet de la force centrifuge, le liquide lourd passe à travers les cylindres perforés pour aller à la périphérie et, ce faisant, il déplace le liquide léger et le traverse; ces deux liquides ressortent par l'axe du tambour.

Le contacteur multi-étages Robatel (figure 4.B) est constitué d'un tambour compartimenté (mélange et décantation) qui tourne autour d'un stator sur lequel sont fixés les disques qui réalisent le mélange et le transfert inter étage des phases.

Les extracteurs centrifuges, qui coûtent cher, sont utilisés quand :

- * l'instabilité du soluté à extraire impose de faibles temps de contact;
- * la décantation est difficile en raison des propriétés des phases (faible tension interfaciale, faible écart de masse volumique, débits supérieurs à 250 m³/h, présence de solides...etc.).

I-15/Matériaux de construction des extracteurs [29]:

Les matériaux utilisables dans les unités d'extraction liquide-liquide doivent résister à la corrosion des phases mises en contact et aux sollicitations mécaniques caractéristiques du type de contacteur. À chaque étape du procédé (extraction, lavage, réextraction), les conditions physico-chimiques (acidité, température, concentrations en sels) varient et nécessitent, pour la sélection des matériaux, un programme diversifié d'essais de leur tenue à la corrosion et de leur comportement en endurance. On utilise de très nombreux matériaux métalliques ou plastiques, l'emploi de ces derniers, plus économiques, se généralisant au cours de la dernière décennie.

En industrie, l'emploi des matériaux plastiques (polyesters, polypropylène, polyépoxydes renforcés de fibres de verre, polychlorure de vinyle, polymères fluorés), tant sous forme injectée, avec ou sans adjuvant, que sous forme de revêtement anticorrosion, est généralisé dans la construction des mélangeurs-décanteurs. Dans le cas des extracteurs de type colonne, il existe des réalisations à disques rotatifs construites entièrement en résine époxyde renforcée de fibres de verre et des colonnes pulsées en polyester renforcé de fibres de verre, à plateaux en polychlorure de vinyle.

Généralités Sur L'extraction Liquide-Liquide

Cependant, en ce qui concerne les extracteurs à fortes sollicitations mécaniques (extracteurs, centrifuges, colonnes pulsées ou agitées), les plastiques sont remplacés par des matériaux métalliques en raison de leurs caractéristiques mécaniques supérieures.

I-16/Phénomène de synergie et antagonisme :

I-16-1/Définition [30]:

La définition du phénomène de synergie en extraction liquide-liquide est donnée par M. Taube [30]. La synergie est l'augmentation du coefficient de distribution d'un métal par utilisation d'un mélange de deux extractants. L'effet inverse est appelé synergie négative ou antagonisme.

On quantifie le phénomène en déterminant le coefficient de synergie S:

$$S = \text{Log} \frac{D_{1+2}}{D_1 + D_2}$$

$S > 0$ synergie positive

$S < 0$ synergie négative

$S = 0$ pas d'effet

D_1 : coefficient de distribution obtenue avec l'extractant 1.

D_2 : coefficient de distribution obtenue avec l'extractant 2.

D_{1+2} : coefficient de distribution obtenue avec le mélange 1+2.

I-16-2/Systèmes synergiques [31]:

T.V. Healy établit la classification suivante pour tous les systèmes de synergie par association de deux extractants:

- Extractant échangeur de cations / extractant neutre
- Extractant échangeur de cations / extractant échangeur d'anion
- Extractant échangeur d'anions / extractant solvant
- Deux extractants échangeurs de cations
- Deux extractants neutres

Généralités Sur L'extraction Liquide-Liquide

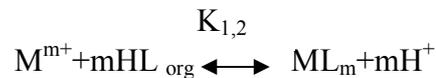
- Deux extractants échangeurs d'anions

Le mélange d'un extractant acide (HL), chélatant ou non et d'un extractant solvatant (S), constitue le système synergique le plus étudié et le mieux connu dans la littérature.

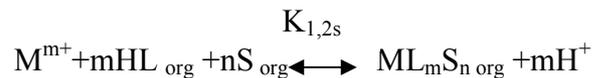
En effet, ce système répond à plusieurs critères proposés par N. Irving, permettant de prévoir la synergie [32]:

- Un extractant acide est capable de neutraliser la charge du cation métallique;
- Le second extractant se substitue aux molécules d'eau de coordination du complexe métallique neutre, le rendant ainsi plus lipophile;
- Ce deuxième extractant est coordonné moins fortement que le premier;
- La coordination du métal est favorable;
- La géométrie des extractants n'entraîne pas d'encombrement stérique qui puisse empêcher l'extraction.

Les équilibres qui décrivent l'extraction d'un métal dans un tel système ont les suivants:

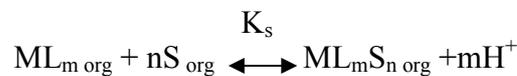


(Équilibre d'extraction de M par HL seul)



(Équilibre d'extraction de M par le mélange HL+S)

De ces deux équilibres découle l'équilibre synergique suivant:



II-PARTIE EXPERIMENTALE:

II-1/Techniques et appareillages utilisés :

II-1-1/Spectroscopie électronique UV-VIS :

Le dosage de métal(II) a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre PYE UNICAM SP6-350 visible spectrophotomètre (PHILIPS) (Figure1).



Figure 1: spectrophotomètre PYE UNICAM SP6-350

II-1-2/pH mètre :

Les variations de pH de la phase aqueuse ont été suivies à l'aide d'un pH-mètre model Nahita NO-903(Figure2).



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

II-1-3/HEIZBANK System KOFLER TYPE WME:

Pour déterminer le point de fusion des complexes on utilise le system KOFLER (Figure3).



Figure 3: System KOFLER TYPE WME

II-1-4/Centrifuge Nahita model 2698:

Afin de décanter la phase aqueuse de la phase organique on a utilisé le centrifuge Nahita model 2698 (Figure 4).



Figure 4: centrifuge Nahita model 2698

Chapitre II : Partie Expérimentale

II-1-5/Ultraviolet - Visible (UV/Vis) :

L'étude par absorption UV/Vis des ligands et les complexes métallique avec la base de Schiff a été réalisée, en utilisant un spectrophotomètre SHIMADZU type UV mini 1240. Le solvant adéquat pour mener cette étude est le chloroforme selon la solubilité du complexe. Les spectres électroniques ont été tracés dans l'intervalle de 400 à 1100 nm (Figure 5) [33].



Figure 5: L'ultraviolet - Visible (UV/Vis) SHIMADZU type UV mini 1240.

***Specac** : Il est utilisé pour la préparation des pastilles (Figure 7). On utilise le KBr comme support (Figure 6).



Figure 6: Specac pour la préparation des pastilles.

Il devient comme suit :

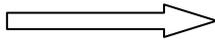


Figure 7: préparation des pastilles pour l'analyse infra rouge.

II-1-6/Infra-Rouge :

SHIMADZU type FTIR-8400 pour déterminer la transmutante des échantillons (Figure 8).



Figure 8: Infra rouge SHIMADZU type FTIR-8400S

II-1-7/Agitateur magnétique :

Un agitateur magnétique type Nahita MAGNETIC STIRRER model NO 690/1 (figure 9).



Figure 9: Un agitateur magnétique type Nahita NO 690/1

II-2/Produits utilisés :

- ◆ Chloroforme (CHCl_3): solvant nocif par inhalation.
- ◆ Sulfate de cuivre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: $M' = 281.09 \text{ g/mol}$.
- ◆ Sulfate de cobalt $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: $M' = 281.09 \text{ g/mol}$.
- ◆ Sulfate de nickel $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $M' = 281.09 \text{ g/mol}$.
- ◆ Sulfate de sodium (Na_2SO_4) : $M' = 142.04 \text{ g/mol}$, $C = 0.33 \text{ M}$
- ◆ Salicylidène p-toluidine (HSPT) ($\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}$) : $M' = 211 \text{ g/mol}$.
- ◆ Hydroxyde de sodium (NaOH) : $M' = 40 \text{ g/mol}$.
- ◆ Méthylisobutylkétone (MIBK) : $M' = 100.16 \text{ g/mol}$.

II-3/Préparation des solutions

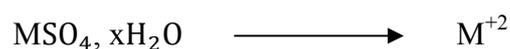
❖ *Préparation d'une solution de concentration $C_{\text{métal}}$ (ppm) de sulfate de métal de formule générale $\text{MSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$:*

- Calcule de la masse de ($\text{MSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) nécessaire pour préparer $C_{\text{métal}}$ de M(II) (M désigne le métal : Cu, Co ou Ni)

$$1000 \text{ ppm} \longrightarrow 1 \text{ g/l}$$

$$C_{\text{métal}} \text{ ppm} \longrightarrow m$$

$$m = (C_{\text{métal}} * 1) / 1000 \Rightarrow m \text{ (g/l) de } \text{M}^{2+}$$



Chapitre II : Partie Expérimentale

$$M'_{\text{sulfate du métal}} \text{ g/mol} \longrightarrow M_{\text{métal}} \text{ g/m}$$

$$m_{\text{MSO}_4, x\text{OH}_2} \longrightarrow m \text{ (g)}$$

M' : désigne la masse molaire du constituant.

Tableau 1: La masse nécessaire pour préparer 500 ml de la solution aqueuse de chaque métal a divers concentration en ppm.

Métal	La concentration de la solution aqueuse	La masse nécessaire pour préparer 500ml de la solution aqueuse
Cuivre	100 ppm	0.1964 g
Cobalt	400 ppm	0.95 g
Nickel	400 ppm	0.895 g

- Calcule de la masse de $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ nécessaire pour maintenir $\mu=1$ dans 500 ml :

On a:

$$M=142.04 \text{ g/mol}$$

$$C=0.33\text{M}$$

$$V=500 \text{ ml}$$

$$C= n/V \quad \text{et } n=m/M' \quad C= m/V*M' \quad m=C*V*M'$$

$$m=0.33*0.5*142.04=23.437 \text{ g}$$

$m=23.437\text{g}$

- Calcule de la masse de Na OH de concentration 0.2M On a:

$$M=40 \text{ g/mol}$$

$$C=0.2\text{M}$$

$$V=100 \text{ ml}$$

$$C= n/V \quad \text{et } n=m/M' \quad C= m/V*M' \quad m=C*V*M'$$

$$m_{\text{NaOH}} =0.2*0.1*40=0.8 \text{ g}$$

$m_{\text{NaOH}}=0.8\text{g}$

Chapitre II : Partie Expérimentale

II-3-2/Préparation des solutions organiques :

La masse molaire de la HSPT =211 g/mol

$$C=n/V \text{ et } n=m/M' \quad \text{et} \quad m=n*M' \quad \Rightarrow \quad m = C*V*M'$$

Les masses nécessaires pour préparer les différentes concentrations d'extractant utilisées sont résumées dans le tableau 2:

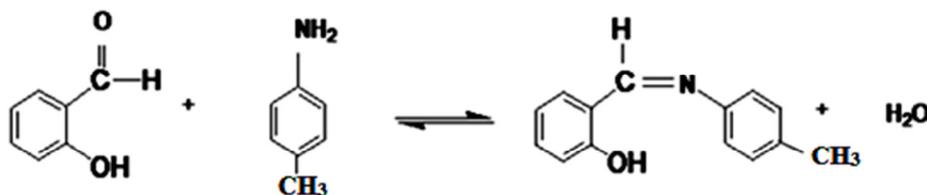
Tableau 2: La masse nécessaire pour préparer 100 ml de la solution organique de la HSPT à divers concentration molaire.

métal	Cuivre			Cobalt			Nickel		
La concentration molaire de la HSPT dans 100 ml	0.005	0.01	0.02	0.4	0.8	1.6	0.4	0.8	1.6
La masse (gr)	0.10	0.21	0.42	8.44	16.88	33.76	8.44	16.88	33.76

II-4/Synthèse de la base de Schiff HSPT :

La Salicylidène p-toluidine (HSPT) a été synthétisé selon le mode opératoire suivant

[34] :



Des quantités équimolaires d'aldéhyde salicylique et de p-Toluidine sont dissoutes dans le minimum d'éthanol pur sont placées dans un ballon d'un col muni d'un agitateur magnétique, d'un réfrigérant et d'un thermomètre gradué. L'ensemble est maintenu au reflux est sous agitation pendant environ deux heures (Figure10).

Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante puis concentré par élimination du solvant à l'aide de l'évaporateur rotatif. Le produit solide obtenu est alors filtré puis recristallisé deux fois dans le minimum d'éthanol pur. Après, il est placé dans un dessiccateur à chlorure de calcium pendant une journée.



Figure 10: le montage de la synthèse de la Salicylidène p-toluidine

II-4-1/Caractérisations de la HSPT : le tableau suivant résumé les caractérisations de la HSPT :

Tableau 3: présente les caractérisations de la HSPT

Bases de Schiff	Rendement %	Aspect et couleur	T p de la fusion °C
HSPT	80	Cristaux jaunes	120-122

II-5/Procédure analytique de la l'extraction :

Dans une cellule du verre thermo régulée à 25°C (Figure 11), 30 ml d'une solution, aqueuse contenant a chaque fois le cuivre(II), le cobalt(II) ou le nickel (II) de concentration 100, 400 et 400 ppm, successivement, de force ionique $\mu=1$, a été agité avec 30 ml de solution organique contenant différentes concentration d'extractant (HSPT).

Chapitre II : Partie Expérimentale

L'agitation des deux phases est assurée par un agitateur magnétique. De vitesse constante à 25°C. La variation de pH de la phase aqueuse se fait par l'ajoute de soude 0.1M pour le cuivre et 0.2M pour le cobalt et le nickel de même force ionique dans le système.

Au bout de 30 minutes, l'équilibre d'extraction étant largement atteint, on fait des prélèvements de la phase aqueuse pour le dosage et la détermination du coefficient de distribution du métal au pH considéré.



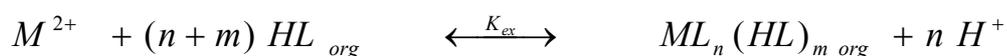
Figure 11 : Montage de la procédure de l'extraction

II-6/Discussion des résultats :

II-7/Extraction du métal par la HSPT dans chloroforme :

II-7-1/Principe :

L'extraction d'une espèce métallique M^{2+} par un extractants chélatant acide notée $HL_{(org)}$ est décrite par l'équilibre suivant :



Qui a pour constante :

$$K_{ex} = \frac{[ML_n (HL)_m]_{org} [H^+]^n}{[M^{2+}] [HL]_{org}^{n+m}}$$

Chapitre II : Partie Expérimentale

Le coefficient de distribution du métal est défini par :

$$D_M = \frac{[ML_n(HL)_m]_{org}}{[M^{2+}]}$$

D'où :

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

II-7-2-A / L'extraction de cuivre par la HSPT seul :

Le spectre d'absorbance de cuivre a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS. Ce spectre montre que le cuivre absorbe dans le domaine de visible, ou le λ_{max} est égal à 810 nm (figure 12).

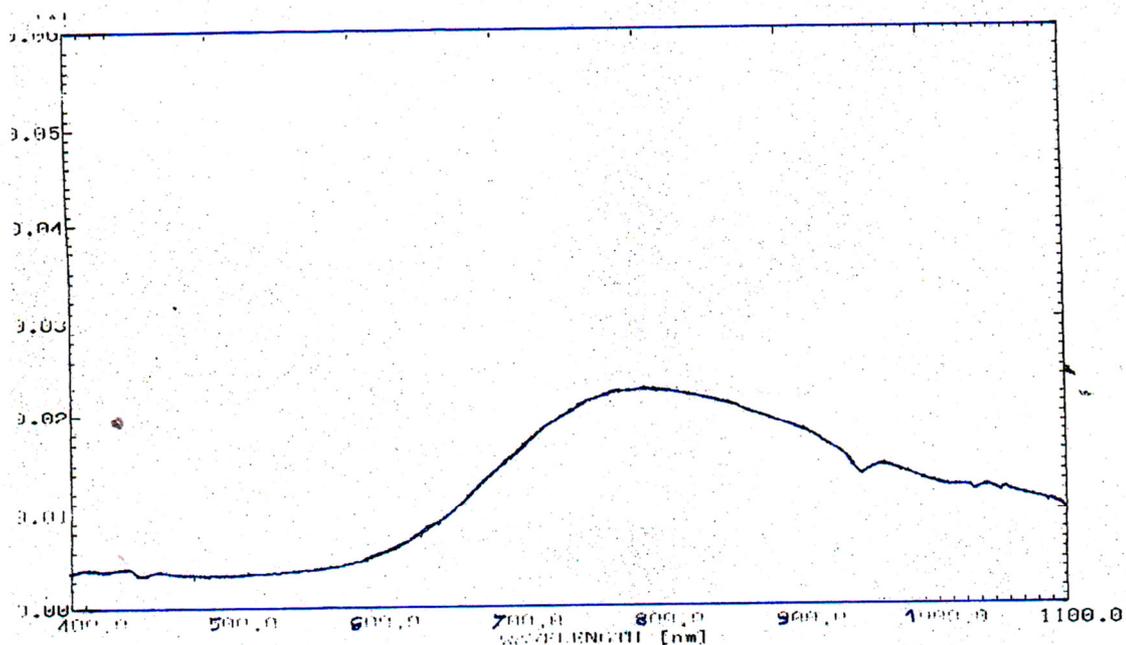


Figure 12: Le spectre d'absorbance de cuivre

**Effet de pH :*

L'étude de l'influence de pH sur l'extraction de cuivre (II) par la HSPT dans le chloroforme en milieu sulfate, a été réalisée par l'établissement des courbes $\log D = f(\text{pH})$ à 25°C, pour divers concentration d'extractant.

Chapitre II : Partie Expérimentale

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau 4: [HSPT] = 0.005 M

pH	5,57	5,69	5,85	5,98	6,11	6,29	6,5
log D	-0,54407	-0,19629	0	0,19629	0,41497	0,69897	1,23045

Tableau 5: [HSPT]=0.01 M

pH	5,19	5,39	5,52	5,7	5,88	5,98
log D	-0,69897	-0,19629	0	0,30103	0,69897	0,90309

Tableau 6: [HSPT]=0.02 M

pH	4,77	5,03	5,16	5,29	5,42	5,73
log D	-0,69897	-0,30103	0	0,19629	0,41497	1,23045

Nous avons représenté sur la figure 13 les courbes d'extraction $\log D=f(\text{pH})$ de Cu(II) pour divers concentrations de la HSPT dans le chloroforme.

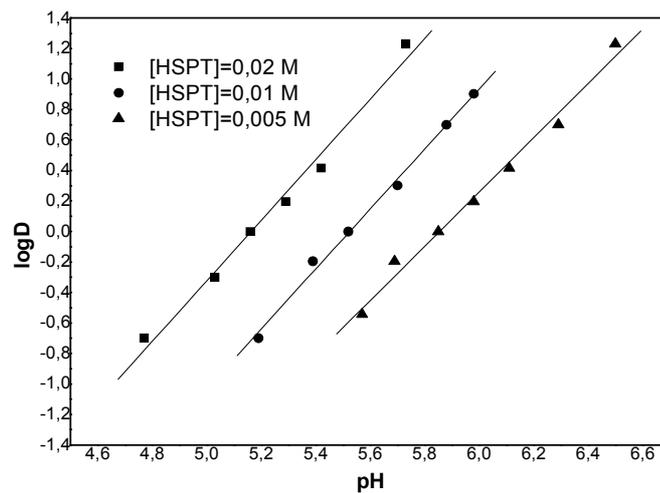


Figure 13: l'effet de pH sur l'extraction de Cu(II) par Salicylidène p-toluidine (HSPT) dans chloroforme.

Chapitre II : Partie Expérimentale

Les courbes obtenues indiquent que l'extraction de cuivre (II) par la HSPT augmente avec le pH et la concentration de ce dernier.

D'autre part, les trois courbes sont des droites des pentes voisines de 2. Ceci confirme l'intervention de deux molécules de l'extraction par leurs groupements phénolates dans la coordination de cuivre central.

**Effet de la concentration de l'extractant :*

On a réalisé l'étude de la variation de $\log D = f(\log [HL]_{org})$ à $pH= 5.52$ et $pH=5.70$. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau 7: $pH= 5.52$

[HL]_{org} (M)	0.005	0.01	0.02
log [HL]_{org}	-2.301	-2	-1.698
log D	0.5818	0.0163	0.7296

Tableau 8: $pH= 5.70$

[HL]_{org} (M)	0.005	0.01	0.02
log [HL]_{org}	-2.301	-2	-1.698
log D	-0.2615	0.3712	1.0960

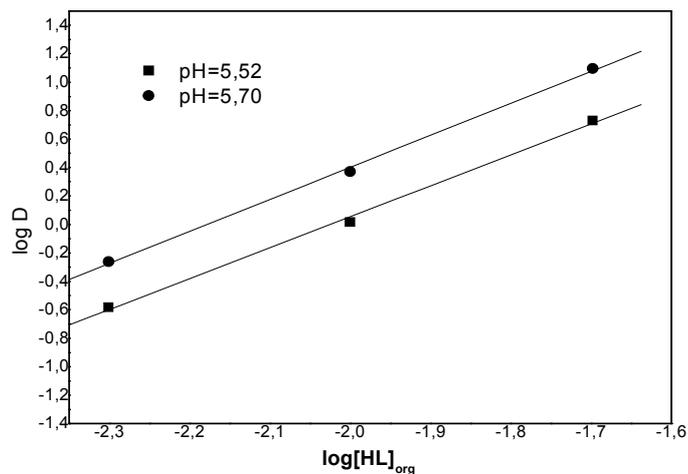


Figure 14: l'effet de la concentration sur l'extraction de Cu(II) par Salicylidène p-toluidine (HSPT) dans chloroforme.

Chapitre II : Partie Expérimentale

Les deux courbes obtenues s'avèrent des droites de pente 2.3 ($m=0.3$), ce qui indique que deux espèces métallique sont extraites CuL_2 et $\text{CuL}_2(\text{HL})$ (figure 15).

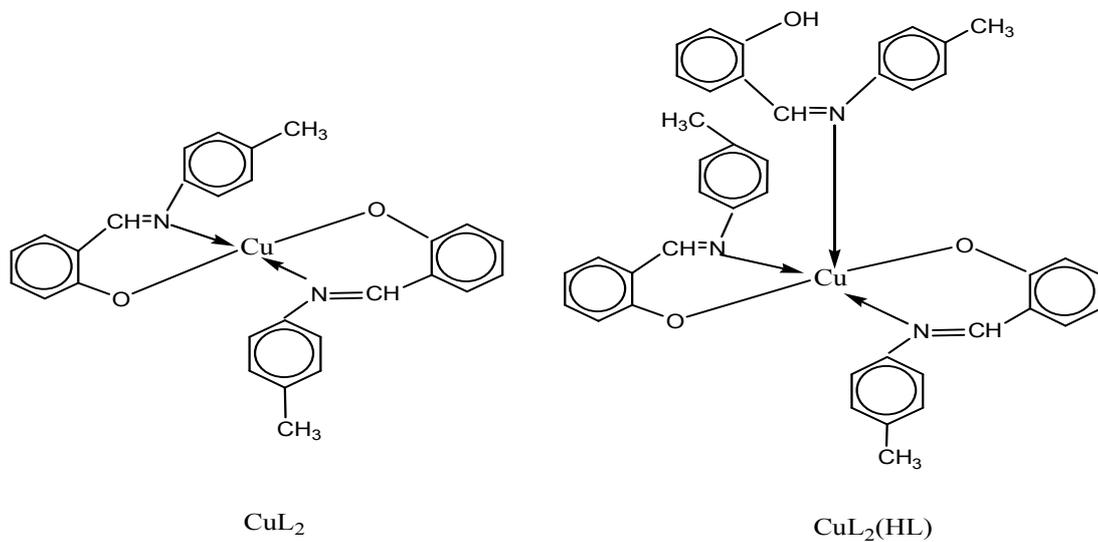
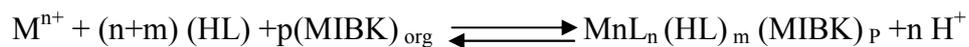


Figure 15: Géométrie des complexes obtenus.

II-8/ Extraction du métal par le mélange MIBK/HSPT dans chloroforme :

II-8-1/Principe :

Afin de déterminer la géométrie réelle de l'espèce extraite, nous avons fait intervenir l'agent synergique la méthylisobutylcétone (MIBK). Ce dernier a un pouvoir complexant dû au groupement carbonyle $\text{C}=\text{O}$ qui fixe un métal suivant l'équilibre suivant [35]:



Qui a la constante d'équilibre:

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{MnL}_n (\text{HL})_m (\text{MIBK})_p][\text{H}^+]^n}{[\text{M}^{n+}][(\text{HL})]^{(n+m)}[(\text{MIBK})]^p}$$

Le coefficient de distribution du métal est défini par:

$$D_M = \frac{[\text{MnL}_n (\text{HL})_m (\text{MIBK})_p]}{[\text{M}^{n+}]}$$

D'ou:

$$\log D_M = \log K_{\text{ex}} + (n+m) \log [\text{HL}] + p \log (\text{MIBK}) + n \text{pH}$$

Chapitre II : Partie Expérimentale

II-8-2-B/ L'extraction de cuivre par le mélange MIBK/HSPT dans chloroforme :

**L'effet de pH :*

Nous avons réalisé l'extraction de Cu(II) par la HSPT en présence de MIBK en milieu sulfate (force ionique =1) à 25 °C, en faisant varier les concentrations de l'agent synergique MIBK comme suite : 0.01, 0.04, 0.08, 1.6, 2 M

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau 9: [MIBK] =0.01 M

pH	4,79	5,06	5,43
log D	-0,60206	-0,08715	0,60206

Tableau 10: [MIBK]= 0.04 M

pH	4,74	4,99	5.19	5,43
log D	-0,75333	-0,26885	0.08715	0,60206

Tableau 11: [MIBK]=0.08 M

pH	4.85	5.08	5.25	5.5
log D	-0.60206	-0,17609	0,17609	0,60206

Tableau 12: [MIBK]= 1.6 M

pH	5,03	5,26	5,37	5,62
log D	-0,62839	-0,21085	0,04139	0,50515

Tableau 13: [MIBK]= 2 M

pH	5,05	5,22	5,5	5,72
log D	-0,75333	-0,36798	0,17609	0,60206

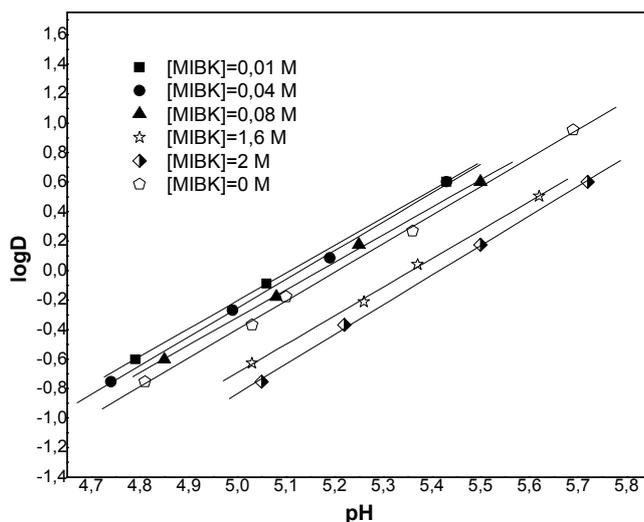


Figure 16: l'effet de pH sur l'extraction de Cu(II) par la HSPT / MIBK dans le chloroforme.

Les courbes obtenues indiquent que l'extraction de cuivre (II) par la HSPT augmente avec le pH et la concentration de ce dernier.

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2. Ceci indique que deux protons sont échangés entre l'extractant et le cation métallique ($n=2$).

L'allure des courbes obtenues, nous permet de déduire, qu'en présence de l'agent synergique, il y a une diminution de l'extraction en augmentant la concentration de MIBK, alors :

- l'effet antagonisme est observé pour les concentrations élevés en MIBK (1.6 M et 2 M);
- Pour les faibles concentrations en MIBK (0.01 M, 0.04M et 0.08 M) une synergie positive est obtenue ;

L'antagonisme observé en présence de la MIBK aux fortes concentrations, déjà évoqué, pourrait être dû à une interaction probable entre la HSPT et MIBK qui est peut être expliqué si on considère une interaction de type liaison hydrogène entre la fonction cétone de la MIBK et le groupement hydroxyle de la HSPT figure 16. Ceci empêcherait la substitution des molécules d'eau par la MIBK et limiterait son activité en tant qu'agent synergique.

***Effet de concentration de MIBK :**

Nous avons procédé une étude de la variation de log D en fonction de log ([MIBK]) à pH=5.16 (figure 17).

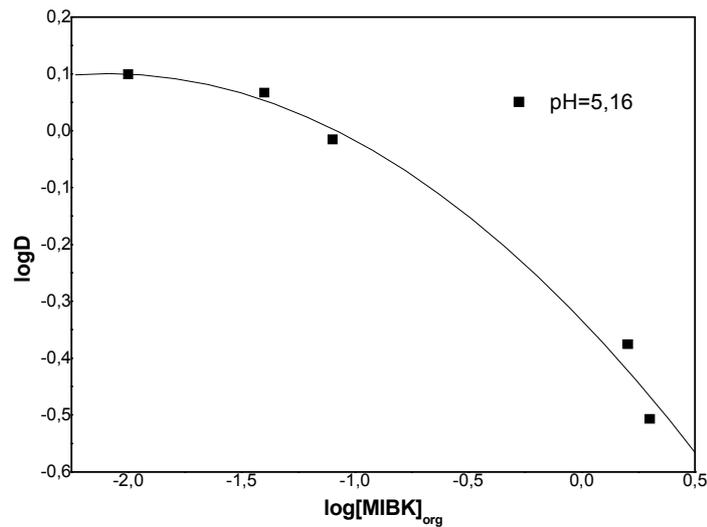


Figure 17: la variation de $\log D$ en fonction de $\log ([MIBK])$ à $pH=5.16$.

L'allure de la courbe obtenue peut être considérée comme étant un ensemble de droites. La pente de la droite, aux faibles concentrations en MIBK, détermine le nombre de molécules de MIBK coordonnées au métal dans le complexe.

La courbe dans La figure 17 est une droite où $|la\ pente|=1.1$. Ce qui indique qu'un ou deux molécules de la MIBK sont entrées dans la coordination du métal. Cela vient en accord avec les résultats obtenus lors de l'extraction de cuivre par la HSPT seul.

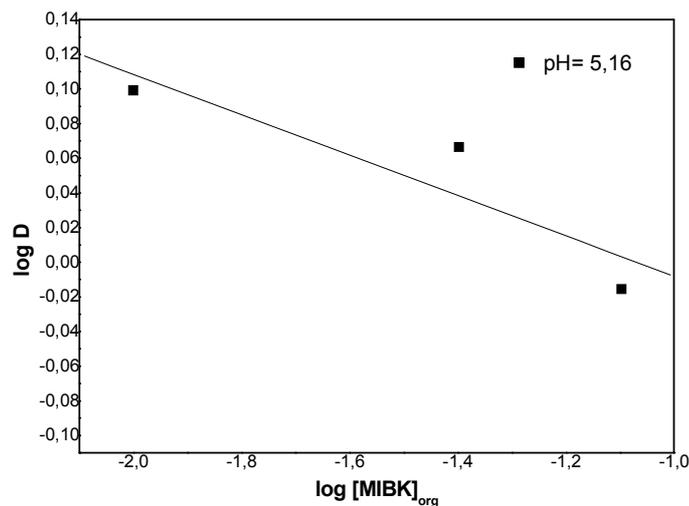


Figure 18: l'effet de la concentration en MIBK sur l'extraction de $Cu(II)$ par le mélange HSPT / MIBK dans le chloroforme.

Chapitre II : Partie Expérimentale

En fonction de la concentration de MIBK, les complexes extraits sont donc du type $CuL_2(\overline{MIBK})_2$ et $CuL_2(\overline{HL})(\overline{MIBK})$.

II-8-3-A /L'extraction de cobalt par la HSPT seul :

Le spectre d'absorbance de cobalt a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS. Ce spectre montre que le cobalt absorbe dans le domaine de visible, ou le λ_{max} est égal à 511nm (figure19).

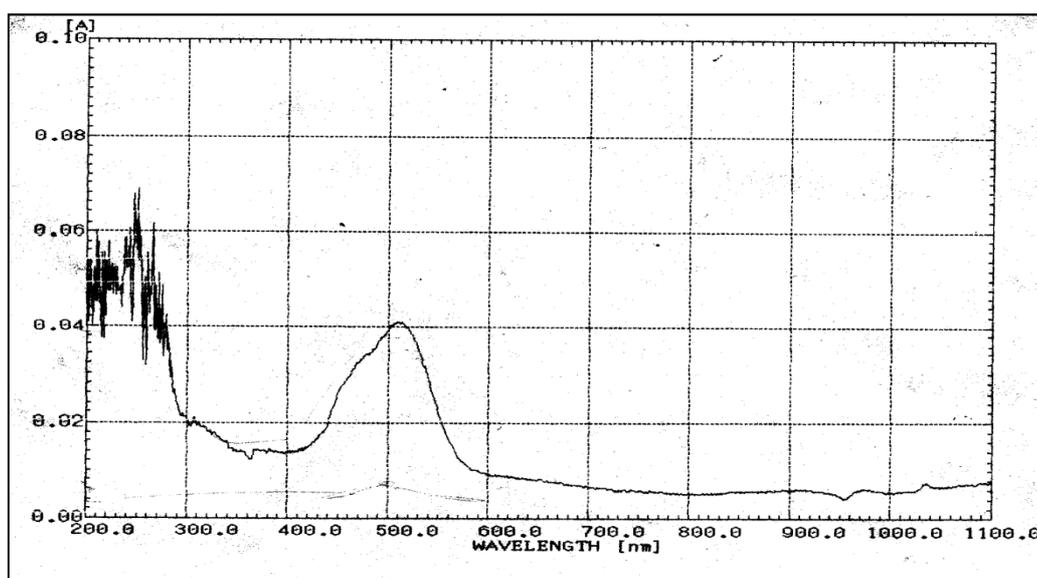


Figure 19: Le spectre d'absorbance de cobalt.

**L'effet de pH :*

L'étude de l'influence de pH sur l'extraction de cobalt(II), par la HSPT dans le chloroforme en milieu sulfate, a été réalisée par l'établissement des courbes $\log D = f(\text{pH})$ à 25°C, pour divers concentrations de l'extractant.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau 14: [HSPT] = 0,4 M

pH	6,66	6,98	7,05	7,15	7,21
log D	-1,17609	-0,63682	-0,47712	-0,28083	-0,10914

Chapitre II : Partie Expérimentale

Tableau 15: [HSPT]=0,8 M

pH	6,48	6,57	6,86	6,97	7,05
log D	-0,98528	-0,63682	-0,22185	0	0,16481

Tableau 16: [HSPT]=1,6 M

pH	6,03	6,27	6,43	6,56	6,66
log D	-1,17609	-0,73239	-0,73239	-0,10914	0,05436

Nous avons représenté sur la figure 21, les courbes d'extraction $\log D=f(\text{pH})$ de Co(II) pour divers concentrations de la HSPT dans le chloroforme.

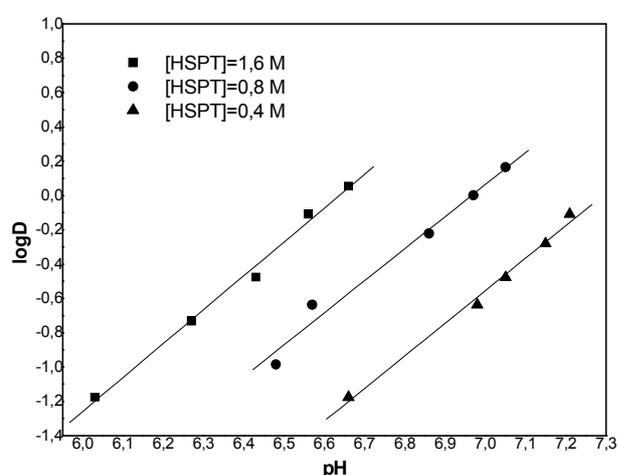


Figure 21: l'effet de pH sur l'extraction de Co(II) par Salicylidène p-toluidine (HSPT) dans chloroforme.

Les courbes obtenues indiquent que l'extraction de cobalt (II) par la HSPT augmente avec le pH et la concentration de ce dernier.

D'autre part, les trois courbes sont des droites de pente voisine de 2. Ceci confirme l'intervention de deux molécules de l'extraction par leurs groupements phénolates dans la coordination de cuivre central.

***Effet de concentration du l'extractant :**

On a réalisé l'étude de variation de $\log D = f(\log [\text{HL}]_{\text{org}})$ à pH= 6.62 et à pH=6.68. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous :

Chapitre II : Partie Expérimentale

Tableau 17: pH= 6.62

[HL]_{org} (M)	0.4	0.8	1.6
log [HL]_{org}	-0,39794	-0,09691	0,20412
log D	-1.256	-0,6232	-0,0152

Tableau 18: pH= 6.68

[HL]_{org} (M)	0.4	0.8	1.6
log [HL]_{org}	-0,39794	-0,09691	0,20412
log D	-1.1491	-0.5163	0.1040

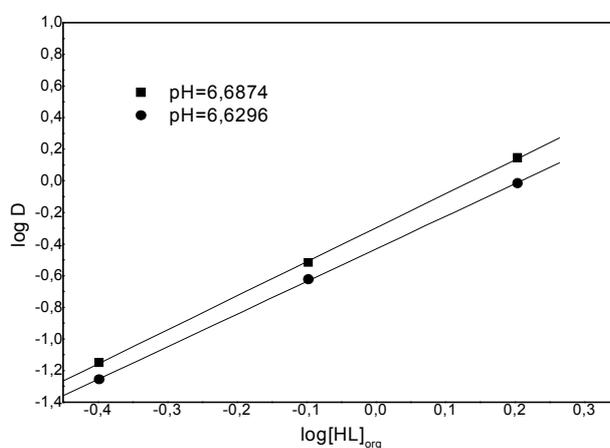


Figure 22: l'effet de la concentration sur l'extraction de Co(II) par Salicylidène p-toluidine (HSPT) dans le chloroforme.

Les deux courbes obtenues s'avèrent des droites de pente 2.15 ($m=0.15$), ce qui indique que deux espèces métallique sont extraites CoL_2 et $CoL_2(HL)$ (figure 23).

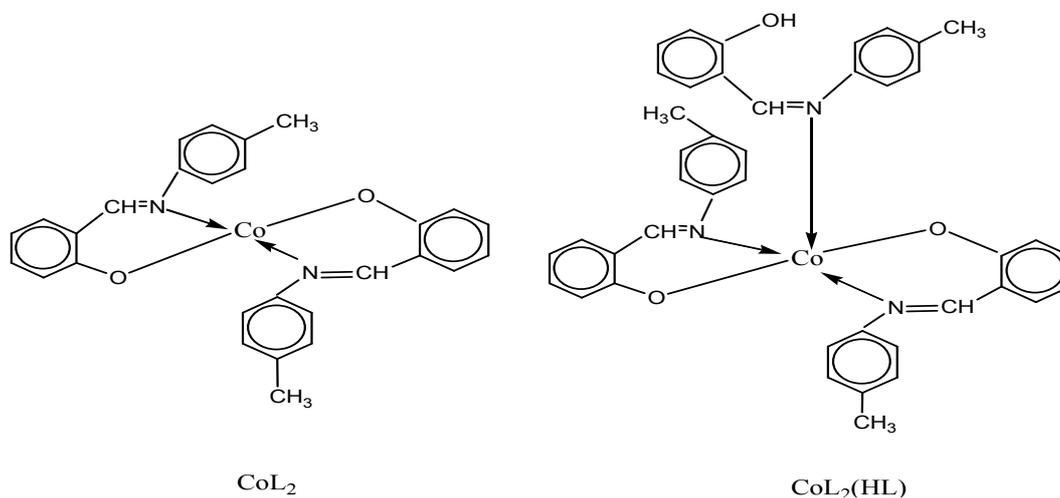


Figure 23: Géométrie des complexes obtenus

Chapitre II : Partie Expérimentale

II-8-3-B /L'extraction de cobalt par le mélange MIBK/HSPT dans chloroforme :

**L'effet de pH :*

Nous avons réalisé l'extraction de Co(II), par la HSPT en présence de MIBK en milieu sulfate (force ionique =1M) à 25 °C, en faisant varier les concentrations de l'agent synergique MIBK comme suite : 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6, et 2M.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau 19: [MIBK] =0.1M

pH	6,61	6,86	7,05	7,23
log D	-0,8451	-0,4437	-0,16481	-0,10914

Tableau 20: [MIBK]=0.2 M

pH	6,73	6,85	7
log D	-0,8451	-0,63682	-0,40749

Tableau 21: [MIBK]= 0.4 M

pH	6,66	6,98	7,05	7,15	7,21
log D	-1,17609	-0,63682	-0,47712	-0,28083	-0,10914

Tableau 22: [MIBK]= 0.8 M

pH	6,5	6,68	6,78	6,93	7,05	7,27	7,5
log D	-1	-0.65321	-0.49485	-0.24304	-0.07918	0.24304	0.56988

Tableau 23: [MIBK] =1.6 M

pH	6,59	6,69	6,82	6,88	7,06	7,25
log D	-0,98528	-0,8451	-0,55284	-0,47712	-0,22185	0

Chapitre II : Partie Expérimentale

Tableau 24: [MIBK]= 2 M

pH	6,64	6,89	7,01	7,1	7,2
log D	-0,8451	-0,47712	-0,28083	-0,10914	0,05436

La figure 24, nous représente les variations de $\log D=f(\text{pH})$

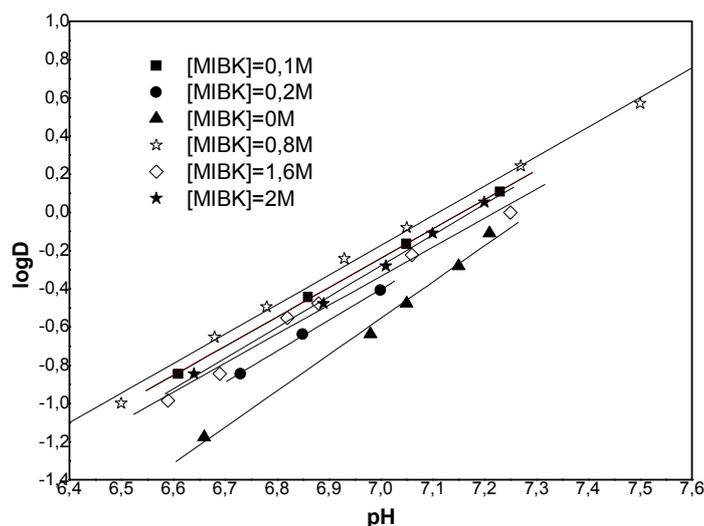


Figure 24: l'effet de pH sur l'extraction de Co(II) par la HSPT / MIBK dans le chloroforme.

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2. Deux protons sont donc échangés entre le cation métallique et l'extractant.

L'allure des courbes obtenues, nous permet de déduire, qu'en présence de l'agent synergique, l'effet synergique est observé, mais d'une façon désordonnée par rapport aux différentes concentrations. Cela ne nous permet pas de déduire le nombre des molécules de MIBK qui entre dans la coordination du métal.

II-8-4-A /L'extraction de nickel par la HSPT seul :

Le spectre d'absorbance de nickel a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS. Ce spectre montre que le nickel absorbe dans le domaine de visible, ou le λ_{max} est égal à 720 nm (figure 24).

Chapitre II : Partie Expérimentale

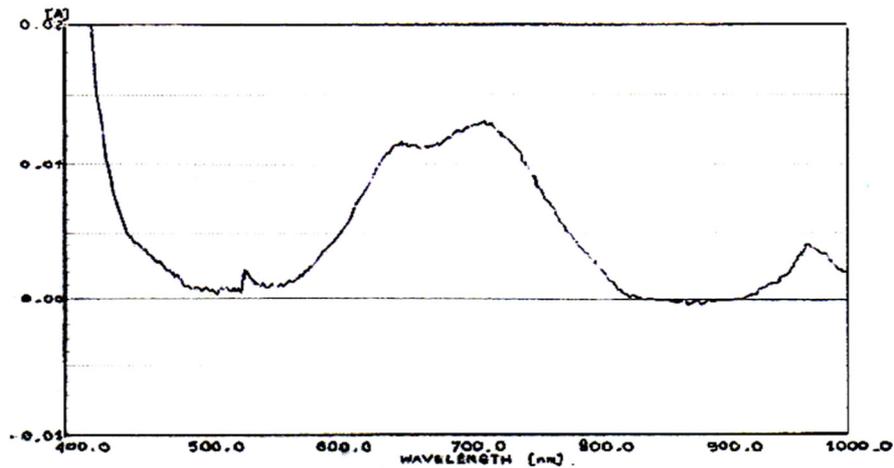


Figure 24: Le spectre d'absorbance de nickel.

**Effet de pH :*

L'étude de l'influence de pH sur l'extraction de nickel (II), par la HSPT dans le chloroforme en milieu sulfate, a été réalisée par l'établissement des courbes $\log D = f(\text{pH})$ à 25°C, pour divers concentrations de l'extractant.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau 25: [HSPT] = 0,4M

pH	7,05	7,22	7,34	7,5	7,63	7,76
log D	-1,20412	-0,87506	-0,66901	-0,38021	-0,1549	0,05115

Tableau 26: [HSPT]=0,8 M

pH	6,81	7,08	7,2	7,36	7,48	7,6
log D	-1,20412	-0,66901	-0,38021	-0,1549	0,05115	0,26324

Tableau 27: [HSPT]=1,6 M

pH	6,57	6,74	6,86	7,01	7,14	7,23
log D	-0,87506	-0,51188	-0,26324	-0,05115	0,1549	0,38021

Chapitre II : Partie Expérimentale

Nous avons représenté sur la figure 25 les courbes de la variation de $\log D=f(\text{pH})$ pour divers concentrations de la HSPT dans le chloroforme.

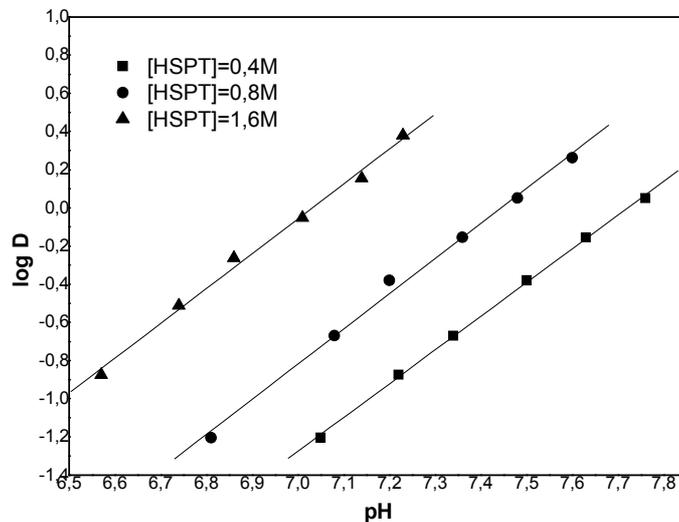


Figure 25: l'effet de pH sur l'extraction de Ni(II) par Salicylidène p-toluidine (HSPT) dans chloroforme.

Les courbes obtenues indiquent que l'extraction de nickel (II) par la HSPT augmente avec le pH et la concentration de ce dernier. Ces courbes sont des droites de pente voisine de 2, deux protons sont donc échangés entre le cation métallique et l'extractant.

D'autre part, les trois courbes sont des droites de pente voisine de 2. Ceci indique que deux protons sont échangés entre l'extractant et le cation métallique ($n=2$). Ceci confirme l'intervention de deux molécules de l'extractant par leurs groupements phénolates dans la coordination de nickel central.

**Effet de la concentration de l'extractant :*

On a réalisé l'étude de la variation de $\log D = f(\log [\text{HL}]_{\text{org}})$ à $\text{pH}=7.01$ et $\text{pH}=7.18$. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau 28: $\text{pH}= 7.01$

$[\text{HL}]_{\text{org}} (\text{M})$	0.4	0.8	1.6
$\log [\text{HL}]_{\text{org}}$	-0,3979	-0,0969	0,2041

Chapitre II : Partie Expérimentale

log D	-1.2567	-0.8022	-0.0427
--------------	---------	---------	---------

Tableau 29: pH= 7.18

[HL]_{org} (M)	0.4	0.8	1.6
log [HL]_{org}	-0,3979	-0,0969	0,2041
log D	-0.9382	-0.465	0.2945

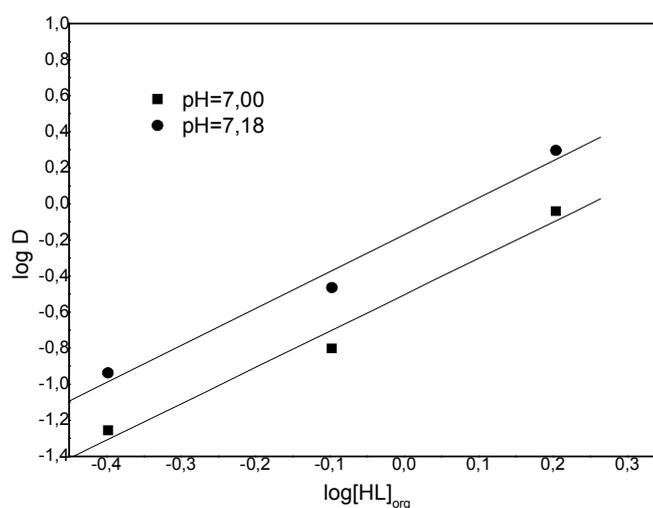
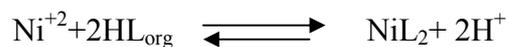


Figure 26: l'effet de la concentration sur l'extraction de Ni(II) par Salicylidène p-toluidine (HSPT) dans chloroforme.

Les deux courbes obtenues s'avèrent des droites de pente voisine de 2 ($m=0$), ce qui confirme la participation de deux molécules de l'extractant dans la formation de complexe métallique extrait conformément à l'équilibre :



La constante d'extraction est établie en utilisant la relation suivante :

$$\log K_{\text{ex}} = \log D + 2\text{pH} - 2\log [\text{HL}]_{\text{org}}$$

L'écriture d'un tel équilibre joint aux résultats acquis de l'étude d'influence de pH sur l'extraction de nickel indique qu'il s'agit en réalité de l'extraction d'une espèce

Chapitre II : Partie Expérimentale

organométallique du type NiL_2 où l'ion $Ni(II)$ central est entouré par deux molécules d'extractant (figure27).

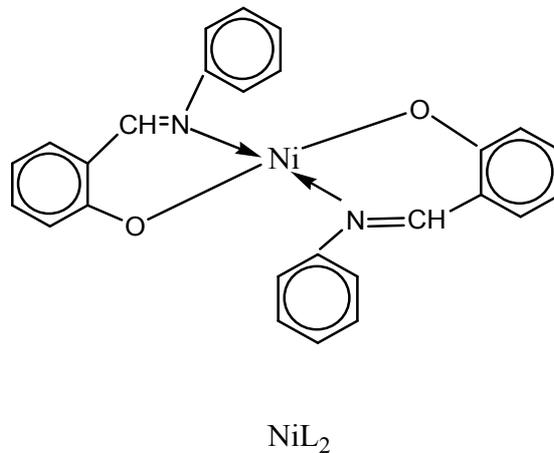


Figure 27: Géométrie du complexe obtenu.

II-8-4-B /L'extraction de nickel par le mélange HSPT/MIBK dans chloroforme:

**Effet de pH :*

L'étude de la variation de $\log D = f(\text{pH})$ à été effectuée pour l'extraction de $Ni(II)$ par la HSPT en présence de MIBK en milieu sulfate (force ionique =1) à 25°C en faisant varier les concentrations de l'agent synergique MIBK de 0.4, 0.8, 1.6, 2 et 5 M. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau 30: $[MIBK]=0,4M$

pH	6.92	7.14	7.35	7.47	7.61	7.75
log D	-1.20412	-0.66901	-0.38021	-0.1549	0.05115	0.26324

Tableau 31 : $[MIBK]=0,8 M$

pH	6.73	7.01	7.2	7.34	7.42
log D	-1.20412	-0.66901	-0.38021	-0.1549	0.05115

Tableau 32: $[MIBK]=1.6 M$

Chapitre II : Partie Expérimentale

pH	6.67	6.99	7.17	7.3	7.44	7.56
log D	-1.20412	-0.51188	-0.26324	-0.05115	0.1549	0.38021

Tableau 34: [MIBK]=2 M

pH	6.49	6.68	6.82	6.97	7.14	7.21
log D	-0.87506	-0.51188	-0.26324	-0.05115	0.1549	0.38021

Tableau 35: [MIBK]=5 M

pH	6.09	6.28	6.44	6.56	6.66	6.8
log D	-0.87506	-0.51188	-0.26324	-0.05115	0.1549	0.51188

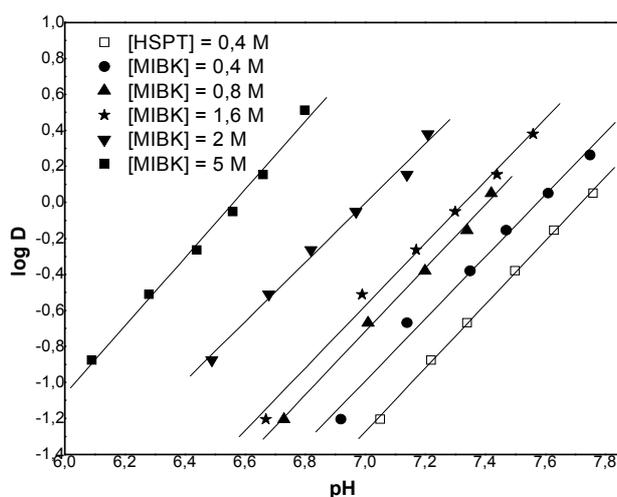


Figure 36: l'effet du pH sur l'extraction du Ni(II) par HSPT / MIBK dans le chloroforme.

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2, deux protons sont donc échangés entre le cation métallique et l'extractant.

L'allure des courbes obtenues, nous permet de déduire qu'en présence de l'agent synergique pour des concentrations 0.4, 0.8, 1.6, 2 et 5 M l'effet synergique est observé.

***Effet de concentration de MIBK :**

Chapitre II : Partie Expérimentale

Nous avons étudié les variations de $\log D$ en fonction de $\log \text{MIBK}$ à $\text{pH}=6.83$ et à $\text{pH} = 7.05$. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau 37 : $\text{pH} = 6.83$

[HL]_{org}(M)	0,8	1,6	2	5
log [HL]_{org}	-0,0969	0,2041	0,301	0,6989
logD	-1,0249	-0,8804	-0,2748	0,5027

Tableau 38: $\text{pH} = 7.05$

[HL]_{org}(M)	0,8	1,6	2	5
log [HL]_{org}	-0,0969	0,2041	0,301	0,6989
logD	-0,6327	-0,495	0,0829	0,9087

La figure 29, nous représente les variations de $\log D = f(\log [\text{HL}]_{\text{org}})$

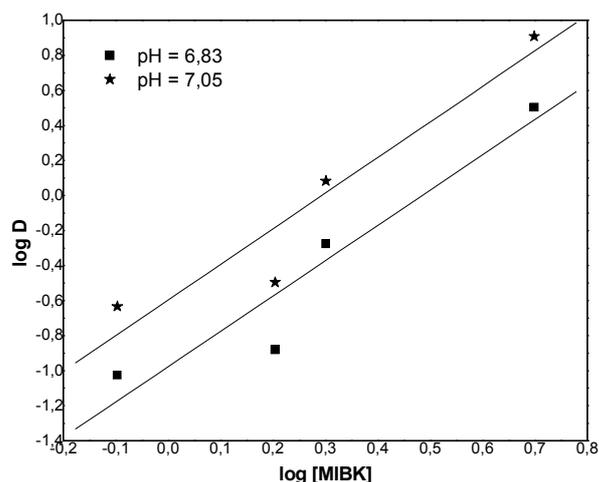


Figure 29: l'effet de la concentration sur l'extraction du Ni(II) par HSPT / MIBK dans le chloroforme.

MIBK sont entrées dans la coordination de Ni(II), et l'espèce extraite est de type $\text{NiL}_2(\text{MIBK})_2$ (figure 30).

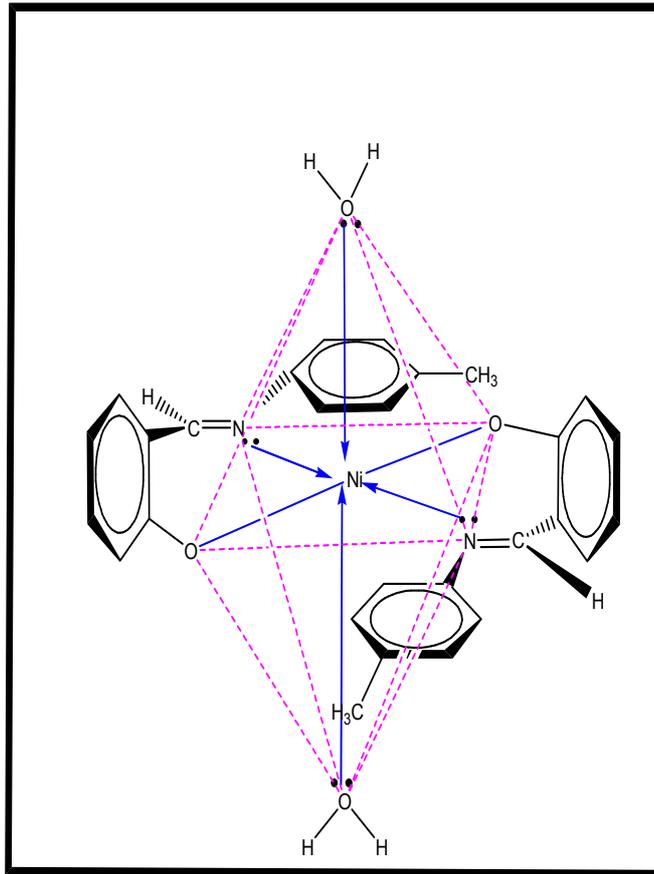


Figure 30: le complexe de Ni avec la HSPT

II-9/Préparation des complexes à l'état solide :

La synthèse de ce type de complexe a été réalisée par voie extractive, en agitant dans une cellule thermo-régulée et à 25 °C, 20 ml d'une solution de $2 \cdot 10^{-2}$ M de la HSPT en présence et en absence de MIBK avec 20 ml de solution aqueuse contenant 10^{-2} de sel de sulfate métallique. Une valeur de pH spécifique est alors fixée au mélange selon la nature du métal utilisé, à l'aide d'une solution aqueuse de soude de concentration 0.1 M pour le cuivre et de 0.2 M pour le cobalt et le nickel. Après 30 minutes d'agitation, les deux phases sont séparées, la phase organique isolée est concentrée à l'aide de l'évaporation rotatif. Le précipité obtenu est alors filtré et lavé plusieurs fois à l'eau et à l'éthanol chaud et séché sous pression réduite.

Chapitre II : Partie Expérimentale

Tableau 40: Caractérisation des complexes obtenus:

Métal	Couleur	Rendement %	T° f (C°)	UV – Vis (nm)	IR (cm ⁻¹)			
					O-H	C-N	M-O	M-N
HSPT	Jaune	88	120		3450	1610	/	/
Cuivre	Marron	55	94	600-700	3435	1600	750	590
Cobalt	orange	73	96	600-700 ; 890-920	3440	1598/1600	862	750
Nickel	vert	63	106	620 ; 720-790 ; 950-1000	3450	1598	755	500

II-9-1/Spectres infrarouges :

Les données spectrales infrarouges de la base de Schiff seul (figure 31) montrent les bandes situées dans l'entourage de 3450 et de 1610 cm⁻¹ dû aux groupements OH et C=N, successivement (figure 31-a) [35]. Ces bandes sont décalées pour les faibles fréquences quand ce ligand forme des complexes avec les ions de Cu (II), Co (II), et de Ni (II) (tableau 40) [36]. Des nouvelles bandes sont apparues à 590 et 750, à 750 et 862 et à 755 et 500 cm⁻¹ (figure 32-a, figure 33-a, figure 34-a) sur les spectres du complexe de cuivre, de cobalt et de nickel, successivement, qui ne sont pas présent dans le spectre de la base de Schiff seul et qui indiquent l'existence de la liaison M-O et la liaison M-N [37]. L'aspect de ces vibrations confirme la participation des atomes d'azote et d'oxygène dans la complexation du métal [38].

II-9-1-A /Spectre IR pour la HSPT seul :

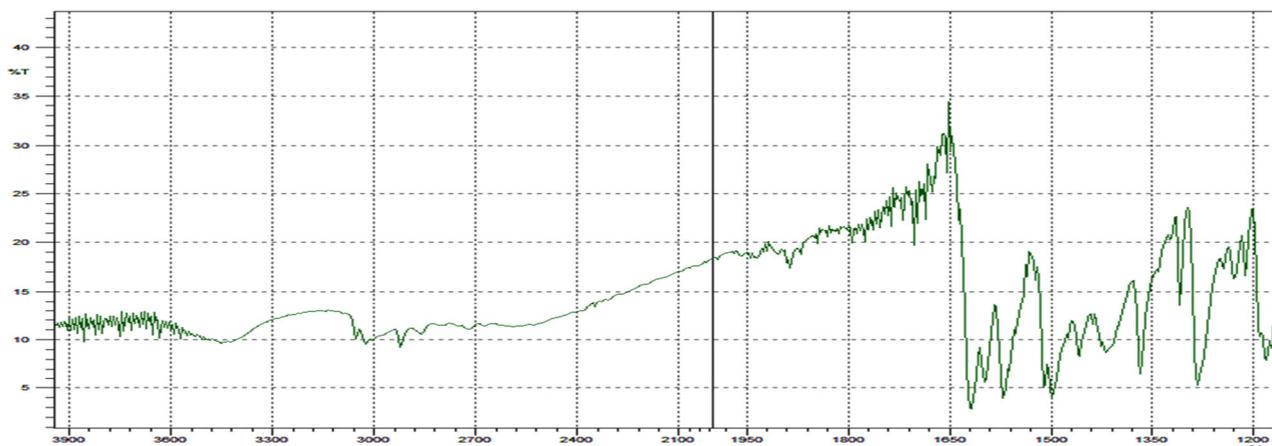


Figure 31-a: Spectre IR de la HSPT réalisé entre 1200 et 3600 cm⁻¹

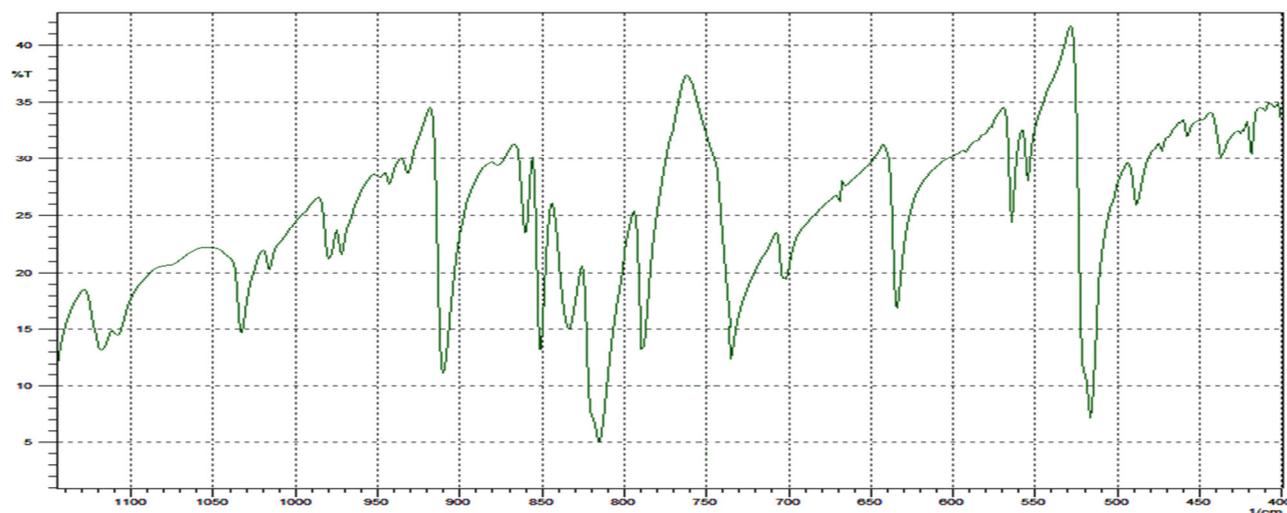


Figure 31-b: Spectre IR de HSPT réalisé entre 400 et 1100 cm^{-1}

II-9-1-B /Spectre IR pour complexe de cuivre :

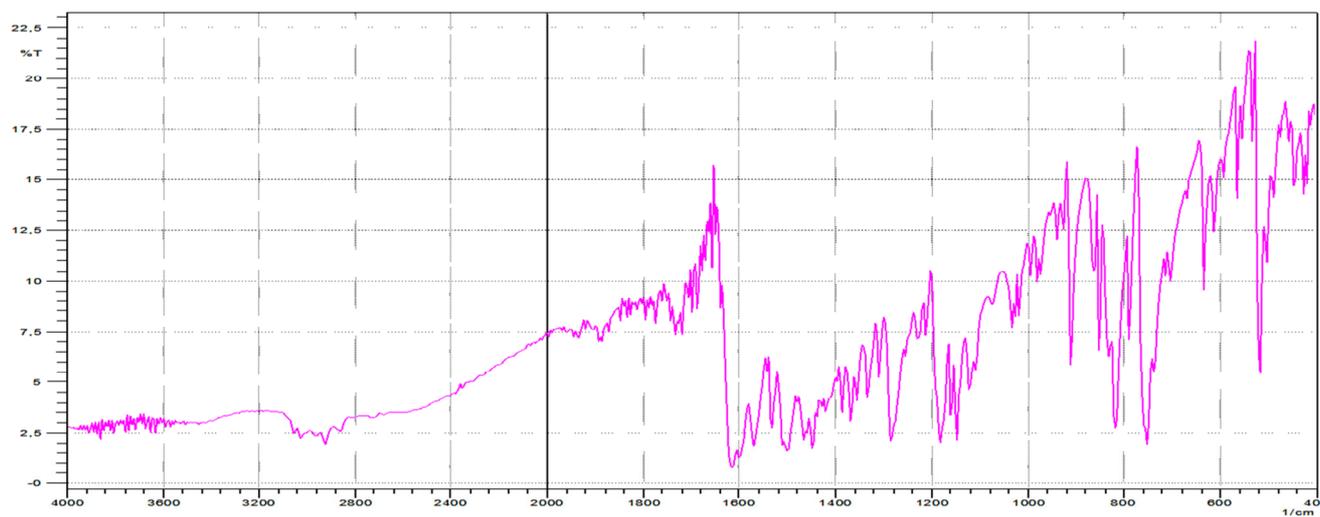


Figure 33: Spectre IR de complexe de Cu (II)

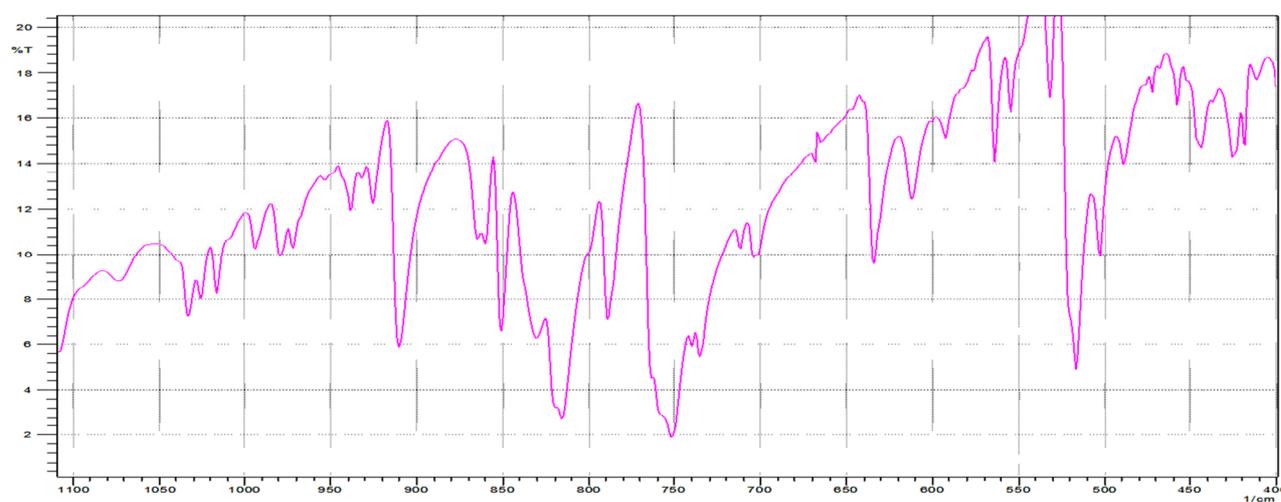


Figure 33-a: Spectre IR de complexe de Cu(II) réalisé entre 400 et 1100 cm^{-1}

II-9-1-C/ Spectre IR pour complexe de cobalt :

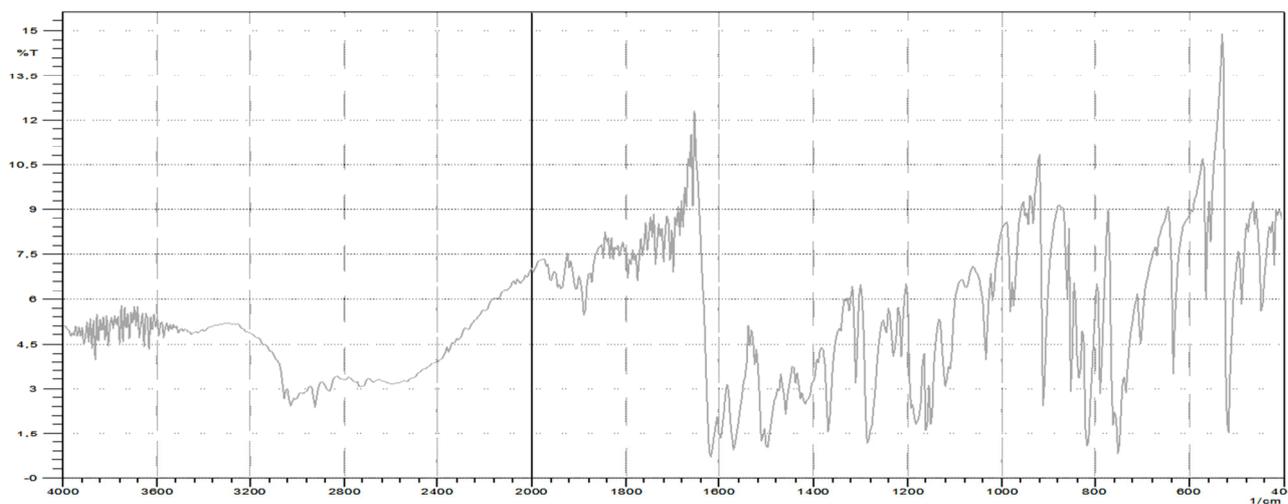
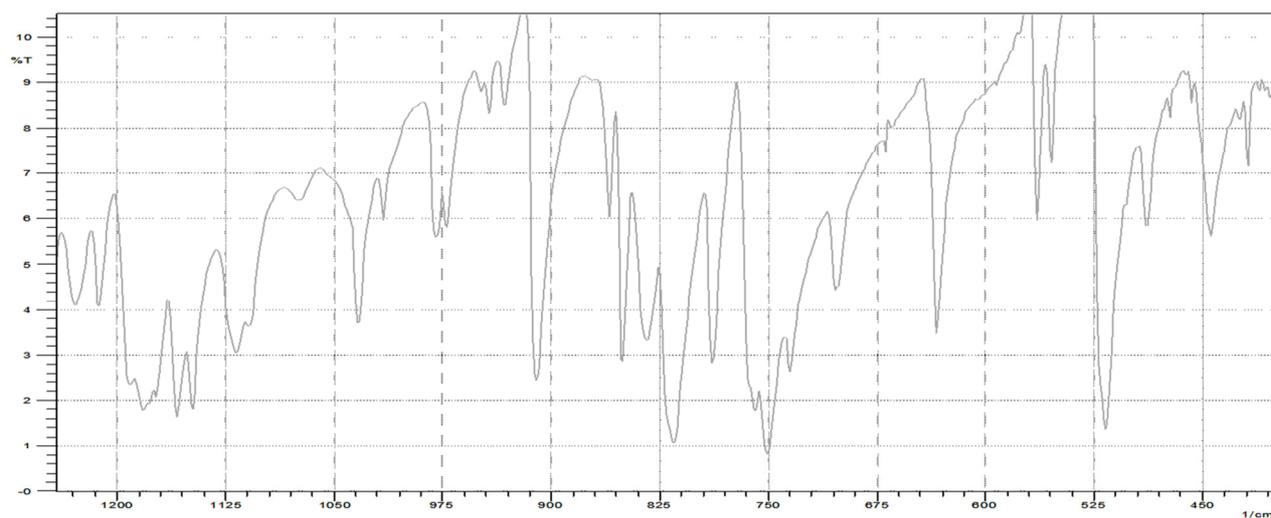


Figure 34: Spectre IR de complexe de Co (II)



II-9-1-D / Spectre IR pour complexe de nickel :

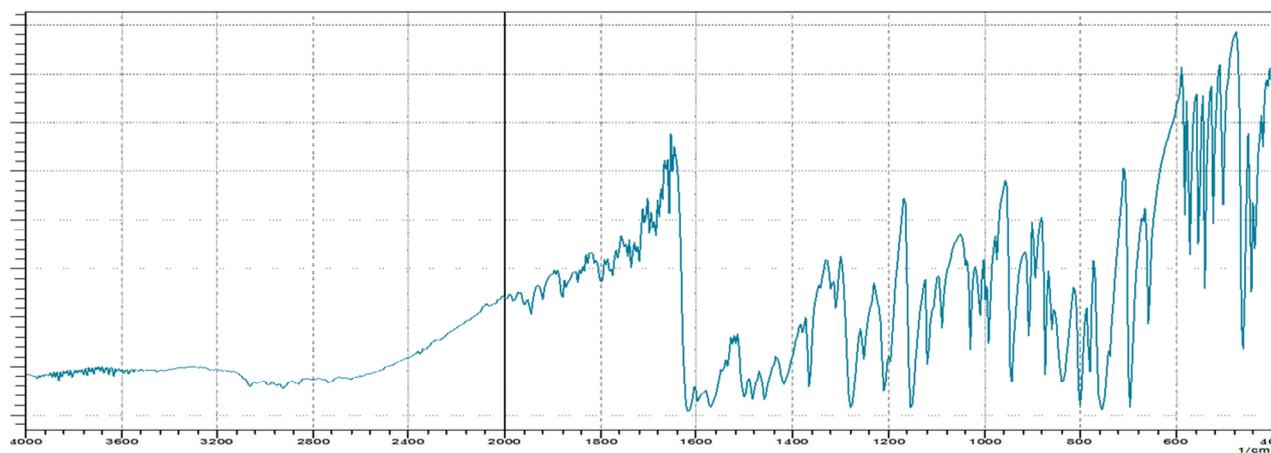


Figure 32: Spectre IR de complexe du Ni (II)

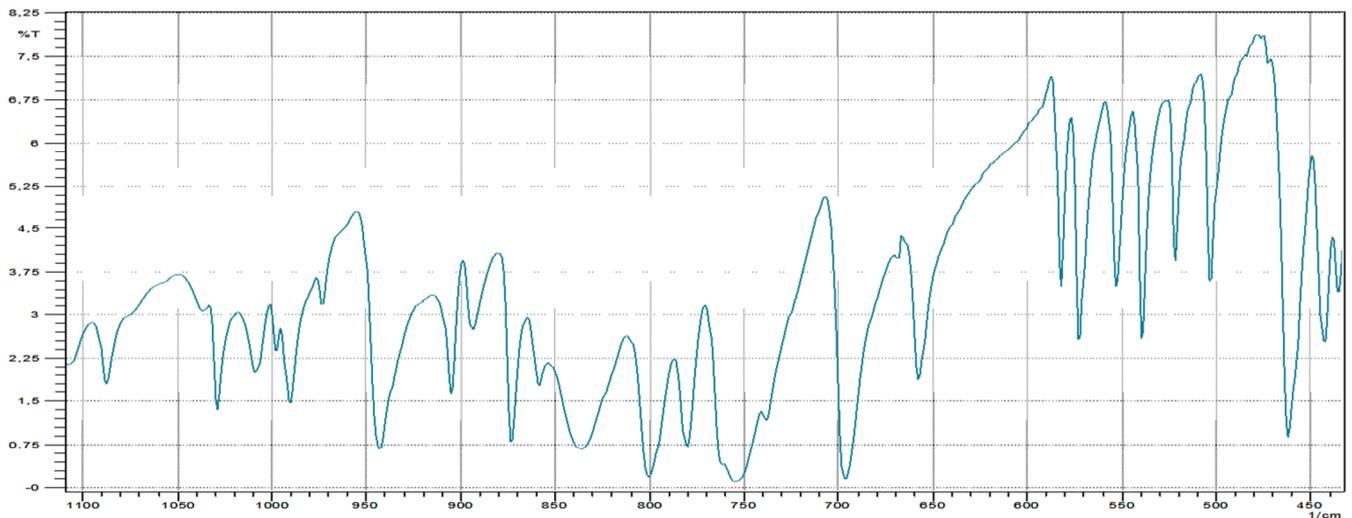


Figure 32-a: Spectre IR de complexe de Ni (II) réalisé entre 450 et 1100 cm^{-1}

II.5.2. Analyse par UV/Vis :

II-9-2-A / complexe de cuivre :

Les spectres électroniques des complexes formés en présence et en absence de MIBK ont été réalisés dans le chloroforme (figure35).

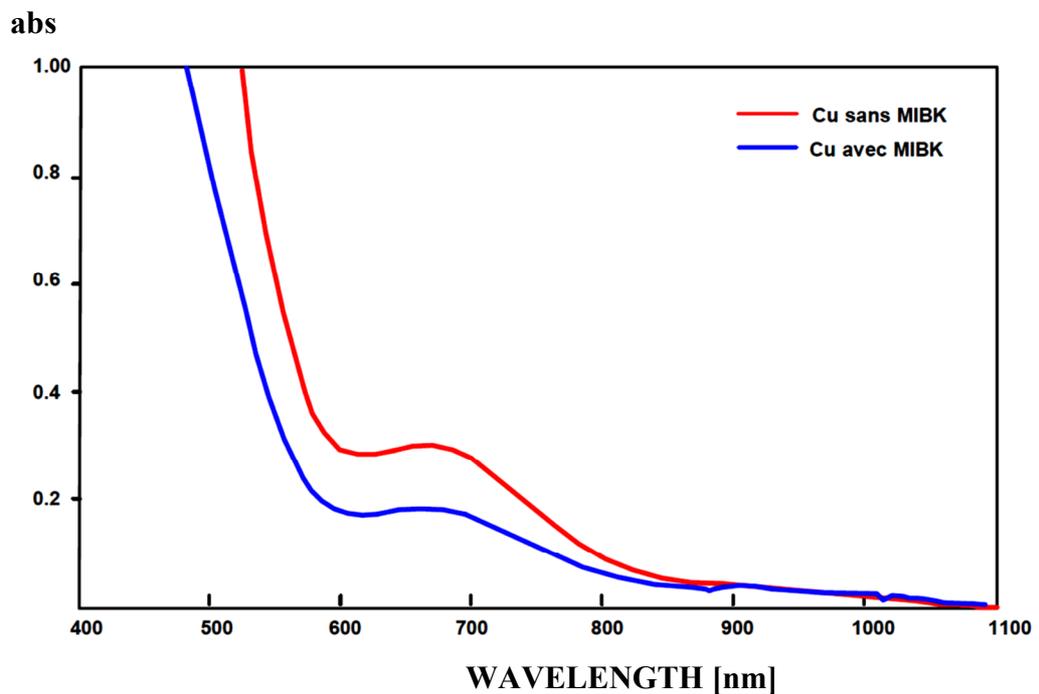


Figure 35: Les spectres électroniques des complexes de cuivre (II) formés en présence et en absence de MIBK ont été réalisés dans le chloroforme.

Chapitre II : Partie Expérimentale

Ces complexes présentent un large épaulement situé entre 600 et 700 nm l'apparente à celle observée dans les complexes octaédriques de cuivre (II). En comparant les deux courbes obtenues en présence et en absence de MIBK, nous remarquons la translation vers les fortes énergies de la transition observée en absence de MIBK par rapport à celle en son présence, ce qui suggère le passage d'une géométrie octaédrique affaiblie dans le premier vers un octaèdre où les ligands axiaux seraient trop éloignés du métal central. Ces ligands pourraient être des molécules d'eau qui seraient évincées par l'agent synergique et conduirait à un complexe octaédrique dont les liaisons axiales sont plus longues.

II-9-2-B/ complexe de cobalt :

Les spectres électroniques des complexes de Co (II) formés en présence et en absence de MIBK ont été réalisés dans le chloroforme (figure 36). Les deux spectres sont identiques et présentent les mêmes bandes, avec une translation vers les fortes énergies de la transition observée en absence de MIBK par rapport à celle en son présence.

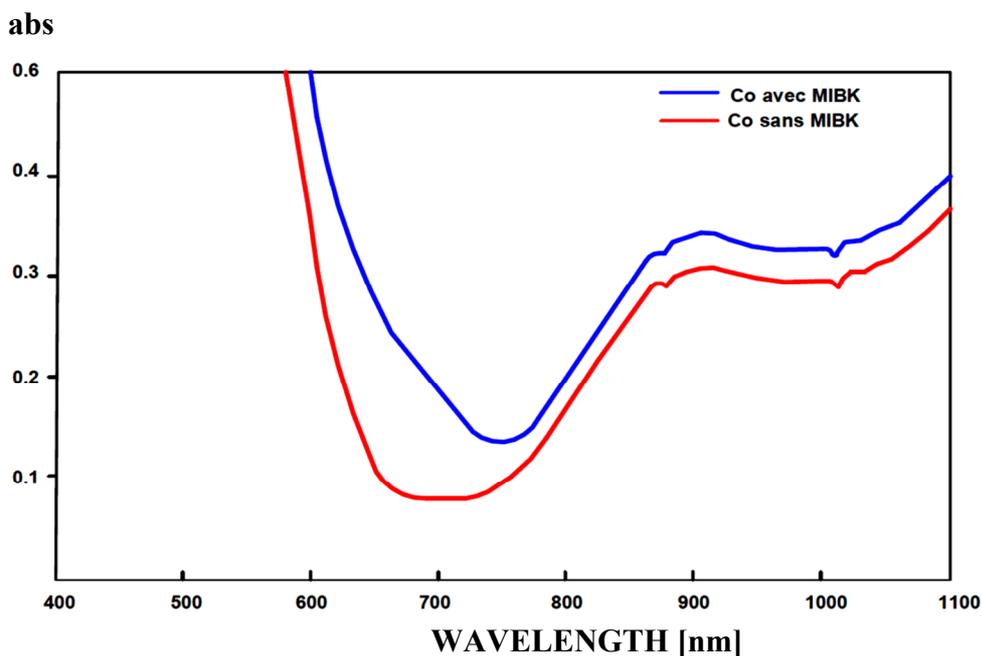


Figure 36: Les spectres électroniques des complexes de cobalt (II) formés en présence et en absence de MIBK ont été réalisés dans le chloroforme.

Ces spectres présentent deux groupes d'absorptions correspondant à la coexistence de deux espèces différentes. L'épaulement observé dans région 600-700 nm caractérisant un entourage tétraédrique autour de cobalt (II), l'intensité de cette bande s'avère accrue en

présence de MIBK. Quant à l'épaule située à la région 890-920 nm caractérisant un complexe octaédrique de Co(II).

II-9-2-C / complexe de nickel :

Les spectres électroniques des complexes de nickel (II) avec la HSPT formés en présence et en absence de MIBK ont été réalisés dans le chloroforme (figure 37). Ces spectres montrent une bande située à 620 nm, un épaulement dans la région 750-790 nm et une bande large située à 950-1000 nm. Toutes ces bandes sont en accord avec un entourage octaédrique autour de nickel (II).

En comparant les deux spectres on trouve une translation vers les fortes énergies de la transition observée en présence de MIBK par rapport à celle en son absence, ce qui suggère la participation des molécules de MIBK dans la coordination de Ni (II) et les positions axiales de l'octaédre sont probablement occupés par des molécules d'eau qui sont remplacées par des molécules de l'agent synergique.

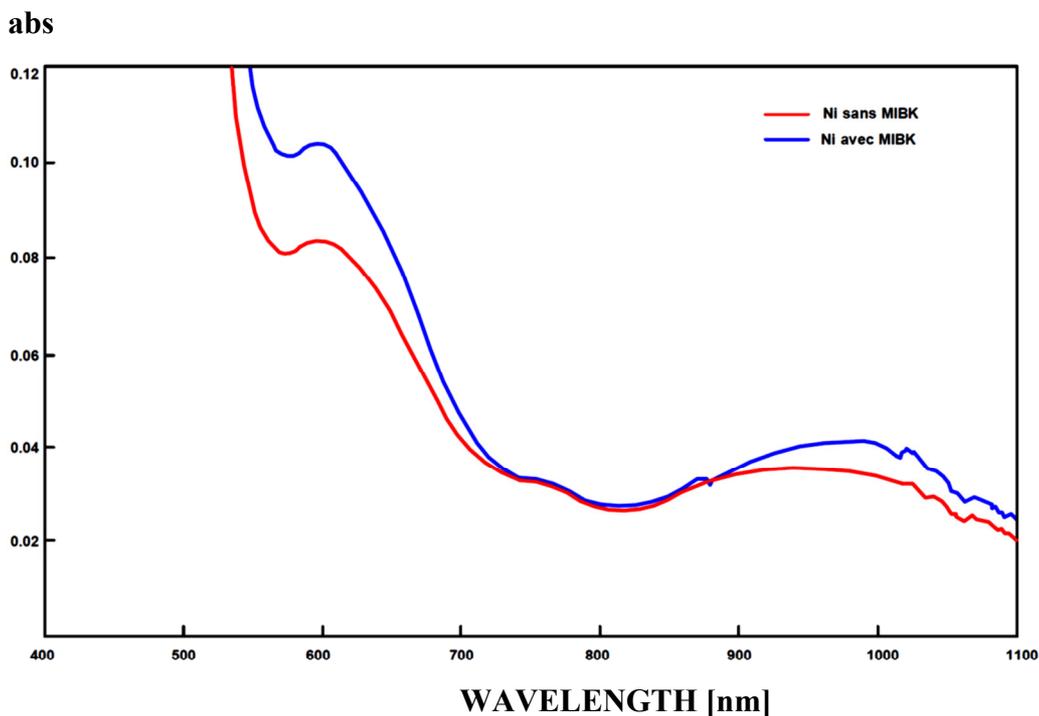


Figure 37: Les spectres électroniques des complexes de nickel (II) formés en présence et en absence de MIBK ont été réalisés dans le chloroforme

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'extraction liquide-liquide des métaux lourds avec l'utilisation des extractants organiques (à base de Schiff). Cette technique joue un rôle très important dans le domaine de recherche et dans le domaine industriel.

Nous avons utilisé, de notre part, la méthode analytique des pentes pour déterminer, les géométries des complexes organométalliques obtenus lors de l'extraction de cuivre (II), cobalt(II) et nickel(II) avec la salicylidène para-toluidine (HSPT). Nous avons pu déterminer la stœchiométrie de chaque complexe extrait pour chaque métal.

➤ L'effet du pH : en traçant $\log D = f(\text{pH})$ à divers concentrations pour chaque métal. Nous avons trouvé que l'extraction augmente en augmentant le pH du milieu.

➤ L'effet de la concentration : en traçant les courbes $\log D = f(\log [\text{HL}]_{\text{org}})$ à pH constant. Nous avons trouvés que l'extraction augmente en augmentant la concentration de l'extractant.

➤ On a trouvé que les espèces métalliques extraits sont : pour le cuivre(II) et le cobalt(II) un mélange de : CuL_2 et $\text{CuL}_2(\text{HL})$ et CoL_2 et $\text{CoL}_2(\text{HL})$ et une espèce métallique de type NiL_2 pour le nickel(II).

Et dans la deuxième partie de notre travail nous avons étudié l'effet de la présence d'un agent synergique, tel que le méthylisobutylkétone (MIBK), sur l'extraction des trois métaux. Nous avons trouvé :

➤ Effet de pH en présence de MIBK : en traçant $\log D = f(\text{pH})$ à divers concentrations pour chaque métal. L'extraction augmente en augmentant le pH du milieu.

➤ L'effet de la concentration en MIBK : en traçant les courbes $\log D = f(\log [\text{MIBK}]_{\text{org}})$ à pH constant. Nous avons trouvé que l'extraction augmente en augmentant la concentration de l'agent synergique. On a trouvé pour :

➤ Le nickel(II) que l'effet synergique est observé pour toutes les concentration et l'espèce extraite est de type $\text{NiL}_2(\text{MIBK})_2$.

➤ Pour le cuivre(II) l'effet synergique est observé pour les faibles concentration et les espèces extraites sont de type $\text{CuL}_2(\text{MIBK})_2$ et $\text{CuL}(\text{HL})(\text{MIBK})$.

Conclusion générale

➤ Ce qui concerne le cobalt en présence de l'agent synergique, l'effet synergique est observé, mais d'une façon désordonnée par rapport aux différentes concentrations. Cela ne nous permet pas de déduire le nombre des molécules de MIBK qui entre dans la coordination du métal.

Les données spectrales de l'infrarouge et de UV-VIS réalisés en présence et en absence du MIBK vient pour confirmer que la géométrie des espèces extraites à chaque fois est complétées par des molécules d'eau. Et nous avons trouvé que :

- Pour le cuivre (II) et le nickel(II) la géométrie des complexes est octaédrique.
- Pour le cobalt (II), on un mélange entre une géométrie octaédrique et tétraédrique.

Les résultats obtenus permettent, par ailleurs, des perspectives nouvelles en visant l'amélioration de pouvoir extractif de la salicylidène para-toluidine en présence de méthylisobutylkétone (MIBK) pour la séparation et purification dans le domaine industriel.

Références Bibliographiques

- [1] P. Lambelet et W. Baner; Les technique de séparation; université de Lausanne; Page 3; (2001).
- [2] D. Rouze; Introduction au génie des procédé; 3^{ème} édition; Paris; Page 385; (2008).
- [3] S. Baluja, A. Solanki et N.Kachhadia; Journal of société chimique iranienne; Vol 3; Pages 312-317; (2006).
- [4] D. Darvishia, D.F. Haghshenasa, E. K. Alamdarib, S.K. Sadrnezhaada et M. Halalia; Journal of Hydrometallurgy; Vol 77; Pages 227-238; (2005).
- [5] M.C. da Silva, D.L. da Silva, L. V. Modolo, B. R. Alves, M. A. Resende et V. B. M Cleide; Journal of Advanced Research; Vol 2; Pages 1-8; (2011).
- [6] A. pasini, E. Bernini, M. Scaglia et G. d. Santis; Journal of vhedron; Vol 15; Pages 4461-4467 ; (1996).
- [7] L.Ivan et M. Dukov; Journal of Atanassova Hydrometallurgy; Vol 68; Pages 89-96; (2003).
- [8] E. Bou-Maroun, A. Boos et J. G. G. D. Genevi; Journal of Separation and Purification Technology; Vol 53; Pages 250-258 ; (2007).
- [9] J. Qiong, W. Jie, L. Teig-Teig et Z. Wei-Hong; Chinese journal of analytical chemistry; Vol 36 ; Pages 619-622; (2008).
- [10] J. Durandet et A. Ruff; L'extraction par solvant; 2^{ème} édition; Page 567; (2002).
- [11] R. Rhole; Extraction liquide-liquide; 2^{ème} édition; Pages 6-7; (2001).
- [12] P.Withier; Le pétrole raffinage et génie chimique; 2^{ème} édition; Paris; Pages 465-466; (1972).
- [13] J. Leybros et p. Frémaux; Extraction liquide-liquide aspects théoriques; Technique de l'ingénieur; J2762; Page 3; (1999).
- [14] J. Leybros et p. Frémaux; Extraction liquide-liquide aspects théoriques; Technique de l'ingénieur; J2762; Page 4; (1999).
- [15] G. Cote; Extraction liquide-liquide définition du procédé-réactifs industriel; Technique de l'ingénieur; J2763; Page 2; (1999).
- [16] G. Cote; Extraction liquide-liquide définition du procédé-réactifs industriel; Technique de l'ingénieur; J2763; Page 3; (1999).
- [17] E. JOBIN ; Thèse doctorat; Page 37; (2009).
- [18] R. Rhole; Extraction liquide-liquide; 2^{ème} édition; Pages 4-5;(2001).
- [19] A.Ghezali; Thèse ing; Page 17; (2005).

Références Bibliographiques

- [20] G. Cote; Extraction liquide-liquide définition du procédé-réactifs industriel; Technique de l'ingénieur; J2763; Pages 12-13; (1999).
- [21] G. Cote; Extraction liquide-liquide définition du procédé-réactifs industriel; Technique de l'ingénieur; J2763; Page14; (1999).
- [22] G. Cote; Extraction liquide-liquide définition du procédé-réactifs industriel; Technique de l'ingénieur; J2763; Page 15; (1999).
- [23] P. Lambelet et W. Baner; Les technique de séparation; Université de Lausanne; Page 15; (2001).
- [24] P. Lambelet et W. Baner; Les technique de séparation; Université de Lausanne; Page 3; (2001).
- [25] P. Lambelet et W. Baner; Les technique de séparation; Université de Lausanne; Page 25; (2001).
- [26] E. Koller; Aide-mémoire Génie chimique; 3^{ème} édition; Page 492; (2009).
- [27] E. Koller; Aide-mémoire Génie chimique; 3^{ème} édition; Pages 493-495; (2009).
- [28] E. Koller; Aide-mémoire Génie chimique; 3^{ème} édition; Page 496; (2009).
- [29] E. Koller; Aide-mémoire Génie chimique; 3^{ème} édition; Page 497; (2009).
- [30] K. OUARI; Thèse Doctorat; Page 53;(2008).
- [31] M. Taube, S. Siekierski et M. Nukleonika; Vol 6;Pages 489-502; (1961).
- [32] T.V. Healy, G. Hundbuch et B. Teil; Springer Verlag Berlin; Page 360; (1975).
- [33] D.J.White, N.Laing, H.Miller et S.Coles; Chimie analytique; Pages 341-145; (1997).
- [34] N. Irving, D.N. Edincton et J.Inorg; chimie Nucléaire; vol 15; pages 158-170; (1960).
- [35] C.H. Depuy et F.I. Rinehart; Introduction to Organic Chemistry; 2^{ème} Ed; London; Page 1; (1975).
- [36] Z.K.N. Horseeva et L.A. Alekseev; Chimie pharmaceutique; Vol 5; Page 30; (1992).
- [37] S.H. Baiu, M. El-ajaily et N. M. Mahmoud; Asian journal of chemistry; vol 1; Pages 5-10; (2009).
- [38] M. Vesna, J. Tibor et J. Serb; Springer Verlag Berlin; Vol 5; Page 367; (2002)
- [39] B. VALEUR; Classification périodique des éléments; Technique de l'ingénieur; K78; Page3; (1999).