



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Department de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génies des procédés

Spécialité : Génie chimique

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :

LAIADI BASMA

Le : mardi 29 septembre 2020

Synthèse et caractérisation des complexes de cuivre (II) avec l'acide caprique en absence et en présence de TOPO et MIBK

Jury :

Dr	Aidi Amel	MCA	Université de Biskra	Président
Dr	Adjel Fatima	MCA	Université de Biskra	Encadreur
Dr	Adaika Kaltoum	MCB	Université de Biskra	Examineur
Dr	Bala Saliha	MAA	Université de Batna	Co-encadreur

Année universitaire : 2019 - 2020

Remerciements

Je tiens tout d'abord à présenter mes remerciements à **MON DIEU** qui m'a aidé et m'a donné la force afin d'effectuer ce modeste travail.

J'adresse mes plus sincères remerciements à mon encadreur **M^{eme} F.ADJEL**, d'avoir bien voulu me encadrer pour avoir suivi avec intérêt la réalisation de ce travail et pour l'aide considérable que me a réservée.

J'adresse mes plus sincères remerciements à mon co-encadreur **M^{eme} SALIHA .BALA**, d'avoir bien voulu me encadrer pour avoir suivi avec intérêt la réalisation de ce travail et pour l'aide considérable que me a réservée.

Je remercie respectueusement tous mes enseignants et particulièrement **M^{eme} A.Aidi** et **M^{eme} Adaika kaltoum** l'honneur qu'ils nous font en acceptant la charge de juger ce travail

Dédicace

Je dédie

A mes parents

A mes frères et aux enfants de ma famille

Ahmed , Yassine ,Hossame

A me amis

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de la synthèse et caractérisation des complexes de cuivre avec l'acide caprique en absence et en présence des agents synergique TOPO (l'oxyde tri-n-octylphosphine) et MIBK (la méthyl isobutyl cétone) afin élucidé le mécanisme de l'extraction synergique du cuivre par l'acide caprique en présence de ces agents de synergie. La synthèse se réalise trois méthodes de synthèses. Les techniques utilisées pour la caractérisation des complexes synthétisés sont : la spectroscopie infrarouge et la spectrométrie UV-Visible. Les résultats obtenus ont montré que ces complexes ont une géométrie octaédrique et que l'acide caprique se coordiner sous forme bidentate et les agents de synergiene participepas à la sphère de coordination du cuivre selon le mécanisme de réaction suivante :



Mots clés : synthèse, Cuivre, acide caprique, TOPO, MIBK, spectroscopie IR, spectrométrie UV-Visible.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Généralités sur les complexes et les ligands

I.1 LES COMPLEXES	3
I.1.2 Introduction	3
I.1.3 Définition d'un complexe	3
I.1.4 Classification des complexes	3
I.1.4.1 Complexes simple	3
I.1.4.2 Complexes mixtes	4
I.1.4.3 Complexes mononucléaires	4
I.1.4.4 Complexes polynucléaires	4
I.1.5 Intérêt et application des complexes	4
I.1.6 Stabilité des complexes	5
I.1.6.1 La constant de formation	5
I.2 MÉTAUX DE TRANSITION	5
I.2.1 Définition des métaux de transition	5
I.2.2 Caractères généraux des métaux de transition	5
I.2.3 Les métaux de transition étudiés dans ce travail	6
I.2.3.1 Le cuivre	6
I.2.3.2 Propriétés chimiques et physiques du cuivre	6
I.2.3.3 Applications	7
I.3 LES LIGANDS	7
I.3.1 Définition d'un ligand	7
I.3.2 Les different types des ligands	7
I.3.3 Les ligands chélatants	8
I.3.4 Les ligands pontants	8
I.3.5 Les ligands ambidentés	9
I.4 Les ligands l'acide carboxylique	9
I.4.1 Caractéristiques de ligand acide caprique	9
I.4.2 Propriétés physiques	10
I.5 LES LIGANDS BASES DE SCHIFF	10
I.5.1 Définition	11

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

II.1 GÉNÉRALITÉS SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES MÉTAUX	13
II.1.1 Introduction	13
II.1.2 Définition	13
II.1.2.1 Extraction	13
II.1.2.2 L'Extractant	13
II.1.2.3 Diluant	13
II.1.2.4 Raffinat	14
II.1.2.5 Extrait	14
II.1.3 Principe de base de l'extraction liquide-liquide	14
II.1.4 Propriétés de l'extractant	15
II.1.5 Propriétés du diluant	16
II.1.5.1 diluants inertes	16
II.1.5.2 diluants actifs	16
II.1.6 Différents types d'extraction liquide-liquide	17
II.1.6.1 Simple équilibre	17
II.1.6.2 Extraction multiple	17
II.1.7 Paramètres de l'extraction	17
II.1.7.1 Expression du partage	17
II.1.7.2 Facteur de séparation	19
II.1.7.3 Efficacité d'une extraction	19
II.1.7.4 Dimérisation de la molécule extractante en phase organique	20
II.1.8 Classification des systèmes d'extraction	21

Chapitre III : Partie expérimental

III PARTIE EXPÉRIMENTALE	23
III.1 Produits utilisé	23
III.2 Technique et Appareillages	23
III.3 Mode opératoire	23
III.3.1 Synthèse dans l'éthanol	23
III.3.2 Synthèse à reflux	23
III.3.3 Synthèse par voie extractive	24
III.4 DISCUSSION DES RÉSULTATS	25
Conclusion	32
Références	33

LISTE DE TABLEAU

Tableau I.1: les propriétés physico-chimiques de cuivre.	6
Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques d'acide caprique	10

LISTE DE FIGURE

Figure I.1: Complexe d'un ligand chélate	8
Figure I-2: Complexe avec un ligand ponté (OH)	8
Figure I-3: Complexe avec ligand ambidenté	9
Figure I.4 : Formule semi-développée d'acide caprique	9
Figure I.5 : La formule générale d'une base de Schiff (R^1 , R^2 et R^3 sont des groupements alkyles).	11
Figure II.1 : Schéma du principe de l'extraction liquide- liquide	15
Figure II.2 : Structure dimérique du RCO_2H	20
Figure III.1 : Synthèse à reflux du cuivre	24
Figure III.2 : Synthèse par voie extractive de cuivre	24
Figure III.3 : Les complexes synthétisés du Caprate de Cuivre	25
Figure III.4: Spectres infrarouge de caprate de cuivre (complexe C_1) synthétisé dans l'éthanol)	26
Figure III.5 : Structure proposé de caprate de cuivre	26
Figure III.6 : Le spectre FT-IR du complexe caprate de cuivre, C_2 synthétisé à reflux par l'acide caprique en présence de TOPO	27
Figure III.7 : Spectre d'absorption du complexe (C_1) caprate de cuivre (II), synthèse dans l'éthanol	29
Figure III.8 : Spectre d'absorption du complexe (C_2) caprate de cuivre (II) en présence de TOPO, synthèse à reflux	30
Figure III.9 : Spectre d'absorption du complexe (C_4) caprate de cuivre (II) en présence de MIBK, synthèse à reflux.	30

Introduction générale

Introduction générale

La chimie de coordination, est l'un des domaines qui suscite le plus d'intérêt en chimie inorganique essentiellement celle des métaux de transition, elle doit son nom à la nature des liaisons dans les composés formés (liaison de coordination, liaison dative ou encore liaison donneur accepteur) [1,2].

Les complexes de métaux de transition ont été largement étudiés dans le passé. Durant les quatre dernières décennies les chimistes ont commencé à se rendre compte que beaucoup de molécules biochimiques sont des composés de coordination impliquant un ou plusieurs ions métalliques coordonnés à des groupements organiques parfois volumineux et complexes [3].

L'extraction liquide-liquide est une technique qui permet la séparation de deux ou plusieurs constituants en tirant profit des différences de leur distribution dans deux liquides pratiquement non miscibles. La procédure consiste à mettre en contact intime la solution d'alimentation, contenant les constituants à séparer (solutés) avec un autre liquide appelé solvant qui va extraire préférentiellement un ou plusieurs des solutés pour donner naissance à la phase extrait [4].

Cette méthode est, en général, plus économique que les procédés purement chimiques qui nécessitent souvent des produits coûteux. C'est une méthode simple, rapide, de mise en œuvre facile et s'appliquant à des très nombreuses substances. En outre ce procédé peut être utilisé tant pour l'isolement des quantités importantes de substance, que pour celui de traces infimes [5-6].

L'objectif principal de ce travail consiste à la synthèse et caractérisation des complexes du cuivre avec l'acide caprique.

Le présent manuscrit est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre, concerne généralités sur les complexes et les ligands

Le deuxième chapitre, concerne généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux.

Le troisième chapitre, nous exposerons les expérimentaux obtenus.

Nous terminons enfin ce présent travail par une conclusion générale.

Chapitre I
Généralités sur les
complexes et
les ligands

I.1 LES COMPLEXES

I.1.2 Introduction

Les complexes de coordination constituent le groupe le plus nombreux et le plus varié des composés inorganiques ainsi que de nombreux composés organométalliques qui établissent un lien entre la chimie minérale et la chimie organique [7].

Pour une meilleure approche de la chimie des complexes, il est nécessaire de faire appel à leurs notions élémentaires qui sont étudiés en chimie de coordination [8]. Cette dernière a été fondée par le chimiste alsacien Alfred Werner (1866-1919, prix Nobel en 1913) [9].

I.1.3 Définition d'un complexe

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un cation métallique (moins fréquemment d'un atome métallique) central entouré d'ions ou de molécules associés à l'atome central par des liaisons chimiques. Nous utilisons aussi le terme composé de coordination pour caractériser les complexes. Certains complexes sont constitués de plusieurs atomes centraux : on les appelle complexes polynucléaires.

L'ensemble des complexes ont une formule générale comme suit :



M : atome central (métal).

L : ligands pairs (apporte une ou plusieurs paires d'électrons au métal)

X : ligands radicalaires (apporte une ou un nombre impair d'électrons au métal)

z : charge du complexe (si elle n'est pas nulle)

l : nombre de ligands de type L coordonnés

x : nombre de ligands de type X coordonnés

Dans la formule d'un complexe, on indique l'ion métallique en premier, suivi des ligands chargés négativement puis neutres et enfin ceux chargés positivement [10].

I.1.4 Classifications des complexes

I.1.4.1 Complexes simple

Ce sont ceux dans lesquels, chaque coordinaat n'est lié à l'ion central que par une liaison de coordinance. La géométrie est essentiellement fixée par la nature de l'ion central.

I.1.4.2 Complexes mixtes

Lorsqu'on fixe sur le même ion métallique plusieurs coordinats de nature différente, on obtient un complexe mixte (appelé complexes mixte ternaire s'il possède seulement deux types de coordinats différents A et B). Les études effectuées sur ces espèces ont démontré la stabilité des complexes mixtes par rapport aux complexes simples binaires.

I.1.4.3 Complexes mononucléaires

Il s'agit des complexes contenant un seul ion métallique central, si ces complexes comportent un seul coordinat, on obtient des complexes simples binaires.

I.1.4.4 Complexes polynucléaires

Ces composés peuvent contenir deux ou plusieurs ions centraux, comme $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Il peut y avoir une ou des liaison(s) métal-métal ou un pontage des ions métalliques par les coordinats. Ces deux derniers types prennent en considération le nombre de centres métalliques [11].

I.1.5 Intérêt et application des complexes

Le domaine d'usage des complexes est très vaste que ce soit dans le domaine quotidien ou industriel.

L'intérêt suscité par la chimie des complexes provient de la diversité de leurs applications qui ne cessent de se développer dans tous les domaines de la chimie débordant même sur la physique, la métallurgie et la chimie bio inorganique.

L'importance industrielle réside tout d'abord dans la catalyse homogène où l'utilisation de catalyseurs organométalliques ou de complexes solubles de métaux de transition offre les avantages d'une efficacité, d'une sélectivité et de conditions de réactions plus douces qu'en catalyse hétérogène.

La métallurgie utilise des chélates dans certaines opérations d'enrichissements déminerais (flottations) ou de séparation [8].

L'industrie pharmaceutique et la biologie: à savoir le traitement de l'hypertension et la régulation du déficit en cuivre ou en phosphore chez l'être humain. Dans le traitement de quelques maladies (accumulation du cuivre dans le foie, le cerveau et les reins ou certaines formes de cancers) => moyen d'introduction ou d'élimination des éléments métalliques dans l'organisme.

Traitement des déchets radioactifs et effluents de pollution. Surtout pour la recherche en hydro métallurgie (séparation et purification des métaux radioactifs) et pour

Chapitre I : Généralités sur les complexes et les ligands

la valorisation des minerais pauvres et la récupération des produits des usines de réparation isotopiques.

Fabrication de résines échangeuses d'ion utilisées (en quantité) dans toutes les installations industrielles et cela par greffage électrochimique des complexes sur des films de polymère.

L'agriculture: dans ce domaine, le transport des métaux à travers le sol, formation de complexe nécessaire pour les plantes [7].

I.1.6 Stabilité des complexes

L'enthalpie et l'entropie sont deux facteurs essentiels pour l'étude et la vérification de la stabilité des complexes. La chélation qui est un effet entropique, entraîne une augmentation du nombre de particules indépendantes en solution, alors que les réactions de substitution par des ligands monodentés ne le fait pas. L'importance pratique de cet effet est considérable : la majorité des réactifs utilisés en analyse complexométrique sont des ligands multidentés (ex :EDTA)[12]; dans les biomolécules, la plupart des sites de fixation des cations métalliques sont des ligands chélatants ou macrocycliques.

I.1.6.1 La constante de formation

En solution, un complexe ML_n donne lieu à l'équilibre suivant :



La constante de dissociation K_d est : $K_d = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]}$

La constante de stabilité ou de formation $K_f = 1/K_d$.

Plus K_f est grande, plus le complexe est stable.

La valeur de K_f dépend essentiellement de deux facteurs :

I.2 Métaux de transition

I.2.1 Définition des métaux de transition

Les métaux de transitions sont des éléments à sous couche (n-1) d incomplètes. Pour donner lieu à l'existence de composés stables, ces éléments tendent à compléter leur sous couche de valence par des électrons ou de paires d'électrons donnés ou partagés avec des coordinats. [13]

I.2.2 Caractères généraux des métaux de transition

Tous les éléments de transition ont quelques propriétés communes :

- Ce sont tous des métaux, relativement durs, ont des températures de fusion et d'ébullition élevées, conduisent la chaleur et l'électricité.

Chapitre I : Généralités sur les complexes et les ligands

- Ils sont utilisés dans des batteries, accumulateurs ou piles électriques alcalines et dans des pigments de peintures ou de matières plastiques comme le cadmium (cd).
- Ils forment des alliages les uns avec les autres ainsi qu'avec les autres métaux, comme nickel–cadmium (Ni–Cd)[14].

I.2.3 Les métaux de transition étudiés dans ce travail

I.2.3.1 Le cuivre: Le cuivre (Cu) a été découvert depuis des milliers d'années, est un élément pur présent sur ses surfaces fraîches une teinte rosée à pêche. C'est un métal ductile possédant une conductivité électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages.

Les composés du cuivre se présentent sous plusieurs états d'oxydation, généralement +II (Cu^{+2}), par lesquels ils confèrent une couleur bleu ou verte aux minéraux qu'ils constituent [15,16].

I.2.3.2 Propriétés chimiques et physiques du cuivre

Les propriétés physico-chimiques de cuivre sont résumées dans le tableau I.1 :

Symbole chimique	Cu
Numéro atomique ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	29
Masse atomique ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	63.546
Masse volumique $\text{g}\cdot\text{cm}^3$ à 20°C	8.96
Température de fusion °C	1084.62
Température d'ébullition °C	2562
Configuration électronique	[Ar] $3d^9 4s^2$
Isotopes	De 63 à 67
Conductivité électronique (S/m)	59.6×10^6

Tableau I.1: les propriétés physico-chimiques de cuivre [17].

I.2.3 Applications du cuivre

On trouve les éléments de transition vraiment partout, de l'industrie, mécanique comme éléments structuraux (fer, aciers, fonte) aux industries électriques et électrotechniques (conductivité magnétique de l'industrie des pigments (fer-bleu de Prusse, titane, zinc...) à la catalyse homogène et hétérogène. L'utilisation des particules de cuivre noyées dans une matrice polymère permet le développement de nouveaux matériaux plastiques ayant un comportement antimicrobien contrôlé [18]. En outre c'est un élément indispensable à de nombreux processus vitaux, il est le coenzyme de nombreuses métalloprotéines comme l'acide ascorbique oxydase et la tyrosinase, mais son rôle principal est la stimulation de la synthèse de l'hémoglobine. Par ailleurs, les complexes du cuivre(II) ont particulièrement attiré l'attention comme des alternatives prometteuses pour agent anti tumoral [19] et comme agents antiviraux et agents anti-inflammatoires [20].

I.3 Les ligands

I.3.1 Définition d'un ligand

Le mot ligand vient du mot grec ligare (avoir l'intention de se lier), les ligands sont des molécules ou atomes qui entourent l'atome central (aussi appelés coordinats). Ces derniers liés au centre métallique par une ou plusieurs liaisons chimiques.

Les ligands peuvent être des ions constitués d'un seul atome (comme les ions halogénures : Cl^- , Br^- , I^-), des molécules neutres (comme l'eau H_2O ou l'ammoniac NH_3) ou des ions moléculaires (organiques: comme l'acétate CH_3COO^- ou minéraux comme l'ion phosphate PO_4^{3-}) [21].

I.3.2 Les différents types des ligands

On peut classer les ligands selon plusieurs méthodes telles que : le nombre d'électrons fournis sur le métal ou selon le nombre des liaisons formées avec le centre métallique. On distingue les ligands unidentés ayant une liaison avec le centre métallique (exemple : l'ammoniac (NH_3)).

Et les ligands polydentés ayant plusieurs liaisons avec le cation métallique. Ils sont classés en plusieurs catégories :

- les ligands bidentés (formant deux liaisons avec le centre métallique).
- les ligands tridentés (formant trois liaisons avec le centre métallique).
- les ligands tétra dentés (formant quatre liaisons avec le centre métallique).
- les ligands pentadentés (formant cinq liaisons avec le centre métallique).

- les ligands hexadentés (formant six liaisons avec le centre métallique).
- les ligands polydentés formant plus de six liaisons avec le centre métallique sont moins communs.

I.3.3 Les ligands chélatants

Un ligand chélatant a plusieurs atomes donneurs arrangés convenablement pour occuper plusieurs places de coordination d'un seul métal. Dans l'exemple ci-dessous (**figure I.1**), les deux azotes du ligand 1,2-diaminoéthane (= éthylène diamine, en abréviation) se lient au métal. Le ligand forme donc un anneau chélatant à cinq membres [22].

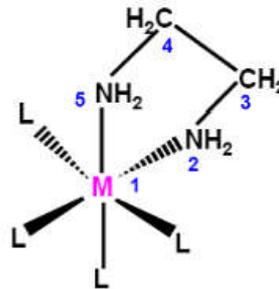


Figure I.1: Complexe d'un ligand chélate [23].

Les complexes possédant des ligands chélatants sont plus stables que les complexes possédant des ligands unidentés correspondants

I.3.4 Les ligands pontants

Un ligand pontant fait un pont entre plusieurs cations. Dans le di-hydroxy bis (tétraaquofer(III)), aussi appelé octoaquo-di-hydroxo-difer(III), (**figure I-2**), deux ligands hydroxyles font le pont entre deux cations métalliques [22].

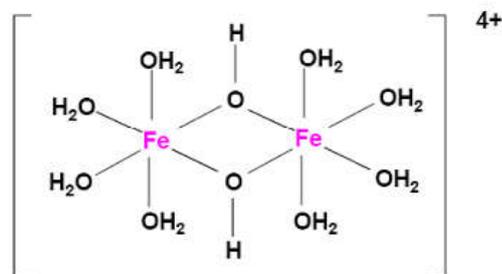


Figure I-2: Complexe avec un ligand ponté (OH) [22].

Les ligands ponts les plus courants sont : OH^- , S^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NH_2^- .

I.3.5 Les ligands ambidentés

Un ligand ambidenté a deux atomes différents qui peuvent fonctionner comme ligand, c'est à dire que le ligand a deux atomes qui peuvent se lier avec le centre métallique mais leur arrangement stérique ne leur permet pas de former un anneau chélatant avec le métal. Ces ligands ambidentés peuvent donner lieu à des isomères des structure, citons comme exemple les ligands: CN^- , CO , SCN^- , $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (diméthylsulfoxyde = DMSO), $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ (diméthylformamide = DMF). Ces ligands prennent un nom différent suivant l'atome par lequel ils sont liés (**figure I-3**).

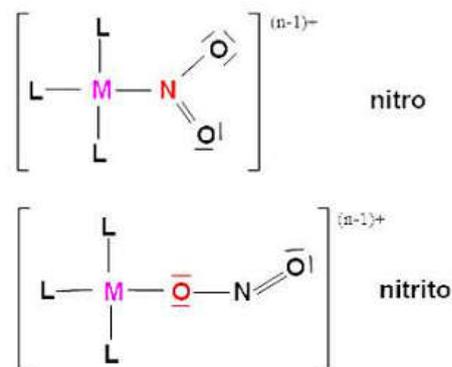


Figure I-3: Complexe avec ligand ambidenté [22].

Aussi il y a des ligands qui peuvent se lier au métal par un atome d'oxygène ou par l'atome d'azote. Ce ligand se nomme « nitro » s'il est lié par l'atome d'azote et « nitrito » s'il est lié par un atome d'oxygène [22].

I.4 Les ligands l'acide carboxylique

I.4.1 Caractéristiques de ligand acide caprique

L'acide décanoïque (déca = 10 atomes de carbone) ou acide caprique est un acide carboxylique, ses sels sont appelés décanoates. Sa formule est $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ et sa formule développée est indiquée sur la (**figure I.4**).

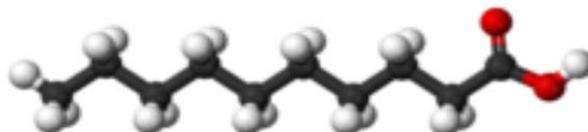


Figure I.4 : Formule semi-développée d'acide caprique

Chapitre I : Généralités sur les complexes et les ligands

Cet acide se comporte comme un tensio-actif. En effet, la chaîne carbonée est lipophile tandis que la fonction acide présente un caractère hydrophile du fait de sa polarité.

Dans un mélange biphasique (huile - eau), cette molécule se disposera donc de sorte à minimiser les interactions négatives : la chaîne carbonée se placera dans l'huile tandis que la fonction carboxylique dans l'eau. Cet acide est donc intéressant notamment dans l'industrie du savon. Il est employé dans la synthèse organique et industriellement dans la fabrication des parfums, des lubrifiants, des graisses, du caoutchouc, des colorants, des plastiques, des additifs et des pharmaceutiques [24].

I.4.2 Propriétés physiques

Les propriétés physico-chimiques de l'acide caprique sont résumées dans le tableau (I.2).

Propriétés	Valeur
Poids moléculaire g / mole	172.27
Solubilité d'acide caprique dans l'eau	Non miscible
Masse volumique (g/cm ³) à 25°C Kg.l ⁻¹	0.886
Point de fusion (°C)	31 - 33
Point d'inflammation °C	147
Point d'ébullition (°C)	269
Pression de vapeur (mmHg) à 160°C	15
Point d'éclair (°C)	112

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques d'acide caprique [24].

I.5 LES LIGANDS BASES DE SCHIFF

Les ligands bases de Schiff et leurs complexes métalliques de transition représentent une classe importante de chélates dans la chimie de coordination. Ces composés ont toujours joué un rôle important dans différents domaines de la chimie. En

effet, des efforts considérables ont été déployés pour développer les méthodes de synthèse de ces composés.

Cette catégorie de composés a été une sorte de modèles pour les ligands porphyrines et leurs complexes de métaux de transition qui ont suscité, pendant très longtemps une attention très particulière chez beaucoup de chercheurs en se basant sur leur importance dans le domaine biologique, médicale, pharmaceutique, catalytique, magnétisme ainsi que dans le domaine industriel.[25]

I.5.1 Définition

Une base de Schiff est un composé organique contenant une double liaison carbone- azote en tant que groupe fonctionnel, où l'atome d'Azote est relié au groupe alkyle mais pas à l'hydrogène [26]. Les bases de Schiff peuvent avoir de structures très diverses, ce qui leur offre une multitude d'applications (**figure I.5**).

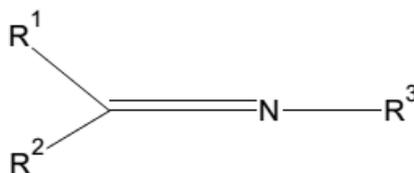


Figure I.5 : La formule générale d'une base de Schiff (R¹, R² et R³ sont des groupements alkyles).

Les bases de Schiff qui contiennent le groupe aryle comme substituant sont considérées les plus stables, compte tenu d'une plus large délocalisation électronique sur la surface de la molécule. Signalons que les bases de Schiff issues de la condensation des aldéhydes aliphatiques sont relativement moins stables et facilement polymérisable [27].

Ces ligands peuvent se coordonner avec l'ion métallique par l'Azote de l'imine et avec d'autres groupements [28].

Chapitre II

Généralités sur l'extraction liquide- liquide des métaux

II.1 GENERALITES SUR L'EXREACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

II.1.1 Introduction

L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant est un procédé de transfert d'une ou de plusieurs espèces métalliques (soluté) entre deux phases liquides non miscibles.

Le système comprend généralement :

Une solution aqueuse de cations métalliques, qui selon la nature et la composition de la phase aqueuse peuvent exister sous forme d'ions libres ou de complexes chargés ou neutres.

Une phase organique appelée solvant, contenant un ou plusieurs extractants en solution dans un diluant organique.

L'extractant est une molécule organique susceptible de former des complexes lipophiles avec les espèces métalliques.

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

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

L'extraction liquide-liquide présente de nombreux avantages : c'est une méthode de mise en œuvre relativement facile et elle s'applique à de très nombreuses substances [29].

II.1.2 Définition

II.1.2.1 Extraction : l'extraction liquide-liquide des métaux est un procédé de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces métallique (solutés). Jouant sur leur distribution inégale entre deux phases liquides non miscibles.

II.1.2.2 L'Extractant : c'est un composé qui possède le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un complexe organométallique soluble dans la phase organique [30].

II.1.2.3 Diluant : c'est un composé qui n'aurait d'influence sur l'extractibilité des ions métalliques que par ces propriétés physiques conformément à la règle de Taube [31]. Le diluant stabilise les propriétés physico-chimiques de la phase organique, diminue la viscosité de l'extraction, minimise et stabilise la formation d'émulsions [32].

Le diluant peut aussi changer la nature de l'extraction. Comme exemple, les acides organophosphorés sont dimères dans les hydrocarbures saturés et sont monomères dans les solvants polaires, ce qui leur confère des propriétés extractives différentes suivant le diluant utilisé [33].

II.1.2.4 Raffinat : C'est une solution d'alimentation qui a perdu une partie ou la totalité de ses solutés par transfert dans l'autre phase, cette phase résiduelle est épuisée en soluté.

II.1.2.5 Extrait : Phase séparé (souvent organique) qui contient le ou les solutés extraits à partir de L'autre phase (raffinat). [34]

II.1.3 Principe de base de l'extraction liquide-liquide

Le principe de l'extraction liquide-liquide est basé sur le transfert sélectif d'une espèce métallique M entre deux phases non miscibles l'une est aqueuse et l'autre un solvant organique (figure II.1). Au cours du transfert, le potentiel chimique de l'espèce apparue en phase organique augmente tandis que celui de la phase aqueuse diminue.

A l'équilibre, les potentiels chimiques de l'espèce M sont égaux dans les deux phases, on peut écrire [29] :

$$\mu = \mu_{org} \quad (\text{II.1})$$

μ : Potentiel chimique.

org : Désigne les espèces chimiques dans la phase organique.

aqu: Désigne les espèces chimiques dans la phase aqueuse.

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \alpha \quad (\text{II.2})$$

$$\mu_{org} = \mu_{org}^0 + RT \ln \alpha_{org} \quad (\text{II.3})$$

α : l'activité chimique.

T : température en °C.

R : constante des gaz parfaits.

$$\frac{\alpha_{org}}{\alpha} = \exp \left[\frac{\Delta\mu^0}{RT} \right] = P \quad (\text{II.4})$$

P : constante de partition.

$\Delta\mu^0$: Enthalpie libre de transfert d'une mole du soluté d'une phase à l'autre.

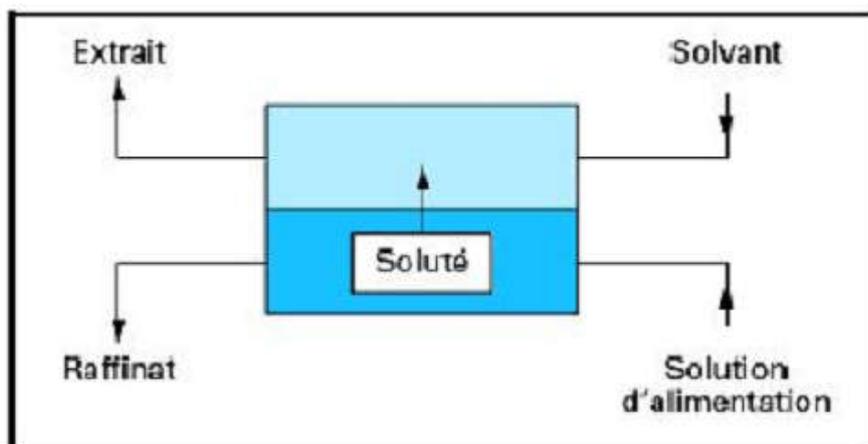


Figure (II.1) : Schéma du principe de l'extraction liquide- liquide.

En pratique, une extraction par solvant nécessite deux opérations successives :

La mise en contact intime des deux phases liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel la ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation vers le solvant. A l'équilibre, le rapport des concentrations du soluté dans l'extrait et le raffinat, appelé rapport (ou coefficient de distribution), donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases.

La séparation des phases (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle à laquelle peut s'ajouter dans certains cas la mise en œuvre d'autres forces comme la force centrifuge [35].

II.1.4 Propriétés de l'extractant

Le choix de l'Extractant pour un procédé d'extraction liquide-liquide constitue une étape cruciale pour réaliser une extraction efficace. Généralement, il est déterminé suite à un compromis entre des considérations technico-économiques et propriétés physicochimiques. Cependant il est impératif que l'extractant présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquels on peut citer :

Avoir un fort coefficient de distribution vis-à-vis du soluté à extraire.

Une faible solubilité ou pratiquement une insolubilité avec l'eau (si celle-ci représente la solution d'alimentation), ceci dans le but de minimiser la perte en solvant dans la phase raffinat et éviter que l'opération se transforme en un simple transfert de pollution.

Une différence de masses volumiques de l'ordre de 10% entre les phases en présence (organique et aqueuse) est requise, ceci dans le but d'assurer une décantation aisée. Souvent, un deuxième élément est introduit dans la phase organique (diluant) afin

d'en modifier la masse volumique de l'extractant (en l'augmentant ou en l'abaissant suivant son rapport à la masse volumique de l'eau).

Une viscosité faible (moins de 3 MPa.s), la valeur de cette dernière conditionne la quantité d'énergie qu'il faudra fournir au système (agitation, pompes...) pour assurer une dispersion des phases favorables au transfert de matière.

La tension interfaciale joue un rôle important puisqu'elle aussi détermine l'efficacité de la dispersion, une tension interfaciale trop élevée est défavorable à la dispersion réciproque des phases et par conséquent à un contact efficace. Par contre, une valeur trop basse de la tension interfaciale conduit à la formation d'émulsion stable : la décantation devient alors quasiment impossible.

Une stabilité physico-chimique, l'extractant ne devra pas se dégrader sous l'effet d'une oxydation, d'une augmentation de la température ou du pH, il ne devra pas non plus participer à des réactions non réversibles avec les solutés.

Pour la mise en œuvre du procédé, la toxicité, l'inflammabilité et la volatilité doivent être prises en considération. L'extractant utilisé doit être non toxique et non corrosif et pour éviter des pertes importantes, seul les extractants peu volatil peuvent intervenir dans un appareillage ouvert.

Un extractant de point de congélation assez bas, afin qu'il ne cristallise ni se précipite au cours de l'extraction, est aussi préférable. Théoriquement, un extractant efficace devrait posséder pratiquement toutes les propriétés énoncées ci-dessus.

Enfin un compromis entre ces différents facteurs permettra la conception d'un procédé d'extraction plus compétitif sur le plan économique.

II.1.5 Propriétés du diluant

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.

On peut distinguer deux types de diluant:

II.1.5.1 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.

II.1.5.2 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 troisième phase en solubilisant le produit de l'interaction extractant-soluté.

Le choix du diluant dépend des caractéristiques suivantes :

- Insolubilité avec l'eau.
- Faible viscosité.
- Une masse volumique différente de celle de la phase aqueuse d'au moins

120 Kg m^{-3}

- Une tension interfaciale avec l'eau inférieure à 10 N m^{-1}

-Une stabilité chimique et une absence de toxicité. Une température d'ébullition supérieure à 170°C dans le cas d'une élimination de l'eau par distillation [36].

II.1.6 Différents types d'extraction liquide-liquide

Il existe plusieurs manières de réaliser un système d'extraction liquide-liquide [37].

II.1.6.1 Simple équilibre

On réalise l'équilibre entre deux phases liquides non miscibles par agitation, puis séparation des deux liquides mécaniquement. Cet équilibre peut être une simple extraction, une dés extraction ou un lavage.

II.1.6.2 Extraction multiple

La réalisation de ce mode d'extraction peut être soit continue soit discontinue.

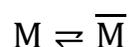
- Extraction discontinue: on fait subir à la phase aqueuse des extractions successives en utilisant à chaque fois une phase organique neuve.
- Extraction continue: elle peut être réalisée par le passage continu du solvant organique à travers la solution aqueuse immobile.
- Extraction chromatographique: la phase liquide mobile est une phase aqueuse. Elle est plus polaire que la phase stationnaire qui est une phase organique adsorbée par un support hydrophobe et poreux [38-39].

II.1.7 Paramètres de l'extraction

II.1.7.1 Expression du partage

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

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



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

$$K = \frac{\alpha_{\overline{M}}}{\alpha_M} \quad (\text{II.5})$$

Avec : α_M et $\alpha_{\overline{M}}$: respectivement les activités de M dans les phases aqueuse et organique.

On définit les activités dans l'échelle des molarités.

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

$$\alpha_M = \frac{[M]\gamma_M}{C_0} \quad (\text{II.6})$$

Avec

γ_M : Coefficient d'activité de M

$[M]$: Concentration molaire de M .

C_0 : concentration de référence, qui par convention est égale à 1 mol.L^{-1}

L'expression (II.5) devient alors

$$K = \frac{[\overline{M}]\gamma_{\overline{M}}}{[M]\gamma_M} \quad (\text{II.7})$$

Trois cas peuvent se présenter :

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

$$K = \frac{[\overline{M}]}{[M]} \quad (\text{II.8})$$

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

$$K = \frac{[\overline{M}]}{[M]} \text{cte} \quad (\text{II.9})$$

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

$$k' = \frac{[\overline{M}]}{[M]} \quad (\text{II.10})$$

3) La force ionique ne peut pas être considérée comme constante, auquel cas, les coefficients d'activité doivent être déterminés, soit à l'aide de tables, soit

expérimentalement. Dans ce cas, la constante d'équilibre s'exprime suivant l'expression (II.7).

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

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

$$D = \frac{[\overline{M}]}{[M]} \quad (\text{II.11})$$

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

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

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

Une forte extraction correspond, quant à elle, à un fort coefficient de distribution ($D \gg 1$) [40].

II.1.7.2 Facteur de séparation

Le facteur de séparation, appelé aussi coefficient de sélectivité α_{MN} de deux éléments M et N est défini comme étant le rapport de leur coefficient de distribution respectifs D_M et D_N établis dans les mêmes conditions

$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N} \quad (\text{II.12})$$

D_M : Coefficient de distribution de l'espèce M .

D_N : Coefficient de distribution de l'espèce N .

On obtiendra une séparation d'autant plus efficace que la valeur de α_{MN} est différente de l'unité [41].

II.1.7.3 Efficacité d'une extraction

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

$$E\% = 100 \frac{C_{\overline{M}} V_{\overline{M}}}{C_{\overline{M}} V_{\overline{M}} + C_M V_M} = 100 \frac{D}{D + (V_M/V_{\overline{M}})} \quad (\text{II.13})$$

L'efficacité E met en évidence le rapport des phases organique et aqueuse.

Quand les volumes des deux phases sont égaux ($V_M = V_{\overline{M}}$).

$$E\% = 100 \frac{D}{D+1} \quad (\text{II.14})$$

II.1.7.4 Dimérisation de la molécule extractante en phase organique

Certaines molécules peuvent former dans la phase organique des dimères suivant l'équilibre [42]



Les acides carboxyliques (RCO_2H) comme exemple, peuvent subir une dimérisation par formation de liaisons hydrogène dans (figure II.2).

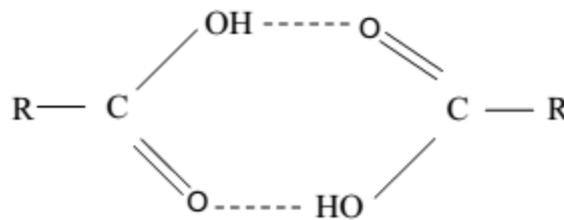


Figure II.2 : Structure dimérique du RCO_2H

En effet, s'il y a par exemple formation de dimères $(\text{HL})_2$, caractérisée par la constante d'équilibre (dans le solvant organique):

$$K_2 = \frac{[(\overline{\text{HL}})_2]}{[\overline{\text{HL}}]^2} \quad (\text{II.16})$$

Où le rapport de distribution d , est une forme alternative du coefficient de distribution exprimé par:

$$d = \left([\overline{\text{HL}}]_{\text{monomère}} + [\overline{\text{HL}}]_{\text{dimère}} \right) / [\text{HL}] \quad (\text{II.17})$$

Ou

$$d = \frac{[\overline{\text{HL}}] + 2[(\overline{\text{HL}})_2]}{[\text{HL}]} \quad (\text{II.18})$$

La substitution de K_d et K_2 dans l'expression (II.18) donne:

$$d = K_d(1 + 2K_2K_d[\text{HL}]) \quad (\text{II.19})$$

Avec $K_d \frac{[HL]}{[HL]}$

K_d : représente la constante de distribution de la molécule HL [41].

II.1.8 Classification des systèmes d'extraction

La formation des complexes métalliques électriquement neutres (et lipophiles) est nécessaire au transfert de phase. Elle peut être obtenue grâce à une interaction chimique entre l'ion métallique et la molécule extractant. Selon la nature chimique de l'extractant et le type d'interaction, on classe les phénomènes d'extraction en quatre catégories [43]:

- l'extraction par solvatation.
- l'extraction par échange de cations.
- l'extraction par chélation.
- l'extraction par échange d'anions.

CHAPITRE III

PARTIE

EXPERIMENTALE

III PARTIE EXPERIMENTALE

III.1 Produits utilisés

- Acide caprique
- Sulfate de cuivre
- Sulfate de sodium(Na_2SO_4)
- Chloroforme
- Ethanol
- MIBK (méthyl isobutyl cétone)
- Hydroxyle de sodium(NaOH)
- TOPO (l'oxyde tri-n-octylphosphine)

III.2 Techniques et Appareillages utilisés

- pH-mètre.
- Électrode de pH combinée en verre.
- Plaque chauffante.
- L'agitation a été réalisée grâce à un agitateur magnétique

III.3 Mode opératoire

III.3.1 Synthèse dans l'éthanol

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2,49 g, 10 mmole) a été dissous dans l'eau distillée (environ 30ml) avant qu'une solution du ligand (acide caprique) (6,88 g, 40 mmole) dans l'éthanol (environ 30 ml) a été ajoutée et le mélange agité à température 54°C . On chauffe et agite le mélange par un agitateur magnétique de vitesse constant. Le pH du milieu a été ajusté par l'ajoute goutte à goutte une solution aqueuse de soude (NaOH). Une fois l'addition terminée, il a été agité pendant encore 2 heures. La solution résultante est séparée en deux phases après repos à l'aide d'une ampoule à décanté. Le précipité obtenu est alors filtré et lavé avec l'éthanol pour éviter l'excès de ligand et puis filtré et séché à l'aire (complexe C_1).

III.3.2 Synthèse à reflux

9,96 g de sulfate de cuivre a été dissous dans 30 ml d'eau distillée et 27,52 g d'acide caprique a été dissous dans 30 ml d'éthanol. Puis on chauffe et agite au reflux pendant 3 heures et 30 minutes à température 95°C . Le précipité formé a été séparé par filtration et lavé avec l'acétone et l'eau distillée, séché à l'aire (complexe C_3).

- 9,96 g de sulfate de cuivre a été dissous dans 30 ml l'eau distillée et 27,52 g d'acide caprique a été dissous dans 30 ml d'éthanol. A cela, on a ajouté une solution de

TOPO (15,464 g) dans 30 ml d'éthanol, puis on chauffe et agiter au reflux pendant 3 heures à température 95°C. Le précipité formé a été séparé par filtration, et lavé avec l'acétone et l'eau distillé, séché à l'aire pendant une semaine (complexe C₂).

- 9,96 g de sulfate de cuivre a été dissous dans 30 ml l'eau distillée et 27,52 g d'acide caprique a été dissous dans 30 ml d'éthanol. A cela, on a ajouté une solution de MIBK (4g) dans 30 ml d'éthanol, puis on chauffe et agiter au reflux pendant 3 heures et 12 minute à température 95°C. Le précipité formé a été séparé par filtration et lavé avec l'acétone et l'eau distillée puis, séché à l'aire (complexe C₄).



Figure III.1 : Synthèse à reflux du cuivre.

III.3.3 Synthèse par voie extractive

La synthèse de ce type de complexe a été réalisée par voie extractive, CuSO₄ (0,39 g) et Na₂SO₄ (2,34 g) a été dissous dans 50 ml d'eau distillée, (0,86 g) d'acide caprique et une solution (TOPO ou MIBK) dans 50 ml de chloroforme. On chauffe et agiter le mélange par un agitateur magnétique de vitesse constant. Le pH du milieu a été ajusté par l'ajoute goutte à goutte d'une solution aqueuse du (NaOH et Na₂SO₄) (2 g et 2,34) les deux dans 50 ml d'eau distillée. Une fois l'addition terminée, il a été agitée pendant encore 30 min. La solution résultante est séparée en deux phases après repos. La fraction organique a été séchée sur Na₂SO₄, filtré et séché à l'aire (complexe C₅).



Figure III.2 : Synthèse par voie extractive de cuivre.



Figure III.3 : Les complexes synthétisés du Caprate de Cuivre

DISCUSSION DES RÉSULTATS

❖ Spectroscopie infrarouge

le spectre infrarouge du décanoate de cuivre synthétisé dans l'éthanol (complexe C_1) est représenté sur la figure (III.4).

Dans le spectre, on observe que la bande d'élongation caractéristique la coordination des molécules d'eau est apparaitre à environ 3480 cm^{-1} . La présence d'eau coordonnée a été confirmée par la bandes d'intensité faible à 872 cm^{-1} , caractéristiques des fréquences de balancement (rocking) de la liaison O-H. Les bandes de vibrations C-H sont observées à $2925\text{-}28570\text{ cm}^{-1}$.

Le ligand carboxylate peut se lier à un atome de métal soit en tant que monodentate ou bidentate, ce qui provoque des changements dans les positions relatives des vibrations asymétriques et symétriques.

La différence entre les fréquences de vibrations des modes symétriques et antisymétriques du groupement carboxylate lié au métal varie de $\Delta\nu = 201\text{ cm}^{-1}$. Elle correspond au mode de coordination « Bidentate » d'un carboxylate. La différence $\Delta\nu = 181.3\text{ cm}^{-1}$ correspond au mode de coordination d'un carboxylate « Bidentate chélate » [44].

Deux autres bandes se situent à 1651 cm^{-1} et 1383 cm^{-1} , du spectre IR de complexe C_1 ont été attribuées aux vibrations asymétriques et symétriques respectivement du groupe -COO^- , de décanoates du cuivre(II) [45]. Les positions de ces vibrations d'élongation du carboxylates et la séparation entre $\nu_{\text{asy}}(\text{COO})$ et $\nu_{\text{sy}}(\text{COO})$, $\Delta\nu$, est de 268 cm^{-1} , se situent dans le domaine où les groupes carboxylate agissent comme bidentate.

L'absence de la bande du domaine $1670\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{ C=O}$) de la fonction carboxylique montre le déprotonation complète de la fonction carboxylique.

Le spectre IR présente aussi, une bande intenses à environ 1104 cm^{-1} sont associés à la vibration d'élongation de la liaison C-O. le spectre infrarouge présente aussi une bande très faible vers 615 cm^{-1} caractérise la vibration d'élongation asymétrique de la liaison Cu-O.

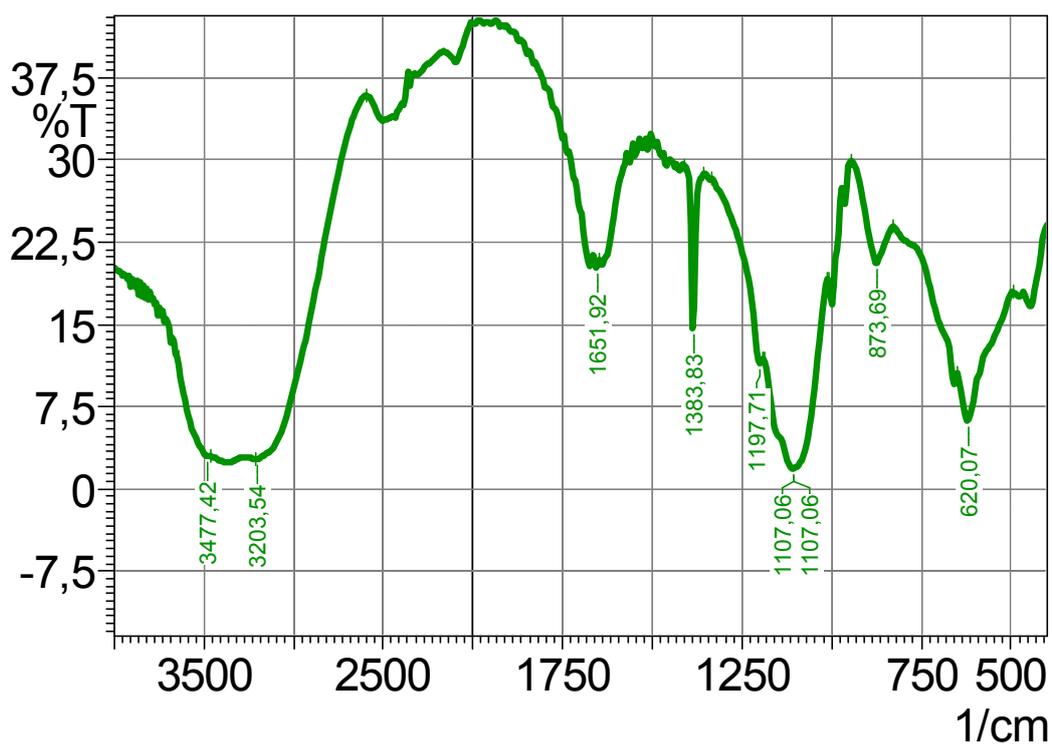


Figure III.4: Spectres infrarouge de caprate de cuivre (complexe C_1) synthétisé dans l'éthanol)

A partir des résultats d'IR, on peut proposer pour le complexe de cuivre la structure suivante:

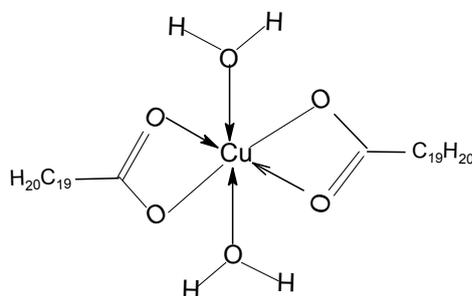


Figure III.5 : Structure proposé de caprate de cuivre.

Spectre FT-IR du complexe C₂

Le spectre FT-IR du complexe caprate de cuivre, C₂ synthétisé à reflux par l'acide caprique en présence de TOPO est présenté dans la figure (III.6)

Dans le spectre IR du C₂, une large bande à environ 3400 cm⁻¹ est attribuée à la vibration d'élongation O-H des molécules d'eau coordonnées au métal.

Les bandes de vibration intense entre 1640 et 1460 cm⁻¹ ont été attribuées à la liaison COO⁻, l'apparition de ces bandes est expliquée par la coordination du ligand sur le métal par un atome d'oxygène. Le spectre IR du complexe C₂ présente une séparation de 181 cm⁻¹, qui se situe dans le domaine où les groupes carboxylate agissent comme bidentate [46]. la présence d'une bande à environ 1120 cm⁻¹ caractérise la vibration d'élongation (C-O), une bande à 615 cm⁻¹ attribuée la vibration d'élongation asymétrique de la liaison Cu-O.

de ces résultats nous proposons pour le complexe C₂ la même structure du complexe C₁.

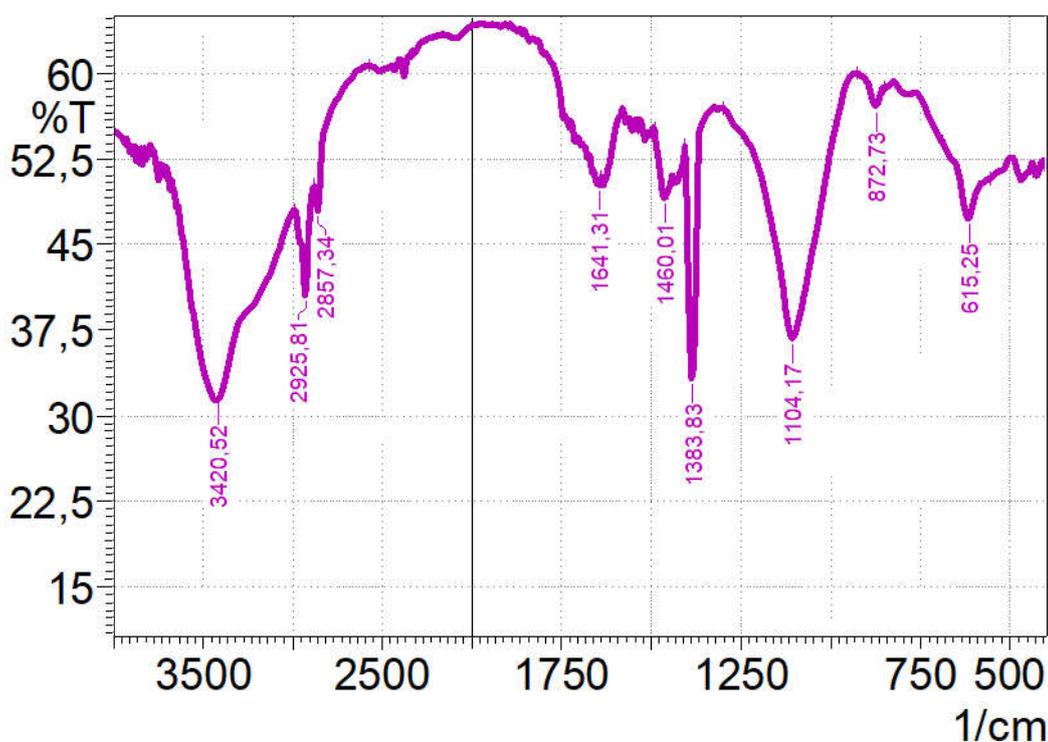


Figure III.6 : Le spectre FT-IR du complexe caprate de cuivre, C₂ synthétisé à reflux par l'acide caprique en présence de TOPO.

❖ Spectroscopie UV-Visible

Les mesures spectrales électroniques ont été utilisées pour attribuer les chimies stéréoscopiques des ions métalliques dans les complexes en fonction des positions et du nombre de pics de transition d-d. Les spectres d'absorption électronique des complexes ont été enregistrés dans la gamme 1100-400 nm, à température ambiante. Les complexes à l'état solide ont été dissous dans le chloroforme (complexe C₁) et dans l'eau (complexes C₂ et C₄).

Le complexe C₁ de cuivre montre une bande très large dans la région de 670 à 680 nm représentée sur la figure (III.7), qui est attribuée à une transition $2E_g \rightarrow 2T_{2g}$, comme prévu pour une espèce d⁹ à six coordonnées. Ces transitions sont des caractéristiques de la géométrie octaédrique des atomes métalliques [47]. Les complexes C₂ et C₄ montrent une bande très large dans la région de 807 à 815 nm représentée sur la figure (III.8 et 9) attribué aussi à la géométrie octaédrique des complexes [48].

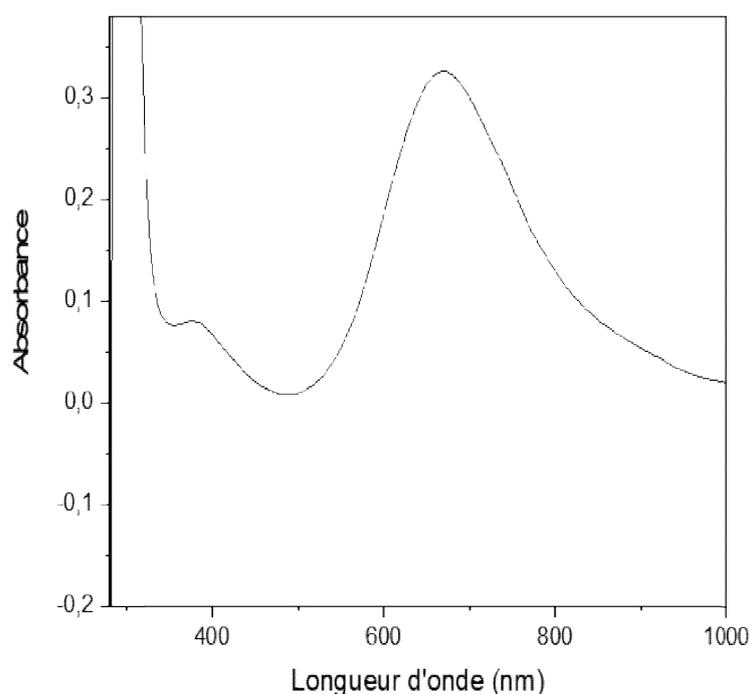


Figure III.7 : Spectre d'absorption du complexe(C₁) caprate de cuivre (II), synthèse dans l'éthanol

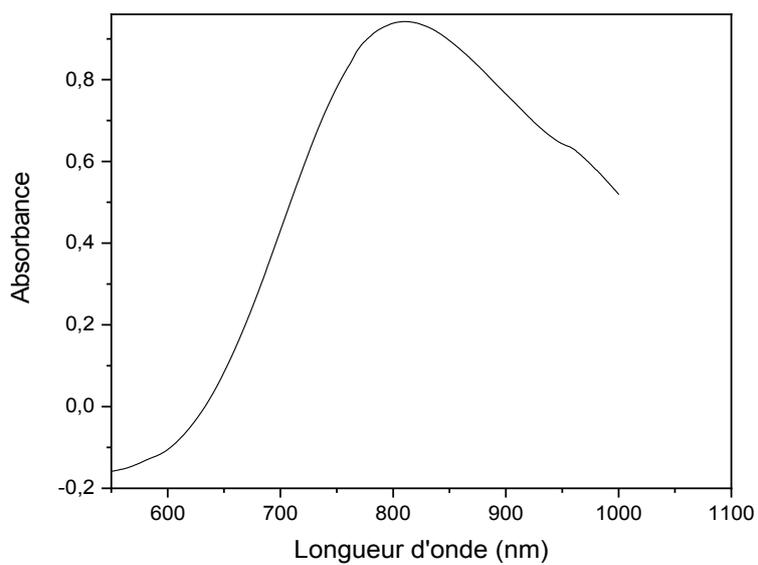


Figure III.8 : Spectre d'absorption du complexe (C₂) caprate de cuivre (II) en présence de TOPO, synthèse à reflux.

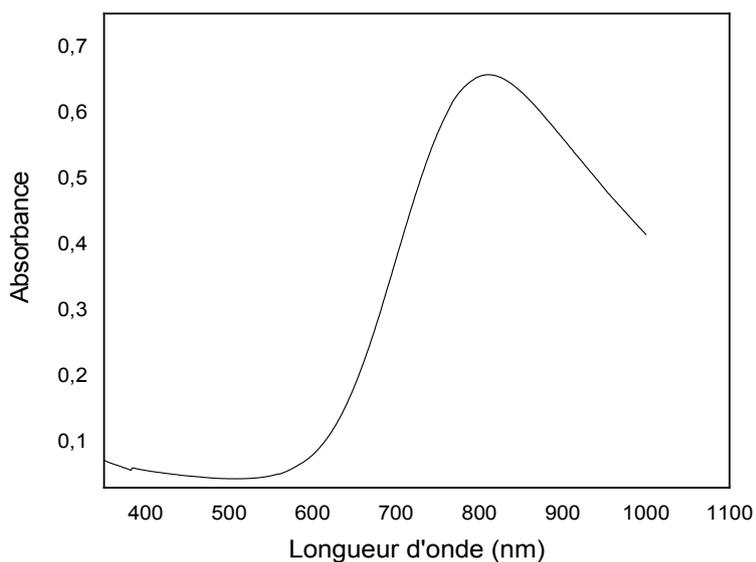


Figure III.9 : Spectre d'absorption du complexe (C₄) caprate de cuivre (II) en présence de MIBK, synthèse à reflux.

CONCLUSION

CONCLUSION

Nous nous sommes intéressés dans ce travail la synthèse et caractérisation des complexes du cuivre (II) en milieu sulfate dans l'éthanol et chloroforme avec l'acide caprique en absence et en présence des agents synergique TOPO et MIBK.

Les synthèses des complexes a été réalisée aux différentes méthodes des à savoir, la synthèse dans l'éthanol et synthèse à reflux.

La caractérisation des produits obtenus a été réalisée au moyen des méthodes d'analyse usuelles, à savoir, la spectroscopie infrarouge, les spectres UV-visible.

Les spectres IR nous a permis de confirmer la formation des complexes par identification de tous les groupes fonctionnels, d'identifier le mode de coordination du l'acide caprique sous forme bidentate, la non-participation de l'agent synergique TOPO ainsi que les liaisons métal-ligand.

L'ensemble des complexes C_1 , C_2 et C_4 obtenus à l'état solide s'avèrent être dotés dans la région du visible correspondant à un entourage (géométrie) octaédrique (symétrie D_{4h}) autour du métal central, quelque soit le solvant de dilution.

Référence

Référence

- [1] F. A. K. Sidney, Physico-Chimie Inorganique, une Approche Basée sur la Chimie de Coordination, 2 e édition. Belgique, 1999.
- [2] J. McCleverty, Comprehensive Coordination Chemistry II, vol. 1. 2003.
- [3] Peng-Peng Zhang, Jun Peng, Ai-Xian Tian, Jing-Quan Sha, Hai-Jun Pang, Yuan Chen, Min Zhu, Yong-Hui Wang. Journal of Molecular Structure. 931 (2009) 50-54.
- [4] Outili Nawel Doctorat En Sciences En Genie Des Procédés (Etude Expérimentale Et Modélisation D'une Colonne D'extraction A Garnissage) (2008)
- [5] G. Mahozier, M. Hamon, D. Ferrier Et P. Progwon, "Chimie Analytique Et Méthode De Séparation" 3ème Edition, Masson, 19, (1999).
- [6] F. Hahashi ; Extractive Métallurgy, 2, Gordon And Breach, New York, (1970).
- [7] S. Cherrat, Etude du pouvoir complexant du ligand P2, 6CL4 vis-à-vis du cation Ca(II), mémoire de DEUA, université de Bejaia, 1999.
- [8] M. Terni, Etude du pouvoir complexant du ligand alanine (CH₃-H₂NCH-COOH) vis-à-vis du métal Cu(II) dans un milieu aqueux, mémoire de DEUA, université de Bejaia, 1997.
- [9] J-C. Bunzli, Chimie de coordination, cours destiné aux étudiant-e-s en chimie de Polytechnique fédérale de Lausanne (3ème semestre, Bachelor), 2005/2006.
- [10] Boukebbous, K, M. étude de complexes métalliques des ligands soufrés, azotés et d'autres molécules halogénés, magister en chimie, université Constantine 1. P 16, 2009.
- [11] F. Benaoudia, Aperçu général sur quelques chélatants et leurs complexes de métaux de transition, mémoire de DEUA, université de Bejaia, 2006.
- [12] Mendham, Denney, Barnes et Thomas ; «Analyse chimique quantitative de Vogel»; DeBoeck Université ; Paris ; 2006 ; P54.
- [13] A. Benabdelkadir, Synthèse, études physico-chimiques et activité biologique des dérivés de l'acide éthyle-bis-(oxyéthylène) tétra acétique et leurs complexes avec les métaux de transition (Cu, Ni, Zn), mémoire de magister, 2013, USTO.
- [14] B. Mohamed Nazim, Etude théorique des complexes organométalliques à base de ruthénium par des calculs de chimie quantique, Magister en Chimie, 2012, Université d'Oran.
- [15] F.A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic chemistry, Fifth ed. John Wiley and sons, (1988).

Référence

- [16] E.J.Underwood, N.F.Suttle, Copper. In: The mineral nutrition of livestock. Ed. 3, CABI Publishing, Wallingford, UK, 283-342, (1999).
- [17] J.D. Donaldson, D.Beyersmann "Cobalt and Cobalt Compounds" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, ed. Wiley-VCH, (2005).
- [18] Palza, H.; Delgado, K., In Polymeric Materials with Antimicrobial Activity, 2014; p 351.
- [19] Santini, C.; Pellei, M.; Gandin, V.; Porchia, M.; Tisato, F.; C. Marzano, Chem. Rev 2014, 114, 815–862.
- [20] Vosburg, W. C.; Cooper, G. R.; J. Am., Chem. Soc 1941, (63), 437-444.
- [21] F. Touri, Synthèse de nouveaux matériaux moléculaires par phosphonilation des dérivés aminés et étude de leurs propriétés électrochimiques et complexantes, Mémoire de magister, université de Sétif, 2012.
- [22] F. Emmenegger, Les réactions de transfert de ligands, Université de Fribourg département de chimie.
- [23] Z. Nedjar, S. Meterfi, A. Khelifaoui, 'Etude de la complexation de quelques métaux lourds en vue de leur élimination par ultrafiltration', mémoire d'ingénieur, Université Mentouri Constantine, 2001.
- [24] H. REHALI, Doctorat en sciences, Université Mohamed Khider –Biskra, Algérie.
- [25] Laurent MUGHERLI : Microarrays fonctionnels de gouttes de la synthèse chimique combinatoire au criblage de molécules bioactives. Université Joseph Fourier
- [26] E. W. A. and L. G. Wilkinson, F.G.A. Stone, "Hegedus, in Comprehensive Organometallic Chemistry II," Pergamon. New York, 1995.
- [27] N. Rmadan Bader, "Applications of Schiff bases Chélates in Quantitative analysis," Rasayan J. Chem, vol. 3, no. 4, pp. 660–670, 2010.
- [28] W. Derafa, "Synthèse de Nouveaux Complexes de Bases de Schiff de Métaux de Transition non Symétriques (Mn ou Fe) contenant un résidu Moléculaire électropolymérisable," Mémoire de Magister, Université Ferhet Abbas- Setif.
- [29] D. Dyrssen, Acta Chem. Scand, 11, 1771, 1957.
- [30] Cote G., Extraction liquide-liquide (présentation générale). Techniques de l'ingénieur, 1998. J 2760.
- [31] Chritian, S. D., Johnson, J. R., affsprung. H. E., and Kilpatrick, J. P., J. Phys. Chem. 70, 3376 (1966).
- [32] Chritian, S. D., Johnson, J. R., Affsprung. H. E., and Kilpatrick, J. P., J. Phys. Chem. 72, 3223 (1968).

Référence

- [33] Fujii, Y., Sobue, K., and Tanaka, M., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 174, 1467 (1978).
- [34] B. GUEZZEN. (2014). Thèse de doctorat en chimie analytique et environnement « Les liquides ioniques et le D2EHPA/TBP dans l'extraction liquide-liquide de Zn(II), Cd(II) & Hg(II) », Université de TLEMCEM.
- [35] Cote G., *Extraction liquide-liquide, Techniques de l'ingénieur*, J 2760, 1998.
- [36] N. MESSIKH, *Doctorat en génie des procédés*, Université BADJI Mokhtar-Annaba, 2008
- [37] C.Poitrenand, *Technique de l'ingénieur, Extraction liquide-liquide*, P. 1425-1-1426-13,10,(1987).
- [38] G. M. Ritcey and A. W. Ashbook, 'Solvent Extraction- Principales Applications to Process Metallurgy', part I; 19-97, (1984).
- [39] Y. Marcuset A. S. Kertes, 'Ion Exchange and Solvent Extraction of Metals Complexes', Willey Inter Science, New York (1969).
- [40] M.A. Buch, *Thèse Doctorat en Chimie Analytique*, Université Paris 6, 2001
- [41] D.Barkat, *Thèse Doctorat d'état*, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, 2001.
- [42] 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.
- [43] Charlot .G, « *Chimie analytique quantitative* », tome I, Ed, Masson, (1974).
- [44] [M. Benslimane, «Synthèse, structure cristalline, analyse thermique et propriétés magnétiques de complexes à base de lanthanides trivalents et de métaux de transition»>> thèse de doctorat, université Mentouri de Constantine- algerie (2011)
- [45] Hasan Icbudaka, HalisOlmeza, Okan Z. Yesilela, FigenArslana, PanceNaumovbGligorJovanovskib, Abdul RazakIbrahimc, Anwar Usmanc, Hoong-Kun Func, SuchadaChantraprommad, SeikWengNge ., *Journal of Molecular Structure* 657 (2003) 255–270
- [46] UZNANSKI, Pawel, ZAKRZEWSKA, Joanna, FAVIER, Frederic, et al. *Synthesis and characterization of silver nanoparticles from (bis) alkylaminesilver carboxylate precursors. Journal of Nanoparticle Research*, 2017, vol. 19, no 3, p. 1-20.].
- [47] M. T. RAISANEN , M. KLINGA, M. LESKELA, M. NIEGER et T. REPO , *J. Coord Chem.* 63(24), 4280(2010).
- [48] *Synthesis , characterization, antibiogram and DNA binding studies of novel Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) complexes of Schiff base ligands with quinoline core.*