

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



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

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

Option : Génie Chimique

**L'effet de la concentration et le diluant sur
l'extraction liquide liquide de nickel (II) par une base
de schiff (Salicylidèneaniline)**

Présentée par :

LAMOURI Afaf

Devant le jury composé de :

Président : M^{me} DJEBABRA Sihem

Encadreur : M^{me} AIDI Amel

Examineur : M^{me} REHALI Hanane

Promotion Juin 2017

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



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

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

Option : Génie Chimique

**L'effet de la concentration et le diluant sur
l'extraction liquide liquide de nickel (II) par une base
de schiff (Salicylidèneaniline)**

Présentée par :

LAMOURI Afaf

Devant le jury composé de :

Président : M^{me} DJEBABRA Sihem

Encadreur : M^{me} AIDI Amel

Examineur : M^{me} REHALI Hanane

Promotion Juin 2017

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

*Aux deux êtres qui me sont les plus chères au monde, qui sont ma
raison d'être et de vivre;*

ma mère et mon père

Que Dieu les garde toujours auprès de moi.

Celui qui a sert me donner l'espoir et le courage nécessaire pendant

mon long

trajet d'étude

A mes très chères frères et sœurs

Ma famille

Mes amis et a toute mes connaissances

A tous mes collègues de l'Université de Biskra

Tous Sociétaires de département chimie industrielle.

AFAF LAMOURI

Remerciements

Je tiens à présenter mes remerciements au plan à mon Dieu qui m'accompagner et m'a donné la force afin d'effectuer ce modeste travail.

*Tout le respect et les mots de remerciés à mon encadreur M^{eme} **AIDI AMEL**, pour ses conseils directifs, et son suivi Durant La réalisation de cette étude.*

*J'adresse mes remerciements à M^{eme} **REHALI HANANE** a accepté de juger ce travail ainsi qu'à M^{eme} **DJEBABRA SIHEM** de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.*

Nous remercions aussi tous les responsables les personnel de notre département de génie des procédés, tous les participé à notre formation.

Enfin nous tenons à exprimer notre reconnaissance à tous nos amis et collègue, et tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin durant La réalisation de ce travail.

Merci ...

Sommaire

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

Introduction générale 02

CHAPITRE I

Généralités sur l'extraction liquide –liquide des métaux

I.1. Introduction 04

I.2. Caractéristiques du nickel 05

I.2.1. Nickel 05

I.3. Généralités sur l'extraction liquide - liquide 06

I.3.1. Historique 06

I.3.2. Définition 06

I.3.3. Principe de base de l'extraction liquide - liquide 07

I.3.4. Les application de l'extraction liquide - liquide 08

I.3.5. Processus de l'extraction 10

I.4. Paramètre de l'extraction 10

I.4.1. Coefficient de distribution 10

I.4.2. Rendement d'extraction 11

I.4.3. Facteur de séparation (α_{MN}) 12

I.5. Classification des différents systèmes d'extraction 12

I.5.1. Extraction par solvation 13

I.5.2. Extraction par échange de cations 13

I.5.3. Extraction par chélation 14

I.5.4. Extraction par échange d'anions 14

| | |
|--|-----------|
| I.6. Les diluants et leur rôle | 15 |
| I.7. Les avantages et les inconvénients de l'extraction liquide – liquide | 18 |
| I.8. Phénomène synergique et antagonisme | 19 |
| I.8.1. Définition | 20 |
| I.8.2. Système synergique | 21 |
| I.9. Effet de la force ionique | 22 |
| I.10. Conclusion | 23 |

CHAPITRE II

Synthèse et caractéristiques de la Salicylidèneaniline (SA)

| | |
|--|-----------|
| II.1. Rappel sur les Bases de Schiff | 25 |
| II.1.1. Classification des bases de Schiff | 25 |
| II.1.2. Les propriétés des bases de Schiff | 26 |
| II.1. 3. L'importance des bases de Schiff | 27 |
| II.1.3.1. Applications en chimie analytique | 27 |
| II.1.3.2. Applications dans la catalyse | 27 |
| II.1.3.3. Applications dans le domaine pharmaceutique | 28 |
| II.2. Synthèse et caractéristiques de la salicylidèneaniline (SA) | 28 |
| II.2.1. Techniques et appareillages utilisés | 28 |
| II.2.2. Mode opératoire | 28 |
| II.2.2.1. Synthèse de la salicylidèneaniline SA | 28 |
| II.2.2.2. Réaction de cette analyse | 29 |
| II.3. Discussion des résultats | 30 |
| II.3.1. Synthèse et caractérisation de la salicylidèneaniline | 30 |
| II.3.2. Spectroscopie infrarouge | 31 |
| II.3.3. Spectroscopie électronique et équilibre céto-énolique | 32 |

CHAPITRE III

Extraction liquide liquide de nickel (II) par la SA

| | |
|--|-----------|
| III.1. Partie expérimentale | 37 |
| III.1.1. Techniques et appareillages utilisés | 37 |
| III.1.2. Les produits utilisés | 39 |
| III.1.3. Préparation des solutions | 40 |
| III.1.4. Procédure analytique de l'extraction | 42 |
| III.2. Discussion des résultats | 43 |
| III.2.1. Extraction du nickel | 44 |
| III.2.1.1. Effet du pH | 44 |
| III.2.1.2. Effet de la concentration | 47 |
| III.2.1.2.1. Effet de la concentration sur l'extraction de nickel (II) par SA dans le chloroforme | 48 |
| III.2.1.2.2. Effet de la concentration sur l'extraction de nickel (II) par SA dans le toluène | 49 |
| III.2.1.2.1. Effet de la concentration sur l'extraction de nickel (II) par SA dans le 1-octanol | 51 |
| III.2.1.3. Effet du diluant sur l'extraction du nickel (II) par SA | 53 |
| Conclusion générale | 57 |
| Références bibliographiques | 60 |

Liste des figures

LISTE DES FIGURES

| Titre de figure | Numéro de figure | Page |
|---|-------------------------|-------------|
| Présentation d'une extraction liquide-liquide | I.1 | 8 |
| Mécanisme de formation d'une base de Schiff | II.1 | 25 |
| Exemples d'une base de Schiff –(a)- mono denté – (b)- bidenté -(c)- tri denté - (d)-penta denté -(e)-poly denté | II.2 | 26 |
| Montage de préparation de (SA) | II.3 | 29 |
| Synthèse de la salicylidèneaniline | II.4 | 29 |
| Caractérisation physique de la salicylidèneaniline | II.5 | 30 |
| Spectre infrarouge de la salicylidèneaniline | II.6 | 32 |
| Equilibre céto-énolique dans la salicylidèneaniline | II.7 | 33 |
| Spectroscopie électroniques. Effet de solvant sur l'équilibre céto-énolique dans la base de Schiff A. | II.8 | 34 |
| Spectres électroniques de la salicylidèneaniline dans différents solvants | II.9 | 35 |
| Spectroscopie électronique UV-VIS SECOMAM RS 232 | III.1 | 37 |
| pH-mètre de type NAHITA 903 | III.2 | 38 |
| Agitateur VELP SCIENTIFICA | III.3 | 38 |
| Centrifuge Nahita model 2698 | III.4 | 39 |
| Aspects des produits utilisés | III.5 | 40 |
| Montage de la procédure de l'extraction | III.6 | 43 |
| Influence du pH sur l'extraction du nickel(II), milieu sulfate 0.33 M. Phase organique : SA dans le chloroforme à T 25° | III.7 | 45 |
| Influence du pH sur l'extraction du nickel(II), milieu sulfate 0.33M. Phase organique: SA dans le toluène à T 25° | III.8 | 46 |

| | | |
|---|--------|----|
| Influence du pH sur l'extraction du nickel(II), milieu sulfate 0.33 M. Phase organique: SA dans le 1-octanol à T 25° | III.9 | 47 |
| Influence de la concentration de SA sur l'extraction du nickel(II). Phase organique : SA dans le chloroforme. | III.10 | 49 |
| Influence de la concentration de SA sur l'extraction du nickel(II). Phase organique : SA dans le toluène | III.11 | 50 |
| Influence de la concentration de SA sur l'extraction du nickel(II). Phase organique: SA dans 1- octanol | III.12 | 52 |
| Effet du pH sur l'extraction du nickel(II) par SA dans différents solvants; Pour les faibles concentrations exp : [SA]= 0,02 M à 25°C | III.13 | 53 |
| Effet du pH sur l'extraction du nickel(II) par SA dans différents solvants; Pour les forts concentrations exp : [SA]= 2 M à 25°C | III.14 | 54 |

Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX

| Titre de tableau | Numéro de tableau | Page |
|---|--------------------------|-------------|
| Les propriétés physico-chimiques de nickel | I.1 | 5 |
| Application de l'extraction liquide-liquide | I.2 | 9 |
| Principaux solvants utilisés en extraction liquide-liquide | I.3 | 17 |
| Caractéristique physique et spectroscopie infrarouge de la salicylidèneaniline | II.1 | 30 |
| La masse nécessaire de SA pour diverse concentration de la phase organique | III.1 | 42 |
| Effet de la concentration sur l'extraction de nickel (II) par SA dans le chloroforme pour pH = 9 | III.2 | 48 |
| Effet de la concentration sur l'extraction de nickel (II) par SA dans le chloroforme. pour pH = 8.8 | III.3 | 48 |
| Effet de la concentration sur l'extraction de nickel (II) par SA dans le chloroforme. pour pH = 7.8 | III.4 | 48 |
| Effet de la concentration sur l'extraction de nickel (II) par SA dans le chloroforme. Pour pH= 7.6 | III.5 | 48 |
| Effet de la concentration sur l'extraction de nickel (II) par SA dans le toluène. pour pH= 9.1 | III.6 | 49 |
| Effet de la concentration sur l'extraction de nickel (II) par SA dans le toluène. pour pH = 9 | III.7 | 49 |
| Effet de la concentration sur l'extraction de nickel (II) par SA dans le toluène. pour pH= 7.6 | III.8 | 50 |
| Effet de la concentration sur l'extraction de nickel (II) par SA dans le toluène. pour pH =7.5 | III.9 | 50 |
| Effet de la concentration sur l'extraction de nickel (II) par SA dans le 1-octanol. pour pH= 8.4 | III.10 | 51 |

| | | |
|---|--------|----|
| Effet de la concentration sur l'extraction de nickel (II) par SA dans le 1-octanol. pour pH= 8.3 | III.11 | 51 |
| Effet de la concentration sur l'extraction de nickel (II) par SA dans le 1-octanol. pour pH= 7.2 | III.12 | 51 |
| Effet de la concentration sur l'extraction de nickel (II) par SA dans le 1-octanol. pour pH= 7 | III.13 | 51 |
| Valeurs de log K_{ex} d'extraction du Nickel (II) pour 0.02 M de SA en milieu sulfate 0.33 M à 25°C, [faible concentration de SA] | III.14 | 55 |
| Valeurs de log K_{ex} d'extraction du Nickel (II) pour 2 M de SA en milieu sulfate 0.33 M à 25°C, [forte concentration de SA] | III.15 | 55 |

Introduction Générale

L'extraction liquide-liquide comprend la séparation d'une grande variété de solutés entre deux phases liquides non miscibles où la phase aqueuse contenant le métal sous forme d'ions libre ou neutre et une phase organique contenant l'extractant dans diluant organique. La sélectivité et l'efficacité de la séparation est contrôlée par le choix des deux phases [1].

L'extraction liquide-liquide est largement utilisée aujourd'hui dans l'industrie nucléaire (séparation, récupération, et purification d'éléments radioactifs) et aussi bien dans les laboratoires de chimie analytique que pour les industries pharmaceutiques, pétrolières et pétrochimiques [2].

Tout au long du développement de cette technique, différents types d'extractants organiques ont été utilisés. Il s'agit généralement de composés organiques dotés d'un fort pouvoir de coordination vis-à-vis des ions métalliques [3].

Un grand nombre de bases de Schiff ont été utilisés comme extractants dans les procédés d'extraction liquide-liquide à l'égard de leurs importantes propriétés physico-chimiques. La salicylidèneaniline (SA) est extractant chélatant qui a été employé dans les opérations d'extraction de divers métaux divalents [1].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'extraction de nickel (II) en milieu sulfate par la salicylidèneaniline (SA).

L'objectif de ce travail est l'étude de l'effet de la concentration sur l'extraction liquide-liquide du nickel (II) en milieu sulfate dans les différents diluants par SA.

Le travail réalisé, outre l'introduction et la conclusion générale, comprend les trois chapitres suivants :

- ❖ Le premier chapitre, concerne les généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux.
- ❖ Le deuxième chapitre, est consacré à la synthèse et la caractérisation structurale des bases de Schiff du type salicylidèneaniline.
- ❖ Dans le troisième chapitre, nous exposerons les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'extraction du nickel(II) par la salicylidèneaniline en fonction des paramètres pH, concentration de l'extractant, et le diluant.

CHAPITRE I

Généralités sur l'extraction liquide - liquide de métaux

I.1. Introduction

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation largement utilisée à l'échelle industrielle, dans des domaines aussi variés que l'hydrométallurgie classique, l'industrie nucléaire, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique et l'industrie agroalimentaire. Les recherches bibliographiques récentes montrent que l'extraction liquide-liquide est de plus en plus employée dans le domaine industriel pour la récupération des acides organiques à partir d'effluents aqueux résiduels pour éviter la contamination des eaux et de l'environnement. L'extraction liquide-liquide peut être envisagée pour la séparation de plusieurs composés, étant donné qu'elle consomme peu d'énergie et peut remplacer des techniques classiques comme la distillation et la cristallisation. Actuellement, ce procédé de séparation est particulièrement employé lorsque les conditions technologiques ou physicochimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour : la séparation de composés à températures d'ébullition voisines (hydrocarbures aliphatiques et benzéniques), la séparation de composés instables ou thermosensibles tels que la pénicilline (séparations rapides et non dégradantes). Ainsi, cette technique est considérée comme une opération importante du point de vue technologique et économique en raison de ses nombreuses applications dans divers secteurs [4].

Dans ce chapitre on va présenter une revue bibliographique sur l'extraction liquide liquide ou bien l'extraction par solvant ainsi que leur principe de base et leur mécanisme.

I.2. Caractéristique du nickel

I.2.1. Nickel

Le nickel est un métal blanc argenté, appartenant au groupe de fer, c'est un métal ductile. Il est abondant dans les météorites et à l'intérieur du globe terrestre, où il se classe au cinquième rang par ordre d'abondance. Grâce à sa résistance à l'oxydation et à la corrosion, il est utilisé dans les pièces de monnaie, pour le plaquage du fer, du cuivre, dans certaines combinaisons chimiques et dans certains alliages. Le nickel présente un aspect grisâtre, et se dissout facilement dans l'acide nitrique dilué ; tandis que dans les solutions concentrées il est passif, mais il est stable dans les solutions basiques [5].

Les propriétés physico-chimiques de nickel sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : Les propriétés physico-chimiques de nickel.

| | |
|--|--------------------------------------|
| Nom, Symbole, Nombre atomique | nickel, Ni, 28 |
| Poids atomique | 58.70 |
| Configuration électronique | [Ar] 4S ² 3d ⁸ |
| Densité (g /dm ³) | 8902 (298K) |
| Volume molaire (cm ³ .mol ⁻¹) | 6.59 (298K) |
| Enthalpie de fusion | 17.6 kJ .mol ⁻¹ |
| Etat physique | Solide |
| Rayon atomique | 124.6 A° |
| Point de fusion | 1455 °C |
| Point d'ébullition | 2913 °C |
| Etat d'oxydation | 2 et 3 |
| Electronégativité | 1.91 eV |
| Enthalpie d'évaporation | 374.8 kJ .mol ⁻¹ |
| Structure cristalline | Cubique à face centrée |

I.3. Généralités sur l'extraction liquide - liquide

I.3.1. Historique

Les méthodes d'extraction ont été adoptées dès la préhistoire par les hommes qui avaient recours à la filtration de l'eau. Les Égyptiens connaissaient l'enfleurage à froid ou à chaud permettant d'extraire le parfum des fleurs. La distillation sèche ou humide, inventée par Avicenne, médecin philosophe perse du X^e siècle, était connue des alchimistes du moyen âge afin d'obtenir l'essence de chaque substance. Mais ce n'est qu'à la fin du XIX^e siècle, avec la synthèse des solvants organiques, qu'apparaît l'extraction liquide-liquide (ELL) qui permet d'isoler de nombreuses espèces chimiques tels les corps gras ou les alcaloïdes. Ce sont les industries nucléaires et pharmaceutiques dans les années 1940–1950 qui les premières ont développé massivement ces techniques de purification. À la même période, la biologie expérimentait l'isolement d'hormones, de corps gras ou d'antibiotiques. Dans les années 1950–1960, ce sera au tour des industries pétrochimiques et pétrolières d'employer d'énormes décanteurs pour extraire les molécules d'intérêt. Aujourd'hui l'ELL reste très utilisée en pharmacologie et en toxicologie pour le prétraitement des échantillons car relativement simple à mettre en œuvre [6].

I.3.2. Définition

L'extraction liquide-liquide constitue une opération fondamentale en génie chimique. C'est un procédé qui permet la séparation de 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 [7].

Les systèmes biphasiques considérés sont composés :

- d'une solution aqueuse (solution d'alimentation ou solution d'extraction) contenant des ions, qui selon la nature et la composition de la solution, existent sous la forme d'ions libres ou d'ions complexés ;
- d'une phase organique (solution extractante) immiscible à l'eau, composée de l'extractant mis en solution dans un diluant.

L'extractant est une molécule capable de réagir avec les espèces à extraire, par l'intermédiaire de groupements fonctionnels adéquats.

Le diluant n'a généralement pas de propriétés extractantes. Son rôle est de dissoudre l'extractant, mais ses propriétés physico-chimiques peuvent néanmoins avoir une influence marquée sur les mécanismes d'extraction.

Le transfert d'un soluté d'une phase liquide à l'autre met en jeu des réactions d'extraction, qui peuvent être quantifiées par un équilibre de distribution liquide-liquide. Il convient, pour réaliser le transfert chimique, de former par agitation un mélange aussi intime que possible des deux phases. Cette première étape de mélange est ensuite suivie, une fois l'équilibre de distribution établi, d'une phase de décantation, afin de séparer physiquement les deux phases.

L'extraction d'une espèce A, séparée de l'espèce B restée dans la solution initiale, est souvent suivie de son extraction en retour, ou dés-extraction, qui permet de récupérer l'espèce A en phase aqueuse et de régénérer la phase d'extraction pour une nouvelle utilisation. Le transfert d'un soluté d'une phase à l'autre est quantifié par des grandeurs caractéristiques des équilibres liquide-liquide [8].

I.3.3. Principe de base de l'extraction liquide – liquide

Le principe de l'extraction liquide-liquide, consiste à rendre soluble, le sel ou l'acide minéral, dans un solvant organique en le complexant avec un composé ayant un groupement hydrophile et des radicaux hydrophobes.

Le processus de complexation a lieu à l'interface entre les deux liquides mis en contact. L'interface entre les deux phases se caractérise par une forte concentration des molécules d'agents complexant dont les groupements hydrophiles trempent dans la phase aqueuse ; il se forme ainsi un front interfacial très polarisé qui a pour effet d'attirer de la phase aqueuse les molécules (cations + anion) des sels ou d'acides.

L'extraction liquide –liquide est fondée sur la distribution de soluté métallique M entre les deux phases aqueuse et organique immiscibles.

Durant ce transport, le potentiel chimique du soluté en phase organique s'accroît tandis que celui de la phase aqueuse diminue.

L'égalité du potentiel chimique d'une molécule dans deux phases en équilibre, se traduit par la proportionnalité des activités relatives donc, approximativement par la proportionnalité des concentrations de cette molécule dans deux phases [9].

On peut donc écrire :

$$\mu_M = \mu_{\bar{M}} \quad (I.1)$$

$$\mu_M = \mu_M^\circ + RT \ln a_M \quad (I.2)$$

$$\mu_{\bar{M}} = \mu_{\bar{M}}^\circ + RT \ln a_{\bar{M}} \quad (I.3)$$

$$\frac{a_{\bar{M}}}{a_M} = \exp \left[\frac{\Delta \mu^\circ}{RT} \right] = P \quad (I.4)$$

a : activité chimique de M.

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

P : constante de partition

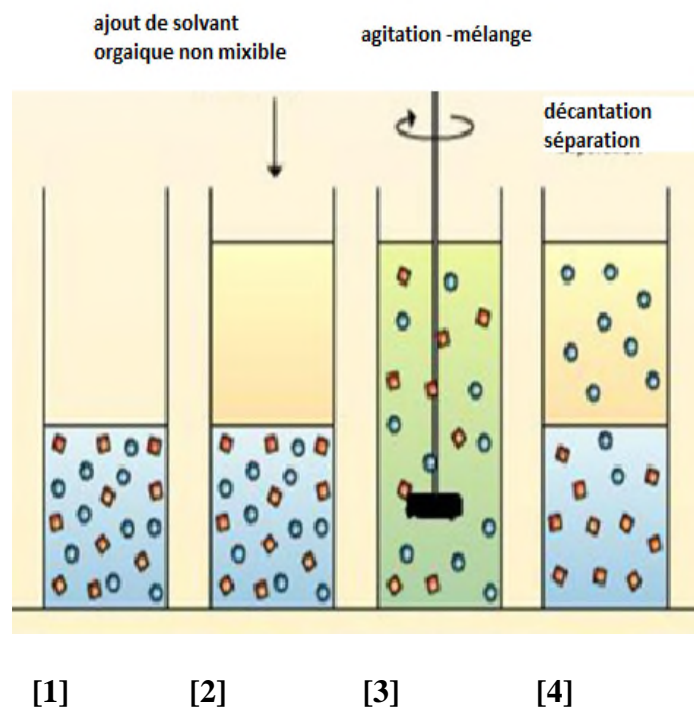


Figure I.1 : Présentation d'une extraction liquide-liquide.

I.3.4. Les application de l'extraction liquide liquide

Dans l'industrie, l'extraction liquide-liquide concurrence les autres procédés, tel que la distillation, la cristallisation, l'adsorption...etc. Dans certains cas elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimique lui sont favorables, Comme c'est le cas pour :

- ✓ La séparation de constituants à points d'ébullition voisins (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques) ;
- ✓ La séparation azéotrope ;
- ✓ La séparation de composés thermosensibles ou instables (antibiotiques) ;
- ✓ La concentration et la purification de solutions diluées, opération souvent plus économique que la distillation ;

Actuellement, l'extraction liquide-liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie organique, minérale, pétrochimique, nucléaire...etc [10].

Le tableau I.2 donne une vue schématique des différentes applications dans les industries ainsi que l'état d'avancement en matière d'incorporation de cette technique.

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

| Applications et état d'activités de l'extraction liquide-liquide | | |
|---|--|---|
| Industrie | Applications | Activités |
| Pétrochimique | * Production d'aromatiques * Purification du pétrole * Alkylation | Optimisation de procédés |
| Chimique | *Synthèse de polymères fibres, pesticides, herbicides | Optimisation et développement du procédé |
| Alimentaire et Pharmaceutique | * Récupération des antibiotiques et vitamines *Purification des produits génétiques | Optimisation et développement du procédé |
| Métallurgique | *Récupération et purification des métaux | Recherche de solvants plus efficaces |
| Nucléaire | * Traitement des déchets | Développement de procédés |
| Environnementale | *Traitement des eaux polluées * Récupération et recyclage de sous-produits. | Optimisation et développement du procédé |

I.3.5. Processus de l'extraction

L'extraction liquide - liquide est réalisée par le contact intime du solvant avec la solution à traiter dans des appareils destinés à mélanger les deux phases (ampoules, colonnes, mélangeurs). La séparation des phases s'obtient par décantation gravimétrique.

Le passage du soluté dans le solvant aboutit théoriquement à un équilibre dans la composition des phases. L'obtention de cet équilibre est lié à la vitesse de diffusion du soluté d'une phase à l'autre.

Les vitesses d'extraction sont d'autant plus grandes que les différences de concentration en soluté des deux phases en contact sont grandes, et que la surface d'échange entre les deux phases est grande. L'agitation du milieu a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase.

La séparation ou la décantation comprend la coalescence des fines gouttelettes de la phase dispersée en grosses gouttes, le regroupement de ces gouttes et leur rassemblement en une phase continue distincte de l'autre. Les émulsions stables, c'est à dire qui ne présentent pas de phénomène de coalescence sont à proscrire.

La décantation sera d'autant plus rapide que l'on utilisera des liquides ayant des tensions superficielles élevées, ne donnant pas des gouttes trop petites (ordre du mm), dans une phase continue de faible viscosité. Des masses volumiques suffisamment éloignées favorisent l'opération [11].

I.4. Paramètre de l'extraction

I.4.1. Coefficient de distribution

On peut relier les activités thermodynamique (a) du soluté à ses concentrations $C_{M, \text{aq}}$ et $C_{M, \text{org}}$ dans les deux phases grâce aux facteurs d'activité par la loi de **Berthollet Nernst** :

$$a_M = \gamma_M C_M \quad (I.5)$$

γ_M : Facteur d'activité

On a :

$$K_M = \frac{a_{M, \text{org}}}{a_{M, \text{aq}}} = \frac{\gamma_{M, \text{org}} \cdot C_{M, \text{org}}}{\gamma_{M, \text{aq}} \cdot C_{M, \text{aq}}} = e^{-\left(\frac{\Delta \mu^\circ}{RT}\right)} \quad (I.6)$$

K_M : constante de distribution de l'espèce M

On définit souvent un coefficient analytique, le coefficient de distribution ou de partage K_d par la relation suivante :

$$K_d = \frac{C_{M,org}}{C_{M,aq}} \quad (I.7)$$

$$K_M = \frac{\gamma_{M,org}}{\gamma_{M,aq}} K_d \quad (I.8)$$

Dans le cas des solutions infiniment diluées, le facteur d'activité tend vers 1 et donc si :

$$a_M = c_M \quad (I.9)$$

Alors :

$$K_M = K_d \quad (I.10)$$

La constante de distribution K_M est la constante de la réaction chimique qui a lieu entre le soluté et l'extractant lors du transfert de ce soluté d'une phase à l'autre.

Les relations (I.6) et (I.10) ne sont pas valables que si l'espèce métallique se trouve sous la même forme chimique dans les deux phases. Un nouveau paramètre D plus utile est alors utilisé ; le coefficient de distribution D_M .

$$D_M = \frac{\sum c_{M,org}}{\sum c_{M,aq}} \quad (I.11)$$

où $\sum c_{M,org}$ désigne la somme des concentrations du cation métallique M sous toutes ses formes en phase organique et $\sum c_{M,aq}$ la somme des concentrations du cation métallique M sous toutes ses formes en phase aqueuse [12].

I.4.2. Rendement d'extraction

Le rendement d'extraction d'un constituant A correspond au rapport de la quantité extraite de A présente en phase organique, à la quantité totale de A en solution. Cette grandeur, portant sur des quantités et non des concentrations, dépend donc du rapport du

volume des phases. Pour une extraction effectuée avec un volume V_s de phase organique et V_e de phase aqueuse, le rendement d'extraction s'écrit [13].

$$R = \frac{\text{Quantité de A dans la phase organique}}{\text{Quantité totale de A}} \times 100 \quad (\text{I.12})$$

$$R = \frac{[A]_s V_s}{[A]_s V_s + [A]_e V_e} \times 100 = \frac{[A]_s}{[A]_s + [A]_e \frac{V_e}{V_s}} \times 100 \quad (\text{I.13})$$

En introduisant la valeur de D dans la relation précédente, et puisque A existe dans la phase aqueuse uniquement sous une seule forme, on obtient :

$$R = \frac{D}{D + \frac{V_e}{V_s}} \times 100 \quad (\text{I.14})$$

Pour un volume $V_s = V_e$ on obtient :

$$R = \frac{D}{D+1} \times 100 \quad (\text{I.15})$$

I.4.3. Facteur de séparation (α_{MN})

Le coefficient de sélectivité ou le facteur de séparation (α_{MN}) de deux espèces métalliques M et N est défini comme étant le rapport de leurs coefficients de distribution D_M et D_N établis dans les mêmes conditions [9].

$$\alpha_{MN} = D_M / D_N \quad (\text{I.16})$$

On obtiendra une séparation d'autant plus efficace que la valeur de α_{MN} est différente de l'unité, c'est à dire, l'un des coefficients de distribution est très faible et l'autre relativement important.

I.5. Classification des différents systèmes d'extraction

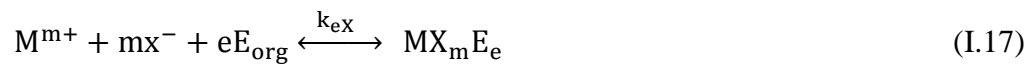
La classification est basée sur la nature des interactions entre les espèces métalliques extraites et les extractants. On distingue principalement quatre types d'extraction [14] :

- ✓ Extraction par solvation ;
- ✓ Extraction par échange de cation ;
- ✓ Extraction par chélation ;
- ✓ Extraction par échange d'anions.

I.5.1. Extraction par solvatation

Un composé organique extractant est dit solvant s'il possède un atome (d'oxygène, de soufre, d'azote ou de phosphore) susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison de coordination avec certains atomes métalliques. Un tel composé possède en général des propriétés extractives vis-à-vis des sels métalliques neutres.

Si on note E le composé organique extractant, M^{m+} cation métallique à extraire et X l'anion qui lui est associé en phase aqueuse. L'équilibre d'extraction s'écrit de la façon suivante :



Dont la constante d'extraction est :

$$k_{ex} = \frac{[MX_mE_e]_{org}}{[M^{m+}][X^{-}]^m[E_{org}]^e} \quad (I.18)$$

Le coefficient de distribution du métal s'écrit :

$$D_M = \frac{[MX_mE_e]_{org}}{M^{m+}} = K_{ex}[X^{-}]^m[E_{org}]^e \quad (I.19)$$

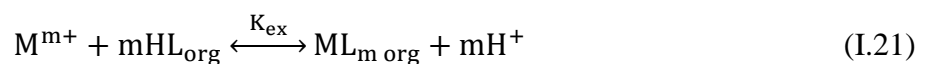
Donc :

$$\log D_M = \log K_{ex} + m \log [X^{-}] + e \log [E_{org}] \quad (I.20)$$

L'utilisation expérimentale de cette relation permet de déterminer les coefficients stœchiométriques de l'équilibre en faisant varier un seul paramètre. L'extraction sera plus forte si la concentration en extractant E sera élevée.

I.5.2. Extraction par échange de cations

L'extractant est un acide organique HL, doté d'une acidité suffisante. Il peut ainsi échanger les cations métalliques avec ses propres portons selon la réaction d'équilibre suivante :



De constante d'équilibre d'extraction

$$k_{ex} = \frac{[ML_m]_{org} [H^+]^m}{[M^{m+}][HL]_{org}^m} \quad (I.22)$$

Et de coefficient de distribution :

$$D_M = \frac{[ML_m]_{org}}{[M^{m+}]} \quad (I.23)$$

D'où la relation :

$$\log D_M = \log K_{ex} + m \text{ pH} + m \log [HL]_{org} \quad (I.24)$$

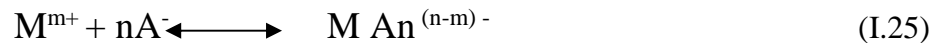
L'étude des courbes $\log D = f(\text{pH})$ et $\log D = f(\log [HL]_{org})$ nous renseigne sur le nombre de protons échangés, et par conséquent sur la nature du complexe extrait.

I.5.3. Extraction par chélation

Dans ce cas, la molécule d'extractant fonctionne comme échangeur de cations et comme solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionne acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part. L'hydrogène acide est échangé avec le cation métallique, ce qui neutralise ses charges .Le groupement donneur solvate cation et sature des sites de coordination .La formation du complexe crée ainsi un cycle sera d'autant plus stable qu'il comporte cinq à six liaisons .C'est le cas, par exemple des acides organophosphorés, les hydroxyoximes et les hydroxy bases de Schiff.

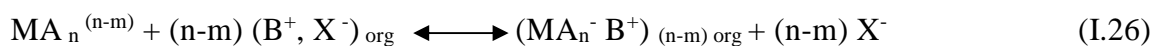
I.5.4. Extraction par échange d'anions

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. Ce type d'extraction est régi par l'équilibre :



Avec : $n > m$

Les espèces anioniques formées ne sont extraites qu'en présence d'un extractant possédant un anion pouvant être échangé contre l'anion métallique. L'équilibre d'extraction s'écrit :



I.6. Les diluants et leur rôle

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

Deux types de diluant peuvent être utilisés :

- Les diluants inertes qui sont utilisés essentiellement pour modifier les propriétés physiques de la phase organique. Ils n'interviennent pas au niveau chimique pour influencer l'équilibre liquide-liquide.
- Les diluants actifs qui jouent un rôle au niveau du transfert du soluté entre les phases en modifiant la capacité de l'extractant et en empêchant la formation d'une deuxième phase organique en solubilisant le produit de l'interaction extractant –soluté [7].

Les caractéristiques suivantes sont nécessaires pour le choix du diluant :

- ✓ Insolubilité avec l'eau.
- ✓ Le bon pouvoir solvatants vis-à-vis de l'extractant et des complexes extraits.
- ✓ La Faible viscosité.
- ✓ Une masse volumique différente de celle de la phase aqueuse d'au moins 120

Kg m^{-3} , C'est-à-dire la densité de la phase organique et la phase aqueuse est écartée.

- ✓ Une tension interfaciale avec l'eau inférieure à 10Nm^{-1} pour faciliter la décantation.
- ✓ Une stabilité chimique et une absence de toxicité.
- ✓ La faible volatilité.
- ✓ Le point d'éclair élevé [4].

Les solvants les plus couramment employés dans l'extraction liquide-liquide sont généralement les hydrocarbures aliphatiques de haute inertie chimique, aromatiques et les solvants chlorés.

Selon la structure moléculaire on peut classer les solvants en [15] :

➤ **Solvants aprotiques apolaires**

Ces solvants ne peuvent pas former des liaisons hydrogène, ils possèdent un moment dipolaire et une constante diélectrique nul, Ils sont souvent insolubles à l'eau.

On retrouve : hexane, benzène, toluène, Tétrachlorure de carbone.

➤ **Solvants aprotiques dipolaires**

Ces solvants ne peuvent pas former de liaison hydrogène, mais leurs molécules agissent comme des dipôles. On observe que des charges opposées apparaissent par mésomérie. Ils possèdent un fort moment dipolaire (μ) et un constant diélectrique élevé.

On retrouve : diméthylformamide, diméthylsulfoxyde, acétonitrile, N-méthyl-2-pyrrolidone.

➤ **Solvants aprotiques peu polaires**

Ces solvants possèdent un moment dipolaire faible. Ils ne peuvent pas former de Liaison hydrogène.

On retrouve : éthers, thioéthers, tétrahydrofurane.

➤ **Solvants protiques polaires**

Ces solvants peuvent former des liaisons hydrogène, possèdent un fort pouvoir ionisant et un pouvoir séparateur élevé, c'est dire le moment dipolaire caractérise le dipôle du solvant est élevé, plus celui-ci favorise la formation et le maintien des charges. Ils sont souvent solubles à l'eau.

On retrouve : H₂O, alcools, acides carboxyliques.

Le diluant est alors non seulement utilisé comme porteur de l'extractant et de complexe organométallique extrait, mais participe aussi au processus d'extraction.

D'autre part, des interactions de type soluté - solvant peuvent avoir lieu. Selon le type d'interaction on peut voir :

- Une interaction avec la molécule extractante, ce qui affecte l'activité de l'extractant et change la performance de l'extraction de l'extractant.

- Une interaction avec le complexe organométallique extrait, ce qui peut changer la composition du complexe par la coordination et/ou la substitution du diluant.

Dans le tableau (I.3) on donne les principaux solvants utilisés dans les opérations d'extraction liquide-liquide des métaux [16,17].

Tableau I.3 : Principaux solvants utilisés en extraction liquide-liquide.

| Solvant | Moment dipolaire μ (Debye) | Constante Diélectrique ϵ à 25°C | Solubilité dans l'eau à 25°C (masse %) |
|--------------------------------|--------------------------------|--|--|
| Hydrocarbure | | | |
| n-Hexane | 0.09 | 1.88 | 0.00123 |
| n- Heptane | 0.68 | 1.9 | 0.05 |
| n-Octane | ~ 0 | 2.00 | 6.6×10^{-7} |
| n-Dodecane | ~ 0 | 2.00 | 3.7×10^{-9} |
| Cyclohexane | 0.78 | 2.0 | 0.1 |
| Benzène | 0 | 2.27 | 0.179 |
| Toluène | 0.31 | 2.38 | 0.0515 |
| Mésitylène | 0 | 2.0 | 0.0048 |
| Éthylbenzène | 0.37 | 2.40 | 0.0152 |
| p-Xylène | 0 | 2.27 | 0.0156 |
| Hydrocarbures substitué | | | |
| Dichlorométhane | 1.14 | 8.93 | 1.30 |
| Chloroforme | 1.15 | 4.89 | 0.815(20°C) |
| Tétrachlorure de carbone | 0 | 2.24 | 0.077 |
| 1,1-Dichloroéthane | 1.82 | 10.00 | 5.03 (20°C) |
| 1,2-Dichloroéthane | 1.83 | 10.36 | 0.81 (20°C) |
| Trichloroéthylène | 0.8 | 3.42 | 0.137 |
| Chlorobenzène | 1.69 | 5.62 | 0.0488 (30°C) |

| | | | |
|---------------------------|------|-------|-------------|
| 1,2-Dichlorobenzène | 2.50 | 9.93 | 0.0156 |
| Alcools | | | |
| 1-Hexanol | 1.55 | 13.39 | 0.7061 |
| 1-Octanol | 1.76 | 10.34 | 0.0538 |
| 2-Éthyl-1-hexanol | 1.74 | 4.4 | 0.07 (20°C) |
| Ether | | | |
| Ether diéthylique | 1.15 | 4.20 | 6.04 |
| Ether di-isopropyle | 1.22 | 3.88 | 1.2 |
| Bis (2-chloroéthyl) ether | 2.58 | 21.20 | 1.02 (20°C) |
| Cétones | | | |
| Méthylisobutylcétone | 2.76 | 18.11 | 24.0 (20°C) |
| 4-Méthylpentan-2-one | 2.70 | 13.11 | 1.7 |
| Cyclohexanone | 3.08 | 15.5 | 2.3 (20°C) |
| Acétylacétone | 2.78 | 25.7 | 16.6 (20°C) |
| Esters | | | |
| Éthyl acétate | 1.78 | 6.02 | 8.08 |
| Propylène carbonate | 4.94 | 64.92 | 17.5 |
| Nitrométhane | 3.56 | 35.87 | 11.1 |
| Nitrobenzène | 4.22 | 34.78 | 0.19 (20°C) |
| Benzonitrile | 3.92 | 35.94 | 0.2 |
| Tri-n-butyl phosphate | 2.18 | 8.95 | 0.039 |

I.7. Les avantages et les inconvénients de l'extraction liquide-liquide

Les avantages de cette technique sont nombreuses, la sélectivité peut être excellente avec des conditions expérimentales appropriées, la consommation d'énergie est minimale, la capacité de traitement (volume et concentration) est très importante. Cette dernière présente deux inconvénients majeurs :

- La perte de l'extractant (par entraînement dans la phase aqueuse) ;

- La perte de solvant organique.

La formation d'une troisième phase peut parfois gêner la séparation et l'extraction des éléments. Cependant, cette troisième phase présente pour certains chercheurs un avantage, **Sigit et coll.** Ont montré que lors de l'extraction de Cd(II) par le mélange de 1-phényl-3-méthyl-4-benzoil-5-ol et n-dodécylamine, la formation d'une troisième phase était favorable pour l'extraction [18].

I.8. Phénomène synergique et antagonisme

L'extraction liquide-liquide utilise généralement un système extractif composé d'un seul extractant. L'ajout d'une seconde espèce en phase organique a pour but d'améliorer le procédé. Les phénomènes induits par l'ajout d'un second composé peuvent être de nature chimique ou/et physique.

Ils seront physiques si l'espèce ajoutée implique de forts changements de viscosité, tension interfaciale ou simplement des modifications liées à la polarité de la solution.

- Un changement de viscosité ou de tension interfaciale peut permettre d'augmenter la surface d'échange et conduire ainsi à une modification de la vitesse globale d'extraction.
- Un changement de polarité de la phase organique peut parfois éviter l'apparition d'une "troisième phase", conséquence directe d'une trop faible solubilité du complexe extrait en phase organique.

Ils seront chimiques si le composé (extractant) additionné est impliqué dans le mécanisme d'extraction.

- Le changement est de type thermodynamique si le complexe extrait a une structure différente de celle obtenue avec un seul extractant. Nous parlerons alors de synergisme thermodynamique.
- Le changement est de type cinétique si le second composé est effectivement impliqué dans le schéma réactionnel, sans toutefois induire un changement de la structure chimique du complexe extrait. Ce phénomène est à la base de la catalyse chimique.

En générale, l'ajout d'un second composé en phase organique vise la recherche aussi bien d'un synergisme thermodynamique que d'une catalyse cinétique [3].

I.8.1. Définition

La définition du phénomène de synergie en extraction liquide - liquide est donnée par **M. Taube**.

Les effets de deux agents d'extraction intervenant simultanément sont en principe additifs. La distribution obtenue étant caractérisée par un coefficient de distribution globale correspondant à la somme des coefficients de distribution relatifs à chacun des deux systèmes indépendamment.

Ce phénomène s'explique par l'intervention de nouvelles espèces extractibles associant les deux agents extractants, espèces beaucoup plus favorables à l'extraction que celles obtenues avec les réactifs utilisés séparément.

La synergie est donc, l'augmentation du coefficient de distribution d'un métal, et l'effet inverse est appelé synergie négative ou antagonisme [3].

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

$$SC = \frac{D_{12}}{D_1 + D_2} \quad (I.27)$$

avec :

D_1 : coefficient de distribution de l'espèce extraite par l'extractant 1.

D_2 : coefficient de distribution de l'espèce extraite par l'extractant 2.

D_{12} : coefficient de distribution de l'espèce extraite par le mélange d'extractants 1 et 2.

SC représente l'écart à l'additivité du phénomène d'extraction.

- $SC > 0$: synergie positive.
- $SC < 0$: synergie négative ou antagonisme.
- $SC = 0$: pas d'effet. (Synergie nulle).

En chimie analytique, pour un système d'extraction basé sur une réaction dépendante du pH, comme dans le cas des extractants acides, la valeur de SC a été estimée par l'équation suivante :

$$SC = n \Delta pH_{1/2} \quad (I.28)$$

Où n : la charge de métal

$\Delta pH_{1/2}$: la différence du pH correspondant à l'extraction de 50% quand la concentration totale du système d'extraction est la même pour le système simple et pour les mélanges.

I.8.2. Système synergique

T.V. Healy. en s'appuyant sur les trois grandes classes d'extractants acide, neutre et anionique, a établi une liste comprenant 6 couples d'extractants susceptibles d'engendrer un synergisme :

1. Extractant échangeur de cations/ Extractant neutre.
2. Extractant échangeur de cations/ Extractant échangeur d'anion.
3. Extractant échangeur d'anion/ Extractant solvant.
4. Deux extractants échangeurs de cations.
5. Deux extractants neutres.
6. Deux extractants échangeurs d'anions.

G.R.Choppin et coll. expliquent que le facteur principal dans le phénomène de synergisme est l'augmentation du caractère hydrophobe du complexe métallique extrait par ajout d'un additif :

- ✚ Le premier implique la formation d'un ou plusieurs cycles chélatants et l'occupation, par l'additif, du site de coordination resté libre.
- ✚ Dans le second mécanisme, l'ion métallique n'est pas complètement coordonné par les ligands ou/et il reste une molécule d'eau dans la sphère de coordination. Cette dernière est alors remplacée par l'additif.
- ✚ Enfin, le troisième mécanisme implique l'expansion de la sphère de coordination du métal afin de permettre l'ajout d'une liaison avec l'additif.

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

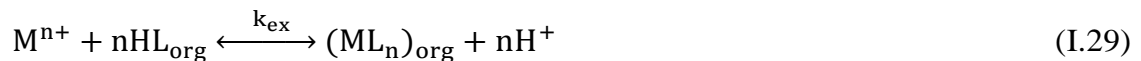
En effet, ce système répond à plusieurs critères proposés par **N.Irving**, permettant de prévoir la synergie :

- ✚ 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 extractant n'entraîne pas d'encombrement stérique qui puisse empêcher l'extraction [3].

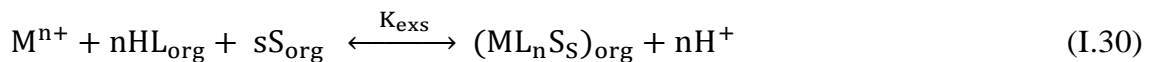
Les équilibres qui décrivent l'extraction d'un métal M dans un tel système sont les suivants :

- L'équilibre d'extraction de M^{n+} par HL seul :



K_{ex} : constante d'équilibre d'extraction.

- L'équilibre d'extraction de M^{n+} par le mélange HL et S :



K_{exs} : constante d'équilibre d'extraction synergique.

- De ces deux équilibres dérive l'équilibre synergique suivant :



K_s : constante de synergie.

I.9. Effet de la force ionique

Des études systématiques ont montré que lorsqu'on ajoute un électrolyte à un système A à l'équilibre, l'effet observé est indépendant de la nature chimique de l'électrolyte mais dépend d'une propriété de la solution appelée la force ionique.

Cette quantité est définie comme suit :

$$\mu = 1/2([A]Z_A^2 + [B]Z_B^2 + [C]Z_C^2 + \dots) \quad (I.32)$$

$[A]$, $[B]$, $[C]$, ... représentent les concentrations molaires des divers ions A, B, C... et Z_A , Z_B , Z_C , ... sont leurs charges.

Sole et coll. ont étudié l'effet de la force ionique par ajout de sulfate de sodium dans la phase aqueuse. Pour le Cyanex 272, une augmentation de $1.0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ déplace le pH d'extraction d'une unité de pH basiques.

De plus, l'ion sodium est connu pour être extrait dans la phase organique et y exister sous forme des paires d'ions, qui vont alors former des agrégats avec l'extractant. En effet **Bauer et coll.** ont démontré l'existence en phase organique des espèces $\text{Na}^+ \text{HL}_2^-$ (ou $\text{Na}^+ \text{L}^- (\text{HL})$), $\text{Na}^+ \text{A}^-$ et $(\text{Na}^+ \text{L}^-)$. De plus, ils ont montré que lorsque la concentration du sodium est supérieure à celle de l'extractant, l'espèce prédominante en phase organique est (NaL) et la concentration de dimère acide $(\text{HL})_2$ est négligeable [19,20].

I.10. Conclusion

En bref l'extraction liquide –liquide est une des méthodes la plus simple rapide et s'applique à des traces infimes.

Elle est largement appliquée dans divers industries chimique grâce à sa sélectivité et ses avantages.

CHAPITRE II

Synthèse et caractéristiques de SA

II.1. Rappel sur les Bases de Schiff

C'est en 1864 que la première synthèse des composés iminiques fut réalisée par **Schiff**. C'est ainsi que ces composés ont pris ensuite le nom de bases de Schiff.

Un ligand base de Schiff est généralement obtenu par condensation d'une amine primaire sur des composés carbonylés comme les aldéhydes ou les cétones, la fonction aussi obtenue est appelée imine ou azométhine, caractérisant les bases de Schiff.

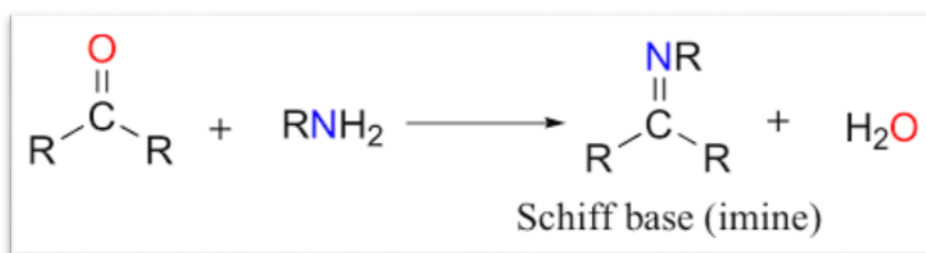


Figure II.1 : Mécanisme de formation d'une base de Schiff.

L'élimination de l'eau est nécessaire pour pouvoir déplacer l'équilibre vers la formation de la fonction imine. La mobilité des hydrogènes liés à l'azote permet également des condensations avec les aldéhydes aliphatiques, il se forme des imines stables.

II.1.1. Classification des bases de Schiff

Les ligands issus des bases de Schiff ont joués un rôle très important que se soit dans le domaine de la stéréochimie ou celui de la chimie de coordination. Cette importance est due à la facilité de la synthèse de ces composés associée à leur diversité structurale. A la base de nombreux sites de coordination, on peut classer les ligands, bases de Schiff, selon plusieurs structures: mono, bi, tri, tétra, penta, hexa et heptadenté. [21].

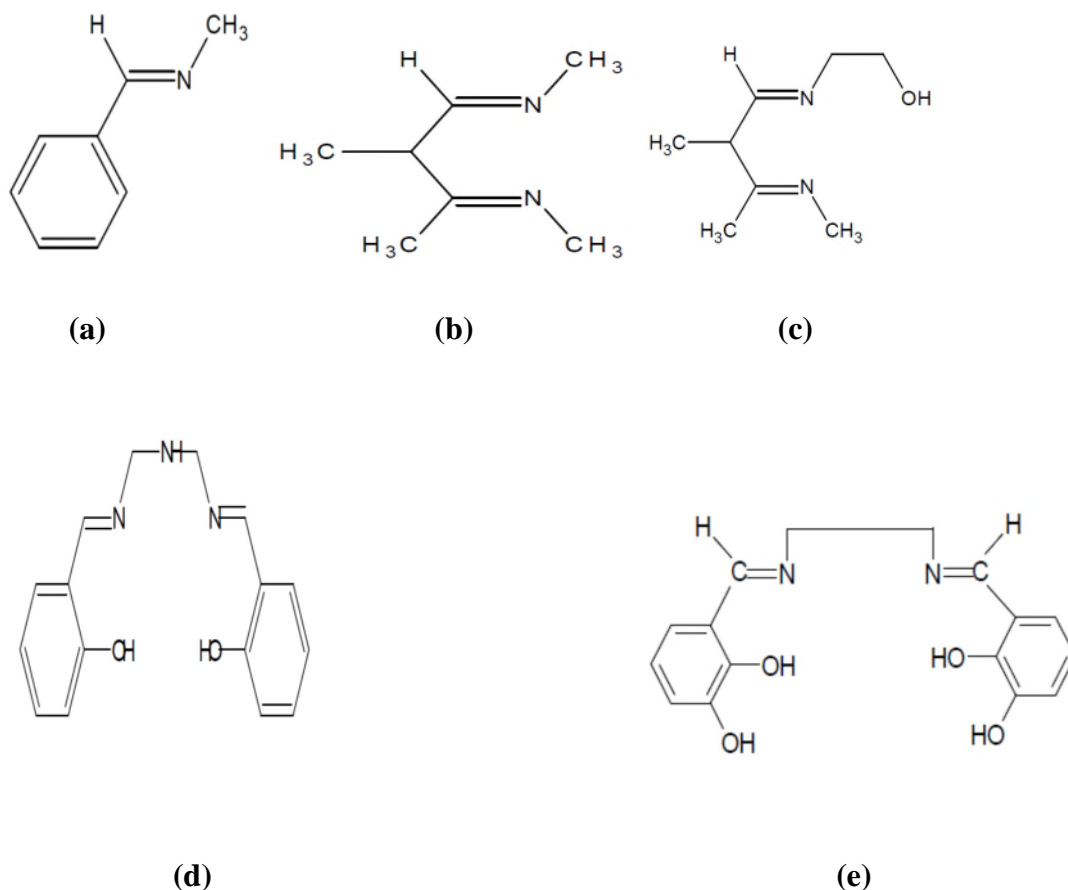


Figure II.2 : Exemples d'une base de Schiff –(a)- mono denté – (b)- bidenté - (c)-tri denté - (d)-penta denté -(e)-poly denté.

II.1.2. Les propriétés des bases de Schiff

Les propriétés des bases de Schiff les plus importantes sont citées comme suit :

- ❖ Elles peuvent être obtenues par simple condensation convenable et les précurseurs d'amine primaire.
- ❖ Généralement, elles peuvent contenir des groupes donneurs supplémentaires (O, S, P, N,...) et cela fait de ces bases bon candidats pour la complexation de l'ion métallique.
- ❖ Elles peuvent être fonctionnalisées en insérant des groupes appropriés dans l'aliphatique et ou en chaîne.

- ❖ Elles peuvent engendrer des réactions de décomplexation quand elles sont traitées avec des réducteurs appropriés pour donner en conséquence des dérivés de la polyamine correspondante moins sensible à l'hydrolyse et plus flexible.
- ❖ Ces composés réduits contiennent le groupe NH, qui peut être fonctionnalisé en suite par les procédures synthétiques appropriées.
- ❖ L'utilisation des bases de Schiff particulières peut exposer une complexation exceptionnelle, par exemple les dérivés délicats ont été obtenus avec des dérivés d'imine qui contiennent des chaînes appropriées et ou ensemble des donneurs convenables.

II.1. 3. L'importance des bases de Schiff

Au cours de ces dernières années, les chercheurs ont donné une grande importance à la synthèse et à la caractérisation des ligands bases de schiff et leurs complexes avec les métaux de transition, Zn, Cu, Cd, Ni, Plusieurs domaines d'applications sont associés à la synthèse de ces complexes parmi eux, on peut citer le domaine de la chimie analytique, la catalyse (homogène, hétérogène) et dans le domaine biologique et pharmaceutique.

II.1.3.1. Applications en chimie analytique

De nombreux chélates métalliques sont insolubles, ce qui permet de caractériser et de doser des ions métalliques. Lorsque deux ions sont susceptibles de réagir avec le même réactif, on peut entraîner l'un des deux dans la formation d'un complexe dans lequel il est dissimulé à l'action des réactifs et à dissoudre certains précipités si l'on peut former avec le cation métallique un complexe soluble.

II.1.3.2. Applications dans la catalyse

La catalyse de coordination concerne le processus qui met en œuvre les complexes des métaux de transition, susceptibles d'activer par coordination les substrats et les réactifs intervenant dans des réactions de synthèse organique. La catalyse fait donc intervenir la chimie de coordination et plus précisément ses réactions élémentaires. On citera à titre d'exemple les travaux de **J. F. Fauvarque et coll.** concernant l'électrosynthèse des acides aryle-2-propionique par carboxylation électrochimique de divers chlorures $\text{ArCH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$, en présence de complexes de nickel zéro valent (neutre), électrogénéré. Plusieurs anti-inflammatoires ont été synthétisés par cette méthode, avec des bons rendements chimiques et faradiques.

II.1.3.3. Applications dans le domaine pharmaceutique

Vu les diverses propriétés de la fonction imine (C=N), elle est très connue dans le domaine pharmaceutique et utilisée comme un pont reliant le médicament et le porteur de médicament ; en vue de la facilité de réduire cette fonction en milieu physiologique et donc la simple libération du médicament. **S. Chirani et coll.** ont fait réagir le 2- amino thiazole avec un dérivé de benzaldéhyde, formant une base de schiff sous forme d'un monomère ; qui après copolymérisation est utilisé comme un médicament, et vue que la fonction iminique peut être facilement hydrolysée en milieu physiologique donnant encore une fois le 2-amino thiazole qui est le médicament de base et qui sera dans ce cas libérer facilement [22].

II.2. Synthèse et caractéristiques de la salicylidèneaniline(SA)

La condensation de l'aniline sur l'aldéhyde salicylique nous a permis d'élaborer la base de Schiff de type salicylidèneaniline.

Le but consiste à la caractérisation et l'étude structurale de la salicylidèneaniline utilisant la technique de spectroscopie infrarouge et ultra-violet ainsi que le point de fusion.

II.2.1. Techniques et appareillages utilisés

- Température de fusion: le point de fusion a été déterminé par un bain d'huile BUCHI 530.
- Spectroscopie infra - rouge: le spectre IR a été enregistré sur un spectrophotomètre SHIMADZU FTIR- 8400S entre 400 - 4000cm⁻¹.
- Spectroscopie ultra-violet: le spectre UV a été enregistré dans le cyclohexane, le toluène et le chloroforme avec une concentration de 10⁻⁵M de SA sur spectrophotomètre SHIMADZU UV mini 1240 en utilisant des cuves de quartz de 1cm d'épaisseur entre 500 et 200 nm.

II.2.2. Mode opératoire

II.2.2.1. Synthèse de la salicylidèneaniline SA

La Salicylidèneaniline a été synthétisé selon le mode opératoire suivant [23-24] :

Des quantités équimolaires d'aldéhyde salicylique et d'aniline sont dissoutes dans le minimum d'éthanol pur est placées dans un ballon tricol 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. Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante puis concentré par élimination du solvant à l'aide de l'évaporation. Le produit solide obtenu est alors filtré puis recristallisé deux fois dans le minimum d'éthanol pur.



Figure II.3: Montage de préparation de (SA).

II.2.2.2. Réaction de cette analyse

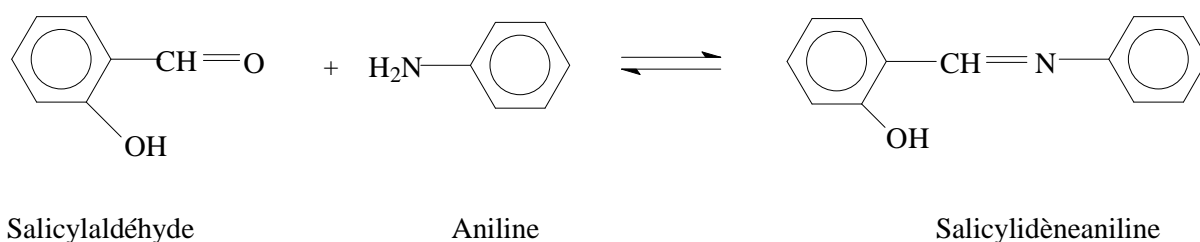


Figure II.4: Synthèse de la salicylidèneaniline.

II.3. Discussion des résultats

II.3.1. Synthèse et caractérisation de la salicylidèneaniline

Après la recristallisation de la salicylidèneaniline, on a obtenue des cristaux de couleur jaunes avec un rendement de 80% et une température de fusion de 50°C.

Le point de fusion obtenu est en accord avec ceux publiés pour certaines bases de Schiff telles l'ortho et para- méthoxyanilinesalicylidènes.



Figure II.5 : Caractérisation physique de la salicylidèneaniline

Les caractéristiques de la salicylidèneaniline sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II.1: Caractéristique physique et spectroscopie infrarouge de la salicylidèneaniline.

| Aspect et couleur | T° de fusion (°C) | Spectroscopie IR. ν (cm ⁻¹) | |
|-------------------|-------------------|---|------|
| | | C=N | OH |
| Cristaux jaune | 50 | 1618 | 3440 |
| | | | |

II.3.2. Spectroscopie infrarouge

L'analyse IR a été effectuée pour montrer la structure chimique de la salicylidèneaniline. D'après la figure (II.6), on a deux bandes les plus importantes caractérisant notre extractant, celle semblable à l'hydroxyle phénolique et azométhine $>C=N-$:

- Une bande vers 3440cm^{-1} que l'on peut attribuer facilement au groupement phénolique OH.
- La vibration de valence de la double liaison $>C=N-$ est caractérisée par une bande au voisinage de 1613cm^{-1} .
- Les bandes observées dans la région $1500 - 1600\text{ cm}^{-1}$ sont causées par les vibrations des squelettes $>C=C-$ dans le plan et caractérisent généralement les structures aromatiques.
- Les vibrations des liaisons C-H des noyaux aromatique sont caractérisées par deux bandes relativement intenses à $750 - 686\text{ cm}^{-1}$ respectivement (figure II.6).

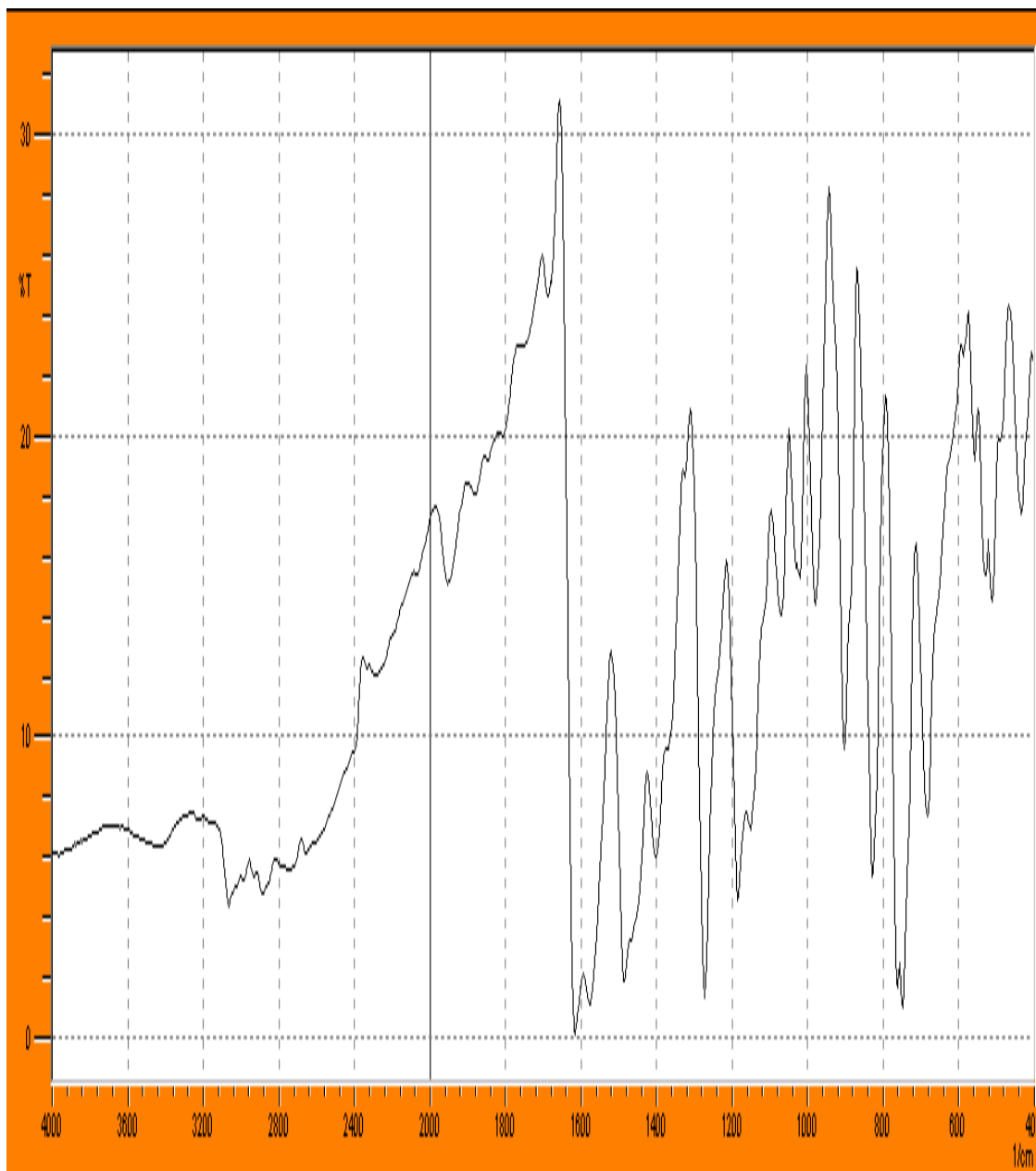


Figure II.6: Spectre infrarouge de la salicylidèneaniline.

II.3.3. Spectroscopie électronique et équilibre céto-énolique

La salicylidèneaniline, de par leur groupement hydroxyle en α de la fonction imine sont capables dans certaines condition d'établir un équilibre entre deux formes tautomères, une forme énolique et une forme cétonique (figure III.7).

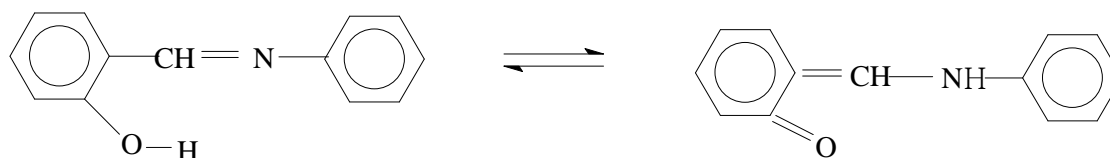


Figure II.7: Equilibre céto-énolique dans la salicylidèneaniline.

La présence de l'équilibre entre les deux formes structurales a été mise en évidence par **S.R. Selman**. à travers l'absorption de certaines bases de Schiff dans le domaine UV-Visible entre 250 et 500nm [25].

Il a été démontré empiriquement pour les bases de Schiff à structure purement énolique des bandes en deçà de 400 nm, alors que celles adoptant la forme cétonique (en équilibre avec la structure énolique) absorbent entre 450 et 500 nm.

La figure (II.8) reflète pour la base de Schiff A, dichlorée en ortho et para du groupement hydroxyle, son mode d'absorption entre 250 et 500 nm dans des solvants différents. On remarque en effet, l'apparition dans l'éthanol et le DMSO des bandes entre 450 et 500 nm, caractérisant la forme cétonique, alors que le cyclohexane et le chloroforme excluent cette forme et conduisent à des adsorptions en deçà de 400 nm.

A l'issue de ses travaux, **S.R. Selman**. a établi un certain nombre de facteurs empiriques régissant cet équilibre et le déplaçant vers la forme cétonique. Il s'agit en l'occurrence de:

- La substitution de l'aldéhyde salicylique par des atomes de chlore en ortho et en para de l'hydroxyle ;
- La nature des solvants (les solvants protiques et ceux à forte polarité favorisent la formation de la forme cétonique).

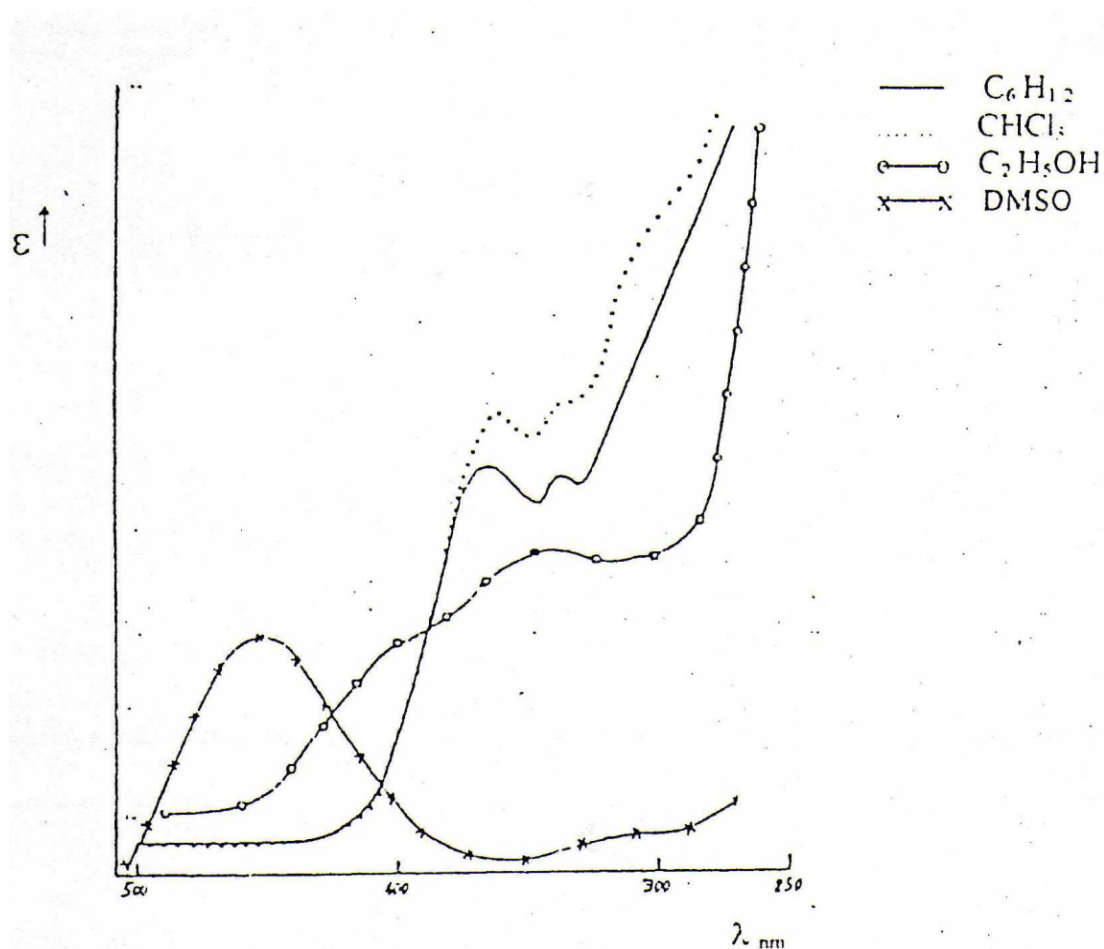
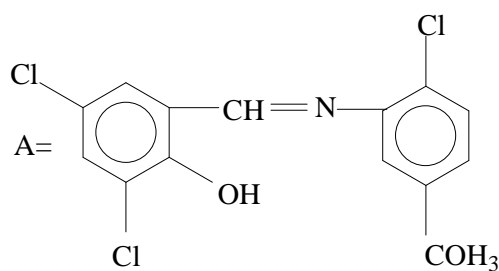


Figure II.8: Spectroscopie électronique. Effet de solvant sur l'équilibre céto-énolique dans la base de Schiff A.



Aidi et Coll. ont étudiés d'un tel équilibre par spectroscopie électronique de la salicylidèneaniline afin de mettre en évidence la forme structurale qui réagira lors des réaction d'équilibres d'extraction liquide-liquide du cuivre(II), nickel(II) et le cobalt(II).

Les spectres électroniques de la salicylidèneaniline ont été réalisés entre 500 et 200 nm dans le cyclohexane, le toluène et le chloroforme (figure II.9).

D'après la figure (II.9) on voit clairement que le même mode d'absorption en deçà de 400 nm, se qui montre que leur extractant présente une seule forme énolique dans ces solvants [14].

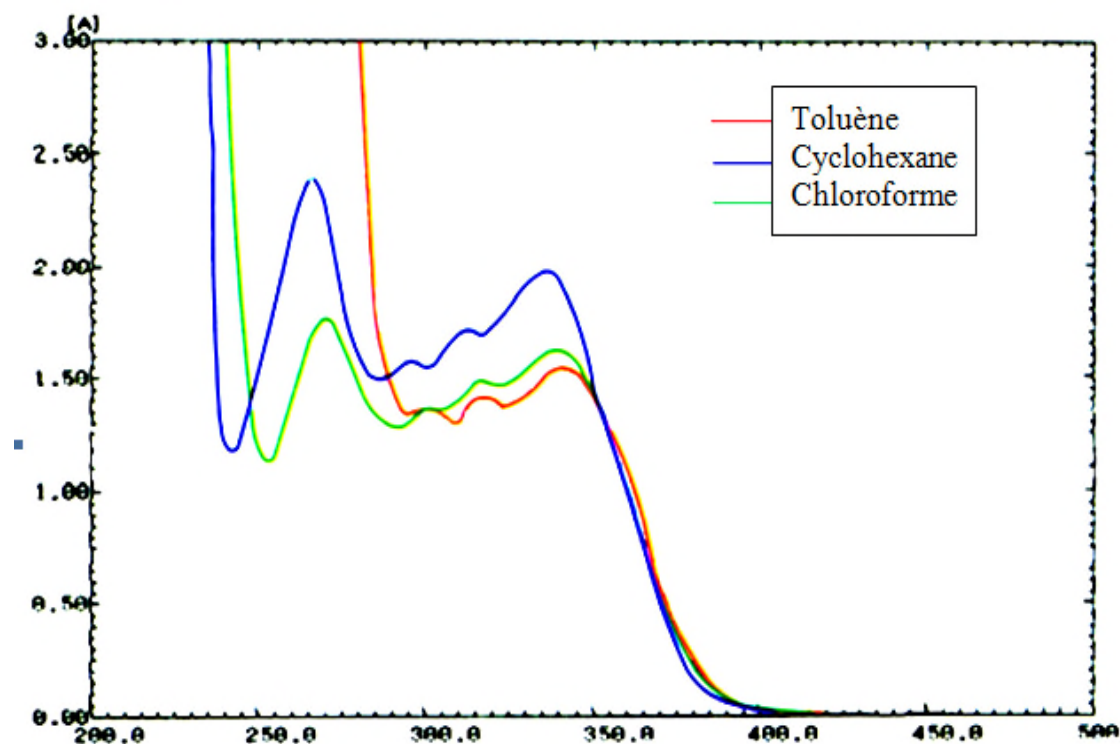


Figure II.9: Spectres électroniques de la salicylidèneaniline dans différents solvants.

CHAPITRE III

*Extraction liquide liquide de
nickel (II) par la SA*

Après la synthèse et la caractérisation de la salicylidèneaniline, nous nous proposons dans ce qui suit l'étude de l'extraction du nickel (II) par le même extractant en milieu sulfate dans le chloroforme, 1- octanol et le toluène. Nous avons procédé respectivement à l'étude de l'influence du pH, de la concentration de l'extractant et de l'effet de diluant.

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

III.1. Partie expérimentale

III.1.1. Techniques et appareillages utilisés

- ✚ La quantification du nickel (II) présent dans la phase aqueuse a été faite par spectrophotométrie visible; spectrophotomètre SECOMAN RS 232.
- ✚ Les spectres UV-Visible ont été enregistré sur un spectrophotomètre PHOTO LAB 6100-VIS.



Figure III.1 : Spectroscopie électronique UV-VIS SECOMAM RS 232.

- ✚ pH-mètre de type NAHITA 903 avec une électrode de verre combinée, qui a été normalisée en utilisant des solutions tampon de pH 4 et 7.



Figure III.2 : pH-mètre de type NAHITA 903.

📌 Agitateur magnétique type VELP SCIENTIFICA qui permet d'homogénéiser le mélange.



Figure III.3 : Agitateur VELP SCIENTIFICA.

✚ Une Centrifugeuse model 2698 :

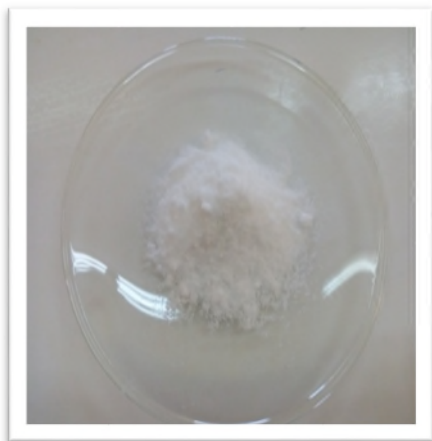
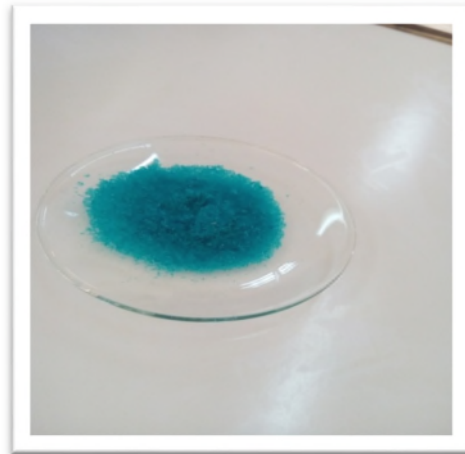
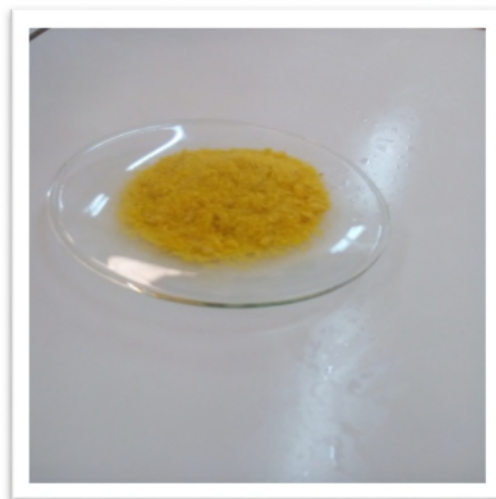
Afin de décanter la phase aqueuse de la phase organique on a utilise le centrifuge Nahita model 2698.



Figure III.4 : Centrifuge Nahita model 2698.

III.1.2. Les produits utilisés

- Sulfate de nickel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Fluka) : $M = 262,85\text{g /mole}$.
- Sulfate de sodium (Na_2SO_4) (Fluka): $M = 142.04\text{ g /mole}$, $C = 0,33\text{M}$.
- Hydroxyde de sodium (NaOH) (Fluka) : $M = 40\text{ g/mole}$, $C = 0,2\text{M}$.
- Salicylidèneaniline (SA) : $M = 197\text{ g/mol}$.
- 1-octanol ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$): $M = 130\text{ g/mol}$.
- Chloroforme (CHCl_3) : $M = 119,5\text{ g/mol}$.
- Toluène (C_7H_8): $M = 92\text{ g/mol}$.

[Na₂SO₄].[NiSO₄·6H₂O].

Salicylidèneaniline (SA).

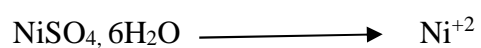
Figure III.5 : Aspects des produits utilisés.**III.1.3. Préparation des solutions****✚ Préparation d'une solution 400 ppm de sulfate du nickel (NiSO₄·6H₂O)**

- Calcul de la masse de NiSO₄·6H₂O nécessaire pour préparer 400 ppm de Ni(II) :

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

$$400 \text{ ppm} \longrightarrow m$$

$$m = (400 \times 1) / 1000 \implies m = 0.4 \text{ g/L de Ni}^{+2}$$



$$262.85 \text{ g/mol} \longrightarrow 58.69 \text{ g/mol}$$

$$m_{(\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O})} \longrightarrow 0.4$$

$$m_{(\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O})} = 1.791 \text{ g dans un 1L}$$

La masse de $m_{(\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O})}$ dans 500 ml est de :

$$m_{(\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O})} = (1.791 \times 0.5) / 1 = 0.895$$

$$m = 0.895 \text{ g}$$

- Calcul de la masse de Na_2SO_4 nécessaire pour maintenir $\mu=1$ dans 500 ml :

On a:

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

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

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

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

Donc :

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

$$m = 23.437 \text{ g}$$

✚ Préparation d'une solution 0.2 M d'hydroxyde de sodium (NaOH)

- Calcul de la masse nécessaire de NaOH :

On a:

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

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

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

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

$$\text{Donc: } m = 0.2 \times 0.1 \times 40 = 0.8 \text{ g}$$

$$m(\text{NaOH}) = 0.8 \text{ g}$$

✚ Préparation des solutions organiques

La masse molaire de SA = 197 g/mol.

$$[\text{SA}] = 0.02, V = 100 \text{ ml}$$

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

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

Tableau III.1: La masse nécessaire de SA pour diverse concentration de la phase organique.

| Concentration de SA (dans 100 ml) | masse (g) |
|-----------------------------------|-----------|
| C = 0.02M | 0.394 |
| C = 0.04 M | 0.788 |
| C = 0.08 M | 1.576 |
| C = 0.5 M | 9.85 |
| C = 1 M | 19.7 |
| C = 2 M | 39.4 |

III.1.4. Procédure analytique de l'extraction

Dans une cellule de verre thermo régulée à 25°C, 40 ml d'une solution aqueuse, contenant le nickel de concentration 400 ppm de force ionique $\mu = 1$, agité avec 40 ml de solution organique contenant 0.02, 0.04, 0.08, 0.5, 1 et 2 M de SA. L'agitation des deux phases est assurée par un agitateur magnétique de vitesse constante à la température constante.

La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude 0.2 M de même force ionique dans le système.

Au bout de 20 minutes, l'équilibre d'extraction étant largement atteint, on fait prélèvement de la phase aqueuse pour le dosage et la détermination du coefficient de distribution du nickel (II) au pH considéré.

La concentration de nickel dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations de nickel dans la phase aqueuse avant et après extraction.

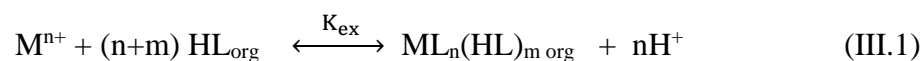
Le nickel absorbe à une $\lambda_{\max} = 720\text{nm}$.



Figure III.6 : Montage de la procédure de l'extraction.

III.2. Discussion des résultats

L'étude de l'extraction d'une espèce métallique M^{n+} à partir d'un milieu sulfate par SA dans les solvants moins polaire (toluène, chloroforme) et polaire tel que (1-octanol) est décrite par l'équilibre suivant :



Qui a pour constante

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

Le coefficient de distribution du métal est défini par :

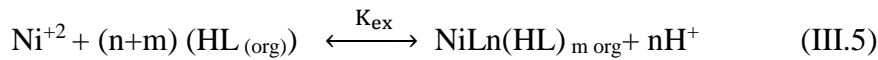
$$D = \frac{[ML_n(HL)_m]_{org}}{[M^{n+}]_{aqu}} \quad (III.3)$$

D'où l'expression logarithmique du coefficient de distribution est:

$$\log D = \log K_{ex} + (n + m) \log[HL]_{org} + n pH \quad (III.4)$$

Pour l'extraction du nickel (II) par SA :

✚ Dans les solvants polaires et non polaires :



$$k_{\text{ex}} = \frac{[\text{NiLn}(\text{HL})_{m \text{ org}}][\text{H}^+]^n}{[\text{Ni}^{+2}][\text{HL}_{\text{org}}]^{n+m}} \quad (\text{III.6})$$

L'expression logarithmique du coefficient de distribution est alors :

$$\log D = \log k_{\text{ex}} + (n + m) \log[\text{HL}]_{\text{org}} + n\text{pH} \quad (\text{III.7})$$

Pour déterminer les coefficients stœchiométriques du complexe organométallique extrait dans la phase organique, nous avons utilisés 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 obtenues, nous permettrons de déduire la stœchiométrie de l'espèce extraite.

III.2.1. Extraction du nickel (II)

III.2.1.1. Effet du pH

L'étude de l'influence de pH sur l'extraction du nickel (II) par salicylidèneaniline dans le chloroforme ,1-octanol et le toluène en milieu sulfate de force ionique égale à 1 a été réalisé par l'établissement de courbe $\log D = f(\text{pH})$ à 25°C pour diverses concentration de la (SA).

Dans tous les cas, on constate que lorsque la concentration augmente, l'extraction du nickel(II) augmente.

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

L'étude de l'effet du pH sur l'extraction liquide-liquide du nickel(II) a mené à la formation d'une troisième phase lorsque la concentration de Ni(II) dépassé 1.21×10^{-3} M dans le chloroforme ,1-octanol et le toluène dans la phase organique.

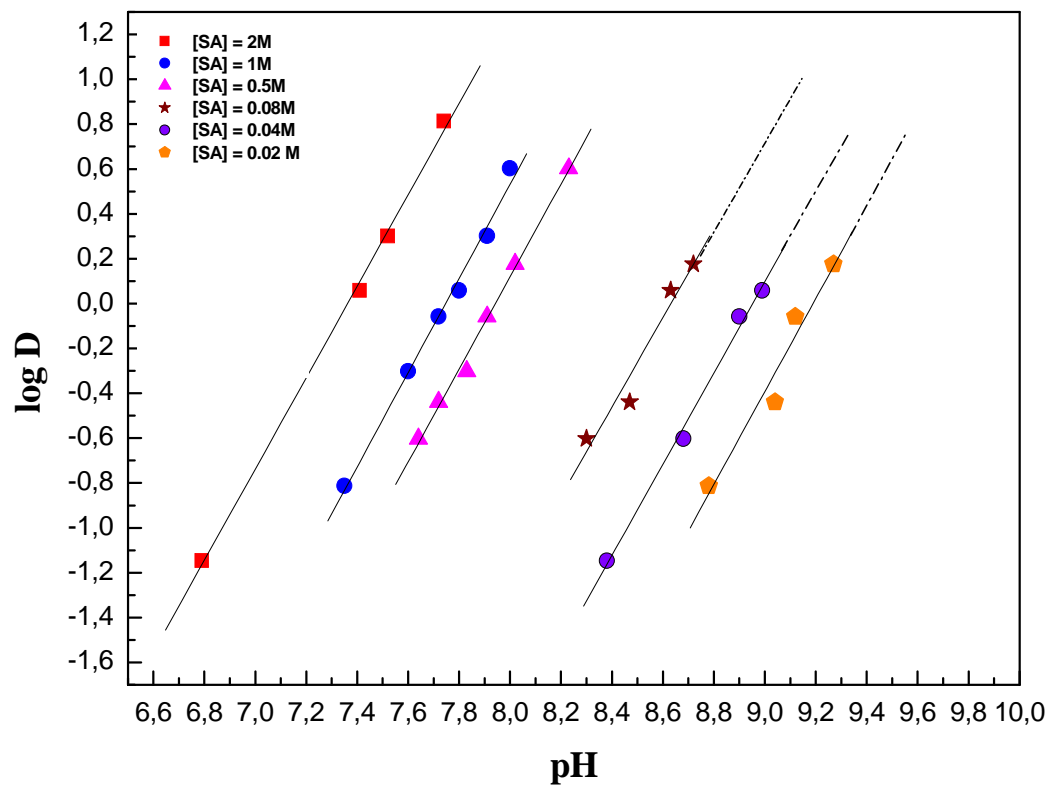


Figure III.7: Influence du pH sur l'extraction du nickel(II), milieu sulfate 0.33 M ;
Phase organique : SA dans le chloroforme à T 25°.

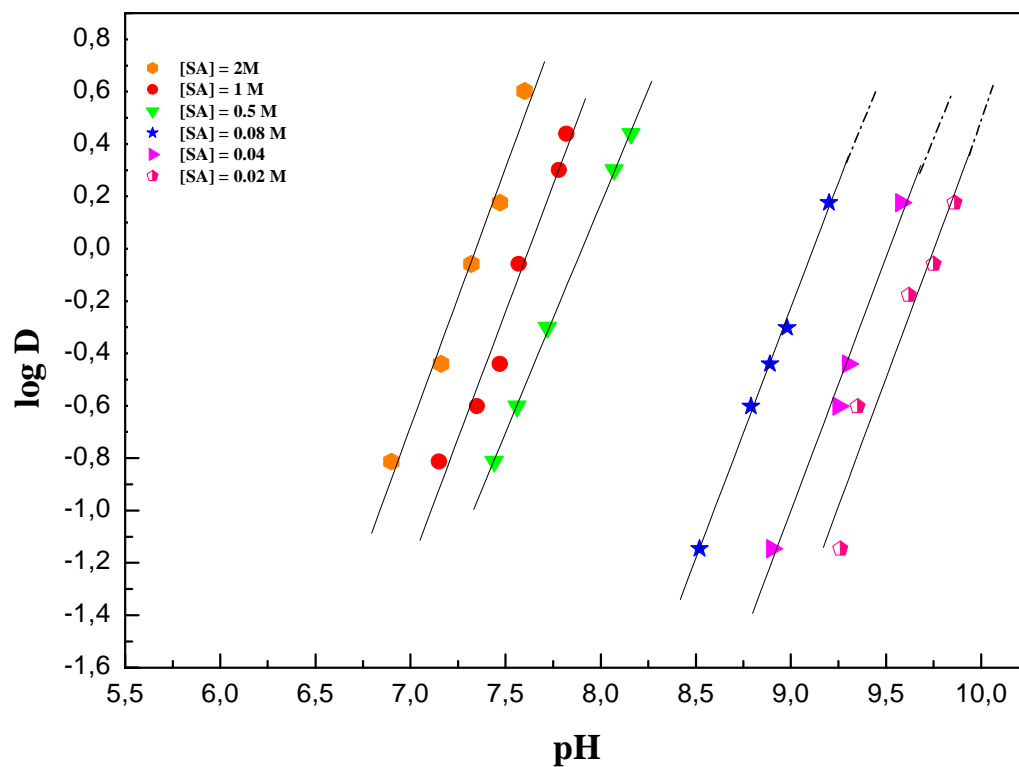


Figure III.8 : Influence du pH sur l'extraction du nickel(II), milieu sulfate 0.33M ;

Phase organique: SA dans le toluène à T 25°.

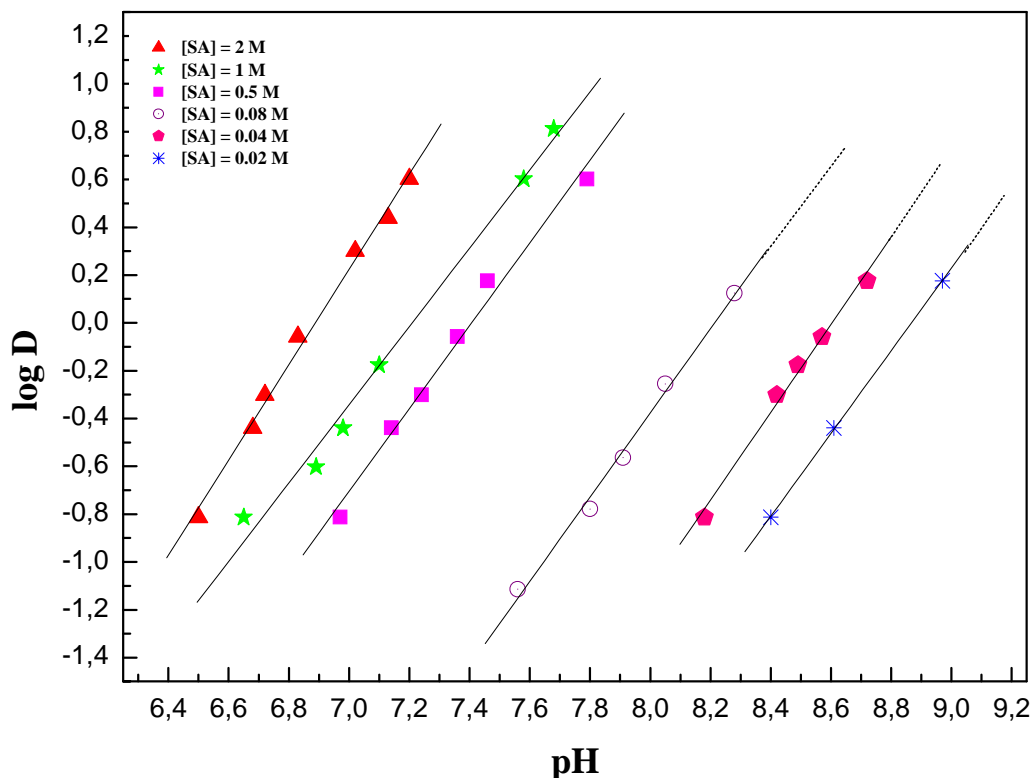


Figure III.9 : Influence du pH sur l'extraction du nickel(II), milieu sulfate 0.33 M ;
Phase organique: SA dans le 1-octanol à T 25°.

III.2.1.2. Effet de la concentration

Pour étudier l'influence de la concentration en base de Schiff (SA), nous avons suivi les variations de Log D en fonction de Log $[HL_{(org)}]$ à pH constant de l'extraction du métal à partir du milieu sulfate de force ionique unitaire dans le chloroforme, toluène et le 1-octanol, pour les faibles et les forts concentrations .

Sur les figures (III.10), (III.11) et (III.12) nous représentons les variations de $\log D = f(\log [HL]_{org})$ pour l'extraction du nickel(II) par la SA dans le chloroforme ,le toluène et 1-octanol .

III.2.1.2.1. Effet de la concentration sur l'extraction de nickel (II) par SA dans le chloroforme

★ Pour les faibles concentrations

Tableau III.2 : pour pH = 9

| | | | |
|-------------------------|----------|----------|----------|
| [HL] _{org} | 0.02 M | 0.04 M | 0.08 M |
| Log [HL] _{org} | -1,69897 | -1,39794 | -1,09691 |
| Log D | -0.379 | 0.099 | 0.738 |

Tableau III.3 : pour pH = 8.8

| | | | |
|-------------------------|----------|----------|----------|
| [HL] _{org} | 0.02 M | 0.04 M | 0.08 M |
| Log [HL] _{org} | -1,69897 | -1,39794 | -1,09691 |
| Log D | -0.793 | -0.303 | 0.335 |

★ Pour les forts concentrations

Tableau III.4 : pour pH = 7.8

| | | | |
|-------------------------|----------|-------|---------|
| [HL] _{org} | 0.5 M | 1 M | 2 M |
| Log [HL] _{org} | -0.30103 | 0 | 0.30103 |
| Log D | -0.303 | 0.107 | 0.883 |

Tableau III.5 : pour pH= 7.6

| | | | |
|-------------------------|----------|--------|---------|
| [HL] _{org} | 0.5 M | 1 M | 2 M |
| Log [HL] _{org} | -0.30103 | 0 | 0.30103 |
| Log D | -0.702 | -0.303 | 0.483 |

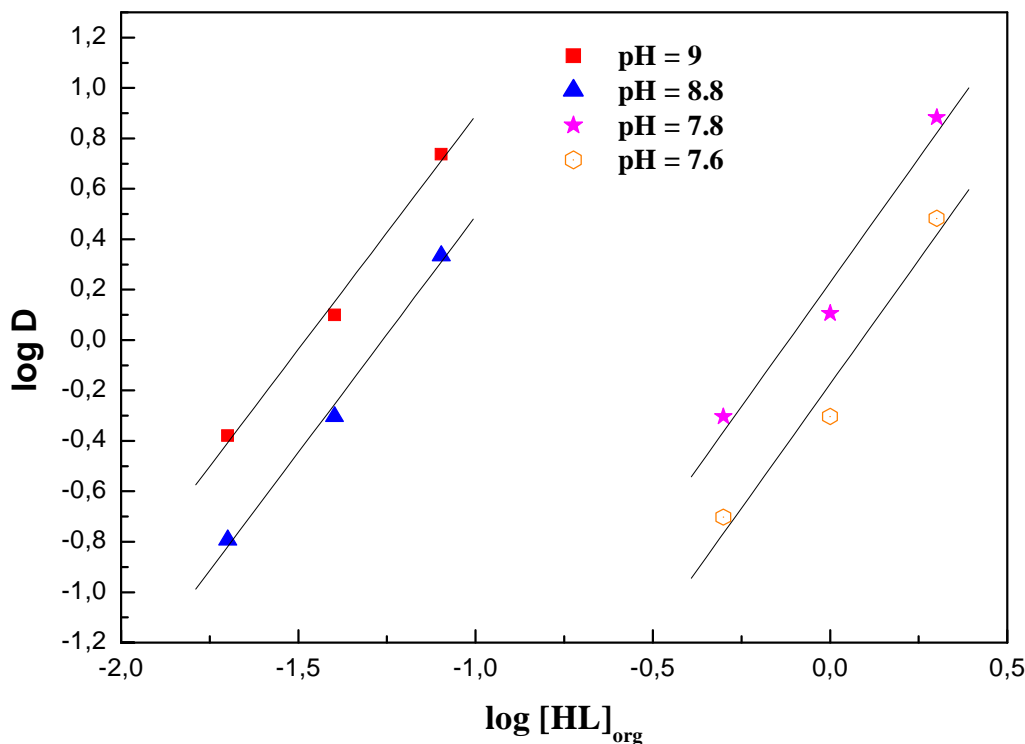


Figure III.10 : Influence de la concentration de SA sur l'extraction du nickel(II) ;

Phase organique : SA dans le chloroforme.

III.2.1.2.2. Effet de la concentration sur l'extraction de nickel (II) par SA dans le toluène

★ Pour les faibles concentrations

Tableau III.6 : pour pH= 9.1

| | | | |
|-------------------------|----------|----------|----------|
| [HL] _{org} | 0.02 M | 0.04 M | 0.08 M |
| Log [HL] _{org} | -1,69897 | -1,39794 | -1,09691 |
| Log D | -1.281 | -0.806 | -0.027 |

Tableau III.7 : pour pH = 9

| | | | |
|-------------------------|----------|----------|----------|
| [HL] _{org} | 0.02 M | 0.04 M | 0.08 M |
| Log [HL] _{org} | -1,69897 | -1,39794 | -1,09691 |
| Log D | -1.44 | -0.996 | -0.217 |

★ Pour les forts concentrations

Tableau III.8 : pour pH= 7.6

| | | | |
|-------------------------|----------|--------|---------|
| [HL] _{org} | 0.5 M | 1 M | 2 M |
| Log [HL] _{org} | -0.30103 | 0 | 0.30103 |
| Log D | -0.525 | -0.030 | 0.528 |

Tableau III.9 : pour pH =7.5

| | | | |
|-------------------------|----------|--------|---------|
| [HL] _{org} | 0.5 M | 1 M | 2 M |
| Log [HL] _{org} | -0.30103 | 0 | 0.30103 |
| Log D | -0.723 | -0.257 | 0.312 |

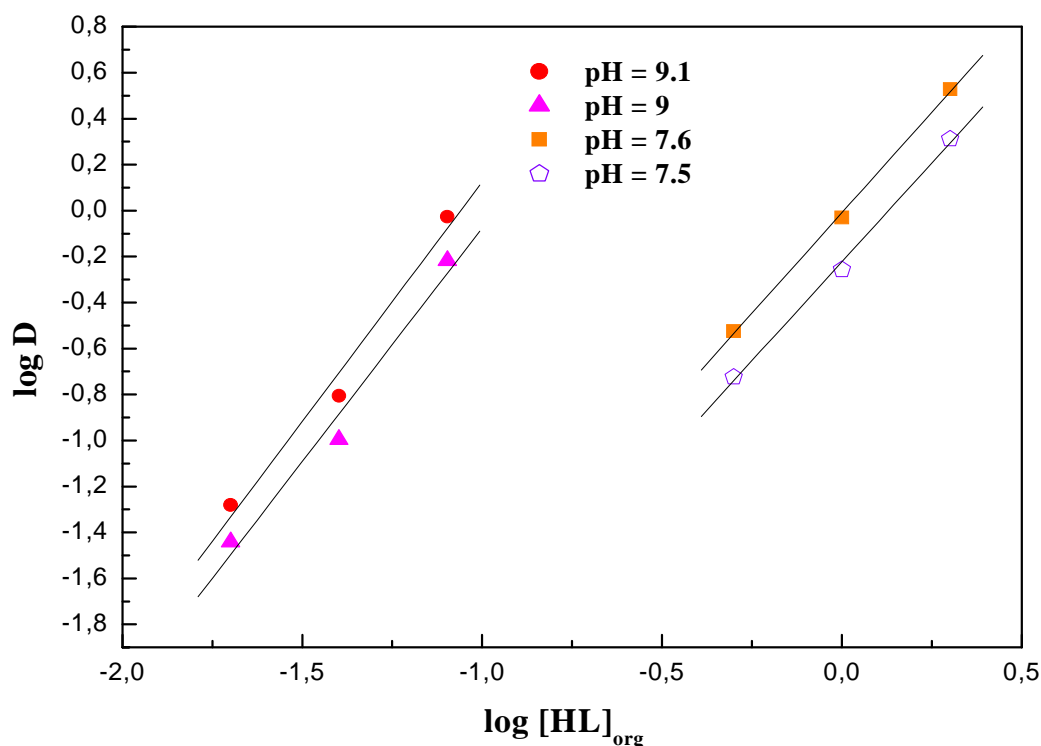


Figure III.11 : Influence de la concentration de SA sur l'extraction du nickel(II) ;

Phase organique : SA dans le toluène.

III.2.1.2.1. Effet de la concentration sur l'extraction de nickel (II) par SA dans le 1-octanol

★ Pour les faibles concentrations

Tableau III.10 : pour pH= 8.4

| | | | |
|-------------------------|----------|----------|----------|
| [HL] _{org} | 0.02 M | 0.04 M | 0.08 M |
| Log [HL] _{org} | -1.69897 | -1.39194 | -1.09691 |
| Log D | -0.815 | -0.378 | 0.313 |

Tableau III.11 : pour pH= 8.3

| | | | |
|-------------------------|----------|----------|----------|
| [HL] _{org} | 0.02 M | 0.04 M | 0.08 M |
| Log [HL] _{org} | -1.69897 | -1.39194 | -1.09691 |
| Log D | -0.958 | -0.564 | 0.159 |

★ Pour les forts concentrations

Tableau III.11 : pour pH= 7.2

| | | | |
|-------------------------|----------|-------|---------|
| [HL] _{org} | 0.5 M | 1 M | 2 M |
| Log [HL] _{org} | -0.30103 | 0 | 0.30103 |
| Log D | -0.381 | 0.019 | 0.608 |

Tableau III.10 : pour pH= 7

| | | | |
|-------------------------|----------|--------|---------|
| [HL] _{org} | 0.5 M | 1M | 2 M |
| Log [HL] _{org} | -0.30103 | 0 | 0.30103 |
| Log D | -0.705 | -0.343 | 0.220 |

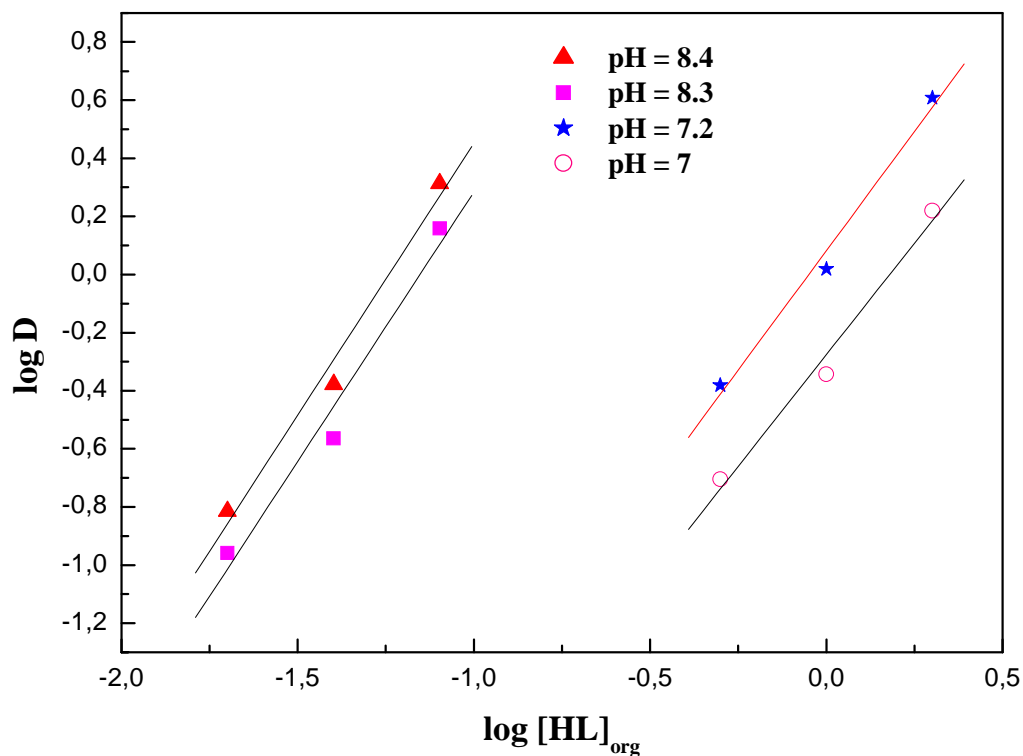


Figure III.12: Influence de la concentration de SA sur l'extraction du nickel(II) ;

Phase organique: SA dans 1- octanol.

Les courbes obtenues s'avèrent des droites de pente voisine de 2 c à d ($n+m$) = 2, donc la valeur de $m = 0$, Ceci indique que l'espèce extraite dans la phase organique a pour stœchiométrie NiL_2 et aucune molécule libre de SA participe à la coordination du complexe extrait.

★ L'équilibre global d'extraction est décrit par :



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

$$\log k_{ex} = \log D - 2 \text{pH} - 2 \log[HL]_{org} \quad (III.9)$$

III.2.1.3. Effet du diluant sur l'extraction du nickel (II) par SA

Nous avons entrepris l'étude de l'extraction du nickel(II) par la salicylidèneaniline dans les diluants chloroforme, toluène et le 1-octanol.

Sur les figures (III.13) et (III.14), on représente les variations de Log D en fonction du pH lors de l'extraction du nickel (II) par SA dans les diluants cités ci dessus. Dans tous les cas, les courbes sont des droites de pente voisine de 2.

Nous constatons que l'effet du solvant sur l'extraction liquide-liquide du Nickel (II) dans les faibles concentrations à suite l'ordre suivant :

1-octanol > chloroforme > toluène

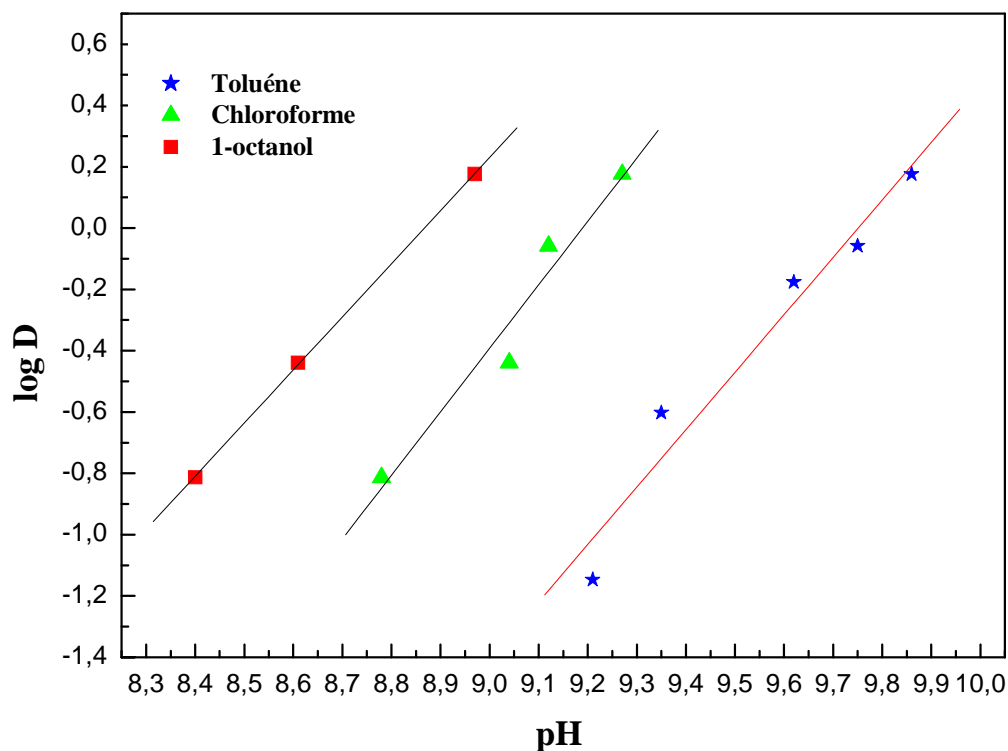


Figure III.13: Effet du pH sur l'extraction du nickel(II) par SA dans différents solvants;

Pour les faibles concentrations exp : [SA]= 0,02 M à 25°C.

Et dans les fortes concentrations a suite l'ordre suivant :

1-octanol > toluène \approx chloroforme

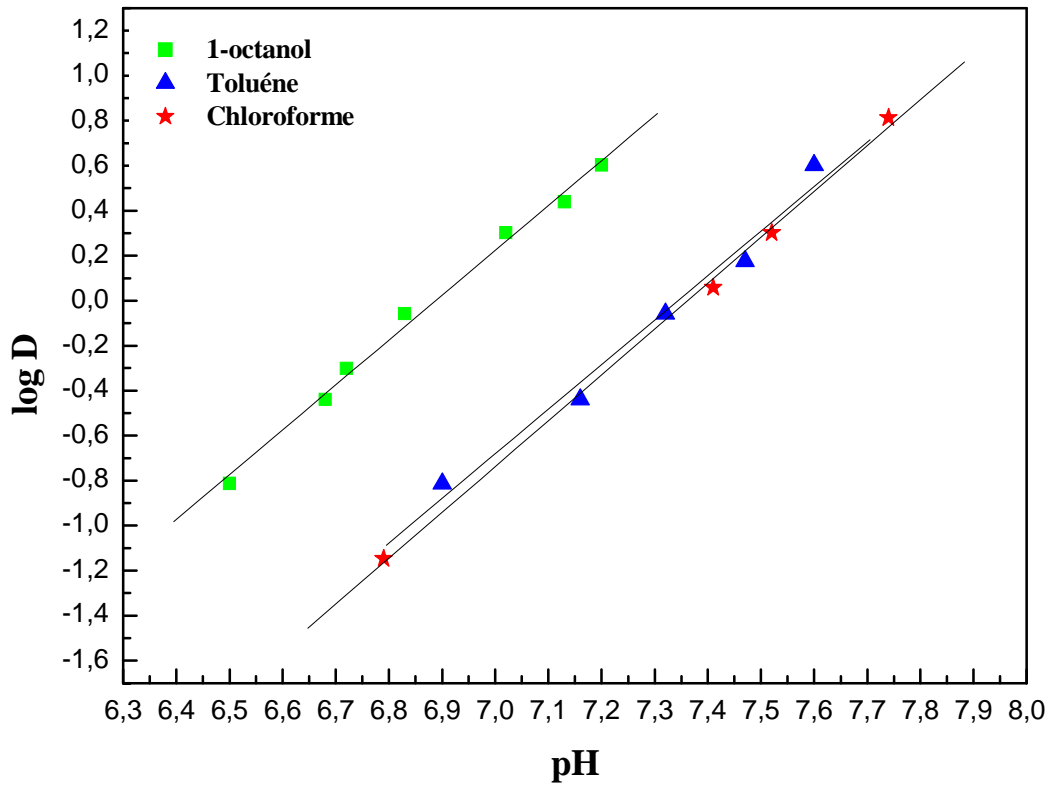


Figure III.14: Effet du pH sur l'extraction du nickel(II) par SA dans différents solvants; Pour les fortes concentrations exp : [SA]= 2 M à 25°C.

On remarque que l'extraction du nickel (II) est meilleure dans le cas des solvants polaires (1- octanol), s'explique par l'inerte du 1-octanol.

Pour les autres solvants, comme chloroforme et le toluène, on observe que les extractions du nickel (II) sont les plus faibles. Ceci est probablement dû aux interactions entre l'extractant et les diluants dans la phase organique, ce qui diminue l'activité des molécules de SA.

Nous avons constaté qu'une augmentation de la polarité ou de la constante diélectrique du diluant a causé une augmentation de l'efficacité de l'extraction.

Les valeurs logarithmiques des constantes d'extraction ($\log k_{ex}$) obtenues dans les différents solvants dans les faibles et forts concentrations sont regroupées dans les tableaux suivant :

Tableau III.14 : Valeurs de $\log K_{ex}$ d'extraction du Nickel (II) pour 0.02 M de SA en milieu sulfate 0.33 M à 25°C, [faible concentration de SA].

| Diluant | Chloroforme | Toluène | 1-octanol |
|--------------------------------|-------------|---------|-----------|
| Log K_{ex} | -14.99 | -16.09 | -14.28 |

Tableau III.15 : Valeurs de $\log K_{ex}$ d'extraction du Nickel (II) pour 2 M de SA en milieu sulfate 0.33 M à 25°C, [fort concentration de SA].

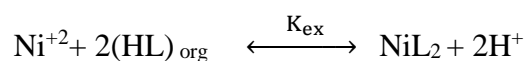
| Diluant | Chloroforme | Toluène | 1-octanol |
|--------------------------------|-------------|---------|-----------|
| Log K_{ex} | -15.32 | -15.28 | -14.37 |

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'extraction liquide-liquide de nickel (II) en milieu sulfate dans le chloroforme, toluène et 1-octanol, par une base de Schiff type salicylidèneaniline (SA) à faible et fortes concentrations.

Nous avons utilisé, de notre part, la méthode des pentes pour déterminer, la stœchiométrie de complexe organométallique obtenu lors de l'extraction de nickel (II) par la salicylidèneaniline.

L'étude de l'extraction du nickel (II) par le SA a été réalisée, en faisant varier le pH, la concentration de l'extractant et le diluant a conduit aux résultats suivants :

- ★ L'extraction augmente avec l'élévation de la concentration de l'extractant et le pH du milieu avec la formation d'une troisième phase dans les différents solvants (1-octanol, toluène et le chloroforme) à faible concentration.
- ★ En traçant la courbe $\log D = f(\text{pH})$, nous avons trouvé des droites des pentes égales à ou voisines de deux ($n=2$), ce qui indique que deux protons sont échangés entre l'extractant et le cation métallique.
- ★ En traçant les courbes $\log D = f(\log [(\text{HL})_{\text{org}}])$, nous avons trouvé des droites des pentes égales à 2 dans les solvants polaires et non polaires. Ce qui confirme la participation de deux molécules de l'extractant dans la formation du complexe organométallique NiL_2 dans le chloroforme, toluène et 1-octanol.
- ★ Les équilibres de l'extraction pour les trois solvants peuvent être décrits comme suit:



Les valeurs des constantes d'extraction pour Ni(II) dans les différents solvants ont été diminuées selon l'ordre suivant :

- ★ Dans les faibles concentrations :

1-octanol > chloroforme > toluène

- ★ Dans les fortes concentrations à suite l'ordre suivant :

1-octanol > toluène \approx chloroforme

Références
Bibliographiques

- [1] H. Benalia, mémoire de Magister, Extraction et étude de la structure des complexes du cuivre(II) avec l'acide caprique, Université de Biskra, **2012**.
- [2] Dj.Elbar / Ep. Boucheritte, thèse de Doctorat, Lixiviation du Minerai du Zinc de Chaabet El Hamra et Extraction Sélective des Métaux par la Salicylidèneaniline, Université de Biskra, **2016**.
- [3] D. Laiadi, mémoire de Magister, Extraction synergique du cuivre (II) par l'acide di - 2-ethylhexyl phosphorique et le TOPO , Université de Biskra , **2008** .
- [4] M .Timedjehdine, thèse de Doctorat, Etude expérimentale et modélisation des systèmes (eau +acide carboxylique +solvants), Université de Biskra, **2016**.
- [5] N .Bounab , mémoire de Magister ,Synthèse de nouveaux complexes de bases de Schiff de métaux de transition asymétriques de cuivre et de nickel contenant un résidu pyrrolique électropolymérisable, Université Ferhat Abbas Setif , **2011**.
- [6] Emuri Abe, Stanilas Grassin Delyle, Jean Claude Alvarez, Extraction liquide-liquide : théorie, applications, difficultés, Société Française de Toxicologie Analytique, **2010**.
- [7] A.B.Idrissi, thèse de Doctorat, Extraction par solvant : etude et modélisation du système tributylphosphate-acides monocarboxyliques , **2006**.
- [8] B.Béatrice, Thèse de Doctorat, Extraction selective des actinides par les calixarenes application a l'analyse radiotoxilogique, Université de Paris 6, **2005**.
- [9] F.Ghebghoub thèse de Doctorat, Effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique, Université de Biskra, **2012** .
- [10] N.Boulkroune, thèse de Doctorat, Détermination des paramètres d'interactions des espèces présentes lors de la purification de l'acide phosphorique, Université de Constantine, **2012**.

- [11] N. Messikh, thèse de Doctorat application des reseaux de neurones pour predire le rendement de l'extraction liquide-liquide du phenol, Université de Annaba, **2008**.
- [12] F.Adjel, thèse de Doctorat, Association de divers agents de synergie à l'acide caprique dans l'extraction des métaux de transition, Université de Biskra.
- [13] A.Hadj.Seyd, thèse de Magister, Simulation du rendement et du coefficient de distribution dans une extraction liquide-liquide, **2007**.
- [14] A.AIDI, thèse de Doctorat, Etude thermodynamiques de l'extraction des métaux de transition par la salicylidèneaniline, Université de Biskra, **2013**.
- [15] B. Tremillon, Electrochimie analytique et réactions en solution. Réactions de transfert de phase et séparations par extraction. Ed. Masson, Tome 1, P. 139-195, **1993**.
- [16] Y. Marcus, "The Properties of Solvents", Wiley, Ed 1, P.131-141, **1998**.
- [17] J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G.R. Choppin, "Solvent Extraction Principe and Practice", Ed 2, Marcel Dekker, New York, **2004**.
- [18] K. Ait Hami, mémoire de Magister, Chélation de Cu(II) par une stéaroyli-soxazolone ,(HPSI) dans un système liquide -liquide, Université d'Oran , **2012**.
- [19] Skoog ,west holler ,D.Boeck, chimie analytique , paris ,7^{eme} édition-**1997**.
- [20] B.Arnaud, thèse de Doctorat de l'université 6, étude thermodynamique et cinétique de l'extraction liquide liquide du nickel(II) par la 2-ethylhexanal oxine et un melange de 2-ethylhexanal oxine et d'acide di-2-(ethylhexyle) phosphorique, **2001**.
- [21] H.Larbi, mémoire de Magister, Synthèse de la poly aniline modifiée par greffage de Base de Schiff- Etude de son comportement vis- à- vis des métaux bivalents, Université de Mohamed Boudiaf, **2013**.

- [22] S.Benkacem, mémoire de Magister, Effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II) par la N-salicylidèneaniline, Université de Biskra, **2012**.
- [23] M.D.Hurtvitz, chem.Abstr046, 8146(19158).
- [24] F.S.Kamounah and S.R.salman ,spectrosc, Lett 29(4), 659.**1996**.
- [25] S.R .Salman S.H. Shawkat and G .M. EL- Obeidi. Spectroscopie letters 22, 1265, **1989**.

Abstract:

In the present work, the extraction of nickel (II) from sulfate media with Schiff bases types in various polar and a polar solvents at 25 °C.

This study shows that:

- ✓ The extraction efficiency increases with the increase of pH with the formation of a third phase in the various solvents at low concentration.
- ✓ Extraction increases with extractant concentration.
- ✓ The stoichiometry of the extracted species of nickel (II) in the organic phase has been found to be NiL_2 in polar and a polar solvents.

According to the nature of the solvent, the extraction of nickel (II) by salicylidèneaniline decreased in order:

- ✓ In low concentrations : 1-octanol > chloroforme > toluène
- ✓ In high concentrations : 1-octanol > toluène \approx chloroforme

Key words: Liquid –liquid extractions, salicylidèneaniline, solvents, nickel (II).

RESUME :

Ce travail porte sur l'extraction liquide – liquide du nickel (II) en milieu sulfate par une base de Schiff type salicylidèneaniline dans les différents solvants polaire et non polaire à 25° C.

Cette étude montre que :

- ✓ L'efficacité de l'extraction augmente avec l'augmentation du pH avec la formation d'une troisième phase dans les différents solvants à faible concentration.
- ✓ L'extraction augmente avec la concentration de l'extractant.
- ✓ La stœchiométrie du complexe extrait a été déterminé par la méthode des pentes .Le complexe organométallique extrait dans la phase organique sont du type NiL_2 dans les solvants polaires et non polaires.

Les constantes d'extraction ont été calculées et suivant la nature du diluant l'extraction du nickel (II) par la salicylidèneaniline a diminué dans l'ordre:

- ✓ Dans les faibles concentrations : 1-octanol > chloroforme > toluène
- ✓ Dans les forts concentrations : 1-octanol > toluène \approx chloroforme

Mots clés : Extraction liquide –liquide, salicylidèneaniline, solvants, nickel (II).

ملخص

هذا العمل يركز على استخلاص لمعدن النيكل بطريقة سائل -سائل في وسط كبريتي باستعمال مستخلص قاعدة شيف نوع سليسيلدان انيلين في مذيبات عضوية قطبية وغير قطبية في درجة حرارة ثابتة 25 م° .
وتبين هذه الدراسة مايلي :

- ✓ زيادة كفاءة الاستخلاص مع زيادة درجة الحموضة مع ظهور طور المرحلة الثالثة في مذيبات مختلفة ذات تراكيز منخفضة .
- ✓ الاستخلاص يزيد مع زيادة تركيز المستخلص.
- ✓ نوع المركب المستخلص يحدد بطريقة بيولوجارتمية و المركب المستخلص بالنسبة للنيكل في الطبقة العضوية هي NiL_2 في المذيبات العضوية القطبية وغير قطبية .

وفقا لطبيعة المذيب فان استخلاص النيكل ب سليسيلدان انيلين قد انخفض حسب الترتيب التالي :

- ✓ في التراكيزات المنخفضة : الأوكتانول < الكلوروفورم < الطوليان
- ✓ في التركيزات عالية : الأوكتانول < الطوليان ≈ الكلوروفورم

الكلمات المفتاحية : استخلاص سائل - سائل ، سليسيلدان انيلين ، مذيبات، نيكل(II) .