

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

-----  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

**MEMOIRE DE MASTER**

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

## **THEME**

**Effet des diluants sur l'extraction des ions  $Cd^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  par la 3-phényl-4-benzoyl-5- isoxazolone (HPBI)**

Présenté par: **Melle YEBBOU NORA**

Soutenu publiquement le 02 /07/2018, devant le jury d'examen composé de:

Mr. SAHMOUNE Amar	Professeur	U.M.M.T.O	Président
Mme. KLALECHE/MITICHE Lynda	MCA	U.M.M.T.O	Rapporteuse
Mr. BERRADJ Omar	MCB	U.M.M.T.O	Examineur
Mr. MIRAOUI Abdelkader	MCB	U.M.M.T.O	Examineur

## ***REMERCIEMENTS***

*Ce travail a été réalisé au département de chimie de la faculté des Sciences de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou sous la direction de Mme Mitiche/KlalecheLynda, Maître de Conférences Classe A à l'UMMTO, que je remercie pour l'intérêt qu'elle a porté à cette étude et pour ses nombreux conseils, ainsi que pour son soutien et son suivi permanent.*

*Je remercie également Mr Sahmoune Amar, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou de m'avoir fait honneur de présider le jury de soutenance et pour toute l'aide qu'il m'a apportée pour la réalisation de ce travail.*

*Mes remerciements les plus vifs s'adressent aussi à Mr. Berradj Omar, Maître de conférences Classe B à l'Université de Tizi-Ouzou, d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer mon travail.*

*Que Mr. Miraoui Abdelkader, Maître de conférences Classe B à l'Université de Tizi-Ouzou, trouve mes vifs remerciements pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Un grand merci à tous les membres de notre équipe de recherche « Matériaux et Procédés pour l'Environnement » de Tizi-Ouzou pour leur aide et pour leur sympathie. Je remercie ainsi Melle MEZIANI Rabéa, doctorante à l'UMMTO, pour son aide, sa gentillesse, son soutien moral et surtout sa disponibilité.*

*Enfin, je remercie ma famille et mes proches pour leur soutien et pour leurs encouragements permanents.*

# SOMMAIRE

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
------------------------------------	---

## **Chapitre I : Généralités et rappels bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide**

I. Généralités sur les métaux.....	3
I.1. Introduction.....	3
I.2. Aspect théorique des métaux.....	3
I.2.2. Le zinc.....	3
I.2.3. Le cadmium.....	3
I.3. Extraction liquide-liquide des ions métalliques.....	5
I.3.1. Introduction.....	5
I.3.2. Définition.....	6
I.3.3. Paramètres d'extraction.....	6
I.3.4. Evaluation d'une extraction liquide-liquide.....	8
I.3.4.1. Loi de distribution.....	8
I.3.4.2. Coefficient de distribution.....	10
I.3.4.3. Efficacité de l'extraction (Rendement d'extraction).....	10
I.3.4.4. Facteur de séparation $\alpha_{MN}$ .....	10
I.3.4.5. Les différents types d'extraction liquide-liquide.....	11
I.4. Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par le HBPI.....	11

## **Chapitre II: Techniques expérimentales**

II.1. Produits chimiques.....	13
II.1.a. Solvants organiques utilisés.....	13
II.1. b; Choix de l'extractant.....	14
II.2. Expériences d'extraction liquide-liquide.....	15
II.2.1. Dispositif expérimental de l'extraction liquide-liquide.....	15
II.2.2. Procédure expérimentale.....	16
II.3. Méthode d'analyse et de caractérisation.....	16

II.3.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA).....	16
III.3.2. Spectroscopie infrarouge (IR).....	17
III.3.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	18

### **Chapitre III : Résultats et discussions**

III. Résultats et discussions.....	20
III.1. Introduction.....	20
III.2. Comportement de HPBI en phase liquide-liquide.....	20
III.2.1. Partition entre phases liquides et dissociation de HPBI .....	20
III.2.2. Titration de HPBI en système biphasique.....	22
III.2.3. Détermination de la constante d'acidité globale de HPBI (pK <sub>A</sub> ).....	23
III.2.4. Détermination du coefficient de partage (K <sub>d</sub> ).....	24
III.2.5. Détermination de la constante d'acidité (K <sub>a</sub> ).....	25
III. 3. Spectre Infrarouge de la molécule HPBI.....	26
III. 4. Spectre RMN de la molécule HPBI.....	27
III. 4. 1. RMN du proton <sup>1</sup> H de HPBI.....	28
III. 4.2. RMN du carbone <sup>13</sup> C de HPBI.....	30
III.5. Extraction liquide-liquide de métaux par le HPBI.....	31
III.5.1. Extraction du cadmium par HPBI.....	32
III.5.1.1. Effet du pH sur l'extraction du cadmium.....	32
III.5.1.2. Effet du solvant sur l'extraction de Cd <sup>2+</sup> par le HPBI.....	34
III.5.2. Extraction du zinc par le HPBI.....	35
III.5.2.1. Effet du pH sur l'extraction du zinc par le HPBI.....	35
III.5.2.2. Effet du solvant sur l'extraction du zinc par le HPBI.....	37
III.5.2.3. Effet d'un sel de fond de la phase aqueuse sur l'extraction de Zn(II).....	38
III.5.3. Comparaison de l'extraction du cadmium et du zinc.....	40
III.6. Conclusion.....	40
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>42</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>44</b>

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

## **INTRODUCTION GENERALE**

La pollution par les métaux provient essentiellement des ions métalliques comme ceux de l'arsenic, du chrome, de l'aluminium, du nickel et du zinc ou bien de ceux des métaux lourds beaucoup plus toxiques et dangereux tels que le cadmium, le plomb et le mercure. Les principales sources d'émission de ces métaux sont les rejets industriels notamment ceux des tanneries (cadmium et chrome) et du ruissellement des eaux de pluie sur les toitures et les routes (zinc, cuivre, plomb). La récupération de ces métaux à partir des rejets s'avère donc nécessaire. Plusieurs procédés sont exploités dans le traitement des rejets, les plus courants sont l'extraction par solvant, les résines échangeuses d'ions et la précipitation. Parmi ces procédés, l'extraction par solvant est la technique la plus employée dans le traitement de minerais ou de rejets chargés en métaux.

Dans ce travail, nous avons étudié l'extraction par solvant du zinc et du cadmium par la 3-phényl-4-benzoyl-5-isoxazolone (HBPI) dans le chloroforme, le toluène et le xylène à partir du milieu aqueux nitrate. Le choix de l'extractant HPBI est fait sur la base de sa grande efficacité à complexer et à extraire les métaux à partir de milieux fortement acides et ce, grâce à ses groupements fonctionnels complexants et à son pKa très bas (1,23).

Ce travail présenté dans ce mémoire sera organisé de la manière suivante:

Dans le premier chapitre, nous présentons une étude bibliographique exhaustive sur la chimie du zinc et du cadmium ainsi que la description du procédé d'extraction liquide-liquide appliqué à leur étude.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les moyens matériels mis en œuvre, la description de la méthode expérimentale d'extraction liquide-liquide ainsi que la technique de dosage par la spectrométrie d'absorption atomique exploitées dans ce travail.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats de l'extraction liquide-liquide des deux métaux par le HPBI et l'influence de la nature du solvant organique sur leurs extractions.

Nous terminerons notre étude par une conclusion générale où sont récapitulés les principaux résultats obtenus.

CHAPITRE I

**GÉNÉRALITÉS ET RAPPELS  
BIBLIOGRAPHIQUES SUR  
L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE**

## **Chapitre I: Généralités et rappels bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide**

### **I. Généralités sur les métaux**

#### **I.1. Introduction**

Les métaux lourds sont des éléments métalliques naturels, ils sont caractérisés par un poids spécifique supérieur à  $5\text{g/cm}^3$ . On les retrouve sous plusieurs formes dans les trois compartiments de l'environnement. Certains métaux sont toxiques tels que : Cd, Pb, Hg, As, etc.. D'autres sont nécessaires à la vie en faibles quantités tels que le Zn, Fe, Cu, Ni, W et V. Ce qui nous met dans l'obligation de développer des techniques de séparation et de récupération qui prend en compte les propriétés physiques et chimiques de ses éléments.

#### **I.2. Aspect théorique des métaux**

Nous nous intéressons à décrire les deux métaux étudiés le zinc et le cadmium.

##### **I.2.2. Le zinc**

Le zinc est un élément chimique de symbole Zn et de numéro atomique 30. C'est le 24<sup>ème</sup> élément le plus abondant dans l'écorce terrestre. Il est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol et il est essentiel pour la santé de l'homme. Cependant, le rejet dans la nature de quantités importantes engendrées par les activités humaines, peut provoquer des problèmes de santé graves et constituer une menace pour le bétail et pour les plantes. La production mondiale du zinc ne cesse d'augmenter, ce qui signifie que de plus en plus de zinc se retrouve dans l'environnement [1].

- **Toxicité**

Le zinc est un oligo-élément nécessaire à la santé humaine. La carence en zinc provoque une perte d'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur et un ralentissement de la cicatrisation des blessures. L'excès de zinc peut être à l'origine de crampes d'estomac, de vomissements ou encore d'anémie.

##### **I.2.3. Le cadmium**

Le cadmium est un élément chimique de symbole Cd appartenant à la 5<sup>ème</sup> période et à la 12<sup>ème</sup> colonne du tableau périodique. C'est un élément de transition du bloc d. Il est relativement rare. Il n'existe pas naturellement à l'état natif.

- **Toxicité**

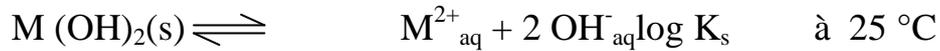
L'exposition au cadmium conduit à des maladies comme l'obstruction des poumons, des maladies rénales, l'anémie, la migraine et provoque la maladie d'Itai-Itai (fragilité des os). L'OMS recommande de ne pas dépasser un taux de 5 à 7 µg/Kg par semaine. La valeur limite d'exposition aux fumées d'oxydes de cadmium est de 0,05mg/cm<sup>3</sup> [2].

Nous avons consigné quelques paramètres qui permettent de prévoir les propriétés physiques et chimiques des deux éléments étudiés.

	<b>Zinc</b>	<b>Cadmium</b>
<b>Masse atomique</b>	65,40 g/mole	112,4 g/mole
<b>Masse volumique</b>	7,11 g/cm <sup>3</sup>	8,7 g/cm <sup>3</sup>
<b>Point de fusion</b>	419,52 °C	321 °C
<b>Point d'ébullition</b>	907 °C	767 °C
<b>Rayon atomique</b>	0,140 nm	0,154 nm
<b>Rayon ionique</b>	0,074 nm	0,097
<b>Potentiel standard</b>	-0,76 V	-0,402 V
<b>Configuration électronique</b>	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>
<b>Energie de 1ère ionisation</b>	904,5 Kj/mol	866 Kj/mol
<b>Densité</b>	7,13g/cm <sup>3</sup>	8,6g /cm <sup>3</sup>
<b>Couleur</b>	Gris bleuté brillant	Argentée
<b>Minerais</b>	Sphalérite (ZnS) Hemimorphite (Zn <sub>4</sub> SiO <sub>7</sub> (OH) <sub>2</sub> ,H <sub>2</sub> O	Oxyde de cadmium (CdO) Sulfure de cadmium (CdS)

**Tableau I.1: Paramètres physico-chimiques des métaux étudiés.**

En solution aqueuse, les ions métalliques  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  à l'état libre peuvent être présents seulement à des valeurs de pH inférieures aux valeurs du pH de précipitation de ces ions sous formes d'hydroxydes. Les valeurs du pH de début de précipitation des hydroxydes de ces ions ont été ainsi déterminées suivant l'équation :



$$K_s = [M^{2+}]_{aq} \times [OH^{-}]_{aq}^2 = [M^{2+}]_{aq} \times 10^{(-28 + 2 \text{ pH})}$$

$$\log K_s = \log [M^{2+}]_{aq} - 28 + 2 \text{ pH}$$

$$\text{pH} = 1/2 \log K_s - 1/2 \log [M^{2+}]_{aq} + 14$$

$$K_s [Zn(OH)_2] = 10^{-17} \text{ à } 25^{\circ}C$$

Pour  $[Zn^{2+}]_{aq} = 10^{-3} \text{ M}$ , le pH de début de précipitation est de 7.

$$K_s [Cd(OH)_2] = 1,2 \cdot 10^{-14} \text{ à } 25^{\circ}C$$

Pour  $[Cd^{2+}]_{aq} = 10^{-3} \text{ M}$ , le pH de début de précipitation est de 8,8.

### **I.3.Extraction liquide-liquide des ions métalliques**

#### **I.3.1. Introduction**

Depuis plusieurs années, l'extraction liquide-liquide est l'une des techniques appliquée à la chimie analytique pour la séparation et la concentration des métaux du fait de sa grande sélectivité. Cette technique est utilisée dans de nombreuses industries, dans des domaines aussi variés que l'hydrométallurgie, l'industrie nucléaire, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique ou encore l'industrie alimentaire.

Dans cette partie, nous nous attacherons à donner quelques généralités et à décrire les principes de l'extraction liquide-liquide, ainsi que, quelques unes de ses applications dans la séparation et la récupération des métaux.

### **I.3.2. Définition**

L'extraction liquide -liquide ou par solvant est une opération physico-chimique de séparation qui permet de réaliser le transfert d'une ou plusieurs espèces chimiques (solutés) initialement contenues dans une phase aqueuse liquide vers une phase organique non miscible dans laquelle est dissoute une molécule organique appelée extractant.

Le soluté à extraire est transféré d'une phase à l'autre jusqu'à ce que s'établisse l'état d'équilibre thermodynamique [3,4].

### **I.3.3. Paramètres d'extraction**

L'extraction est conditionnée par différents paramètres physiques tels que la température et l'agitation et dépend aussi des paramètres chimiques liés à la phase organique (concentration et nature de l'extractant, nature de diluant) et la phase aqueuse (concentration et nature des ions métalliques) [5].

- **Diluant**

C'est un composé organique qui n'aurait d'influence sur l'extraction des ions métalliques que sur des propriétés physiques selon les données de la littérature [6]. Il doit posséder une grande inertie chimique, une faible volatilité et une densité suffisamment différente de celle de l'eau, pour permettre une dissolution des composés électriquement neutres et une séparation des phases.

La plupart des diluants organiques utilisés en extraction liquide-liquide sont exempts d'atomes fortement donneurs, ainsi ils ne forment pas de liaisons de coordination avec le métal. On peut les classer, suivant leur nature:

1. non polaire (hydrocarbures aliphatiques);
2. polaire et polarisable (hydrocarbures aromatiques halogénés);
3. non polaire mais polarisable (hydrocarbures aromatiques, halocarbures);
4. polaire, polarisable et susceptible d'établir des liaisons hydrogène ( $\text{CHCl}_3$ ); ils peuvent agir à travers des forces dispersives, d'interactions de dipôles et parfois à travers des liaisons  $\pi$  ou H.

Les diluants les plus utilisés sont : les alcools volumineux, les composés substitués chlorés et les diluants polaires de grande constante diélectrique.

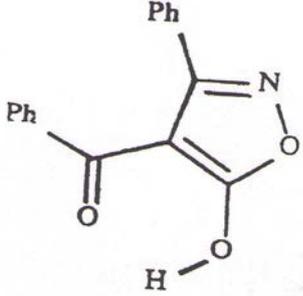
• **L'extractant**

L'extractant est généralement un composé organique caractérisé par un poids moléculaire élevé, possédant le pouvoir de former avec le soluté métallique un complexe organométallique soluble dans la phase organique. Le choix de ce composé à haute efficacité est un élément clé du procédé d'extraction.

Un bon extractant doit avoir :

- Une capacité d'extraction importante avec un rapport de distribution compris entre 5 et 50
- Une solubilité élevée en phase organique et très faible dans la phase aqueuse
- Une stabilité thermique et mécanique élevée
- Une grande sélectivité vis à vis du soluté à extraire
- Un faible coût et une faible toxicité.

L'extractant choisi dans notre travail est présenté dans le tableau II.1.

Nom chimique et marque commerciale	Structure chimique
Acide 3-phényl-4-benzoyl-5-isoxazolone (HPBI)	

**Tableau II.1: Nom et structure chimique de l'extractant.**

### **I.3.4. Evaluation d'une extraction liquide-liquide**

#### **I.3.4.1. Loi de distribution**

L'extraction liquide-liquide est basée sur le partage d'une espèce métallique M entre deux phases non miscibles, lors de ce transfert, le potentiel chimique du soluté diminue en phase aqueuse alors que celui de la phase organique augmente.

$$\begin{aligned}\mu_{M(aq)} &= \mu_{M(aq)}^{\circ} + RT \log (a_{(aq)}) \\ \mu_{M(org)} &= \mu_{M(org)}^{\circ} + RT \log (a_{(org)})\end{aligned}$$

a : activité thermodynamique de M dans la phase aqueuse et organique.

$\mu_M$ : potentiel chimique de M dans la phase aqueuse et organique.

T : température absolue.

R : constante des gaz parfaits.

A l'équilibre, les potentiels chimiques de l'espèce métallique sont égaux dans les deux phases:

$$\mu_{M(aq.)} = \mu_{M(org.)}$$

Les indices aq. et org. désignent respectivement les phases aqueuse et organique.

Par définition,

$$\mu_{M(aq.)} = \mu_{M(aq.)}^{\circ} + RT \log a_{M(aq.)}$$

$$\mu_{M(org.)} = \mu_{M(org.)}^{\circ} + RT \log a_{M(org.)}$$

- a : activité thermodynamique de M dans la phase aqueuse et organique ;

-  $\mu_M$  : potentiel chimique de M dans la phase aqueuse et organique.

A l'équilibre d'extraction :

$$\mu_{M(aq.)} = \mu_{M(org.)} \Leftrightarrow a_{M(org.)} / a_{M(aq.)} = e^{+\Delta\mu^{\circ} / RT} = P_M$$

$\Delta\mu_0$ : enthalpie libre standard de transfert d'une mole de M d'une phase à l'autre ;

T : température absolue ;

R : constante des gaz parfaits.

A la température et pression constante, le rapport  $a_{M(\text{org.})} / a_{M(\text{aq.})}$  soit constant à l'équilibre.

$$a_{M(\text{org.})} / a_{M(\text{aq.})} = P_M \quad P_M: \text{ est la constante de distribution}$$

Dans chaque phase, l'activité thermodynamique « a » est liée à la concentration « $C_M$ » par la loi de Bertholet Nernst :

$$a_M = f_M \cdot C_M \quad f_M : \text{ facteur d'activité}$$

On a :

$$P_M = f_{M(\text{org.})} \cdot C_{M(\text{org.})} / f_{M(\text{aq.})} \cdot C_{M(\text{aq.})} = e^{+\Delta U^0} / RT$$

La détermination de la constante de distribution  $P_M$  pourra être réalisée si :

- les facteurs d'activités sont connus (calculés par la loi de Debye-Huckel pour les solutions électrolytiques [4] ;
- les solutions sont diluées (alors  $f_M \rightarrow 1$ ,  $f_M \approx 1$ ).

Cependant, à la force ionique constante dans la phase aqueuse,  $P_M$  peut être alors intégré dans une constante conditionnelle  $P'_M$  ( $f_M \rightarrow 1$ ).

$$\text{Alors :} \quad P'_M = C_{M(\text{org.})} / C_{M(\text{aq.})}$$

### I.3.4.2. Coefficient de distribution

La distribution d'un soluté entre les deux phases à l'équilibre est donnée par le coefficient de partage. Ce coefficient mesure le rapport entre la concentration de l'ion en phase organique et aqueuse à l'équilibre.

On définit le coefficient de distribution ou de partage  $D_M$  par la relation suivante :

$$D_M = \frac{\Sigma C_{M(org)}}{\Sigma C_{M(aq)}}$$

$\Sigma C_M$ : concentration totale du métal sous toutes ses formes dans la phase aqueuse ou organique.

### I.3.4.3. Efficacité de l'extraction (Rendement d'extraction)

Le pourcentage d'extraction est défini par  $E\%$  est la quantité de soluté extraite dans la phase organique par rapport à la quantité de soluté présente dans la phase aqueuse initiale.

Il s'exprime de la façon suivante :

$$E\% = \frac{[Mn+]_{org}}{[Mn+]_{aq,init}} \times 100 = \frac{[Mn+]_{aq,init} - [Mn+]_{aq,final}}{[Mn+]_{aq,init}} \times 100$$

- **Efficacité ou rendement de réextraction**

Le rendement de réextraction peut être calculé en utilisant l'équation suivante :

$$R\% = \frac{[Mn+]_{aq,réex}}{[Mn+]_{aq,init}} \times 100$$

Où :

$[Mn+]_{aq,réex}$  est la concentration du cation métallique dans la phase aqueuse de réextraction.

### I.3.4.4. Facteur de séparation $\alpha_{MN}$

Le facteur de séparation de deux espèces métalliques M et N est défini comme le rapport des coefficients de distribution établis dans les mêmes conditions.

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

### **I.3.4.5. Les différents types d'extraction liquide-liquide**

Selon la nature chimique des extractants et les interactions chimiques entre les solutés et les solvants, Lo Baird et Hanson [7] classifient les phénomènes d'extraction en quatre catégories principales :

1. l'extraction par échange de cations (extractants acides);
2. l'extraction par échange d'anions (extractants basiques);
3. l'extraction par chélation (agents chélatants);
4. l'extraction par solvation (extractants neutres).

### **I.4. Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par le HBPI**

Nous présentons dans cette partie tous les travaux portant sur l'extraction des métaux par la 3-phényl-4-benzoyl-5-isoxazolone (HPBI).

Les extractions des métaux ont été essentiellement décrites par M. Matsui [8] et surtout G. N. Rao, qui a été, avec son collaborateur, A. Jyothi [9-13], le premier à s'intéresser aux propriétés extractives des 4-acyl-5-hydroxy-isoxazoles et plus particulièrement à celles du 3-phényl-4-benzoyl-5-isoxazolone (HPBI).

Le HPBI présente une constante de dissociation acide ( $pK_a = 1,23$ ) [14] nettement supérieure à celle de son homologue pyrazole (1-phényl-3-méthyl-4-benzoyl-5-hydroxy-pyrazolone (HPMBP)) de  $pK_a = 4$  et des  $\beta$ -dicétones (2-thénoyltrifluoroacétone (HTTA)) de  $pK_a = 6,5$  [15]. Cette acidité élevée des acyl isoxazolones permet l'extraction de cations métalliques à partir de milieux aqueux fortement acides.

Cette grande acidité de HPBI lui procure une plus grande efficacité d'extraction des cations métalliques divalents [12, 13], des terres rares, des actinides [16-19], des éléments trivalents et tétravalents : Al, Ga, In, Fe et Zr à partir des milieux aqueux acides [20-23].

Plus récemment, Arichi et coll. [24] ont étudié l'extraction de l'euporium(III) par les  $\beta$ -cétoénolique: la 3-phényl-4-benzoyl-5-isoxazolone (HPBI), la 3-phényl-4-p-tert-butylbenzoyl-5-isoxazolone (HPtbBI), la 1-phényl-3-méthyl-4-(p-tert-butylbenzoyl)-5-hydroxy-pyrazole (HPMtbBP) et la 1-(p-nitro-phényl)-3-phényl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazole (HNPPLP) à partir du milieu acide nitrique dans le chloroforme. Ils ont montré que l'efficacité d'extraction augmente dans l'ordre suivant : HPMtbBP ( $pK_a= 4,1$ ) < HNPPLP ( $pK_a= 3,2$ ) < HPtbBI ( $pK_a= 1,3$ ) < HPBI ( $pK_a= 1,23$ ).

Cette étude bibliographique montre qu'à part des études réalisées sur la décontamination d'effluents nucléaires, cette molécule de 3-phényl-4-benzoyl-5-isoxazolone (HPBI) n'a pas été testée pour des applications industrielles et très peu de travaux ont été réalisés sur les métaux divalents.

CHAPITRE II

**TECHNIQUES  
EXPÉRIMENTALES**

## II. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Dans ce chapitre, nous présentons les produits chimiques, les montages expérimentaux ainsi que la technique de dosage des métaux étudiés dans ce travail.

### II.1. Produits chimiques

Les solutions aqueuses des ions métalliques  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  sont préparées à partir des sels de nitrates. Dans le tableau II.1 ci-dessus sont consignées quelques caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Produits	Etat physique	Masse molaire (g /mol)	Fournisseur
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_6\text{H}_2\text{O}$	Cristaux	304.48	Sigma-Aldrich
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_6\text{H}_2\text{O}$	Cristaux	297.49	Sigma-Aldrich
$\text{HNO}_3$	Liquide	63.01 (d=1.44)	Prolabo
$\text{CHCl}_3$	Liquide	119.38	CARLO ERBA
HPBI	Cristaux	265.26	Synthétisé dans notre laboratoire

**Tableau II.1: Liste de produits chimiques utilisés.**

#### II.1.a. Solvants organiques utilisés

Le choix du solvant est dicté par leur disponibilité et leurs propriétés physico-chimiques telles que :

- Une densité, une viscosité et une tension interraciale permettant de faciliter les opérations de mélange et de décantation des deux phases.
- Une faible polarité favorisant les interactions dans la phase organique.

Les trois solvants organiques utilisés dans ce travail sont : Le chloroforme, le toluène et le xylène dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau II.2.

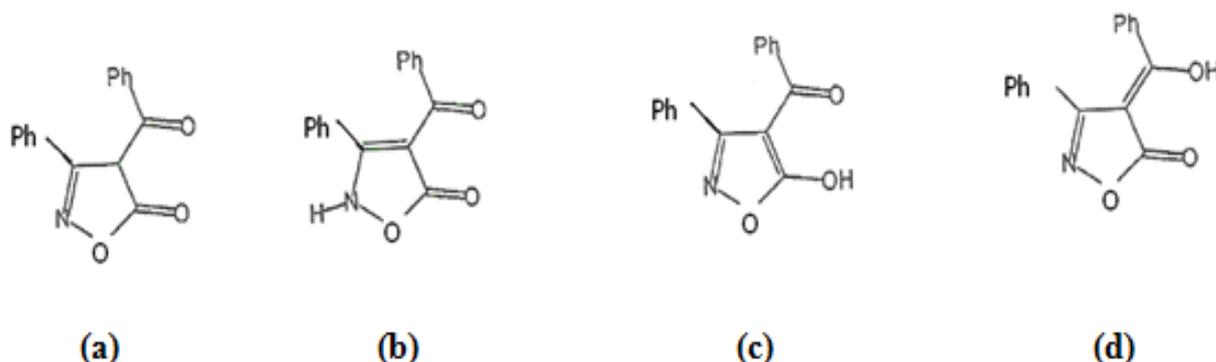
Solvant	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Constante diélectrique	Densité	Solubilité dans l'eau	Fournisseur
Chloroforme	CHCl <sub>3</sub>	119.38	4.8	1,489	insoluble	Sigma-Aldrich
Toluène	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92.14	2.4	0,867	insoluble	Merk
Xylène	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	100.17	2.57	0,88	insoluble	Merk

**Tableau II.2: Propriétés des solvants organiques utilisés.**

### II.1. b. Choix de l'extractant

Le choix de l'extractant est basé sur son pouvoir à extraire un cation métallique à partir d'un milieu aqueux donné et dans un large domaine d'acidité. Cette capacité d'extraction est d'autant plus élevée que l'extractant est peu soluble dans la phase aqueuse.

La 3-phényl-4-benzoyl-5-isoxazolone, notée (HPBI) est la molécule employée. Il s'agit d'un agent extractant chélatant acide de la famille des acyl isoxazolones. Nous l'avons choisi dans cette étude sur la base de sa grande propriété à complexer et à extraire les métaux à partir de milieu aqueux fortement acide grâce à l'acidité de l'hydrogène en  $\alpha$  des deux carbonyles de cette molécule (figure II.1). En général, les solvants polaires (comme le méthanol, l'éthanol) favorisent les formes dicétoniques (a, b) tandis que les solvants apolaires (comme le chloroforme, le toluène, le benzène) favorisent les formes céto-énoliques (c, d)[25].



**Figure II.1. : Formes tautomères de la 3-phényl-4-benzoyl-5-isoxazolone (HPBI).**

## II.2. Expériences d'extraction liquide-liquide

Pour réaliser une extraction liquide/liquide, il doit y avoir la présence de deux phases non miscibles, une aqueuse et une autre organique.

Les phases aqueuses sont des solutions de concentrations initiales  $10^{-3}$  M en cadmium et en zinc et ont été préparées à partir de nitrate de cadmium et de zinc (produits Flucka). L'acide utilisé est  $\text{HNO}_3$  d'une concentration de  $10^{-3}$  M (produit prolabo).

Les phases organiques sont constituées de la 3-phényl-4-benzoyl-5-isoxazolone (HPBI) à la concentration de  $10^{-2}$  M, dissous soit dans le chloroforme, le Xylène ou le Toluène.

### II.2.1. Dispositif expérimental de l'extraction liquide-liquide

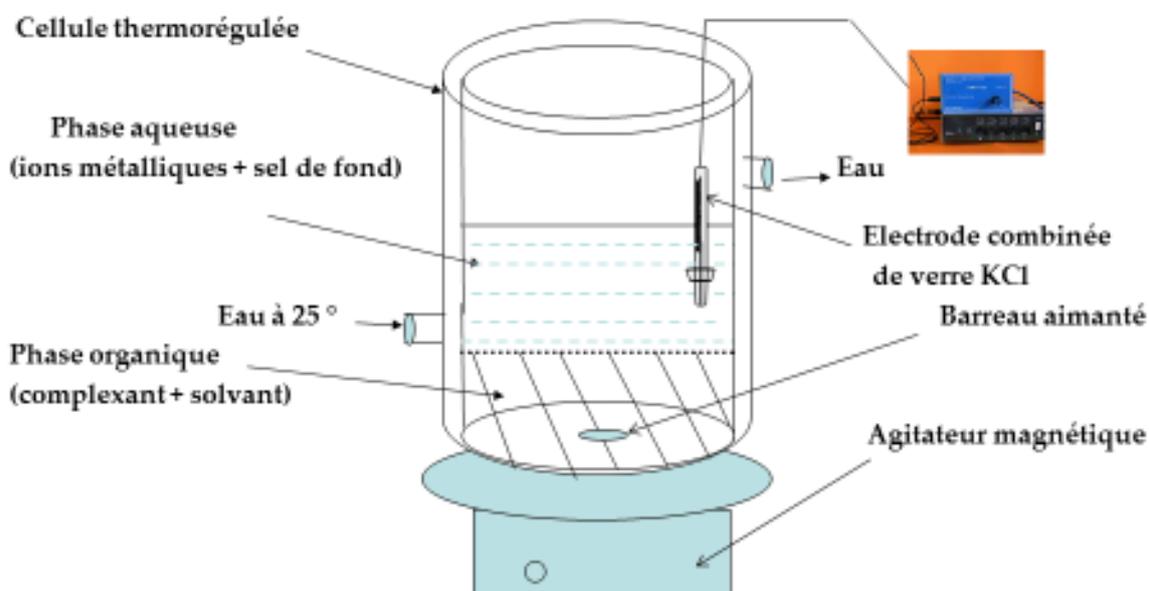


Figure II.2: Dispositif expérimental de la réalisation des extractions.

## II.2.2. Procédure expérimentale

Dans toutes les expériences, 20 ml de phase organique chargée en extractant et 20 ml de phase aqueuse contenant l'espèce métallique à extraire sont mises en contact par agitation. La durée de l'agitation est de 30 minutes, temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre. La phase organique est préalablement équilibrée avec une phase aqueuse de force ionique 1M,

Lorsque l'équilibre est atteint, l'agitation est arrêtée et on note le pH mesuré. Des prélèvements de chaque phase ( $V = 0,5$  ml) sont ensuite réalisés. La concentration du métal en phase aqueuse est déterminée directement après une dilution adéquate.

Plusieurs expériences d'extraction sont effectuées à différentes valeurs de pH de la phase aqueuse. Elles sont réalisées en utilisant la même solution aqueuse, pour laquelle on fait varier à chaque nouvelle expérience la valeur du pH par ajout d'un volume  $V_b$  d'une solution de NaOH à 0.1M.

Pour garder les volumes des deux phases égaux, un même volume  $V_b$  de phase organique est ajouté à cette dernière phase ; cela permet aussi de garder la concentration de l'agent extractant HL, quasiment constante après chaque opération d'extraction. Les résultats obtenus par le biais de ces expériences d'extraction vont permettre de déterminer les constantes d'extraction des différents métaux et les stœchiométries des complexes formés.

## II.3. Méthode d'analyse et de caractérisation

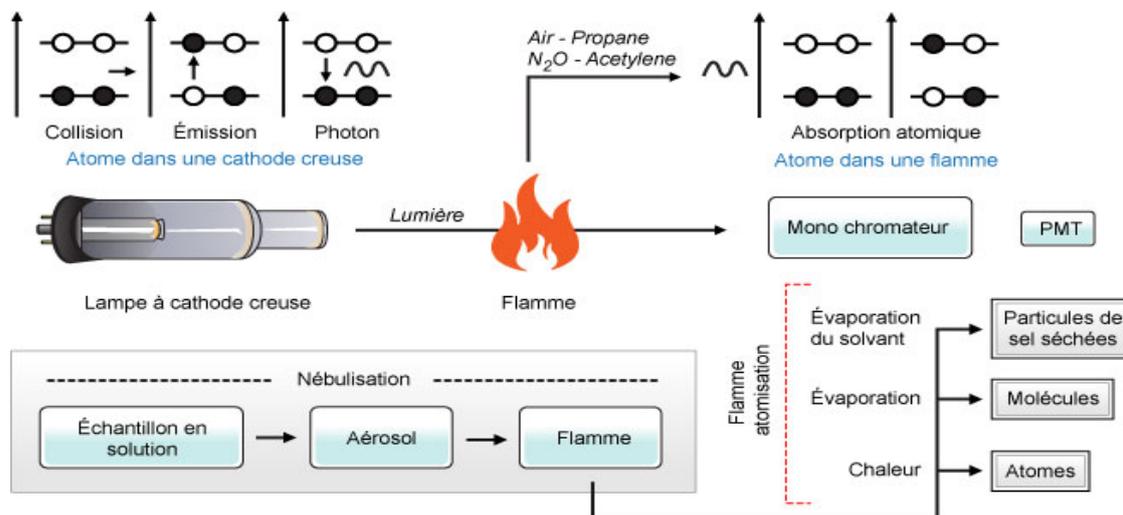
### II.3.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)

Les métaux Zn et Cd étudiés ont été analysés par la spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme air-acétylène à l'aide d'un appareil SHIMADZU AA-6800.

- **Principe**

Les solutions contenant l'espèce métallique sont aspirées et nébulisées. Sous l'effet d'une flamme qui est produite par combustion d'un combustible (acétylène) et d'un carburant (air), l'échantillon est atomisé. Une lampe à cathode creuse émet une onde lumineuse de longueur d'onde typique de l'élément métallique à analyser. La quantité de radiations absorbée dépend du nombre d'atomes de l'élément étudié se trouvant devant le

faisceau. La mesure de l'absorbance de chaque échantillon est traduite en valeur de concentration à partir d'une courbe d'étalonnage réalisée avec des solutions de concentrations connues de l'espèce métallique à doser (figure II.3).



**Figure II.3. Représentation schématique du spectrophotomètre d'absorption atomique.**

Les conditions spectrales de dosage du Cd et du Zn sont les suivantes : Longueur d'onde de dosage du Cd  $\lambda = 228.8 \text{ nm}$  et  $\lambda = 213.86 \text{ nm}$  pour Zn. La gamme d'étalonnage du dosage pour les deux métaux est : 0,1ppm, 0,2ppm, 0,3ppm, 0,4ppm.

### III. 3. 2. Spectroscopie infrarouge (IR)

C'est une technique d'analyse qualitative ; elle est l'une des méthodes les plus efficaces pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles permettant d'identifier les groupements caractéristiques d'une substance donnée.

Le domaine infrarouge se subdivise en trois régions : l'infrarouge proche (IRP:  $13333-4000 \text{ cm}^{-1}$ ), l'infrarouge moyen (IRM :  $4000-700 \text{ cm}^{-1}$ ) et l'infrarouge lointain (IRL:  $700-10 \text{ cm}^{-1}$ ).

Pour déterminer les groupements fonctionnels de la molécule de HPBI, des spectres IR sont enregistrés sur un appareil de type BIO-RAD FTS 165 entre  $4000$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$  par les pastilles de KBr.

### III.3.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectrophotométrie de RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) est une méthode spectroscopique récente (1950-1960) qui est très utile pour l'identification et l'analyse des composés organiques, elle donne des renseignements sur le squelette hydrocarboné. Elle est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques ; elle s'appuie sur l'existence de moments magnétiques nucléaires que possèdent certains éléments. Un champ magnétique  $B_0$  appliqué à un ensemble de spins nucléaires conduit à une orientation de ceux-ci et à une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du système de spins. Les fréquences de résonance dépendent de l'orientation de  $B_0$ .

La RMN a un grand intérêt en chimie organique ; elle est adaptée à l'étude des composés amorphes ; c'est une méthode d'analyse quantitative, elle donne la proportionnalité directe de l'intensité du signal au nombre de noyaux contribuant et des informations structurales du noyau étudié. Les principes de cette forme de spectroscopie sont tout à fait simples. Les noyaux de certains types d'atomes se comportent comme de petits aimants et s'orientent lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique.

La RMN du  $^1\text{H}$  peut être relativement rapide (ordre d'idée : 2 min) et permet une analyse quantitative aisée. Grâce à l'interprétation de la nature des massifs obtenus (multiplets) et à la connaissance empirique des déplacements chimiques des protons présents dans chaque groupement fonctionnel, il est possible de déterminer la structure développée de toutes les molécules organiques par application d'un raisonnement logique simple.

La RMN du  $^{13}\text{C}$  permet de retrouver tous les carbones de la molécule grâce, là aussi, à la connaissance empirique des déplacements chimiques des carbones faisant partie de divers groupements fonctionnels. Les appareils récents permettent d'obtenir rapidement les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , ceux-ci avec ou sans découplage du proton.

Les spectres RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$  obtenus ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER 300 MHz.

## CHAPITRE III

# **RÉSULTATS ET DISCUSSIONS**

### III. Résultats et discussions

#### III.1. Introduction

L'étude menée dans le cadre de ce mémoire de master porte sur le comportement entre deux phases liquides non miscibles de l'extractant acide la 3-phényl-4-benzoyl-5-isoxazolone (HPBI) et sa capacité à extraire dans le chloroforme, le toluène et le xylène les métaux lourds zinc et cadmium, à partir d'un milieu acide nitrique.

La distribution de l'extractant entre les deux phases est mesurée par la constante de distribution définie par le rapport de la concentration totale dans la phase organique sur la concentration totale dans la phase aqueuse de l'extractant.

Le partage de ces deux métaux entre la phase aqueuse et la phase organique est mesuré par l'étude de la variation du coefficient de distribution D (rapport des concentrations de Cd(II) ou Zn(II) dans les phases organiques et aqueuses) en fonction du pH ( $\log D = f(\text{pH})$ ).

#### III.2. Comportement de HPBI en phase liquide-liquide

##### III.2.1. Partition entre phases liquides et dissociation de HPBI

Dans un processus d'extraction par solvant, un extractant acide chélatant ou non, est caractérisé par le rapport de sa constante de partage sur sa constante d'acidité ( $K_d \cdot K_a^{-1}$ ).

La distribution de HPBI entre deux phases liquide-liquide non miscibles, est caractérisée par les trois équilibres fondamentaux suivants :

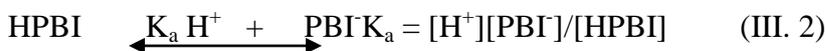
- **L'équilibre de partage**

Supposons que l'extractant se trouve en phase organique sous forme moléculaire HPBI lequel, en présence d'une phase aqueuse, se partage entre les deux phases, l'équilibre est défini par la constante de partage  $K_d$  :



- **L'équilibre de dissociation acide**

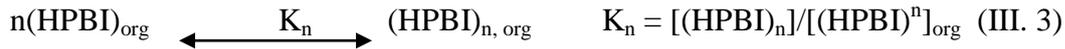
Dans la phase aqueuse, l'extractant se trouve sous forme dissociée :



$K_a$  est la constante de dissociation acide.

- **L'équilibre d'association en phase organique**

Un autre équilibre doit être considéré en phase organique. Lorsque celle-ci est constituée d'un solvant apolaire, peu basique et peu solvatant, il y a formation de polymères d'extractants.



$K_n$  est la constante d'agrégation.

On appelle coefficient de distribution de l'extractant :  $d$ , le rapport de la concentration de l'extractant sous toutes ses formes en phase organique, à sa concentration sous toutes ses formes en phase aqueuse.

$$d = [\text{HPBI}]_{\text{Tot, org}} / [\text{HPBI}]_{\text{Tot}} \quad (\text{III. 4})$$

En remplaçant  $[\text{HPBI}]_{\text{Tot, org}}$  et  $[\text{HPBI}]_{\text{Tot}}$  par leurs expressions,  $d$  devient :

$$d = [\text{HPBI}]_{\text{org}} + 2 [(\text{HPBI})_2]_{\text{org}} + \dots + n [(\text{HPBI})_n]_{\text{org}} / [\text{HPBI}] + [\text{PBI}] \quad (\text{III. 5})$$

En divisant par  $[\text{HPBI}]$ , le coefficient de distribution est :

$$d = (K_d + \sum_1^n n K_n K_d [(\text{HPBI})_{\text{org}}^{n-1}] [1 + (K_a / [\text{H}^+])]^{-1}) \quad (\text{III. 6})$$

Pour des faibles concentrations en extractant HPBI, on peut négliger la formation d'agrégats en phase organique, le coefficient de distribution de l'extractant, s'exprime ainsi :

$$d = K_d [1 + (K_a / [\text{H}^+])]^{-1}$$

$$\log d = \log K_d - \log (1 + (K_a / [\text{H}^+]))$$

dans le domaine où  $[\text{H}^+] \ll K_a$ , le coefficient de distribution  $d$ , sous forme logarithmique, s'écrit :

$$\log d = \log (K_d / K_a) - \text{pH} \quad (\text{III. 7})$$

### III.2.2. Titration de HPBI en système biphasique

La titration est réalisée comme pour le dosage d'un acide par une base forte en phase aqueuse homogène ; on met en contact 20 ml d'une solution aqueuse de pH = 2 et de force ionique 1M ( $\text{NaNO}_3 = 1\text{M}$ ) et 20 ml d'une solution organique de HPBI 0,01M/  $\text{CHCl}_3$  non miscible à l'eau. Les deux solutions sont placées dans une cellule thermorégulée à 25 °C. Le mélange agité est dosé par une solution de soude de composition adéquate pour maintenir la force ionique constante et égale à 1M. Le pH est mesuré à l'aide d'un millivoltmètre équipé d'une électrode de verre et d'une électrode de référence Ag / AgCl combinées.

La courbe de titration de la 3-phényl-4-benzoyl-5-isoxazolone est représentée par la figure III.1.

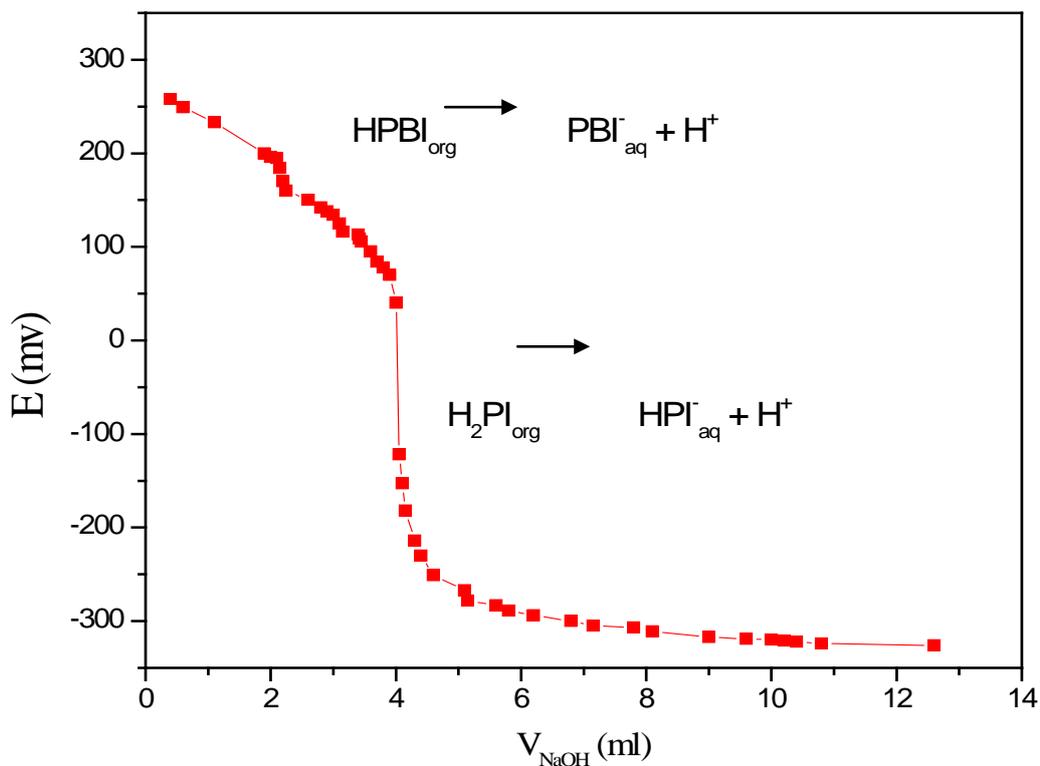


Figure III. 1: Courbe de titration de HPBI dans le système biphasique  $\text{NaNO}_3$  1M/ $\text{HNO}_3$  à  $10^{-2}$  M,  $[\text{HPBI}] = 10^{-2}$  M/ $\text{CHCl}_3$ .

### III.2.3. Détermination de la constante d'acidité globale de HPBI (pK<sub>A</sub>)

Appelons  $V_{aq}$  le volume total de la phase aqueuse,  $V_{OH}$  le volume de la soude ajouté après la neutralisation de l'acide fort,  $N$  la concentration exacte de la soude et  $V_{org}$  le volume de la phase organique.

$$[PBI] = N_{NaOH} \cdot V_{OH} / V_{aq}$$

Si  $[HPBI]_{aq} \ll [HPBI]_{org}$ , et  $K_a$  est suffisamment grand,

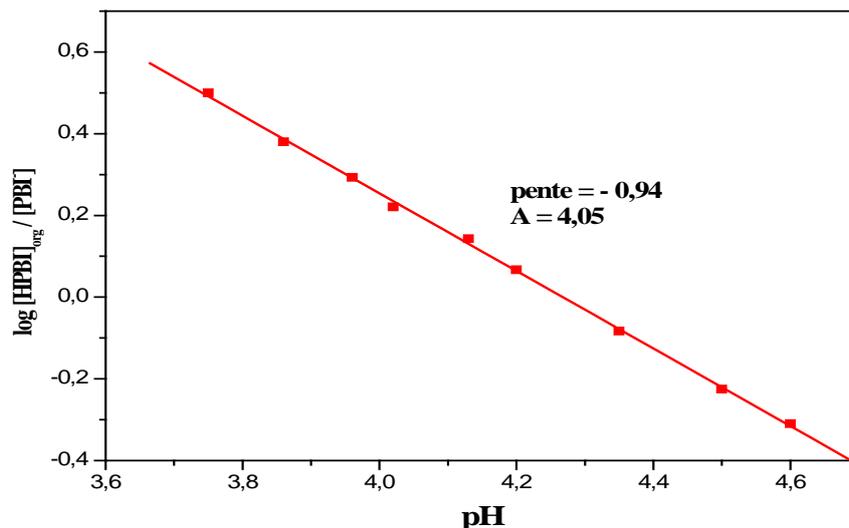
$$[HPBI]_{org} = ([HPBI]_{Tot, org} \cdot V_{org} - N_{NaOH} \cdot V_{OH}) / V_{org}$$

Dans la relation (III. 7), en remplaçant  $d$  par  $[HPBI]_{org} / [PBI]$ , on obtient :

$$\log [HPBI]_{org} / [PBI] = \log (K_d / K_a) - pH \quad (III. 8)$$

Sur la figure III.2, la représentation graphique de  $\log [HPBI]_{org} / [PBI]$  en fonction du pH donne une droite de pente  $\approx -1$  dont l'abscisse à l'origine (A) est égale à  $pK_A = -\log K_d / K_a = 4,05$  où  $K_A$  est la constante de l'équilibre de dissociation globale.

La valeur de la constante de l'équilibre de dissociation globale qui est égale à 4,05 est comparable à celle déterminée par Torkestani et coll. [26] qui est de 4,25.



**Figure. III. 2 : Variation de la distribution de HPBI en fonction de pH dans le chloroforme.**

### III.2.4. Détermination du coefficient de partage ( $K_d$ )

L'étude du partage d'un extractant (HL) entre deux phases non miscibles doit permettre d'évaluer les pertes en extractant libre dans le cadre d'une extraction liquide-liquide ou d'un transport à travers une membrane d'affinité. L'équilibre est le suivant :



où  $K_d$  est le coefficient de partage de l'extractant.

Cette répartition a une influence directe sur les réactions chimiques se déroulant aux interfaces, sur la complexation-décomplexation du cation métallique et sur la diffusion du métal-complexe dans la membrane. Il est donc nécessaire de déterminer le coefficient de distribution de HPBI dans les systèmes à étudier.

La répartition de HPBI entre la phase organique et la phase aqueuse a été déterminée par spectroscopie UV-Visible. La longueur d'onde d'absorption  $\lambda$  de HPBI a été mesurée à partir de solutions étalons en extractant à différentes concentrations comprises entre  $10^{-5}$  M et  $10^{-3}$  M dans le chloroforme. La valeur de  $\lambda$  est égale à 322 nm comme le montre la figure III. 3.

Les expériences sont réalisées par la mise en contact de 5 ml de solution de phase organique contenant HPBI avec 5 ml de solution aqueuse dans un tube en verre fermé et à 25°C. L'agitation des deux phases est assurée par un barreau aimanté pendant 15 minutes, les deux phases sont séparées et la concentration de HPBI est dosée à la longueur d'onde de 322 nm.

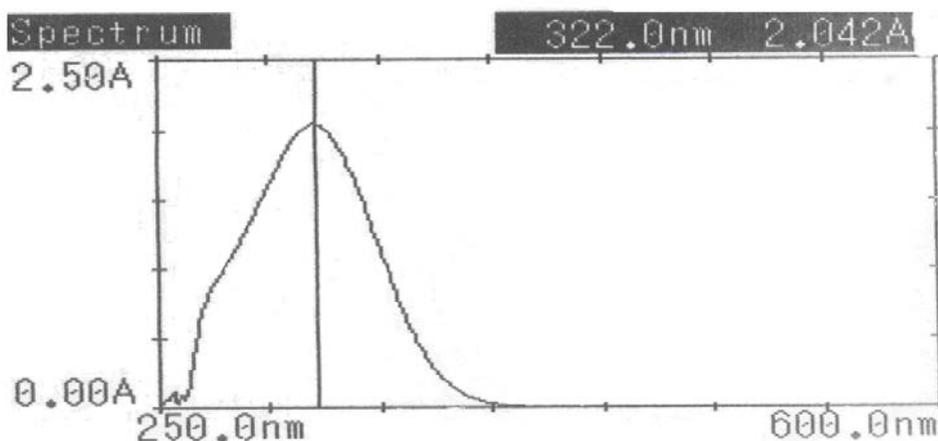


Figure III. 3 : Longueur d'onde d'absorption de HPBI en UV-Visible.

La phase organique est composée d'une solution de HPBI de concentrations initiales allant de  $10^{-5}$  M à  $5.10^{-4}$  M dans le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ). La phase aqueuse est constituée de  $\text{HNO}_3$   $10^{-3}$  M. Le coefficient de partage a été obtenu sur une moyenne de quatre échantillons. Les résultats sont reportés dans le tableau III.1.

Concentration (mol/l)	Absorbance	log K <sub>d</sub>
$10^{-5}$	0,120	2,76
$2.10^{-5}$	0,322	2,72
$10^{-4}$	1,126	2,82
$5.10^{-4}$	3,91	2,75

**Tableau III.1: Détermination du coefficient de partage de HPBI dans  $\text{CHCl}_3$ .**

A partir de ces résultats, on peut déduire la valeur moyenne de ( $\log K_d$ ) qui est de:

$$\log K_{d\text{moyen}} = 2,76$$

### III.2.5. Détermination de la constante d'acidité ( $K_a$ )

D'après la relation (III. 8),  $\text{p}K_a = -\log K_a/K_d$  avec  $\text{p}K_A = 4,05$  et  $\log K_d = 2,76$ , la valeur de la constante d'acidité  $\text{p}K_a$  dans le chloroforme est de:

$$\text{p}K_a = \text{p}K_A - \log K_d = 1,29$$

Cette valeur est proche des valeurs données dans la littérature qui sont de l'ordre de 1,30 et 1,40 [27] et de 1,23 (système benzène- $\text{NaClO}_4 = 0,1\text{M}$ ) [14]. Une valeur plus élevée de la constante d'acidité ( $\text{p}K_a = 0,87$ ) a été obtenue par T. Odashima et coll. [28] en milieu  $\text{NaCl}$  ; voisine de celles trouvées par M. Boudy et coll. [29] qui sont de  $\text{p}K_a = 0,60$  et  $\text{p}K_a = 0,77$  en milieu  $\text{HCl}$  et  $\text{HClO}_4$  respectivement.

La valeur élevée de la constante d'acidité ( $K_a$ ) de HPBI est due à la participation de l'hétérocycle à la délocalisation des électrons [30]. Cette propriété est intéressante puisque l'extraction métallique concerne souvent, sur le plan des applications industrielles, soit des milieux plus ou moins acides, comme la lixiviation acide des minerais pour l'élaboration

des métaux, soit des solutions de rejets industriels contenant des ions métalliques dans le cadre de leur récupération.

Nous avons cependant tenu à vérifier que le  $pK_a$  mesuré est indépendant de la concentration en HPBI (comprise entre  $10^{-4}$  M et  $10^{-2}$  M), ce qui exclut la formation d'oligomères dans ce domaine de concentration.

Dans le tableau III. 2, nous avons rapporté les valeurs  $\log K_d$  et de  $pK_A$  obtenues dans ce présent travail que nous avons comparées à celles obtenues par d'autres auteurs.

Diluants	Chloroforme [Cette étude]	Chloroforme [26]	Toluène [26]	1,2dichloroéthane [26]
$\log K_d$	2,76	3,02	2,29	2,86
$pK_A$	4,05	$4,25 \pm 0,03$	$3,52 \pm 0,04$	$4,09 \pm 0,03$

**Tableau III. 2. Distribution de HPBI en systèmes solvant/eau.**

D'après ces résultats, La constante  $K_d$  est plus élevée dans les solvants chlorés :

$\log K_d$  varie de 2,29 (toluène) à 3,02 (chloroforme), ( $\Delta \log K_d = 0,77$ ).

### III. 3. Spectre Infrarouge de la molécule HPBI

Le spectre infrarouge de HPBI à l'état solide jaune a été enregistré entre 4000 et 500  $\text{cm}^{-1}$  en utilisant des pastilles solides de KBr (figure III. 4). Le spectre obtenu présente une bande large intense centrée à 3444,6  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond, incontestablement, à la vibration OH de la fonction énol liée par liaison hydrogène forte.

Les bandes intenses apparaissant à 1593,1, à 1571,9 et à 1525,6  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la vibration de la liaison (C=C) caractéristique des groupes phényles. On observe également l'apparition d'une bande située à 1683,7  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à une vibration d'élongation du groupe fonctionnel cétone aromatique (C=O) dont le domaine usuel de fréquence se situe entre 1670-1700  $\text{cm}^{-1}$ .

La bande à  $1616,2\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la liaison (C=C) caractéristique de l'hétérocycle de HPBI. Les trois bandes d'absorption à  $3057, 2844,8$  et  $2678,9\text{ cm}^{-1}$  sont attribuables à des liaisons (C-H) des aromatiques. La bande à  $2358,8\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de la liaison (C=N).

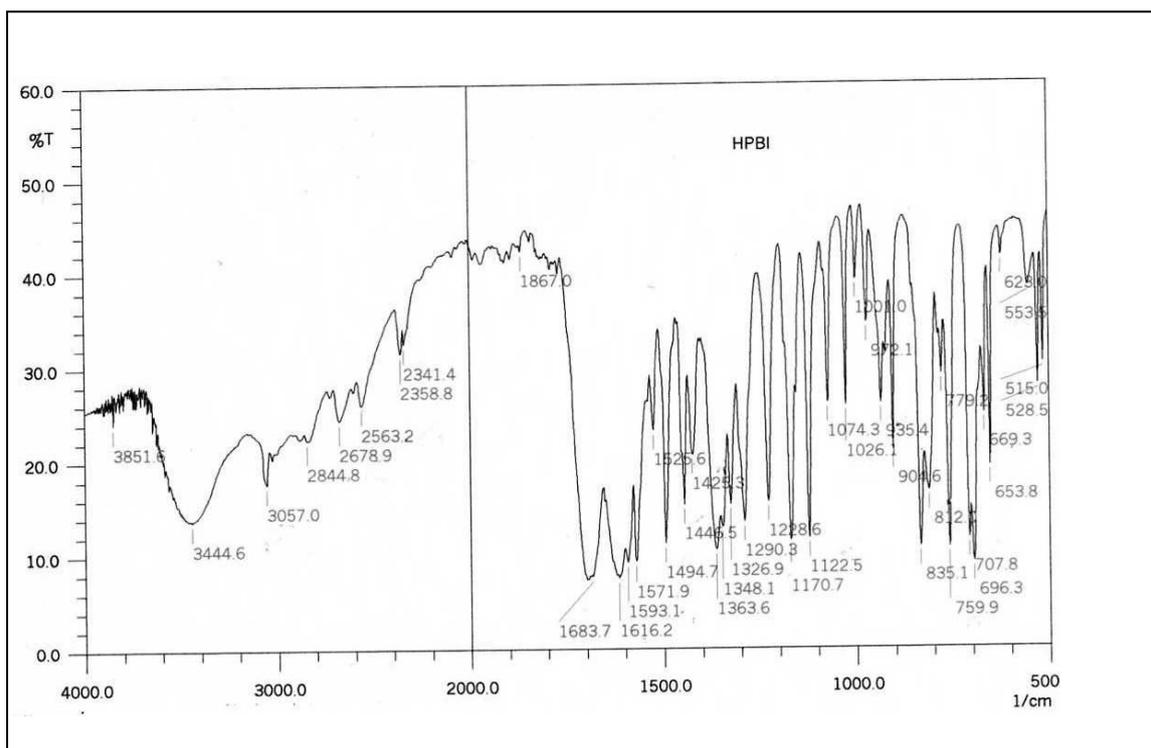


Figure III. 4: Spectre IR de la molécule HPBI.

### III. 4. Spectre RMN de la molécule HPBI

Afin de compléter les informations obtenues par spectroscopie IR et de déterminer la forme tautomère de HPBI en solution, une RMN du produit ( $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ) a été réalisée dans le solvant chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ). Les spectres RMN de HPBI à la concentration de  $0,05\text{ M}$  ont été enregistrés à  $25\text{ °C}$  sur un spectromètre BRUKER  $300\text{ MHz}$ .

### III. 4. 1. RMN du proton $^1\text{H}$ de HPBI

Le spectre RMN du proton de HPBI est reporté sur la figure III. 5. L'attribution des pics ne présente pas de difficulté majeure ; on observe facilement des pics situés entre 7,06 et 7,45 ppm caractéristiques de signaux de protons aromatiques (multiplet, 10H).

Le pic large situé au voisinage de 9,2 ppm correspond au proton hydroxyle (OH) et montre que la molécule HPBI se trouve dans le chloroforme deutéré sous une structure céto-énolique. D'autre part, l'absence d'un signal caractéristique d'un proton H en position  $\text{C}_{(4)}$  (figure III. 6) de l'hétérocycle exclut la présence de la forme dicétonique et confirme parfaitement la forme céto-énolique obtenue dans notre étude infrarouge et proposée par d'autres auteurs [31].

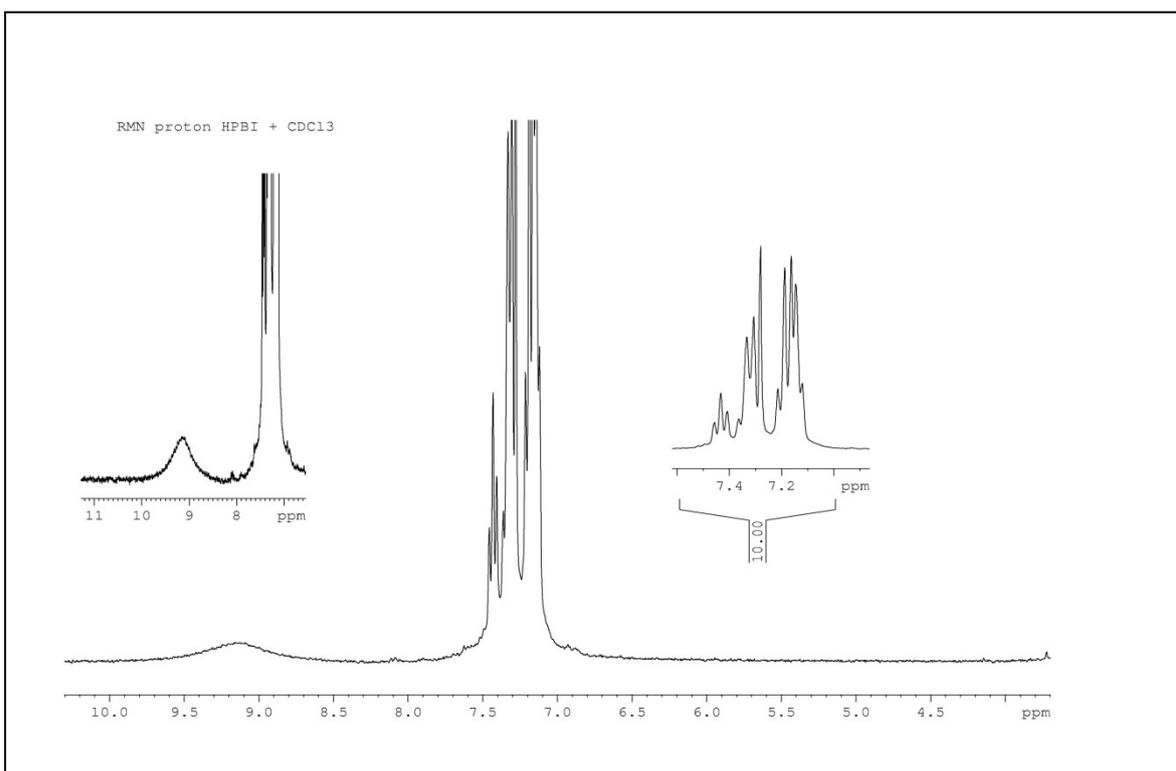


Figure III. 5: Spectre RMN du proton  $^1\text{H}$  de HPBI dans  $\text{CDCl}_3$ .

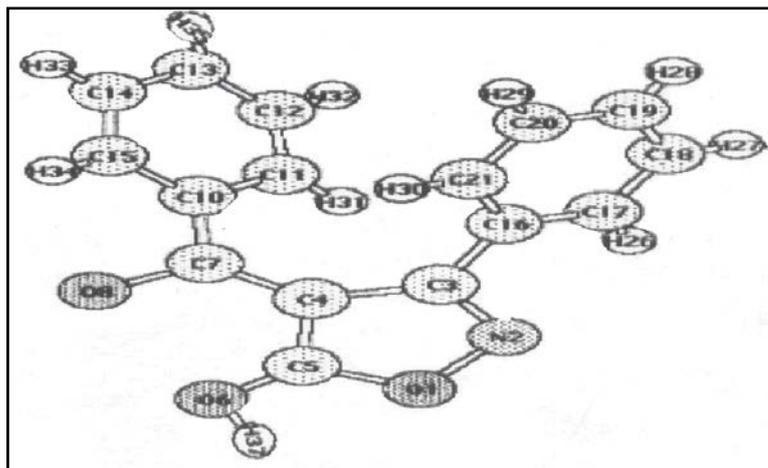


Figure III. 6 : Structure moléculaire de HPBI.

Une RMN du proton a été effectuée en utilisant le  $D_2O$  pour déterminer, de façon évidente, la forme du tautomère de HPBI en solution. Le spectre RMN enregistré en présence de  $CDCl_3$  (figure III. 5) montre un pic correspondant au proton H de la fonction OH qui apparaît au voisinage de 9,2 ppm et disparaît en présence de  $D_2O$  (figure III.7). L'apparition d'un pic à 4,75 ppm est caractéristique d'un proton H en position  $C_{(4)}$  de l'hétérocycle.

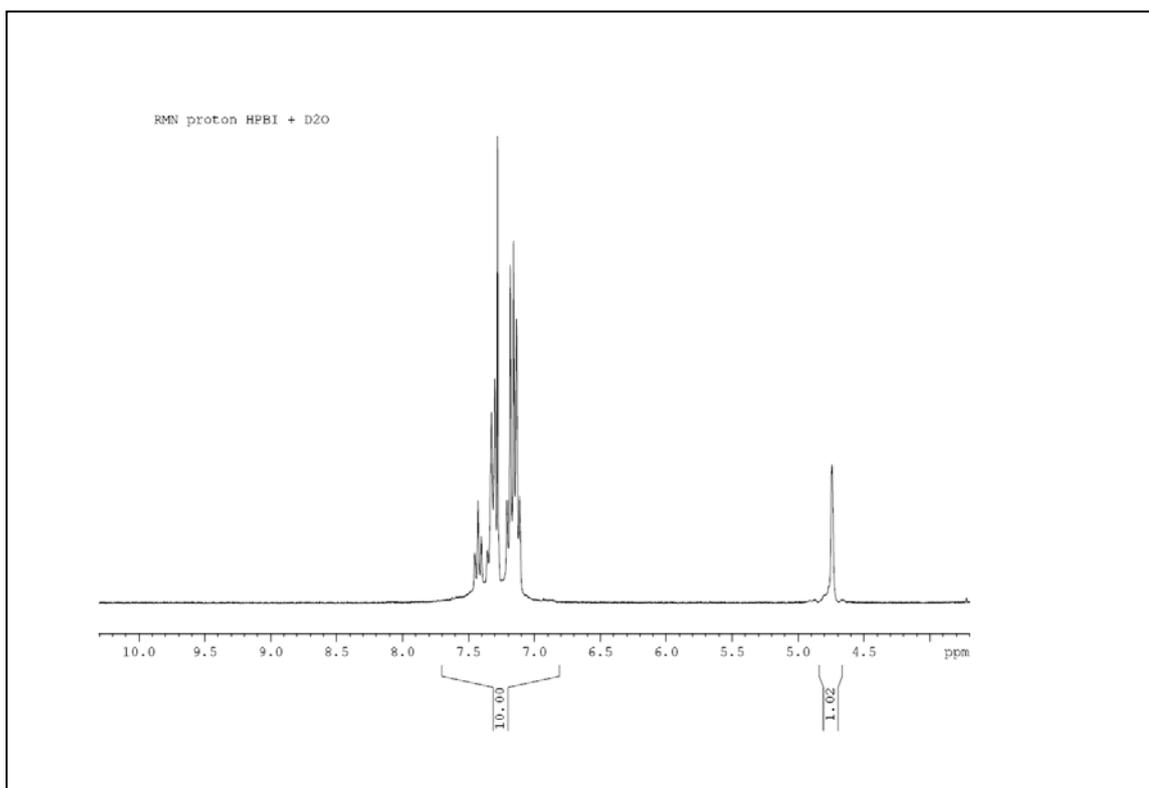


Figure III. 7: Spectre RMN du proton  $^1H$  de HPBI dans  $D_2O$ .

### III. 4.2. RMN du carbone $^{13}\text{C}$ de HPBI

L'analyse du spectre RMN de  $^{13}\text{C}$  (figure III. 8) montre l'apparition de pics entre 128,71 et 133,9 ppm correspondant aux carbones des cycles aromatiques. Le pic à 178,55 ppm est attribué au carbone qui porte le groupement OH. Le spectre présente un pic à 180,77 ppm correspondant au carbone du groupement carbonyle. Il apparaît aussi un autre pic à 161,82 ppm caractéristique du carbone de la fonction imine (C=N) de l'hétérocycle.

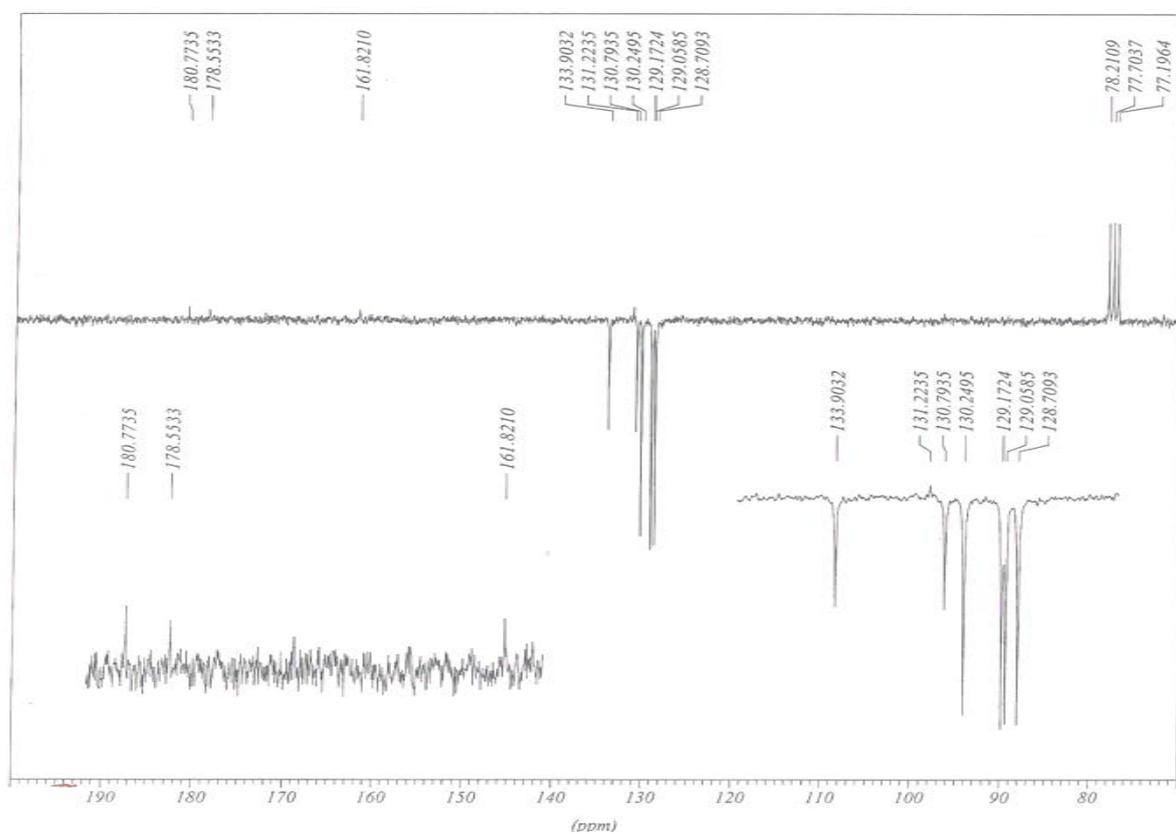


Figure III. 8 : Spectre RMN du carbone  $^{13}\text{C}$  de HPBI.

Les résultats obtenus confirment, de façon claire, que la 3-phényl-4-benzoyl-5-isoxazolone (HPBI) à l'état solide et dans un solvant apolaire se présente sous la seule forme céto-énolique à liaison hydrogène intramoléculaire qui donne à la molécule une structure chélate conjuguée (figure III. 9).

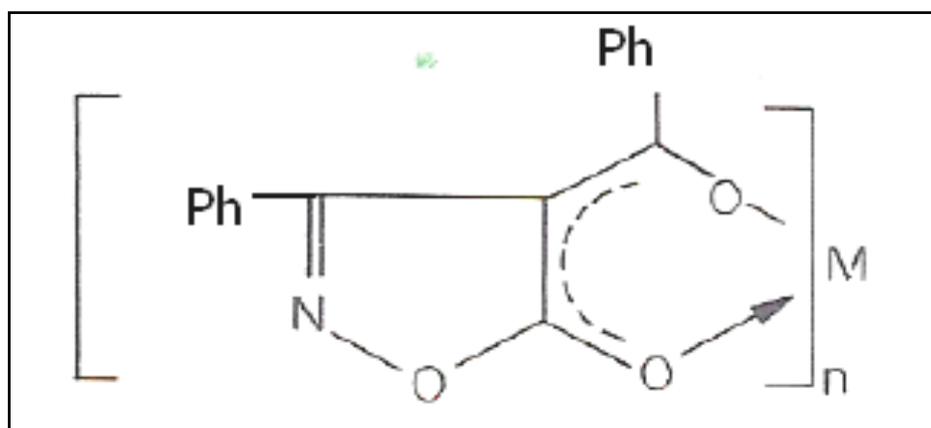
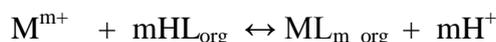


Figure III. 9 : Structure chélate conjuguée de la 3-phényl-4-benzoyl-5-isoxazolone.

### III.5. Extraction liquide-liquide de métaux par le HPBI

Le HPBI est un extractant acide échangeur de cations, il extrait généralement les métaux en échangeant son hydrogène avec le cation métallique pour former un complexe métallique neutre soluble dans la phase organique selon l'équilibre d'extraction suivant :



La constante d'équilibre appelée constante d'extraction ( $K_{ex}$ ) s'écrit :

$$K_{ex} = [ML_{m\ org}][H^+]^m / [M^{m+}][HL_{org}]^m$$

Ce coefficient dépend de trois variables qui correspondent à la concentration du ligand, la concentration d'acide et du pH. Il apparaît important de signaler que la concentration du cation métallique ( $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$ ) qui est de  $10^{-3}$  M est très faible comparée à celle de l'extractant. Ce choix est dicté par des considérations théoriques qui cherchent à limiter le nombre de variables physico-chimiques inconnues, lors de l'étape d'interprétation du phénomène d'extraction.

Le coefficient de distribution  $D_M$  du métal entre la phase organique et aqueuse est donné par la relation suivante :  $D_M = [ML_{morg}] / [M^{m+}]$

Ce coefficient dépend de trois variables qui correspondent à la concentration de l'extractant, à la concentration de l'acide de la phase aqueuse et du pH. La concentration des cations métalliques  $Cd^{+2}$  et  $Zn^{2+}$  est prise égale à  $10^{-3}$  M et est très faible par rapport à celle de l'extractant ( $10^{-2}$ M).

et :

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

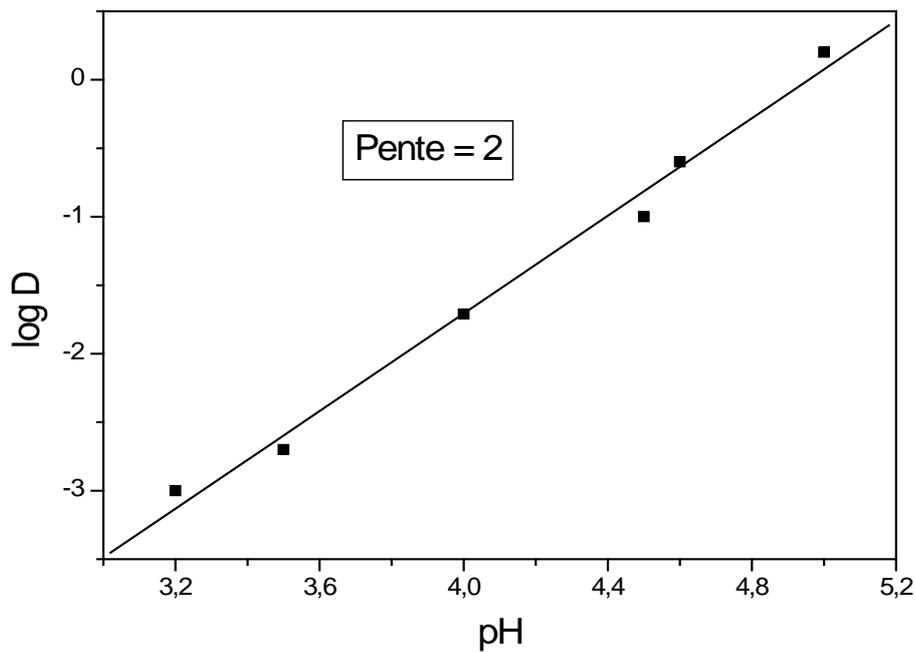
Cette relation montre que  $D_M$  dépend de la concentration de l'extractant, de la stabilité du complexe  $ML_m$  et que l'extraction est d'autant meilleure qu'on travaillera à des valeurs de pH élevées et dans la mesure où des phénomènes d'hydrolyse n'interviennent pas.

### III.5.1. Extraction du cadmium par HPBI

#### III.5.1.1. Effet du pH sur l'extraction du cadmium

Sur la figure III.10., nous avons représenté les courbes d'extraction  $\log D_M = f(pH)$  à partir du milieu  $HNO_3$  à  $10^{-3}$  M du cadmium (II) par le HPBI dans le chloroforme à 25°C. Les résultats montrent que l'extraction du cadmium se fait à partir de la valeur du pH égale à 3 et augmente avec le pH jusqu'à atteindre un palier à la valeur du pH égale à 5,5.

Pour déterminer les coefficients stœchiométriques (m) du complexe extrait dans la phase organique, nous avons utilisé la méthode des pentes qui consiste à tracer le logarithme du coefficient de distribution du métal en fonction du pH de la phase aqueuse et en fonction du logarithme de la concentration de l'extractant. Les pentes des droites ainsi obtenues, permettent de déduire la stœchiométrie de l'espèce extraite.



**Figure III.10: Extraction de  $[Cd^{2+}]$  en milieu  $HNO_3$  à  $10^{-3} M$ ,  $[HPBI]$  à  $10^{-2} M$  dans le chloroforme,  $[Cd^{2+}]_i = 10^{-3} M$ .**

On remarque que la pente de la courbe est voisine de 2 ce qui indique que la réaction de complexation donnant lieu à l'extraction du cadmium implique une association de deux molécules de l'extractant HPBI avec une espèce en Cd(II) sont échangés avec un ion  $Cd^{2+}$  et le cadmium est donc extrait sous forme d'un complexe neutre  $Cd(PBI)_2$ .

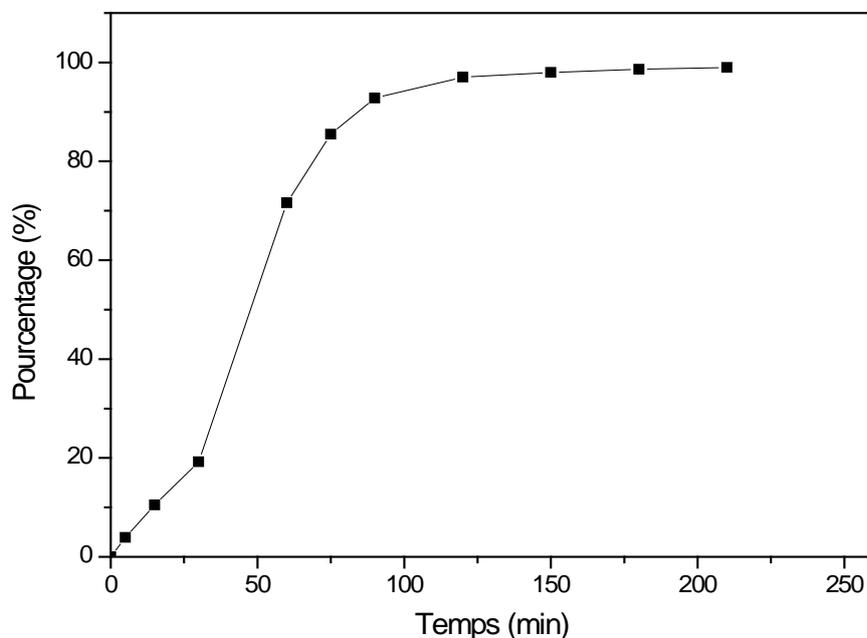
L'extraction du cadmium (II) par HPBI est décrite par l'équilibre suivant :



La constante d'extraction  $K_{ex}$  est égale à :

$$K_{ex} = \frac{[Cd(PBI)_2_{(org)}] [H^+]^2}{[Cd^{2+}] [HPBI_{(org)}]^2}$$

Le pourcentage de cadmium extrait en fonction du temps est représenté sur la figure III.11. On constate que le pourcentage du cadmium extrait par le HPBI augmente en fonction du temps, une extraction de 99% est obtenue après 120 minutes.



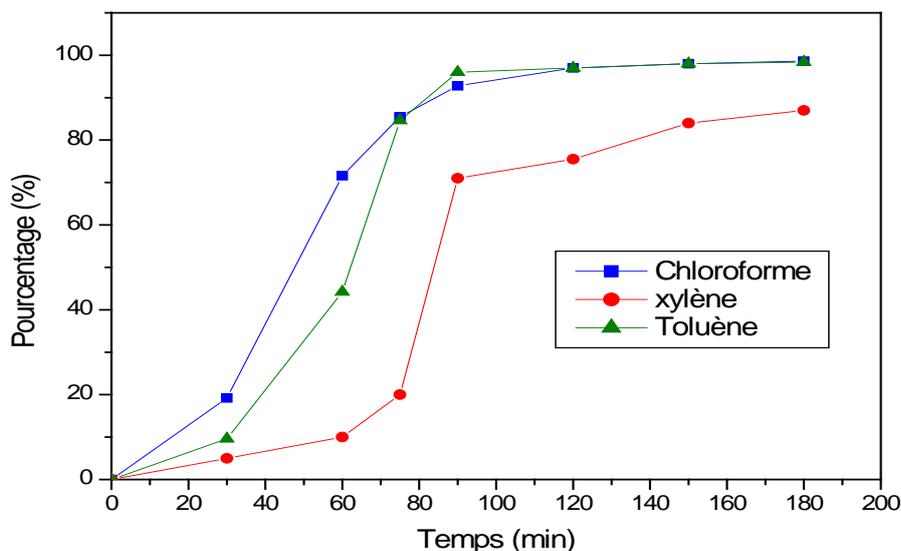
**Figure III. 11: Pourcentage d'extraction de  $[Cd^{2+}]$  en milieu  $HNO_3$  à  $10^{-3} M$ ,  $[HPBI]$  à  $10^{-2} M$  dans le Chloroforme en fonction de temps,  $[Cd^{2+}]_i = 10^{-3} M$ .**

### III.5.1.2. Effet du solvant sur l'extraction de $Cd^{2+}$ par le HPBI

Sur la figure III.12, nous avons porté les trois courbes représentant le pourcentage d'extraction du cadmium à partir de  $HNO_3 10^{-3} M$  par le HPBI à  $10^{-2} M$  dans le chloroforme, le toluène et le xylène. On remarque que l'extraction du cadmium est quantitative dans les trois diluants. L'extraction du cadmium dans les trois diluants est telle que :

$$\text{Chloroforme} \approx \text{toluène} (99 \%) > \text{Xylène} (86\%).$$

Lorsque le solvant est le chloroforme ou le toluène, le maximum de cadmium (99%) est extrait après 120 minutes d'expérience alors que le taux de cadmium extrait (86%) lorsque le solvant est le xylène n'est obtenu qu'après 180 minutes d'extraction.

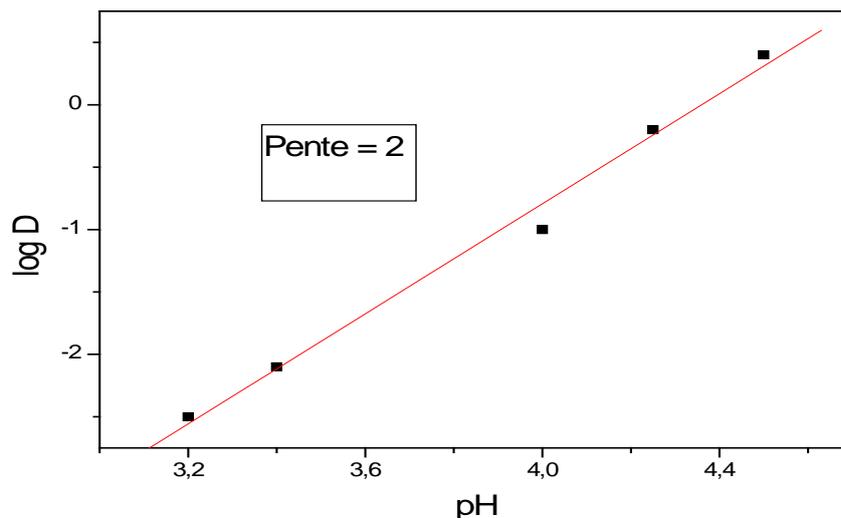


**Figure III.12: Pourcentage d'extraction de  $[Cd^{2+}]$  en milieu  $HNO_3$  à  $10^{-3} M$ ,  $[HPBI]$  à  $10^{-2} M$  dans le chloroforme, toluène et le xylène.  $[Cd^{2+}]_i = 10^{-3} M$ .**

### III.5.2. Extraction du zinc par le HPBI

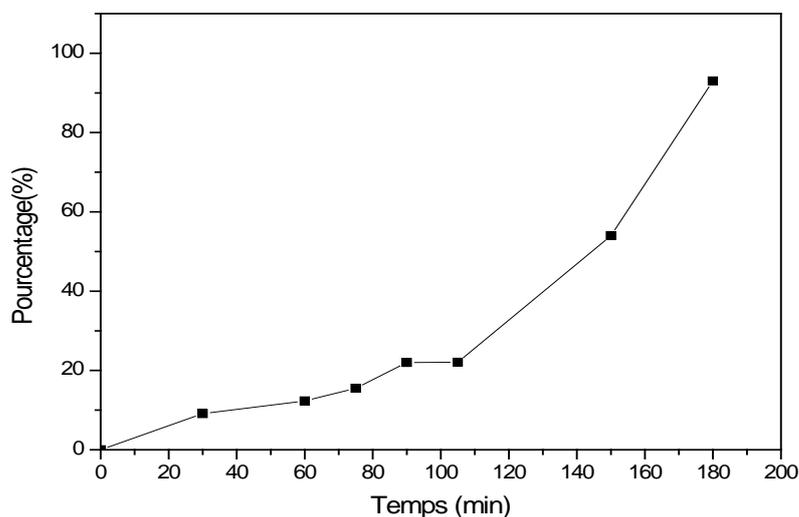
#### III.5.2.1. Effet du pH sur l'extraction du zinc par le HPBI

Les extractions du zinc à  $10^{-3} M$  sont réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que celles du cadmium dans un milieu nitrique de concentration  $10^{-3} M$  dans un domaine de pH compris entre 3 et 5. Sur la Figure III. 13, nous avons représenté la variation  $\log D = f(pH)$  obtenue. La valeur de  $\log D$  augmente avec le pH égal à 3,2 jusqu'à atteindre un maximum à pH égal à 4,5. On remarque qu'en absence du sel de fond  $NaNO_3 1M$ , la variation de la courbe  $\log D = f(pH)$  de l'extraction du zinc est similaire à celle du cadmium et d'autres métaux divalents extrait par le HPBI. Il s'agit d'une droite de pente voisine de 2 en accord avec l'extraction en phase organique de l'espèce  $(M(PBI)_2)$ .



**Figure III. 13 : Extraction de  $[Zn^{2+}]$  en milieu  $HNO_3$  à  $10^{-3} M$ ,  $[HPBI]$  à  $10^{-2} M$ , dans le chloroforme,  $[Zn^{2+}]_i$   $10^{-3} M$ .**

La figure III.14 représente le pourcentage de Zn(II) extrait dans le chloroforme en fonction du temps. on remarque que le zinc est faiblement extrait pendant les trois premières heures, puis l'extraction augmente rapidement pour atteindre un maximum d'extraction du zinc égal à 98% après trois heures.



**Figure III.14 : Pourcentages d'extraction de  $[Zn^{2+}]$  en milieu  $HNO_3$  à  $10^{-3} M$ ,  $[HPBI]$   $10^{-2} M$  dans le chloroforme en fonction de temps,  $[Zn^{2+}]$   $10^{-4} M$ .**

### III.5.2.2. Effet du solvant sur l'extraction du zinc par le HPBI

Les courbes représentant la variation du pourcentage d'extraction du zinc en fonction du temps dans les diluants, chloroforme, toluène et le xylène, sont montrées sur la figure III.15. Les pourcentages d'extraction du zinc dans les trois diluants sont tels que :

$$\text{chloroforme (98 \%)} > \text{Xylène (87\%)} > \text{toluène (79 \%)}$$

On notera que contrairement au cadmium, le HPBI donne une meilleure extraction du zinc dans le xylène par rapport au toluène.

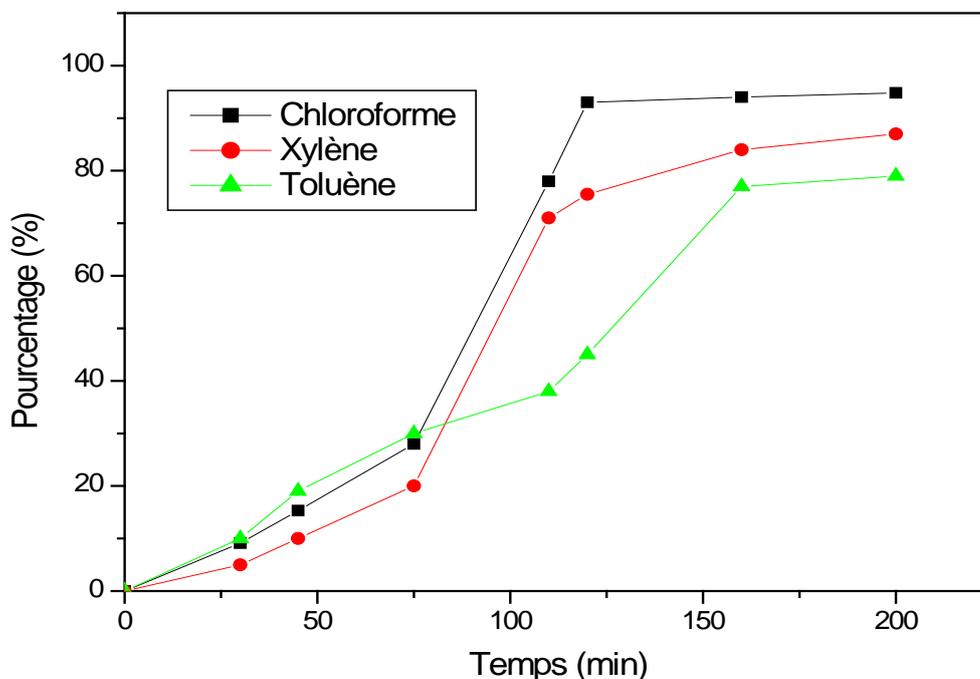
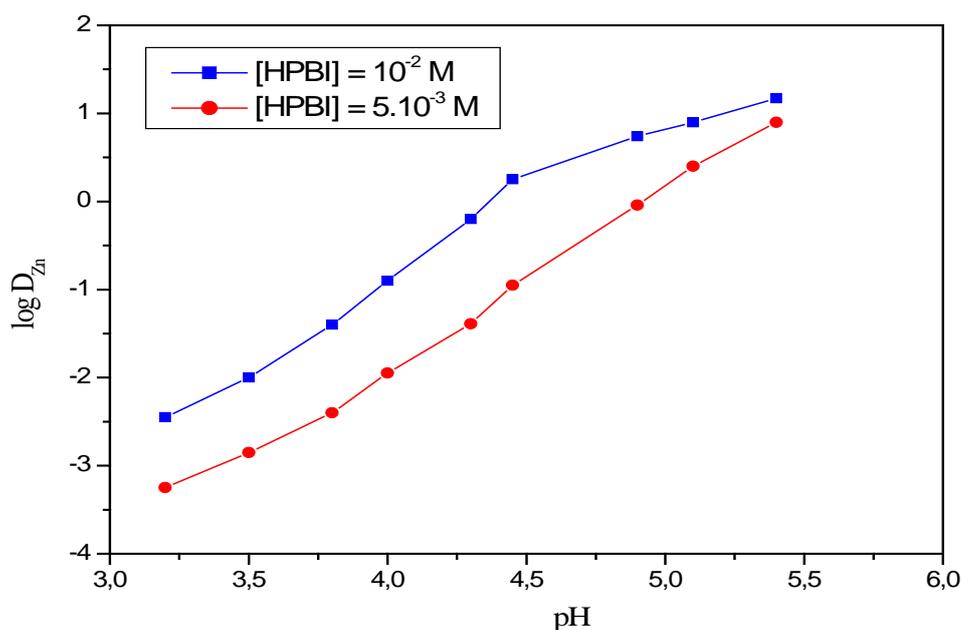
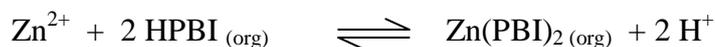


Figure III.15 : Pourcentage d'extraction de  $[Zn^{2+}]$  en milieu  $HNO_3$  à  $10^{-3}$  M,  $[HPBI]$  à  $10^{-2}$  M dans différents solvants en fonction de temps,  $[Zn^{2+}]$   $10^{-3}$  M.

### III.5.2.3. Effet d'un sel de fond de la phase aqueuse sur l'extraction de Zn(II)

L'effet du sel de fond  $\text{NaNO}_3$  à 1M sur l'extraction de Zn(II) par le HPBI est examiné en suivant l'extraction du zinc à partir d'une phase aqueuse constituée de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à  $10^{-3}\text{M}$ , de  $\text{HNO}_3$   $10^{-3}\text{M}$  et du sel de fond  $\text{NaNO}_3$  1M par le HPBI dans le chloroforme en fonction du pH. La figure III. 16 montre les variations logarithmiques de D en fonction du pH.

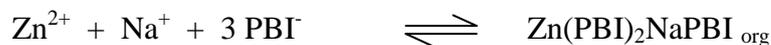
Les variations logarithmiques  $\log D = f(\text{pH})$ , pour des concentrations initiales en HPBI en phase organique égales à  $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$  et  $10^{-2}\text{M}$ , sont des droites de pentes variables. Pour des  $\text{pH} \leq 4,4$ , la pente de chacune des droites est proche de 2, conformément à l'équilibre d'extraction déterminé précédemment lors de l'extraction de Zn en absence d'un sel de fond :



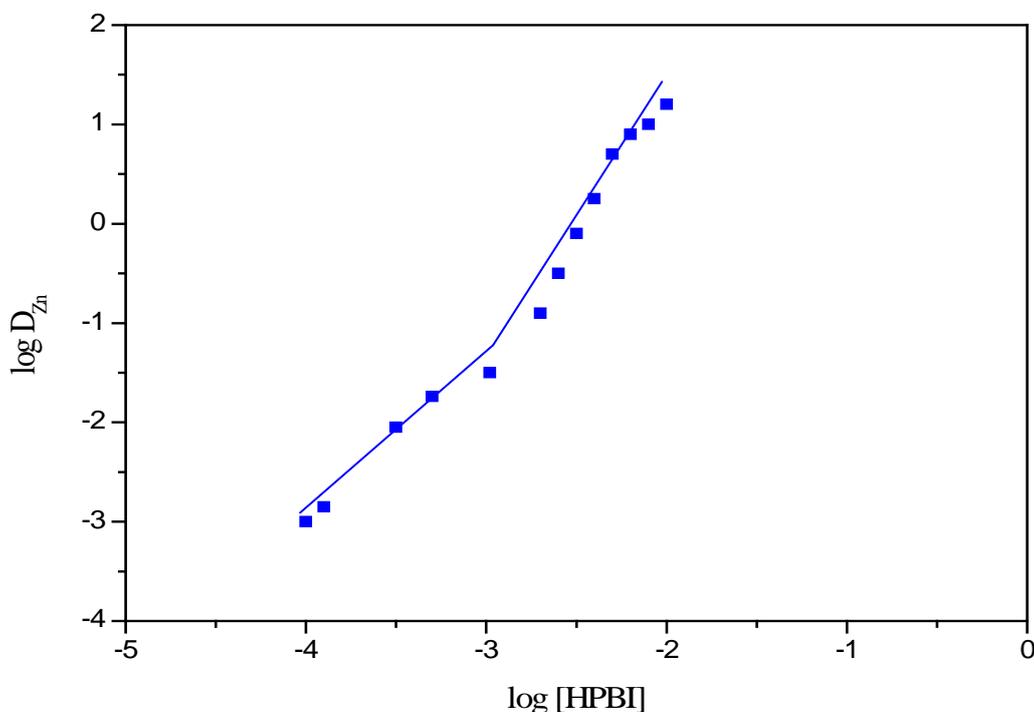
**Figure III. 16 : Effet de l'acidité de la phase aqueuse sur l'extraction de Zn(II) en milieu  $\text{HNO}_3$  à 1M, HPBI /  $\text{CHCl}_3$  à 25 °C,  $[\text{Zn}(\text{II})]_i = 10^{-3}\text{M}$ .**

Pour des valeurs de pH supérieures à 4,4 et pour HPBI égale à  $10^{-2}\text{M}$ , la courbe présente un changement de pente, ce qui indique que le mécanisme se fait autrement avec probablement une coextraction de deux espèces. Ceci nous a amené donc à le vérifier par le tracé de la courbe  $\log D_{\text{Zn}} = f(\log[\text{HPBI}])$  représentée sur la figure III.17. Pour des

valeurs en  $\log [\text{HPBI}]$  inférieures à (-3), la pente de la courbe est voisine de 2 et pour des valeurs en  $\log [\text{HPBI}]$  supérieures à (-3), la courbe est une droite de pente proche de 3. Ce changement de pente peut être interprété par la coextraction de  $\text{Zn(II)}$  et  $\text{Na}^+$  selon l'équilibre d'extraction suivant :



La coextraction du sodium (Na) a été confirmée par dosage de ce dernier dans la phase organique (après réextraction en phase aqueuse), qui est de l'ordre de  $10^{-4}$  M. Une telle coextraction a été également signalée lors de l'extraction du zinc par l'acide décanoïque dans le benzène par d'autres auteurs [32].



**Figure III.17. Influence de la concentration en HPBI sur l'extraction de  $\text{Zn}^{+2}$  en milieu  $\text{HNO}_3$  à 1 M,  $[\text{HPBI}]$  variables dans chloroforme,  $[\text{Zn(II)}]_i = 10^{-3}$  M.**

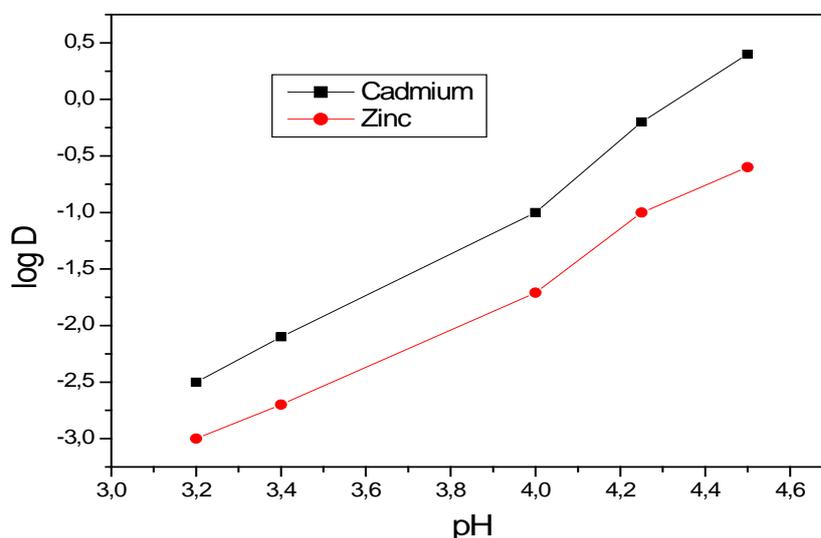
Cependant, vu la faible dissociation acide de l'extractant HPBI dans le domaine de pH considéré ( $2 < \text{pH} < 3$ ), nous considérons que l'équilibre est le plus représentatif de l'extraction du zinc par HPBI.

Dans les conditions d'extraction du zinc et en absence de ce dernier, le sodium n'est pas extrait par HPBI. Ce résultat est confirmé par d'autres études dans la littérature qui montrent que HPBI extrait très faiblement Li et Na [32]. Notons que, dans le cas de l'extraction par le HPBI du cadmium en présence de  $\text{NaNO}_3$  dans la phase aqueuse, la coextraction du sodium n'est pas observée.

### III.5.3. Comparaison de l'extraction du cadmium et du zinc

Les meilleurs résultats des extractions du cadmium et du zinc par le HPBI dans le chloroforme nous amène à comparer les extractions de ces deux métaux.

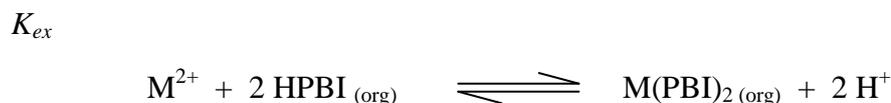
Sur la figure III.18, nous avons représenté les courbes d'extraction  $\log D = f(\text{pH})$  à partir du milieu acide nitrique par le HPBI dans le chloroforme.



**Figure III. 18 : Extraction de  $[\text{Zn}^{2+}]$  en milieu  $\text{HNO}_3$  à  $10^{-3}\text{M}$ ,  $[\text{HPBI}]$  à  $10^{-2}\text{M}$  dans le chloroforme,  $[\text{Zn}^{2+}] 10^{-3}\text{M}$ ,  $[\text{Cd}^{2+}] 10^{-3}\text{M}$ .**

### III.6. Conclusion

Les deux cations métalliques divalents Cd(II) et Zn(II) étudiés sont extraits par la 3-phényl-4-benzoyl-5-isoxazolone dans les diluants chloroforme, toluène et xylène sous forme de complexes  $\text{M(PBI)}_2$  en accord avec l'équilibre d'extraction:



Les deux métaux sont extraits selon l'ordre suivant :  $\text{Cd} > \text{Zn}$ .

# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail de master est l'étude du comportement de l'extractant, la 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone (HPBI) entre deux phases liquides non miscibles, la caractérisation de la structure de cette molécule dans les solvants apolaires ainsi que son application à l'extraction des ions métalliques  $Cd^{2+}$  et  $Zn^{2+}$ .

L'étude de la distribution de cet extractant entre deux phases liquides non miscibles a montré que ce dernier est très lipophile ( $pK_d=2,76$ ) et présente un caractère acide élevé ( $pK_a= 1,29$ ). La caractérisation par les différentes techniques spectroscopiques a montré que les solvants apolaires tels que le chloroforme, le toluène et le xylène utilisés dans ce travail favorisent les formes complexantescéto-énoliques de HPBI.

L'extraction liquide-liquide du cadmium et du zinc à partir du milieu nitrate par la 3-phényl-4-benzoyl-5-isoxazolone (HPBI) dans les diluants, chloroforme, toluène et xylène a montré que :

Le mécanisme d'extraction des deux cations par le HPBI se fait par échange cationique dans les trois diluants, ceci est conforme au mécanisme d'extraction induit par un extractant acide. L'espèce extraite est de type  $M(PBI)_2$ .

L'extraction du cadmium dans les trois diluants est :

Chloroforme  $\approx$  toluène (99 %) > Xylène (86 %) à un pH= 5,5

Dans le cas du zinc, l'extraction est influencée par la nature du diluant et suit l'ordre : chloroforme (98 %) > Xylène (87 %) > toluène (79 %) à un pH= 5,5

La présence du sel de fond  $NaNO_3$  1M dans la phase aqueuse n'a pas d'effet sur l'extraction du cadmium.

Dans le cas du zinc, le sel de fond  $NaNO_3$  a un effet important sur la nature des espèces extraites. Pour des valeurs de pH <4 l'espèce extraite est  $Zn(PBI)_2$  par contre pour des valeurs de pH > 4, l'espèce est de forme  $Zn(PBI)_2NaPBI$ .

**RÉFÉRENCES**

**BIBLIOGRAPHIQUES**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G.Tambasco; Sauve S.; N. Cook; Mc Bride.M. and hendershot. Can. J. Soil. Sci, 80, 2000, 309.
- [2] Société française de chimie, (Cadmium the national center for business and sustainability), Hazardous chemicals, 2001.
- [3] R. E. Treybal, (Liquid Extraction), Mc Graw-Hill book company 2ième éd 1963.
- [4] A. Hamdi, Thèse de Magister (Milieu phosphorique et Extraction de l'Uranium), Université Houari Boumediene, Alger, 1985.
- [5] L. Mitiche, (Extraction et transport à travers une membrane liquide du chrome(VI) à l'aide de ligands organophosphorés et de polyéthers), Thèse de Magister, UMMTO, Algérie, 2002.
- [6] Taube M. J. Inorg .Nucl . Chem.12, (1959), 174.
- [7] LO TC, Baird MH, Hanson C. Handbook of Solvent Extraction. Ed. Wiley Interscience,1983, NewYork
- [8] S. Umetaniet M. Matsui, (Liquid-liquid distribution of 4-Acyl-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolones and their zinc complexes), Bull. Chem. Soc. Jpn., 56(11), (1983), 3426-3429.
- [9] A. Jyothi, G. N. Rao, (Synthesis, structure and i.r spectral studies of some new metal(II) complexes of 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone (HPBI)), SpectrochimicaActa Part A Molecular Spectroscopy, 43(7), (1987), 961-963.
- [10] A. Jyothi, G. N. Rao, (Studies in the extraction of metals with 3-phényl-4-acetyl-5-isoxazolone), Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, (1988), 4497-4499.
- [11] A. Jyothi, G. N. Rao, (Studies on extraction of lanthanum (III), cerium (III), europium(III), thorium (IV) and uranium(VI) with 3-phenyl-4-acetyl-5-isoxazolone (HPAI), Polyhedron, 8, (1989), 1111-1116.

- [12] A. Jyothi, G. N. Rao, (Solvent extraction behaviour of lanthanum (III), cerium (III), europium(III), thorium (IV) and uranium(VI) with 3-phenyl-4-acetyl-5-isoxazolone), *Talanta*, 37(4), (1990), 431-433.
- [13] P. N. Bangroo, H. C. Arora, G. N. Rao, C. R. Jagga, (Synergistic extraction of erbium(III) with 1-phenyl-3-methyl-4-p-nitrobenzoyl-5-pyrazolone and 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone using neutral oxo-donors), *Ind. J. Chem.* 30A, (1991), 816-818.
- [14] Q. T. H. Le, S. Umetani, H. Takara, M. Matsui, (Liquid-liquid extraction of lanthanides with a highly acidic extractant, 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone, in the presence and absence of tri-n-octylphosphine oxide), *Anal. Chim. Acta*, 272(2), (1993), 293-299.
- [15] J. Sary, H. Freiser, (Equilibrium constants of liquid-liquid distribution reaction part IV Chelating Extractants), IUPAC, Pergamon, Press Chemical Data Series, 18, (1978).
- [16] V. K. Manchanda, P. K. Mohapatra, R. Veeraraghavan, (3-Phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone a promising chelate extractant for actinide separation from acidic waste solutions), *Anal. Chim. Acta*, 320, (1996), 151-154.
- [17] O. Fujino, S. Umetani, M. Matsui, (Determination of uranium in apatite minerals by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after solvent extraction and separation with 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone into diisobutyl ketone), *Anal. Chim. Acta*, 296(1), (1994), 63-68.
- [18] M. L. P Reddy, R. L. Varma, T. R. Ramamohan, T. Rao, Prasada, C. S. P. Iyer, A. D. Damodaran, J. N. Mathur, M. S. Murali, R. H. Iyer, (Mixed-ligand chelate extraction of trivalent lanthanides and actinides with 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone and neutral oxo-donors), *Radiochimica Acta*, 69(1), (1995), 55-60.
- [19] M. L. P Reddy, R. L. Varma, T. R. Ramamohan, A. D. Damodaran, P. Thakur, V. Chakravorty, K. C. Dash (Synergistic solvent extraction of trivalent lanthanides with

mixtures of 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone and crown ethers), *Solv. Extr. Ion. Exch.*, 15(1), (1997), 49-64.

[20] H. Ishii, S. Satoh, T. Odashima, (Solvent extraction of aluminium, gallium and indium with 4-acyl-3-phenyl-5-isoxazolones), *Solv. Extr. Ion. Exch.*, 11(3), (1993), 423-436.

[21] J. Saji, T. Prasada Rao, T. R. Ramamohan, M. L.P. Reddy, (Studies on the liquid-liquid extraction of iron (III) and titanium (IV) with 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone), *Talanta*, 50(5), (1999), 1065-1071.

[22] P. N. Remya, R. Pavithron, M. L. P. Reddy, (3-Phenyl-4-acyl-5-isoxazolones as reagents for the solvent extraction separation of titanium and iron(III) from multivalent metal chloride solutions), *Solv. Extr. Ion. Exch.*, 22(3), (2004), 473-490.

[23] B. R. Reddy, J. R. Kumar et A. V. Reddy, (3-Phenyl-4-acyl-5-isoxazolones as reagents for the liquid-liquid extraction separation of tetravalent Zirconium and Hafnium from acidic chloride solutions), *J. Braz. Chem. Soc.*, 17(4), (2006), 780-784..

[24] J. Arichi, G. G. Grandmont, J.P. Brunette, (Solvent extraction of europium(III) from medium with 4-acyl-isoxazol-5-ones and 4-acyl-5-hydroxy-pyrazoles. Effect of salts and diluents), *Hydrometallurgy*, 82, (2006), 100-109.

[25] G.J. Grandmont-Goetz, J.P. Brunette, A. De. Cian et N. Kiristsakas. (Structural caractérisation of some acylisoxazoloneextractants), *Structural Chemistry*, (2002),13 (5,6) 459-470.

[26] K. Torkestani, G. Goetz-grandmont, J.P. Brunette, (Synergistic extraction of some divalent metal cations with 3-phenyl-4-acylisoxazol-5-one and P=O donor ligands in chloroform), *Analisis*, 28, (2000), 324-329.

[27] A. Quilico, G. Speroni, L. C. Behr, R. L. Mckee, (The Chemistry of Heterocyclic Compounds), John Wiley and Sons, New York, (1962), 143.

- [28] T. Odashima, S. Satoh, T. Sato, H. Ishii, (Solvent extraction of some trivalentlanthanoids with 4-acyl-3-phenyl-5-isoxazolones), *Solv. Extr. Ion. Exch.*, 13(5), (1995), 845-854.
- [29] M. Boudy, I. Billard, G. Duplâtre, J. P. Simonin, O. Bernard, J. P. Brunette et G. Goetz-Grandmont, (Determination of the thermodynamic acidity constant of 3-phenyl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI) using the binding mean spherical approximation model), *Phys. Chem.*, 1, (1999), 3765-3769.
- [30] S. Umetani, Y. Kawase, Q. T. H. Le, M. Matsui, (Acylpyrazolone derivatives f high selectivity for lanthanides metal ions effect of the distance between the two donating oxygens), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 16, (2000), 2787-2791.
- [31] G. J. Goetz-Grandmont, J. P. Brunette, A. De Cian et N. Kyritsakas, (Structural characterization of some acylisoxazolone extractants), *Structural Chemistry*, 13(5-6), (2002), 459-470.
- [32] L. Mitiche, thèse doctorat, « Extraction et transport des ions Cu(II), Zn(II) et Cd(II) par membrane liquide supportée (MLS) et par membrane polymère plastifiée (MPP) contenant la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI) », Université M. Mammeri de Tizi-Ouzou, 2010.

## Résumé

Nous avons étudié le comportement entre deux phases non miscibles, la caractérisation et les propriétés extractives vis-à-vis des ions  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  dans le chloroforme, le toluène et le xylène de la 3-phényl-4-benzoyl-5-isoxazolone (HPBI).

Les résultats ont montré que le HPBI est très lipophile ( $\text{pK}_d = 2,76$ ) et présente un caractère acide élevé ( $\text{pK}_a = 1,29$ ). La caractérisation par les différentes techniques spectroscopiques a montré que les solvants apolaires tels que le chloroforme, le toluène et le xylène utilisés dans ce travail favorisent les formes complexantes céto-énoliques de HPBI.

L'extraction liquide-liquide du cadmium et du zinc à partir du milieu nitrate par HPBI a montré que l'extraction de ces deux métaux est quantitative et l'espèce extraite est de type  $\text{M(PBI)}_2$  ( $\text{M} = \text{Zn}$  ou  $\text{Cd}$ ). L'extraction du cadmium dans les trois diluants est : Chloroforme  $\approx$  toluène (99 %) > Xylène (86 %) à un  $\text{pH} = 5,5$ .

Dans le cas du zinc, l'extraction est influencée par la nature du diluant et suit l'ordre : chloroforme (98 %) > Xylène (87 %) > toluène (79 %) à un  $\text{pH} = 5,5$ . La présence du sel de fond  $\text{NaNO}_3$  a un effet important sur la nature des espèces extraites de zinc. Pour des valeurs de  $\text{pH} < 4$  l'espèce extraite est  $\text{Zn(PBI)}_2$  par contre pour des valeurs de  $\text{pH} > 4$ , l'espèce est de forme  $\text{Zn(PBI)}_2\text{NaPBI}$ .