

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



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم:.....
المرجع:.....

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de

Magister en: Chimie industrielle

Option : Génie chimique

Effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II) par la N-salicylidèneaniline

Présenté par :

BENKACEM Samra

Soutenu publiquement le: 04/07/2012

Devant le jury composé de :

M. OMARI	Professeur	Président	Université de Biskra
D. BARKAT	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
S. BELAIDI	Professeur	Examineur	Université de Biskra
S. DJEKHABA	Maitre de Conférences 'A'	Examineur	Université de Biskra

REMERCIEMENTS

Avant tout, Louange à ALLAH qui ma donné la force, le courage et la patience de mettre en œuvre ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie industrielle dans la faculté des sciences et sciences de la technologie à l'université de Mohamed Kfider-Biskra sous la direction de Monsieur le Professeur D. BARKAT Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude de m'avoir accueilli dans son groupe, pour la liberté qu'il m'a laissée pour réaliser ce travail, pour les nombreux conseils qu'il m'a prodigués ainsi que pour ces qualités humaines.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur le professeur à l'université de Biskra M. OMARI qui a bien voulu me faire l'honneur de présider mon jury.

Je suis très honoré de la présence de Monsieur S. BELAIDI Professeur à l'université de Biskra et Monsieur S. DJEKHABA Maître de conférences à l'université de Biskra qui ont accepté de juger ce travail.

J'exprime mes remerciements à ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail, particulièrement les membres du laboratoire d'électrochimie des matériaux moléculaires et des complexes de l'université Ferhat Abbas-Sétif, pour la réalisation de nos spectres UV-visible.

Je remercie chaleureusement à l'équipe de laboratoire de recherche pour ses conseils, son soutien, son aide, et sa disponibilité, ainsi que mes amis de la promotion génie chimique.

Je n'oublie pas de remercier le personnel administratif, ingénieurs et les techniciens pour leurs différents coups de mains et leur accueil.

Je dédie ce travail :

A Mon père et Ma mère qui m'ont soutenu tout au long de ma vie

dans les moments difficiles et dans mes études

A Mon Fiancé

A Mes Sœurs

A Mes Frères

RESUME

العنوان: تأثير المذيب على إستخلاص النحاس الثنائي بإستعمال سالسيلدان أنيلين

ملخص

لقد قمنا في هذا العمل بإستخلاص النحاس (II) بطريقة سائل- سائل من وسط كبريتي بإستعمال سالسيلدان أنيلين في مذيبات عضوية قطبية و غير قطبية و ذلك في درجة حرارة ثابتة 25°م. لمعرفة أسلوب التناسق و الإستخلاص قمنا بدراسة التوازن سيتو- إنول و الشكل الفضائي لسالسيلدان أنيلين لكي نفسر النتائج المتحصل عليها في عملية الإستخلاص. المركب المستخلص في المذيبات العضوية التالية : هكسان حلقي، هيبتان، ثنائي مثيل بنزان، 1-أوكتانول و مثيل إزوبيتيل سيتون هو CuL_2 ، أما في المذيبين ثنائي كلوريد الميثان و كلوروفورم وجدنا خليط من مركبين CuL_2 و CuL_2HL . كما بينت الأطياف الإلكترونية لهذه المركبات أنها تملك هندسة ثمانية السطوح.

وفقا لطبيعة المذيب، فإن إستخلاص النحاس (II) ب سالسيلدان أنيلين قد إنخفض حسب الترتيب التالي :

هكسان حلقي < كلوريد الميثان < ثنائي مثيل بنزان ~ كلوروفورم < هيبتان < 1-أوكتانول < مثيل إزوبيتيل سيتون.

الكلمات المفتاحية: إستخلاص سائل-سائل ، النحاس (II) ، سالسيلدان أنيلين ، تأثير المذيب العضوي.

TITLE : The effect of diluents on extraction of copper (II) with N-salicylideneaniline

ABSTRACT

In the present work, the extraction of copper (II) from sulfate media with N-salicylideneaniline in various polar and nonpolar solvents at 25 °C, has been carried out.

In order to determine the mode of coordination and extraction of N-salicylideneaniline, we made a study concerning their equilibrium keto-enolic, their space configuration, which made it possible to interpret the results resulting from their use in the operation of the solvent extraction.

The stoichiometry of the extracted species in the organic phase have been found to be CuL_2 in cyclohexane, n-heptane, xylene, 1-octanol and isobutyl-methyl keton, and CuL_2 with CuL_2HL in dichloromethane and chloroform. The electronic spectra of these complexes show that they have an octahedral geometry.

According to the nature of the solvent, the extraction of copper (II) by N-salicylideneaniline decreased in the order:

Cyclohexane > dichloromethane > xylene~ chloroform > n-heptane > 1-octanol > isobutyl-methyl keton.

Key words: Solvent extraction, N-salicylideneaniline, Copper (II), Diluant effect.

TITRE : **Effet du diluant sur l'extraction liquide du cuivre (II) par la N-salicylidèneaniline**

RESUME

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par la N-salicylidèneaniline dans différents solvants polaires et non polaires à 25°C.

Afin de mieux cerner le mode de coordination et d'extraction de la N-salicylidèneaniline, nous avons réalisé une étude concernant leur l'équilibre céto-énolique, leur configuration spatiale, ce qui a permis d'interpréter les résultats issus de leur utilisation dans l'opération de l'extraction liquide-liquide.

La stœchiométrie des complexes extraits a été déterminée par la méthode des pentes. Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type CuL_2 dans le cyclohexane, le n-heptane, le xylène, le 1-octanol et la méthylisobutylcétone. Dans le dichlorométhane et chlorofome, deux types des complexes extraits qui ont pour stœchiométries CuL_2 et CuL_2HL . Les spectres électroniques de ces complexes montrent qu'ils possèdent une géométrie octaédrique.

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

Cyclohexane > dichlorométhane > xylène~ chloroforme > n-heptane > 1-octanol > méthylisobutylcétone.

Mots clés : Extraction liquide-liquide, N-salicylidèneaniline, Cuivre(II), Effet de diluant.

CHAPITRE I

Figure 1: Différents types de bases de Schiff	06
Figure 2: Formule structurale d'un chélate métallique (Cu-acetylacétone)	17
Figure 3 : Isomère syn et anti d'une hydroxyoxime	32
Figure 4: Isomères syn et anti de l'oxime	34
Figure 5: Formule générale des quinolinols	36
Figure 6 : Formule générale de 4-acyl-5-pyrazolone	37
Figure 7 : Formule générale des β -dicétones	37
Figure 8: Formule générale des extractants bases des Schiff (HsalTol) et (HsalPhen)	39
Figure 9 : Structure des extractants bases de Schiff macrocycliques et acycliques	40
Figure 10: Formule générale de N, N-p-phenylene bis (5-amino-2-methoxy-phenol)	40
Figure 11: Formule générale des bases de Schiff dérivé d'aminophénol et la 2-pyridinecarboxaldehyde	42
Figure 12: Formule générale des anilinesalicylidènes	42

CHAPITRE II

Figure 13: Spectre infrarouge de la N-salicylidèneaniline	49
Figure 14: Equilibre céto-énolique dans la N-salicylidèneaniline	49
Figure 15: Spectroscopie électronique. Effet de solvant sur l'équilibre céto-énolique dans la base de Schiff A	50
Figure 16: Spectres électroniques dans différents solvants non polaire de HSA	52
Figure 17: Spectres électroniques dans différents solvants polaire de HSA	52
Figure 18: Spectres électroniques dans différents solvants polaire et non polaire de HSA	53
Figure 19: Formule générale de benzylidèneaniline	55

Figure 20: Liaison hydrogène intramoléculaire dans la N-salicylidèneaniline	55
Figure 21: Configuration spatiale de la N-salicylidèneaniline	55

CHAPITRE III

Figure 22: Influence du pH sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate 0,33 M par HSA dans le cyclohexane	60
Figure 23: Influence du pH sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate 0,33 M par HSA dans le n-heptane	61
Figure 24: Influence du pH sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate 0,33 M par HSA dans le xylène	61
Figure 25: Influence du pH sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate 0,33 M par HSA dans la MIBK	62
Figure 26: Influence du pH sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate 0,33 M par HSA dans le 1-octanol	62
Figure 27: Influence du pH sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate 0,33 M par HSA dans le dichlorométhane	63
Figure 28: Influence du pH sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate 0,33 M par HSA dans le chloroforme	63
Figure 29: Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate 0,33 M par HSA dans le cyclohexane	64
Figure 30: Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate 0,33 M par HSA dans le n-heptane	65
Figure 31: Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate 0,33 M par HSA dans le xylène	65
Figure 32: Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate 0,33 M par HSA dans la MIBK	66
Figure 33: Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate 0,33 M par HSA dans le 1-octanol	66
Figure 34: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du cuivre(II) par HSA dans différents solvants, [HSA]=0,02M	67
Figure 35: Géométrie du complexe CuL_2	68

Figure 36: Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate 0,33 M par HSA dans le dichlorométhane	68
Figure 37: Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate 0,33 M par HSA dans le chloroforme	69
Figure 38: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du cuivre(II) par la HSA dans le dichlorométhane et le chloroforme, [HSA]=0,02M	70
Figure 39: Géométrie de complexe CuL_2HL	70
Figure 40: Effet du pH sur l'extraction du cuivre(II) par HSA dans différents solvants, [HSA]=0,01 M	72
Figure 41: Liaison hydrogène intermoléculaire entre la MIBK et la HSA	74
Figure 42: Liaison hydrogène intermoléculaire entre le 1-octanol et la HSA	74
Figure 43: Effet de la concentration de l'extractant sur l'extraction du cuivre(II) par HSA dans le dichlorométhane et le chloroforme	76

CHAPITRE I

Tableau 1: Principaux solvants utilisés en extraction liquide-liquide	24
Tableau 2: Les valeurs de $\log K_{ex}$ du cuivre(II) dans différents diluants	30
Tableau 3: Les valeurs de $\log K_{ex}$ du nickel et du cobalt dans différents diluants	36
Tableau 4: Les valeurs de $\log K_{ex}$ du zinc dans différents diluants	35
Tableau 5: Les valeurs de pH de demi-extraction de différents ions métalliques par la HNPz	38
Tableau 6: Les valeurs de $\log K_{ex}$ du cuivre(II) dans différents diluants	43
Tableau 7: Les valeurs de $\log K_{ex}$ du cuivre(II) dans différents diluants	44

CHAPITRE II

Tableau 8: Caractéristiques physiques la N-salicylidèneaniline	47
Tableau 9: Analyse élémentaire de la N-salicylidèneaniline	47
Tableau 10: Résultats des analyses par IR de la N-salicylidèneaniline	48
Tableau 11: λ_{max} et intensités des bandes dans la N-salicylidèneaniline dans différents solvants	54

CHAPITRE III

Tableau 12: Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} du cuivre(II) par la N-salicylidèneaniline dans les différents diluants	73
Tableau 13: Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} du cuivre(II) par la N-salicylidèneaniline dans le dichlorométhane et le chloroforme	77

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	01
------------------------------	----

CHAPITRE I

GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES BASES DE SCHIFF ET L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX	04
I-1- RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES LIGANDS BASE DE SCHIFF	05
I-1-1- Généralités et historique	05
I-1-2- Définition d'un ligand base de Schiff	05
I-1-3- Classification des ligands bases de Schiff	05
I-1-4- Les propriétés des bases de Schiff	06
I-2- GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX	08
I -2-1- Introduction	08
I-2-2- Généralité sur le cuivre(II)	08
I-2-3- Principe de l'extraction liquide-liquide	09
I-2-4- Paramètres de l'extraction	10
I-2-4-1- Expression du partage (coefficient de distribution)	10
I-2-4-2- Efficacité d'une extraction	12
I-2-4-3- Facteur de séparation	12
I-2-5- La méthode des pentes	13
I-2-6- Classification des différents systèmes d'extraction	13
I-2-6-1- Classification de B.Tremillon	14

I-2-6-2- Classification de C. Poitrenaud	14
I-2-6-3- Classification de Marcus et Kertes	14
▪ Distribution par simple partage	14
▪ Distribution impliquant un extractant chélatant et/ou acide (échange cationique)	15
▪ Distribution impliquant une solvation en phase organique	17
▪ Distribution par formation de paires d'ions	19
I-2-7- Les grandes classes d'agents extractants et leur propriétés	19
I-2-8- Les diluants et leur rôle	21
I-2-9- Phénomène de synergie et antagonisme	25
I-2-9-1- Définition	25
I-2-9-2- Systèmes synergiques	26
I-3- ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES	27
I-3-1- Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par les principaux extractants usuels	27
I-3-1-1- Extraction par composés oxygénés	28
▪ Extraction par acides carboxyliques	28
▪ Extraction par des cétones	28
I-3-1-2- Extraction par composés organophosphorés	29
▪ Extraction par acides organophosphorés oxygénés	29
▪ Extraction par acides Acides organophosphorés soufrés	32
I-3-1-3- Extraction par composés azotés	32
▪ Extraction par des hydroxyoximes	32
▪ Extraction par des oximes	34
▪ Extraction par des quinolinols	36
▪ Extraction par des pyrazolones	36
I-3-2- Bibliographies sur l'extraction des métaux par les extractants type base de Schiff	39

CHAPITRE II

SYNTHESE, CARACTERISATION ET ETUDE STRUCTURALE DE LA N-SALICYLIDENEANILINE	45
II-1- Partie expérimentale	46
II-1-1 Technique et appareillages utilisés	46
II-1-2- Mode opératoire	46
II-1-2-1- Synthèse de la N-salicylidèneaniline	46
II-2- Discussion des résultats	47
II-2-1- Caractéristiques de la N-salicylidèneaniline	47
II-2-1-1- Propriétés physiques et chimiques	47
II-2-1-2- Techniques d'analyse de la N-salicylidèneaniline	48
▪ Spectroscopie infrarouge	48
▪ Spectroscopie électronique	49
a- Spectroscopie électronique et équilibre céto-énolique	49
b- Spectroscopie électronique et étude structurale	54

CHAPITRE III

ETUDE DE L'EXTRACTION DU CUIVRE(II) PAR LA N-SALICYLIDENEANILINE	57
III-1- PARTIE EXPERIMENTALE	58
III-1-1- Produits et solutions	58
III-1-2- Techniques et appareillages utilisés	58
III-1-3- Procédure analytique de l'extraction	58
III-2- RESULTATS ET DISCUSSION	59
III-2-1- Effet du pH et de la concentration sur l'extraction du cuivre(II)	60
III-2-1-1- Effet du pH	60
III-2-1-2- Effet de la concentration de l'extractant	64

III-3-2- Effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II) par la N-salicylidèneaniline	71
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	78
REFERENCES BILIOGRAPHIQUES	81

***INTRODUCTION
GENERALE***

L'extraction liquide-liquide appelé industriels aussi extraction par solvant, elle s'applique notamment au traitement d'effluents pollués. Dans le domaine de l'hydrométallurgie et de la galvanisation, les utilisations de ce procédé sont nombreuses pour la séparation et la récupération de certains métaux toxique. Ce procédé est également appliqué dans le secteur du nucléaire, l'isolation de l'uranium, du plutonium et des actinides permettrait notamment de réduire l'activité et le volume des déchets nucléaires [1].

L'extraction liquide-liquide permet d'extraire et de séparer une grande variété de solutés (métaux, acides, molécules organiques telles que le phénol ou les colorants) à partir de solutions aqueuses. Elle repose sur la différence de solubilité du soluté entre deux phases non totalement miscibles, l'une aqueuse et l'autre organique. Celle-ci est généralement constituée d'un extractant approprié assurant le rôle chimique dans le processus d'extraction mélangé avec un diluant inerte, permettant de conférer à la phase organique un comportement physique convenable (écoulement, séparation des phases....ect).

Le choix de l'extractant est un élément clé du procédé d'extraction pour cela, plusieurs extractants organiques ont été développés et leurs propriétés extractives ont été évaluées pour différents ions métalliques.

Parmi ces dernières, la N-salicylidèneaniline a été largement utilisée et son pouvoir extractif établi et son intérêt réside dans son caractère d'agents chélatant.

Dans ce contexte, Nous nous sommes spécifiquement intéressés à l'étude de l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par la N-salicylidèneaniline, le but consiste à déterminer les principaux paramètres d'extraction de ce métal.

La détermination de ces paramètres se réalisera par la variation du pH, de la concentration de l'extractant, ainsi que la variation de la nature du diluant.

L'objectif de ce travail, d'une part est de voir s'il ya possibilité de l'influence de la forme énolique et cétonique de la N-salicylidèneaniline sur l'équilibre de l'extraction du cuivre(II). D'autre part de rechercher un diluant appelé aussi solvant, pour solubiliser et diluer les extractants. Grâce à cette dilution, il devient possible d'ajuster la concentration de ces extractants à la valeur la plus favorable au bon rendement de l'extraction. La présente étude a été donc entreprise pour évaluer entièrement la nature de l'interaction avec le diluant pour ce système d'extraction. Plusieurs solvants polaires, spécialement (alcool, cétone), ont été utilisés comme diluants en plus des solvants non polaires d'hydrocarbure.

Ce manuscrit est organisé, outre l'introduction et la conclusion générale en trois chapitres.

Le premier chapitre concerne les généralités sur les bases de Schiff et les éléments bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide des métaux.

Le deuxième chapitre est consacré sur la synthèse, la caractérisation et l'étude structurale de la N-salicylidèneaniline.

Enfin le troisième et dernier chapitre expose plutôt les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II) par la N-salicylidèneaniline.

Cette étude se terminera par une conclusion générale en mettant en exergue l'essentiel des résultats obtenus et une perspective.

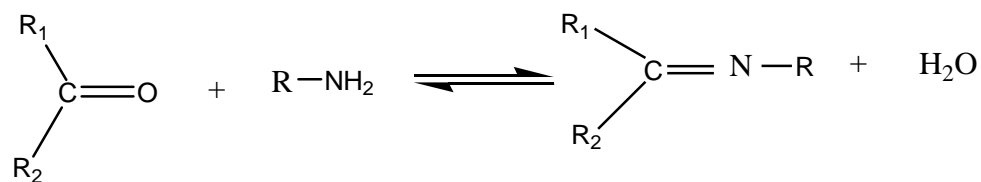
CHAPITRE I

GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES BASES DE SCHIFF ET SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

I-1- RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES LIGANDS BASE DE SCHIFF

I-1-1- Généralités et historique

Les premières synthèses de ce type de composés ont été réalisées en 1864 par Schiff, c'est ainsi que ces composés ont pris ensuite leur nom (base de Schiff). Une base de Schiff est définie comme étant la condensation d'une amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde. Cette condensation conduit à un produit renfermant la fonction imine caractérisant la base de Schiff comme le montre la réaction suivante :



ou R_1 , R_2 et R est une chaîne organique.

On note dans cette réaction que l'élimination de l'eau est nécessaire pour déplacer l'équilibre vers la formation de la fonction iminique, utilisant comme solvant l'éthanol absolu qui forme un mélange azéotropique avec l'eau permettant le déplacement l'équilibre vers la formation de l'eau, et cette opération dite autocatalysée.

I-1-2- Définition d'un ligand base de Schiff

Les ligands base de Schiff sont des composés ayant toujours un doublet libre d'électrons porté par l'atome d'azote qui lui confère un caractère nucléophile très fort, permet d'attaquer facilement les centres actifs de faibles densité électronique, tels que l'atome de carbone du groupement carbonyles et les ions des métaux de transitions Zn, Cu, Cd, Ni, Co...etc. Ainsi notons que ces électrons de ces métaux de transition occupent l'orbitale "d" vide en donnant un type de liaison connu sous le nom de liaison de coordination [4].

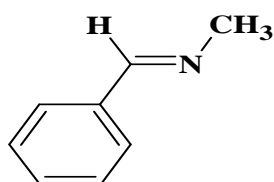
I-1-3- Classification des ligands base de Schiff

Les ligands base de Schiff sont doués d'une aptitude à former des liaisons de coordination avec les métaux de transition, ils peuvent être classés selon leur nombre de sites coordinants, ils peuvent être mono, bidentates, tridentates, tétradentates ou pentadentates [5].

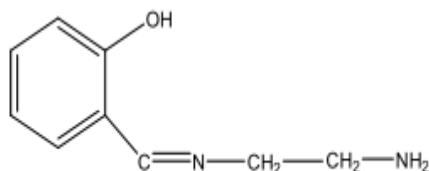
- bases de Schiff monodentates : ce sont des ligands possédant un seul site de coordination.
- Bases de Schiff bidentates : ce sont des ligands possédant deux sites de coordination.
- Bases de Schiff tridentates : ce sont des ligands possédant trois sites de coordination.

- Bases de Schiff tétradentates : ce sont des ligands possédant quatre sites de coordination.
- Bases de Schiff pentadentates : ce sont des ligands possédant cinq sites de coordination

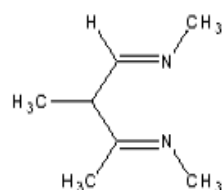
Les exemples de la figure 1 donnés ci-après montrent les différents types de structures de ces bases de Schiff :



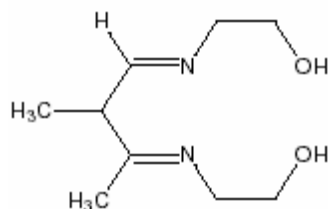
Ligand monodentate



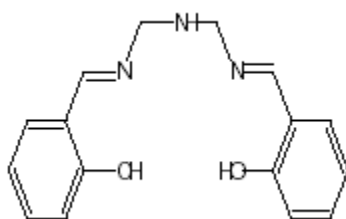
Ligand tridentate



Ligand bidentate



Ligand tétradentate



Ligand pentadentate

Figure 1 : Différents types des bases de Schiff.

I-1-4- Les propriétés des bases de Schiff

Les propriétés des bases de Schiff les plus importantes sont citées comme suit [6] :

- 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.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à base de Schiff bidentate N-salicylidèneaniline notée HSA, qui sera utilisée comme un extractant pour l'extraction liquide-liquide du cuivre(II).

I-2- GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

I-2-1- Introduction

L'extraction par solvant ou extraction liquide-liquide est une méthode de séparation des ions métalliques en solution aqueuse. La méthode est basée sur l'utilisation d'un extractant organique dans un solvant organique mis en contact avec la phase aqueuse qui contient le métal à extraire. Par mélange des deux phases non miscibles, l'ion métallique se lie à l'extractant par formation d'un complexe et est ainsi transféré dans la phase organique. Les deux phases sont ensuite séparées par décantation [7], Si l'on favorise le passage du soluté de la phase aqueuse à la phase organique, on dit que l'on réalise une extraction, dans le cas inverse; passage du soluté de la phase organique à la phase aqueuse on parle de dés extraction [2].

Divers paramètres physico-chimiques régissent la réalisation d'une extraction liquide-liquide, propres aux solvants employés et aux solutés à extraire. La connaissance de certaines propriétés du solvant telles sa miscibilité à l'eau, sa constante d'acidité, sa constante diélectrique, son moment dipolaire, sa densité, sa volatilité ainsi que sa toxicité permettront le choix de ce solvant seul ou en mélange pour l'extraction d'une substance donnée. De la même manière, la connaissance des propriétés du soluté telles sa structure, sa constante d'acidité, sa lipophilie, permettront de réaliser l'extraction liquide-liquide [8].

D'autres facteurs sont invoqués pour prévoir les performances d'une extraction tel que liaisons hydrogènes, solubilité des espèces extraites, solubilité de l'extractant dans la phase aqueuse, formation d'agrégats auxquels participent les molécules de diluant, nombre donneur du solvant et de l'extractant [9].

I-2-2- Généralités sur le cuivre

Il est bien connu que les métaux de transition tels que le cuivre (Cu), le cadmium (Cd), le cobalt (Co) et le zinc (Zn) sont très utilisés dans la synthèse chimique des complexes base de Schiff, dans ce contexte on a choisi le cuivre.

Le cuivre est un métal qui a une couleur rose très particulière, de structure électronique externe $3d^{10}4s^1$. Le cuivre peut avoir des degrés d'oxydation égaux à +I, +II et +III sa structure est cubique a face centrée (CFC).

La caractéristique essentielle du cuivre est sa qualité de bon conducteur de l'électricité. La conductibilité électrique du cuivre a été prise comme référence par la commission

électrotechnique internationale en 1913 et la résistivité du cuivre d'une valeur de 1,724 microhm.cm à l'état recuit, est l'étalon de cette mesure. La conductibilité du cuivre est par définition égale à 100 % IACS (International Annealed Copper Standard).

C'est un très bon conducteur thermique, il réagit très lentement avec l'acide chlorhydrique concentré. La plupart des composés de cuivre(II) se dissolvent facilement dans l'eau en donnant l'ion hydraté bleu $(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6)^{+2}$ et $(\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O})$ [5].

On peut obtenir plusieurs complexes de cuivre (II) en traitant les solutions hydratées avec des ligands.

I-2-3- Principe de l'extraction liquide-liquide

Le principe de l'extraction liquide-liquide est basé sur la distribution d'une ou plusieurs solutés métalliques entre les deux phases aqueuse et organique immiscibles. La mise en contact d'une solution aqueuse contenant un soluté M avec un solvant organique entraîne une distribution de ce soluté entre les deux phases.

Par définition :

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a \quad (1)$$

A l'équilibre, les potentiels chimiques du soluté M sont égaux dans les deux phases, On peut donc écrire :

$$\mu = \mu_{org} \quad (2)$$

$$\mu^\circ + RT \ln a = \mu_{org}^\circ + RT \ln a_{org} \quad (3)$$

Lors de ce transfert le potentiel chimique du soluté diminue en phase aqueuse alors que celui de la phase organique augmente [10].

Org : désigne les espèces chimiques dans la phase organique.

où μ° et μ_{org}° sont le potentiel standard en phase aqueuse et organique respectivement.

a : l'activité chimique du métal.

T : température en °C.

R : constante des gaz parfaits.

Cela permet d'écrire :

$$\frac{a_{org}}{a} = \exp \left[\frac{\Delta \mu^\circ}{RT} \right] = P \quad (4)$$

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

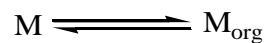
P : constante de partition (une constante thermodynamique qui définit l'équilibre).

I-2-4- Paramètres de l'extraction

I-2-4-1- Expression du partage (coefficient de distribution)

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 supposons 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:

$$K = \frac{a_{org}}{a} \quad (5)$$

avec a et a_{org} , les activités de M dans les phases aqueuse et organique respectivement.

On définit les activités dans l'échelle des molarités.

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

$$a = \frac{[M] \gamma}{C_o} \quad (6)$$

Avec :

γ : coefficient d'activité de M.

[M] : concentration molaire de M.

C_o : concentration de référence, qui par convention est égale à 1 M.

L'expression (5) devient alors :

$$K = \frac{[M]_{org} \gamma_{org}}{[M] \gamma} \quad (7)$$

Trois cas peuvent se présenter :

- 1) Les solutions sont très diluées ; concentrations très inférieures à 1 M, 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 devient :

$$K = \frac{[M_{org}]}{[M]} \quad (8)$$

- 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 :

$$K = \frac{[M_{org}]}{[M]} \text{ cte} \quad (9)$$

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

$$K' = \frac{[M_{org}]}{[M]} \quad (10)$$

- 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 (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 :

$$D = \frac{[M_{org}]}{[M]} \quad (11)$$

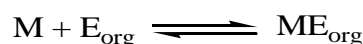
$[M_{org}]$: concentration totale de l'espèce M dans la phase organique.

$[M]$: 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 ($D \gg 1$).

Lorsque l'extraction est réalisée grâce à un extractant E qui réagit chimiquement avec M selon :



On peut établir de la même façon l'expression de D, c'est ce que nous verrons dans le paragraphe de la classification des différents systèmes d'extraction [2].

I-2-4-2- Efficacité d'une extraction

L'extraction par solvant peut être exprimée par son efficacité (pourcentage d'extraction) ou le taux de métal extrait (E %) :

$$E\% = 100 \frac{C_{org} V_{org}}{C_{org} V_{org} + CV} = 100 \frac{D}{D + \left(\frac{V}{V_{org}} \right)} \quad (12)$$

Deux types de facteurs influencent sur le pourcentage d'extraction :

- Un facteur chimique : modifiant les équilibres de distribution, donc modifiant les valeurs des coefficients de distribution D.
- Un facteur physique : le rapport $\frac{V}{V_{org}}$ des volumes des deux phases mises en contact.

Quand les volumes des deux phases sont égaux ($V = V_{org}$), le pourcentage d'extraction devient :

$$E\% = 100 \frac{D}{D + 1} \quad (13)$$

I-2-4-3- Facteur de séparation

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

$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N} \quad (14)$$

Ce facteur traduit le comportement du système à séparer les deux solutés. La sélectivité est importante lorsque le facteur de séparation est très différent de 1.

I-2-5- La méthode des pentes

L'étude d'un mécanisme d'extraction n'est pas achevée avec la seule mesure des variations du coefficient d'extraction D en fonction des divers paramètres chimiques du système (pH, concentration de ligand etc.) mais passe si possible par la détermination de la stœchiométrie des complexes extraits. Ce renseignement peut être obtenu par l'emploi de diverses techniques expérimentales additionnelles tel que UV-visible mais il existe une méthode mathématique à base graphique dite méthode des pentes, qui est une simple exploitation des variations du coefficient d'extraction en fonction des paramètres chimiques du système. Cette méthode est communément employée dans la littérature car elle conduit à des résultats probants dans les cas simples [11].

I-2-6- Classification des différents systèmes d'extraction

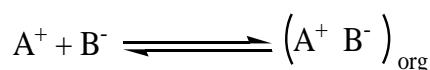
Selon la littérature, il existe plusieurs classifications des systèmes d'extractions. Quelques exemples des systèmes d'extractions courantes peuvent être présentés comme suit :

I-2-6-1- Classification de B.Tremillon

La classification du système d'extraction de B.Tremillon [12], est fondée sur la charge électrique de chaque phase, qui doit rester électriquement neutre.

Deux types de système d'extraction d'ions peuvent être distingués :

a) Des systèmes faisant intervenir la coextraction d'un cation et d'un anion, tous deux initialement présentent en solution aqueuse et transférés ensemble dans la phase organique, dans les proportions stœchiométrique du point de vue de la neutralité de la charge électrique, le système d'extraction prédominant est ainsi :



b) Des systèmes faisant intervenir l'échange entre les deux phases des deux ions de même signe, (transfert en sens contraires, toujours en respectant l'électroneutralité de chaque phase). Cet échange d'ions (de cations ou d'anions) implique qu'un ion échangeable préexiste dans la phase organique, c'est-à-dire nécessite la présence en solution dans le solvant d'un échangeur d'ions jouant le rôle d'agent d'extraction.

I-2-6-2- Classification de C. Poitrenaud

C. Poitrenaud [13] a classé les systèmes d'extraction en trois grandes catégories :

- Système d'extraction de molécule par simple partage.
- Système d'extraction d'agrégat d'ions :
 - a-Extraction directe d'agrégat d'ions.
 - b-Extraction d'agrégat d'ions par solvation.
 - c-Extraction de complexe métallique anionique.
- Système d'extraction des complexes moléculaires :
 - a-Extraction de complexes simples d'anions organiques.
 - b-Extraction des chélates.

I-2-6-3-Classification de Marcus et Kertes

La classification de Marcus et Kertes [14] est fondée sur le type de mécanisme d'extraction mise en œuvre lors de l'extraction. Les auteurs différencient les extractants selon leurs propriétés chimiques.

Quatre systèmes d'extraction sont recensés :

- a- Distribution par simple partage.
- b- Distribution impliquant un extractant aux propriétés chélatantes et/ou acide.
- c- Distribution impliquant une solvation en phase organique.
- d- Distribution par formation de paires d'ions.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la classification de Marcus et Kertes, que nous avons ensuite donnée quelques détails pour chaque cas.

▪ Distribution par simple partage

Dans le cas de distribution par simple partage, le partage d'une molécule est fondé uniquement sur la différence de solubilité du soluté entre les phases aqueuse et organique. La seule réaction pouvant se produire est l'agrégation du soluté (dimère, trimère, etc.). Il est alors fréquent que les propriétés des agrégats, notamment en ce qui concerne la solubilité, soient différentes de celles du monomère. L'expression complète du coefficient de partage nécessite donc de connaître la valeur des constantes de formation des agrégats.

Ce type d'extraction se retrouve très souvent en chimie organique, lors des étapes de lavage de la phase organique ou aqueuse.

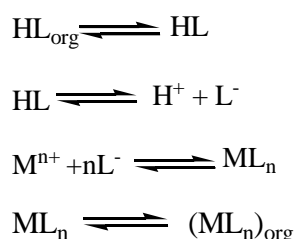
▪ **Distribution impliquant un extractant chélatant et/ou acide (échange cationique)**

Dans un système d'extraction par chélation, l'extractant agit souvent à la fois comme un solvant et comme un échangeur de cation, Il possède un groupement fonctionnel acide faible (-OH ou -SH) et un groupement donneur (atomes d'oxygène ou d'azote) susceptible de se coordonner avec le métal. Celui-ci est alors extrait sous forme d'un chélate métallique.

Le cas le plus courant correspond à l'extraction d'un cation métallique M^{n+} par un extractant chélatant HL situé dans la phase organique (le diluant est inerte chimiquement).

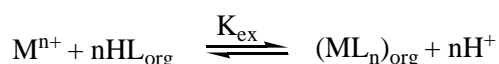
Le complexe formé ML_n est neutre électriquement et complètement coordonné. L'extractant HL est généralement beaucoup plus soluble en phase organique qu'en phase aqueuse.

L'extraction de M peut être formellement écrite suivant les différents équilibres ci-dessous :



Il est aussi possible de schématiser ce processus à travers une seule équation-bilan si l'on considère que les espèces majoritaires sont M^{n+} , H^+ en phase aqueuse et HL, ML_n en phase organique.

on a alors :



La constante d'équilibre s'écrit comme suit :

$$K_{ex} = \frac{[(ML_n)_{org}][H^+]^n}{[M^{n+}][HL_{org}]^n} \quad (15)$$

et de coefficient de distribution :

$$D = \frac{[(ML_n)_{org}]}{[M^{n+}]} \quad (16)$$

d'où la relation :

$$\log D = \log K_{ex} + n \text{ pH} + n \log [HL]_{org} \quad (17)$$

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

L'extractant se comporte comme un acide faible vis-à-vis du métal à extraire. Ainsi le pH a une très forte influence sur l'extraction.

Les agents chélatants mettent en jeu deux liaisons avec le soluté extrait ; une, liée à un échange cationique et une autre qui peut varier selon la catégorie d'extractant.

Ils forment donc un chélate avec le cation métallique par un échange cationique, mais aussi par l'intermédiaire d'un groupement donneur capable de former une liaison avec le centre métallique. C'est le cas, par exemple, les acides organophosphorés, les hydroxyoximes et les hydroxy bases de Schiff.

Le facteur de séparation α_{MN} de deux cations métalliques M^{m+} et N^{n+} obéit à la relation :

$$\log \alpha_{MN} = \log \frac{D_M}{D_N} = \log \frac{K_M}{K_N} + (m-n) \text{ pH} + (m-n) \log [HL]_{org} \quad (18)$$

Qui indique que la sélectivité de séparation augmente avec le pH et la molarité de l'extraction si m diffère de n. Par contre, pour deux métaux de même valence ($m=n$), le facteur de séparation ne dépend essentiellement que de la différence de valeurs des constantes d'extraction K et de la différence des rayons ioniques des cations concernés, le moins volumineux étant le mieux extrait.

Par exemple, lors de l'extraction du cuivre(II) par l'acetylacétone (HA), les deux atomes d'oxygène de ligand se coordinent avec le métal pour former un chélate (figure 2). Dans ce cas, l'équilibre d'extraction est décrit comme celui d'une extraction par échange de cations [1].

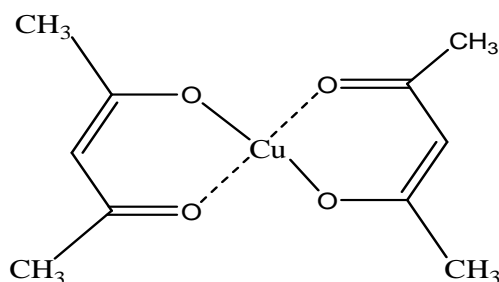


Figure 2: Formule structurale d'un chélate métallique (Cu-acetylacétone).

▪ **Distribution impliquant une solvation en phase organique**

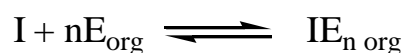
La plupart des espèces solubles en phase aqueuse sont, dans une certaine mesure, des espèces solvatées par l'eau. Par contre, en phase organique, cela n'est pas toujours aussi évident. En effet, nous venons de voir que dans le cas d'un échange cationique dans un diluant inerte, il n'y avait pas que de la solvation. Cependant, un grand nombre d'espèces peuvent être stabilisées en phase organique par solvation.

L'extraction par solvation implique que l'espèce à extraire soit neutre. En effet, dans ce type d'extraction, il n'y a pas d'échange cationique ou anionique.

La solvation nécessite que l'extractant puisse impliquer un doublet libre dans une liaison avec l'espèce à extraire, grâce à un atome donneur tel que O-, N-, S- ou P- etc.

À titre d'exemple, on peut citer les cétones, les alcools, les amides, les sulfoxydes, les organophosphates ou oxyde de phosphore. Il est toutefois important de signaler qu'une fonction de type donneur d'électrons ne suffit pas pour que la molécule agisse comme un extractant solvant; en effet, encore faut-il qu'elle soit beaucoup plus soluble en phase organique. La plupart des extractants ont une petite partie hydrophile (la partie donneuse d'électrons) et une partie hydrophobe beaucoup plus importante, permettant la solubilisation dans le diluant.

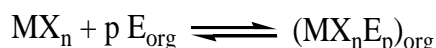
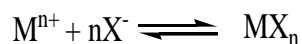
L'extraction par solvation pour une espèce I peut se résumer ainsi :



Si l'espèce à extraire n'est pas électriquement neutre, sa couche électronique externe doit alors être complétée par formation d'une liaison avec un autre élément de charge opposée. C'est ce

qui se passe avec un ion métallique M^{n+} . Un contre-ion, halogéné X^- par exemple, joue le rôle de ligand afin de former un complexe neutre, MX_n .

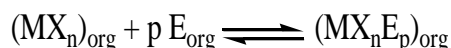
Ce dernier, si sa couche électronique externe le permet (couche insaturée), peut alors être solvaté en phase organique par un extractant approprié :



Il est aussi possible que l'espèce neutre puisse passer en phase organique et être solvatée par la suite dans cette même phase. Dans ce cas, une étape supplémentaire doit être écrite :

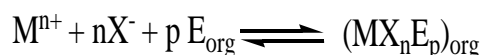


La solvatation a alors lieu en phase organique :



Cependant, ces deux schémas correspondent au même équilibre thermodynamique.

Il est aussi possible de schématiser ces deux processus par une seule équation si on considère un extractant E, un cation métalliques M^{n+} et d'un anion X, donc l'extraction est décrite par l'équilibre suivant :



dont la constante d'extraction est :

$$K_{ex} = \frac{[(MX_n E_p)_{org}]}{[M^{n+}][X^-]^n [E_{org}]^p} \quad (19)$$

Le coefficient de distribution du métal s'écrit :

$$D = \frac{[(MX_n E_p)_{org}]}{[M^{n+}]} = K_{ex} [X^-]^n [E_{org}]^p \quad (20)$$

on peut écrire donc:

$$\log D = \log K_{ex} + n \log [X^-] + p \log [E_{org}] \quad (21)$$

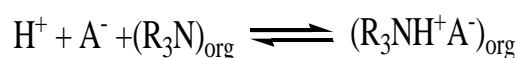
L'utilisation expérimentale de cette relation permet de déterminer les coefficients stœchiométriques de l'équilibre en faisant varier un seul paramètre.

▪ Distribution par formation de paires d'ions

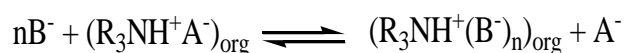
L'extraction de complexes acides est fortement dépendant de la formation en phase organique de cations (issus d'un contact avec un acide minéral), solvatés par un solvant approprié. Le cation "hydronium" est alors neutralisé par le complexe anionique formé par le métal et le ligand approprié. Il s'agit d'une extraction d'ions associés.

La partie cationique de la paire d'ions est habituellement un cation alkylammonium, arsonium ou phosphonium.

Dans le cas d'une extraction par les amines, cette dernière est préalablement salifiée par un acide minéral :



Le sel d'ammonium quaternaire est alors capable d'échanger son anion A^- avec un ou plusieurs complexes B^- de la phase aqueuse :



I-2-7- Les grandes classes d'agents extractants et leur propriétés

Il existe plusieurs systèmes de classification des agents extractants dont le plus important se base sur leur mécanisme d'action dans l'extraction des métaux.

Les extractants les plus connus peuvent être classés comme suit [15] :

▪ les extractants acides

Comme les acides :

- mono-alkyl phosphorique et di-alkyl phosphorique : tels que, les acides mono- et di-2-éthylhexyl phosphorique, l'acide di-n-butyl phosphorique.

- acides phosphoniques : comme par exemple l'acide mono-2-éthylhexyl phosphonique et l'acide di-2,4,4-triméthyl pentyl phosphonique.

- **Les extractants basiques**

On cite : les amines primaires, secondaires et tertiaires et les sels ammonium quaternaires, tels que : la di-tridécyl amine, la di-isotridécyl amine, la tri-octyl amine et la tri-isooctyl amine et le chlorure de tri-octylméthyl ammonium.

- **Les extractants par solvation**

Parmi ces agents extractants on cite : les tri-alkylphosphates, tels que : le di-n-butylbutyl phosphanate et les oxydes tri-alkyl phosphoniques (exemple : oxyde tri-n-octyl phosphine).

- **Les extractants par chélation**

On cite les oximes, les hydroxyoximes et les hydroxy bases de Schiff.

Le choix de l'extractant pour un procédé d'extraction liquide-liquide constitue une étape prépondérante pour réaliser une extraction efficace. Généralement, il est déterminé suite à un compromis entre des considérations technico-économiques et propriétés physico-chimiques, cependant il est impératif que l'extractant présente un certain nombre des 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 la phase aqueuse, ceci dans le but de minimiser la perte en solvant.
- Une très forte solubilité dans les diluants couramment utilisés.
- Formation d'émulsion instable avec les phases aqueuses.
- Un fort pouvoir d'extraction.
- 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 que 3 mPa.s), la valeur de cette dernière conditionne la quantité d'énergie qu'il faudra fournir au système (agitation,...) pour assurer une dispersion des phases favorable au transfert de matière.

- La tension interfaciale joue un rôle important puisque 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 pris en considération. L'extractant utilisé doit être non toxique et non corrosif et pour éviter des pertes importantes, les extractants peu volatil peuvent intervenir dans un appareillage ouvert.
- Avoir une bonne cinétique d'extraction.
- Un extractant de point de congélation assez bas, afin qu'il ne cristallise ni ne précipite au cours de l'extraction, est aussi préférable.
- Un faible prix de revient.

Théoriquement, un extractant efficace devrait posséder pratiquement toutes les propriétés énoncées ci-dessus. Cependant il est rare qu'un seul composé recouvre à la fois toutes ces propriétés, raison pour laquelle il est souvent préférable de cibler juste une ou deux propriétés les plus importantes au regard du rendement de l'extraction (extractant présentant de fort coefficient de distribution par rapport à un soluté donné par exemple). Il est alors possible de remédier à la déficience des autres paramètres par ajout dans le système d'un second extractant ou de diluant.

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

I-2-8- 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.

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 10 Nm^{-1} pour faciliter la décantation.
- Une stabilité chimique et une absence de toxicité.
- La faible volatilité
- Le point éclair élevé [16].

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 [17]:

- **Solvants aprotiques apolaires**

Ces solvants ne peut 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, acetonitrile, 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 1, on donne les principaux solvants utilisés dans les opérations d'extraction liquide-liquide des métaux [12 ,18].

Tableau 1: Principaux solvants utilisés en extraction liquide-liquide.

Solvant	Moment dipolaire (Debye) μ	Constante diélectrique ϵ à 25°C	Solubilité dans l'eau à 25°C (masse %)
Hydrocarbure			
<i>n</i> -Hexane	0,09	1,88	0,00123
<i>n</i> - Heptane	0,68	1,9	0,05
<i>n</i> -Octane	~0	1,95	$6,6 \times 10^{-7}$
<i>n</i> -Dodecane	~0	2,00	$3,7 \times 10^{-9}$
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
<i>p</i> -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-2-9- Phénomène de synergie et antagonisme

I-2-9-1- Définition

La définition du phénomène de synergie en extraction liquide-liquide est donnée par M. Taube [19]. La synergie est l'augmentation du coefficient de distribution d'un métal par utilisation d'un mélange de deux extractants. L'effet inverse est appelé synergie négative ou antagonisme.

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

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

S > 0 synergie positive.

S < 0 synergie négative.

S = 0 pas d'effet.

D₁ : coefficient de distribution obtenue avec l'extractant 1.

D₂ : coefficient de distribution obtenue avec l'extractant 2.

D₁₊₂ : coefficient de distribution obtenue avec le mélange de deux extractants.

I-2-9-2- Systèmes synergiques

T.V. Healy [20] établit la classification suivante pour tous les systèmes de synergie par association de deux extractants:

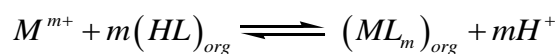
- Extractant échangeur de cations / extractant neutre.
- Extractant échangeur de cations / extractant échangeur d'anion.
- Extractant échangeur d'anions / extractant solvant.
- Deux extractants échangeurs de cations.
- Deux extractants neutres.
- Deux extractants échangeurs d'anions.

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.

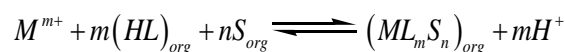
En effet, ce système répond à plusieurs critères proposés par N. Irving [21] permettant de prévoir la synergie :

- 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 extractants n'entraîne pas d'encombrement stérique qui puisse empêcher l'extraction.

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



(Équilibre d'extraction de M par HL seul)



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

De ces deux équilibres découle l'équilibre synergique suivant :



I-3- ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

I-3-1- Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par les principaux extractants usuels

L'extraction liquide-liquide de cations est une technique qui a fait son apparition dans les années 40 avec la métallurgie de l'uranium(VI). Puis dans les années 60. Les extractants aujourd'hui utilisés sont très nombreux. On utilise les acides carboxyliques, sulfoniques, phosphoriques (tel que l'acide di-2-éthyl-hexyl-phosphorique) ou thiophosphoriques, sont utilisés également des dicétones, des amines ou des esters phosphoriques (telle tributylphosphate (TBP) ou phosphate de tri-n-butyle).

Ce phénomène de transfert se déroule à l'interface des deux phases. Dans le cas de cations métalliques, ceux-ci étant en général fortement hydrophiles, ils se situent dans la phase aqueuse et pour les extraire dans la phase organique, il faut les rendre hydrophobes. Ceci se fait par réaction du cation avec l'extractant qui possédant des propriétés hydrophobes et contenue dans la phase organique [22].

Plusieurs types de molécules sont susceptibles d'extraire le métal, l'extraction s'effectue soit par formation de paires d'ions, par solvation, soit par chélation. Ces schémas d'extraction ne sont toutefois pas exclusifs puisqu'ils peuvent coexister ; ainsi il n'est pas rare de rencontrer un extractant agissant à la fois comme chélatant et solvant dans un même procédé. Dans tous les cas, on peut toujours différencier les extractants en fonction du type de groupements mis en jeu dans la liaison avec le métal. Ainsi, selon la nature de l'atome mis en jeu dans la liaison métal-extractant (atome d'azote, d'oxygène ou un autre type d'atome donneur), la liaison sera plus ou moins forte, plus ou moins stable. Ceci aura alors une influence sur l'extraction [2].

Cependant, d'autres paramètres influencent l'extraction, nous verrons que la structure générale de l'extractant est elle aussi très importante.

Nous nous sommes donc efforcés de recenser ici les composés susceptibles de convenir. Nous les avons différenciés en fonction de leurs groupements fonctionnels et réactionnels.

Nous proposons ici une revue bibliographique des travaux publiés à ce jour, centrée sur l'extraction des cations métalliques.

I-3-1-1- Extraction par composés oxygénés

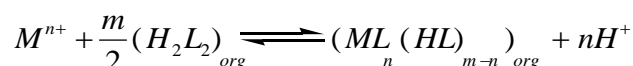
Dans cette catégorie nous référençons uniquement les composés contenant des atomes d'oxygène comme sites actifs.

▪ Extraction par acides carboxyliques

Les acides carboxyliques (RCOOH) peuvent extraire les ions métalliques par échange cationique grâce à leur fonction acide, mais aussi par solvatation en impliquant le doublet libre de la fonction C=O.

J.S. Preston [23] a étudié l'extraction de nombreux ions métalliques par différents acides, tels que les acides versatique 10, 2-bromodécanoïque, naphténiqque et diisopropylsalicylique, dans le xylène. Il a montré que le nickel(II) est extrait par l'acide 2-bromodécanoïque à un $pH_{1/2}$ de 4,49. Avec d'autres composés, le $pH_{1/2}$ est supérieur à 5,26 et atteint 6,34 dans le cas de l'acide versatique.

L'extraction s'effectuait à la fois par échange cationique et solvatation par la réaction suivante :



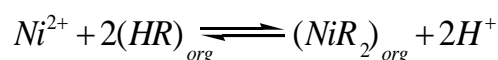
En milieu sulfate, E. Jaskelainen et coll. [24,25] confirment ce mécanisme d'extraction pour le nickel(II), à ceci près que des molécules d'eau sont introduites dans le complexe extrait.

▪ Extraction par des cétones

Les cétones sont des composés de type R(C=O) R'. Elles permettent l'extraction d'ions métalliques à travers l'atome d'oxygène doublement lié au carbone. L'extraction s'effectue par solvatation. En effet, compte tenu qu'aucun hydrogène labile n'est présent sur la cétone, cet extractant ne peut agir comme un échangeur cationique.

Outre ces cétones, la littérature recense les β -dicétones telle que LIX54; qui est un mélange de β -dicétone dont les principales substances actives sont la 1-phényldécane-1,3-dione, l'heptane-8,10-dione et la 1,3-diphénylpropane-1,3-dion, ou la l'Hostarex DK-16.

Alguacil et coll. [26] ont montré que l'extraction du nickel(II) par La LIX 54 peut être représenté par l'équilibre général ci-dessous :



La réaction d'extraction est exothermique.

Cette réaction est aussi valable pour l'extraction du zinc(II) [27].

Przeszlakowski et coll. [28] ont étudié l'extraction du cobalt(II), du zinc(II), du cuivre(II), du fer(III) et du nickel(II) par l'Hostarex DK-16 (β -dicétone). En milieu ammoniacal ($[\text{NH}_4\text{SO}_4] = 0,3 \text{ M}$), pour une concentration des ions métalliques de 0,01 M et pour une concentration d'Hostarex de 2,5 % (v/v), les auteurs ont montré que le fer(II) était le premier extrait pour un $\text{pH}_{1/2}$ de 1,55, suivi du cobalt(II) pour un $\text{pH}_{1/2}$ de 4,0. Le cuivre(II), le zinc(II) et le nickel(II) ont approximativement le même $\text{pH}_{1/2}$ d'extraction ($\text{pH}_{1/2} = 6,6$).

A partir d'un pH de 8, l'extraction diminue fortement, en raison de l'apparition de complexes ammoniacés non extractibles.

La dés extraction est rapide (3 minutes maximum) en solution diluée d'acide sulfurique.

I-3-1-2- Extraction par composés organophosphorés

On trouve dans cette classe de composés, à la fois des composés soufrés et oxygénés.

- **Extraction par acides organophosphorés oxygénés**

Les acides organophosphorés oxygénés comportent un groupement POH (=O). Ce sont des composés dont les performances extractives vis-à-vis des cations métalliques sont généralement très bonnes, ils sont donc très usités en extraction liquide-liquide.

Ils sont susceptibles d'extraire les ions métalliques à la fois par échange cationique et par solvation. En effet, l'atome d'oxygène doublement lié avec l'atome de phosphore peut former avec un complexe neutre une liaison solvatante. Compte tenu de son pK_a relativement faible, le groupement hydroxyle peut, quant à lui, perdre un proton et réaliser ainsi une liaison covalente.

Il est important de noter que les acides organophosphorés sont, dans la plupart des cas, des espèces susceptibles de former des dimères notés H_2A_2 .

En phase organique ils se dimérisent suivant la réaction :



F. Ghebghoub et D. Barkat [29] ont étudié l'effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par l'acide di-2-éthylhexyl phosphorique (D2EHPA) dans différents solvants polaires et non polaires.

La stoechiométrie des complexes extraits a été déterminée par la méthode des pentes. Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type $\text{CuL}_2\text{2HL}$ et CuL_2 dans les solvants non polaires et polaires respectivement.

Ils ont constaté que, l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA a diminué dans l'ordre:

1-Octanol > cyclohexane > méthylisobutylcétone > tétrachlorure de carbone > dichlorométhane > chloroforme ~ toluène.

Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} du cuivre(II) par D2EHPA obtenues dans les différents solvants sont résumées dans le tableau 2:

Tableau 2: Les valeurs de $\log K_{ex}$ du cuivre(II) dans différents diluants.

Phase aqueuse	Diluant	$\log K_{ex}$
0.33 M Na_2SO_4	1-Octanol	-3,69
	Cyclohexane	-4,21
	Méthylisobutylcétone	-4,57
	Tétrachlorure de carbone	-4,60
	Dichlorométhane	-4,80
	Toluène	-4,95
	Chloroforme	-5,01

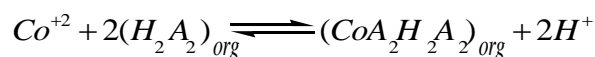
I. Komasa et coll. [30] ont aussi étudié l'effet de certains diluants alcools comme le 2-éthylhexyl alcool et l'isodécaneol sur l'extraction du cobalt et du nickel dans le milieu nitrate par D2EHPA. Ils ont constaté que le diluant peut coordonner avec le complexe extrait dans le système Co(II)-D2EHPA , et remplace les molécules neutres d'extractant dans le complexe de nickel. La substitution des molécules d'eau par les molécules du diluant d'alcool a amélioré l'extraction de nickel, le même phénomène est observé dans le cas d'extraction de cobalt(II).

P. Kuipa et coll. [31] ont aussi étudié l'effet de diluants sur le pourcentage d'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate en utilisant l'acide di-2-éthylhexyl phosphorique et le 5-nonylsalixylaloxime comme extractants. Les taux d'extraction en métal en utilisant un certain nombre de combinaisons d'extractant/diluant ont été liés à une certaine propriété physique des diluants, c'est à dire, le moment dipolaire, le paramètre de solubilité, la

constante diélectrique et la pression interfacial. Les propriétés de diluant qui favorisent l'interaction entre l'extractant et le diluant résulte des taux d'extraction inférieurs en métal.

Giganov et coll. [32] ont étudié dans le kérosène trois autres extractants organophosphorés, dont l'acide dioctylphénylphosphonique (DOPPH) $(i-C_8H_{17-}^{\varphi})_2 PO(OH)$ de $pK_a = 1,39$ et l'acide dialkylphosphonique (DAPH) R_2POOH avec $R = C_5$ ou C_8 , acide plus faible que le D2EHPA, L'ordre d'acidité croissante est : $DAPH < D2EHPA < DOPPH$. Pour ces trois extractants pris séparément à 0,35 M et pour un pH supérieur à 4. Le nickel est le métal le moins bien extrait : $Ni(II) < Co(II) < Cu(II) < Zn(II)$. Dans ce cas, l'extractant le plus efficace est le DOPPH, puis le D2EHPA et le DAPH.

Dreisinger et coll [33] utilise le D2EHPA et acide di-2-éthylhexyl phosphonique (PC-88A) comme extractant pour extraire le cobalt et Nickel, pour le cobalt ils proposent le mécanisme suivant :



Le tableau 3 présente les constantes d'équilibre apparentes K_{ex} des réactions d'extraction du nickel et du cobalt en fonction du type de diluant.

Tableau 3: Les valeurs de $\log K_{ex}$ du nickel et du cobalt dans différents diluants.

Métal	Phase aqueuse	Extractant	Diluant	K_{ex}
Co	0,5 (kmol.m ⁻³) (Na,H)NO ₃	D2EHPA	Heptane	4 10 ⁻⁵
Ni				4,5 10 ⁻⁸
Co			Toluène + benzène	1,5 10 ⁻⁶
Ni				1,5 10 ⁻⁹
Co		PC-88A	Heptane	3,4 10 ⁻⁶
Ni				2,4 10 ⁻¹⁰
Co			Xylène	7,53 10 ⁻⁷
Ni				1,5 10 ⁻¹¹
Co	0,1(kmol.m ⁻³) (Na,H) ₂ SO ₄		Heptane	7 10 ⁻⁷

▪ Acides organophosphorés soufrés

Ont une structure très proche des acides que nous venons de voir, mais qui, grâce à l'introduction d'un atome de soufre, peuvent permettre des améliorations au niveau de l'extraction.

Les composés les plus courants sont les cyanex 301 et cyanex 302.

K. Tait Brian [34] s'est intéressé à l'extraction et à la séparation du cobalt(II) et du nickel(II) par les cyanex 301, 302 dans le toluène en présence de sulfate d'ammonium. Il a ainsi montré que le cyanex 301 est l'extractant le plus puissant vis-à-vis du nickel et du cobalt.

I-3-1-3- Extraction par composés azotés

Dans cette catégorie sont regroupées toutes les espèces contenant au moins un atome d'azote au niveau du site réactionnel de l'extractant.

Lorsque l'extraction de l'ion métallique est réalisée par formation de liaison N-métal, l'extractant agit généralement en tant que solvant. Cela est dû au pKa relativement élevé des systèmes azotés. Cependant, d'autres atomes donneurs présents dans la molécule, tels que l'oxygène ou le soufre, sont susceptibles d'induire également une liaison avec le métal à extraire. Dans ce groupe, on trouve essentiellement les hydroxyoximes, les acides hydroxamiques, les oximes, les quinolinols et les pyrazols.

▪ Extraction par des hydroxyoximes

Les hydroxyoximes ont la particularité de regrouper en leur sein une partie oximique et une partie alcoolique, leur conférant à la fois la possibilité d'agir en tant qu'agent chélatant (liaison O-métal) et solvant (liaison O-métal et N-métal). De par leur structure, les hydroxyoximes sont susceptibles de former des agrégations dans des solvants généralement peu polaires. C'est notamment le cas de la LIX 63 [35] ou de la LIX 84-I [36].

Elles peuvent exister sous la forme de deux isomères syn et anti (figure 3).

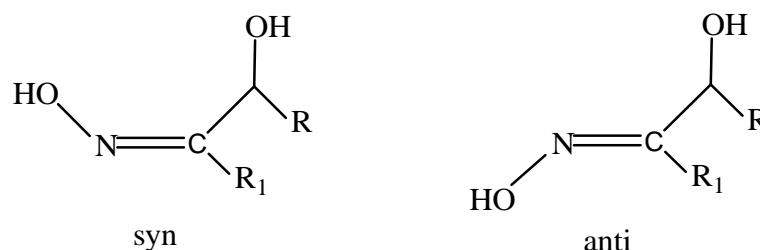


Figure 3 : Isomère syn et anti d'une hydroxyoxime.

avec R ou R₁ et un groupement hydroxyle.

Sato et coll. [37] ont étudié l'extraction du nickel (0,16 M) dans une solution d'acide chlorhydrique contenant aussi du cuivre(II) et du cobalt(II) par LIX 63 (0,32 M) dans le kérosène.

Pour le nickel(II), le cuivre(II) et le cobalt(II), l'extraction est maximale pour un pH de 5 environ. Le cuivre(II) est mieux extrait que le nickel, lui-même mieux extrait que le cobalt (Cu > Ni > Co). L'équilibre est atteint en 2 heures pour le nickel et 20 minutes pour le cuivre(II) et le cobalt(II). Le coefficient de distribution des métaux covalents Cu, Ni, Co augmente lorsque la concentration de l'acide hydrochlorique augmente, cela jusqu'à des concentrations de 4 à 5 M, Cela suggère que la concentration des ions chlorure est un des facteurs contrôlant l'extraction en milieu très acide.

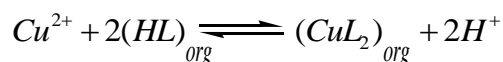
L'analyse infrarouge des complexes extraits ([LIX 63] = 0,02 M, [Cl] = 2 et 9 M) pour tous les métaux, suggère que les espèces formées en phase organique possèdent une structure dans laquelle un groupement oxime est coordonné au métal par un atome d'oxygène et d'azote. Le complexe du cuivre(II) a une structure plane carrée.

Le nickel ([Cl] = 2 M et [LIX 63] = 0,32 M dans le kérosène) quant à lui, a une symétrie octaédrique.

Enfin, le cobalt est à la fois présent sous les formes octaédriques ([Cl] = 4 M et [LIX 63] = 0,6 M) et tétraédrique ([Cl] = 8 M).

Parija et coll. [38, 39] ont trouvé qu'en milieu sulfate d'ammonium (23,6 kg.m⁻³), le nickel(II) (20,5 kg.m⁻³) pouvait être extrait par la LIX 84-I (40 % en volume) dans le kérosène, cela pour des pH neutres ou basiques (pH_{1/2} = 7,3). Le complexe formé n'est pas très stable, ce qui facilite la dés extraction. Cette dernière est réalisée avec une solution d'acide sulfurique de concentration supérieure à 100 kg.m⁻³. Un étage est suffisant pour obtenir une dés extraction totale du nickel(II).

Hu et coll. [40] ont montré en milieu acide que le cuivre(II) était extrait suivant la réaction suivante :



La LIX 84-I est un bon extractant du nickel(II) mais présente le gros inconvénient d'extraire uniquement à partir de milieux basiques. De plus ils ont montré qu'en présence de sulfate d'ammonium, NH⁴⁺ était extrait par la LIX 84-I.

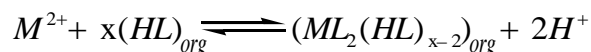
La dés-extraction de l'ion ammonium s'effectue simultanément avec celle du nickel(II). Cette co-extraction peut présenter des problèmes puisqu'elle entraîne, pour les plus fortes concentrations de NH_4^+ , une baisse de l'extraction du métal.

Watarai et coll. [41] ont étudié l'extraction du nickel(II) d'une solution aqueuse d'acétate de potassium (pH=4,75), à l'aide de 5-nonylsalicylaldoxime diluée dans l'heptane, le nickel(II) est extrait en phase organique sous la forme NiL_2 .

K. Tait et coll. [42] ont étudié l'extraction des métaux (0,02 M) Ni(II), Zn(II), Cu(II), Co(II), Cd(II) et Mn(II) en présence de sulfate de sodium (1,0 M) par la N-phénylhydroxamique (LIX 1104) (0,25 M) dans le toluène.

Leur étude a mis en évidence que seul le cuivre(II) est extrait à de faible pH ($\text{pH}_{1/2}$ Cu(II) = 2,3). Tous les autres métaux sont extraits pour des $\text{pH}_{1/2}$ supérieurs ou égaux à 5. Ainsi, pour le nickel, $\text{pH}_{1/2} = 5,5$.

L'extraction des ions métalliques peut être décrite par la réaction générale suivante:



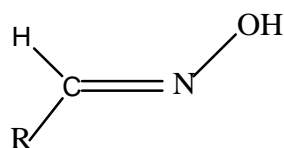
avec HL = LIX 1104.

Ces auteurs ont déterminé, pour chacun des métaux, le type de complexe extrait. Ils ont trouvé des complexes de stoechiométrie ML_2 pour le manganèse(II), le cobalt(II), le zinc(II) et le cadmium(II) et $\text{ML}_2(\text{HL})$ pour le nickel(II) et le cuivre(II).

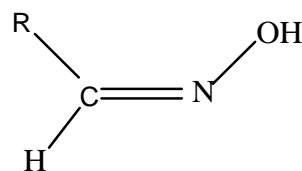
D'autres auteurs [43] ont aussi montré l'existence des complexes suivants: CuL_2 , CoL_2 et $\text{NiL}_2(\text{HL})$ lors de l'extraction des mêmes métaux par l'acide N-phénylhydroxamique.

▪ Extraction par des oximes

Tout comme les hydroxyoximes, les oximes (aldoximes et cétoximes), composés de type R(H)C=NOH , peuvent exister sous deux formes: les isomères syn et anti (figure 4).



Isomère anti

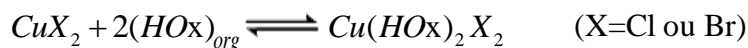


Isomère syn

avec R groupement alkyl.

Figure 4: Isomères syn et anti de l'oxime.

Inoue et coll. [44] ont étudié l'extraction de différents métaux et particulièrement du cuivre(II) en milieu chlorure ou bromure par la 2-éthylhexanal oxime (EHO). Cette dernière permet d'extraire ce métal d'un milieu acide ($[HCl] > 0,2 \text{ M}$). Cependant la cinétique de cette extraction est relativement lente puisqu'il faut entre 2 et 6 heures pour atteindre l'équilibre.

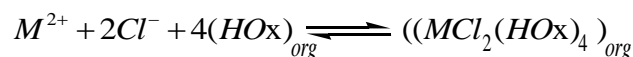


où HOx représente l'oxime.

Ce milieu fortement acide permet aussi d'extraire le nickel, mais dans des proportions moindres. De plus, il est nécessaire que la concentration de l'acide soit supérieure à 1,5 M. Une séparation cuivre(II)-nickel(II) est alors envisageable puisque, pour une concentration de 1,5 M d'acide, on extrait 50 % du cuivre(II) et 0 % de nickel(II).

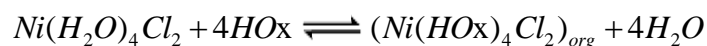
L'augmentation de l'acidité implique une augmentation de la concentration des ions halogénés et favorise ainsi l'extraction. Toutefois pour de très fortes concentrations d'acide, le pourcentage d'extraction chute fortement et cela, quel que soit le métal. Les auteurs attribuent ce phénomène à l'apparition de complexes non extractibles du type : $CuCl_3^-$ et $CuCl_4^{2-}$.

Bezrukova et coll. [45,46], ainsi que Redden et coll. [47] ont montré qu'en milieu chlorhydrique les complexes $NiCl_2$, $CuCl_2$ et $CoCl_2$ étaient extraits par l'heptanal oxime, la nonal oxime, la 2-méthyldecaloxime et la décyl oxime dans le toluène, suivant la réaction :



La cinétique de cette réaction est relativement lente, puisque le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est supérieur à une heure.

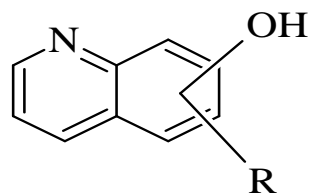
Cote et coll. [48] confirment ce mécanisme réactionnel général. Ils ont montré que l'extraction du nickel(II) en milieu chlorure par la décanal oxime s'effectuait suivant la réaction :



La différence des résultats concernant la stœchiométrie du complexe extrait entre Inoue [44] ($Cu(Hoxime)_2 X_2$) et Bezrukova ($(MCl_2(HOx)_4)$ [45] provient sûrement du fait qu'Inoue n'a pas tenu compte de la possibilité d'agrégation de l'oxime et en particulier de la formation de dimères et trimères.

▪ Extraction par des quinolinols

Les quinolinols sont des composés azotés dont la formule générale est illustrée dans la figure 5:



avec R groupement alkyl.

Figure 5: Formule générale des quinolinols.

Tondre et coll. [49] ont montré que l'extraction du nickel(II) par la 8-hydroxyquinoline (ou Kelex 100) est réalisée, suivant la composition de la phase aqueuse, dans une échelle de pH comprise entre 7,2 et 10. Le complexe extrait est du type NiK_2 (KH étant le Kelex 100).

▪ Extraction par des pyrazolones

Bien que l'extraction par les pyrazolones ne soit pas très courante en extraction liquide-liquide, certains auteurs se sont intéressés à la synthèse de ce type de composé en espérant obtenir des résultats en milieu acide.

D. Barkat et coll. [50, 51] ont étudié l'extraction du zinc(II) en milieu sulfate par 1-phenyl-3-méthyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) en fonction du pH, la concentration de l'extractant, la nature de diluant, la force ionique du milieu aqueux et en présence de la méthylisobutylcétone (MIBK) comme agent synergique, les résultats obtenus ont montré une augmentation du rendement de l'extraction avec la concentration de l'agent extractant, la meilleure extraction est réalisée en présence de MIBK comme diluant, les rendements d'extraction s'avèrent d'autant plus faibles que la concentration en sulfate de sodium est élevée et l'efficacité de l'extraction du zinc(II) s'observe dans l'ordre suivant MIBK > toluène ~ chloroforme, les valeurs de logarithme des constantes d'extraction du zinc(II) $\log K_{ex}$ dans différents diluants à 25°C, en milieu sulfate 0,33M sont résumées dans le tableau 4.

Tableau 4: Les valeurs de $\log K_{ex}$ du zinc dans différents diluants.

Diluant	Toluène	Chloroforme	MIBK
Zinc	-6,16 -6,20 [48]	-6,17	-3,76

De plus, ils ont constaté aussi un effet de synergie important a été observé quand la concentration en MIBK dans le chloroforme est supérieure à 1M, en absence de l'agent synergique les complexes extraits sont du type $ZnL_2(H_2O)_{X(org)}$, en présence de l'agent synergique les courbes d'extraction indiquent la présence de plusieurs espèces dépendant de la concentration de celui-ci, pour des concentrations supérieures à 1M, les complexes extraits sont $ZnL_2(MIBK)_{(org)}$, $ZnL_2(MIBK),MIBK_{(org)}$ et $ZnL_2(MIBK),2MIBK_{(org)}$.

Mickler et coll. [52] se sont intéressés à l'extraction de métaux tels que le nickel(II) par la 4-acyl-5-pyrazolone, dont la formule développée générale est illustrée dans la figure 6 :

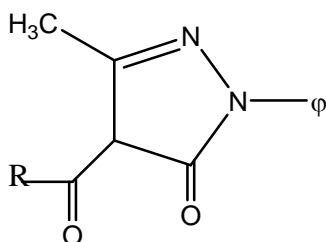
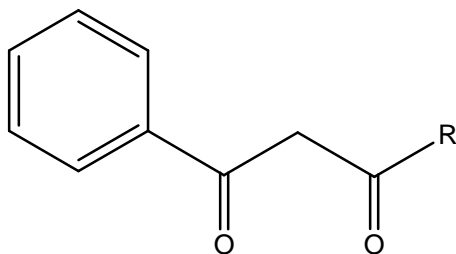


Figure 6 : Formule générale de 4-acyl-5-pyrazolone.

avec ϕ groupement acyle.

Lorsque la concentration des ions métalliques varie de 10^{-5} à 10^{-4} M pour une concentration de l'extractant de 10^{-3} à 10^{-2} M dans le kérosène, les auteurs trouvent pour le nickel(II) un pH de demi-extraction de 6,70, lorsque l'extractant est la 4-stéaroyl-pyrazol-5-one ou la 4-2-éthylhexanoyl-pyrazol-5-one.

Mickler et coll. Ont également montré que les pyrazolones pouvaient extraire quantitativement le cuivre(II), le zinc(II) et le cadmium(II) dans des milieux plus acides que les β -dicétones de formule générale illustré dans la figure 7 :



avec R groupement alkyl.

Figure 7 : Formule générale des β -dicétones.

De plus, ils ont constaté que la longueur des chaînes alkyls greffés avait une influence sur l'extraction, en faisant varier la solubilité de l'extractant et de son complexe métallique

dans le kérosène. Le meilleur résultat est obtenu pour un nombre moyen d'atomes de carbone sur le substituant, de l'ordre de 6 à 8.

La composition de la phase aqueuse a également de l'influence. En effet, plus le complexe métallique formé avec le ligand de cette phase est stable, moins il est facile de l'extraire en phase organique. Ainsi le milieu chlorure semble, pour ce qui est du cuivre(II), être le milieu le plus favorable pour l'extraction de cet ion, au regard des milieux ammoniacque, tartrate et cyanhydrique. Ceci s'explique par la stabilité des complexes, qui évolue dans le sens : cyanure > tartrate > ammoniacque > chlorure.

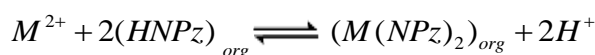
Ogwuegbu et coll. [53] se sont intéressés à l'extraction du nickel(II), du cobalt(II) et du fer(III) (0,02 M) par la 1-phényl-3-méthyl-4-p-nitrobenzoyl-5-pyrazolone (HNPz) utilisé à 0,02 M, dans le chloroforme ou dans un mélange de 80 % de chloroforme et 20 % d'alcool benzylique.

L'extraction est effectuée en milieu sulfate dans une cellule agitée mécaniquement durant 1 heure. Les pH de demi-extraction obtenus par les auteurs, sont présentés dans le tableau 5 :

Tableau 5 : Les valeurs de pH de demi-extraction de différents ions métalliques par la HNPz.

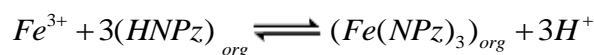
Metal	Ni(II)	Co(II)	Cu(II)	Fe(III)
pH _{1/2}	3,1	4,0	1,9	1,8

La réaction générale d'extraction est la suivante :



avec M : Ni(II), Co(II) et Cu(II).

Pour le fer(III) on a:



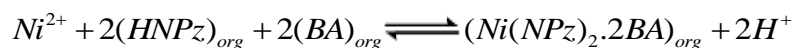
Le complexe du nickel est jaune, celui du cobalt orange, celui du cuivre(II) vert-gris et le complexe du fer est rouge-bordeaux. Ces couleurs sont généralement signe de la présence de molécules d'eau au sein du complexe extrait.

Le fer(III), le cobalt(II) et le cuivre(II) sont quantitativement extraits par HNPz, quel que soit le diluant utilisé : chloroforme, benzène, toluène ou éthylacétate. L'extraction du nickel dans ces diluants est faible, même après une heure. Par exemple avec le chloroforme seul, moins de 40% du nickel sont extraits. Cependant, un mélange de chloroforme (80%) et d'alcool

benzylique (20%) permet d'extraire 100% du nickel. La présence d'alcool benzylique crée donc un effet de synergisme permettant d'améliorer le taux d'extraction.

Les auteurs ont trouvé que ce synergisme est dû à la formation de complexes chélates entre l'alcool benzylique et le complexe du nickel dihydraté $Ni(NPz)_2 \cdot 2H_2O$.

L'équation générale de cette réaction d'extraction est la suivante:



avec BA : alcool benzylique.

Il est intéressant de noter que le diluant intervient dans l'extraction.

La dés extraction du nickel, du cobalt(II) et du cuivre(II) est réalisée par contact, volume à volume, avec une solution de 0,2 M d'acide chlorhydrique, en moins de 5 minutes.

Pour le fer(III), 20 minutes sont nécessaires en présence de 3 M d'acide chlorhydrique.

I-3-2- Bibliographies sur l'extraction des métaux par les extractants type base de Schiff

C.R.Panda et coll. [54] ont étudié l'extraction liquide-liquide du thorium(IV) avec deux bases des Schiff bidentées la N-salicylidène-p-toluidine (HsalTol) et la N-salicylidène-p-phénétidine (HsalPhen) (figure 8), le calcul des constantes d'équilibre d'extraction K_{ex} des deux extractants a démontré une bonne extraction vis-à-vis de ce métal.

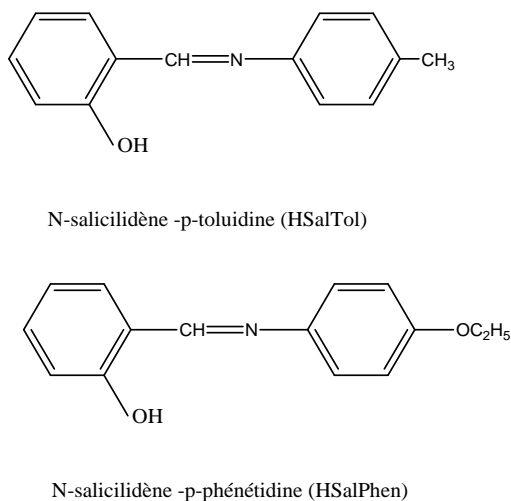


Figure 8: Formule générale des extractants bases des Schiff (HsalTol) et (HsalPhen).

S. Kedy et coll [55] ont procédé à l'extraction liquide-liquide des ions métalliques comme Ag (I), Cu(II) et Ni(II) par la base de Schiff dérivées du 1,7 - bis (6- Methoxy-2-

Formylphenyl)-1 et 7- Dioxahéptane dans deux diluants le chloroforme et dichlorométhane à $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Abe et coll. [56] sont intéressés à l'extraction liquide-liquide des ions métalliques bivalents de transitions tels que manganèse (II), cuivre (II), cobalt (II) et nickel (II) par deux types de bases de Schiff macrocycliques, contenant des groupements thiophène ou phénol, dans le nitrobenzène comme diluant, les groupements phénoliques dans le macrocycle ont conduit à exaltation de l'extraction de ces ions, le cuivre(II) a été extrait sélectivement à partir des milieux faiblement acides, permettant ainsi sa séparation du manganèse (II), cobalt (II), nickel (II) et zinc (II).

Le même auteur et coll. [57] ont préparé deux nouveaux types des bases de Schiff macrocycliques et acycliques contenant des groupements bisphénol (figure 9). Ces derniers ont été utilisés comme extractants dans l'extraction liquide-liquide du manganèse (II), du cuivre (II) et du zinc (II) dans le chloroforme et dichlorométhane comme diluant à $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

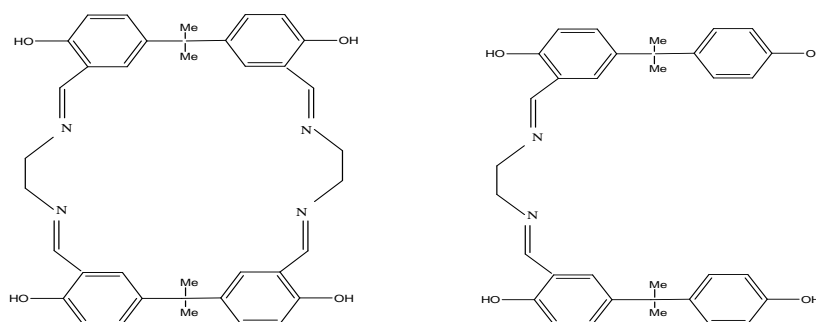


Figure 9 : Structure des extractants bases de Schiff macrocycliques et acycliques.

W. Al Zoubi et coll. [58] sont intéressés à l'extraction du chrome(II) et du cuivre(II) par la (N, N-p-phenylene bis (5-amino-2-methoxy-phenol)) de formule générale illustrée dans la figure 10 :

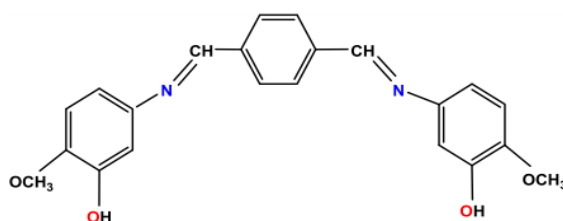


Figure 10: Formule générale de N, N-p-phenylene bis (5-amino-2-methoxy-phenol).

Ce ligand a été synthétisé par une réaction entre terephthaldialdéhyde et 5-amino-2-methoxy-phenol, la base de Schiff a été caractérisée par différentes méthodes spectrales, tels que la spectroscopie de masse (SM) et la spectroscopie infrarouge (IR), l'extraction liquide-liquide a été étudiée en fonction des paramètres suivants la force ionique et nature du diluant (chloroforme, nitrobenzène), à la température $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ en milieu KCl (0,1M) dans une échelle de pH comprise entre 5,5 et 8 pour le cuivre(II) et 6 à 8,2 pour le chrome(II), Ils ont constaté que malgré le changement de diluant aucun effet sur l'extraction du cuivre(II) et du chrome(II).

Par conséquent, L'étude de l'effet de la force ionique sur l'extraction du chrome(II) et du cuivre(II) a montré que l'extraction diminuée avec la diminution de la force ionique.

J. Agget et coll. [59] sont intéressés à l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) à 25°C , à l'aide d'une série des bases de Schiff qui est synthétisée par la condensation d'une mole de diamine avec deux moles de β -dicétone ou salicylaldehyde.

Depuis quelque années, les mêmes auteurs [60] sont intéressés à l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) par un certain nombre des bases de Schiff; bidenate, tridenate et tetradenate dérivée de 2-hydroxyaldehydes et amines aliphatique ou aromatique, l'extraction a été réalisée dans différents diluants tels que le chloroforme, la méthylisobutylcétone et toluène à 25°C , le pH de demi extraction et la stœchiométrie des complexes extraits sont établis. Ces mêmes auteurs [61] ont utilisé ces bases de Schiff dans l'extraction liquide-liquide vis-à-vis de plusieurs genres de cations métalliques tels que fer(III), cobalt(II) et nickel(II) qui possède une affinité moins que le cuivre(II), les auteurs ont montré que la séparation de ces cations est possible et ces cations sont extraits à un plus haut pH que le cuivre(II).

Z. Cimmerman et coll. [62] ont synthétisé une nouvelle série des bases de Schiff dérivée de salicylaldehyde et des aminopyridines. Ces bases de Schiff ont été appliquées dans l'extraction liquide-liquide du cuivre(II).

D.M. Epstein et coll. [63] sont intéressés à l'extraction liquide-liquide du zinc(II) et du cadmium(II) par une série des bases de Schiff (A, B, C) dérivé d'aminophénol et la 2-pyridinecarboxaldehyde (figure 11).

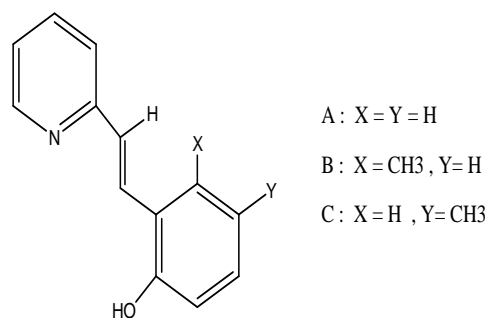
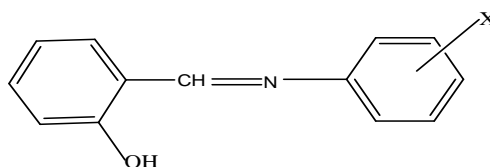


Figure 11: Formule générale des bases de Schiff dérivé d'aminophénol et la 2-pyridinecarboxaldehyde.

Une série [64] des bases de Schiff du type anilinesalicylidène différemment substituées (figure12) ont été utilisées comme des nouvelles molécules extractantes vis-à-vis de l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate (force ionique=1) dans le chloroforme, les constantes d'extraction dépend de la position de substituant sur la partie aniline.



X= H, oCH₃, oOCH₃, pOCH₃, mCl.

Figure 12: Formule générale des anilinesalicylidènes.

M.Hadj Youcef et coll. [65] ont étudiée les effets structuraux des o-hydroxy bases de Schiff bidentées; la N-salicylidèneaniline (SA), la N-(2-hydroxy-1-naphthalidène) aniline (HNA), la N-salicylidène-1-naphtylamine (SN), et la N-(2-hydroxy-1-naphthalidène)-1-naphtylamine(HNN), dans l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) a 25°C dans un milieu sulfate (0.33M) en fonction du pH, la concentration de l'extractant, la nature de diluant, La stœchiométrie de l'espèce organométallique extraite a été déterminée par la méthode des pentes, il s'agit d'un complexe du type $\text{CuL}_2\text{HL} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{org})}$ pour la SA et la HNA, et un complexe du type $\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2_{(\text{org})}$ pour la SN et la HNN, le tableau 6 présente logarithme des constantes d'équilibres $\log K_{ex}$ des réactions d'extraction du cuivre(II) en fonction du type de diluant.

Tableau 6: Les valeurs de $\log K_{ex}$ du cuivre(II) dans différents diluants.

Diluant	$\log K_{ex}$			
	SA	HNA	SN	HNN
Cyclohexane	-4,11	-3,24	-6,79	/
Toluène	-4,64	-3,9	-7,45	-4,38
Chloroforme	-4,35	-5,28	-7,7	-8,05

La meilleure extraction est selon l'ordre suivant :

- SA>HNA>SN>HNN dans le chloroforme pour du pH allant de 4,3 à 6,4.
- HNA > HNN > SA > SN dans le toluène pour du pH allant de 4 à 6,3.
- HNA > SA > SN dans le cyclohexane pour du pH allant de 3,9 à 5,8.

Le même auteur et coll. [66] ont étudié le processus d'extraction par point trouble en employant le ligand chélatant bidenté base de Schiff N-salicylidèneaniline, pour extraire et séparer le cuivre(II) dans un milieu sulfate, en présence d'un surfactant non ionique, le Lutensol A7N. Le processus utilisé est basé sur la formation d'un complexe organique du cuivre(II) qui est soluble dans la phase micellaire du surfactant non ionique, Lutensol A7N. Ensuite, le complexe du cuivre(II) formé est extrait dans la phase riche en surfactant à une température au-dessus de la température du point trouble.

Boukraa et coll. [67] a été étudiée l'extraction liquide-liquide du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par la salicylidèneaniline dans différents diluants. Différentes stœchiométries des complexes organométalliques extraits ont été déterminées par la méthode des pentes, les espèces extraites sont : $\text{CuL}_2(\text{HL})$, $\text{CoL}_2(\text{HL})$ et le NiL_2 .

D'autre part l'effet de la température sur l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) par la N-2-hydroxybenzylidène en milieu sulfate a été aussi étudiée par A. Aidi et D. Barkat [68], en fonction des paramètres suivants pH, concentration de l'extractant, nature du diluant (cyclohexane, toluène, chloroforme) et la température (10°C, 20°C, 30°C, 40°C, 50°C), les complexes extraits sont CuL_2 dans cyclohexane et toluène et un mélange de CuL_2 et Cu_2HL dans le chloroforme, les valeurs de logarithme des constantes d'extraction du cuivre(II) sont résumées dans le tableau 7 :

Tableau 7: Les valeurs de $\log K_{ex}$ du cuivre(II) dans différents diluants.

Diluant	Cyclohexane	Toluène	Chloroforme
$\log K_{ex}$	-5,94	-6,09	-6,27

Les résultats indiquent que la meilleure extraction selon l'ordre :

Cyclohexane >toluène>chloroforme.

Par conséquent, L'étude de l'effet de la température sur l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) dans le cyclohexane a montré que l'extraction augmente avec l'augmentation de la température, Les auteurs ont trouvé que le processus d'extraction du cuivre(II) par la N-2-hydroxybenzylidène est endothermique ($\Delta H^\circ = 30,05 \text{ kJ mol}^{-1}$) et n'est pas spontanée ($\Delta G^\circ = 34,65 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Dans ce travail, nous allons poursuivre notre étude à développer l'effet du diluant sur l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) par la N-salicylidèneaniline, en faisant varier d'autres types des solvants non polaires et polaires. Cela afin de voir l'effet de diluants sur la stœchiométrie des complexes extraits.

CHAPITRE II

SYNTHESE, CARACTERISATION ET ETUDE STRUCTURALE DE LA N-SALICYLIDENEANILINE

II-1- Partie expérimentale

II-1-1- Technique et appareillages utilisés

- Le point de fusion obtenu ont été déterminés avec un Buchi Melting Point B-540.
- Les analyses en infrarouge ont été menées sur un spectrophotomètre SHIMADZU à transformateur de fourier FTIR 8400-S, le KBr est le support utilisé pour la préparation des pastilles, les spectres sont tracés entre 400 et 4000 cm^{-1} .
- Les spectres UV-visible ont été enregistrés à température ambiante à l'aide d'un spectromètre UV-300 UNICAM connecté à un micro ordinateur disposant de la version 1,10 du logiciel vision 32 pour le traitement des données. En utilisant des cuves de quartz de 1 cm d'épaisseur avec des concentrations des produits d'environ $C = 10^{-4}$ M, dans différents solvants non polaire comme le cyclohexane, le n-heptane le xylène, le dichlorométhane le chloroforme, et polaire comme la méthylisobutylcétone(MIBK) et le 1-octanol, entre 500 et 200 nm.

II-1-2- Mode opératoire

II-1-2-1- Synthèse de la N-salicylidèneaniline

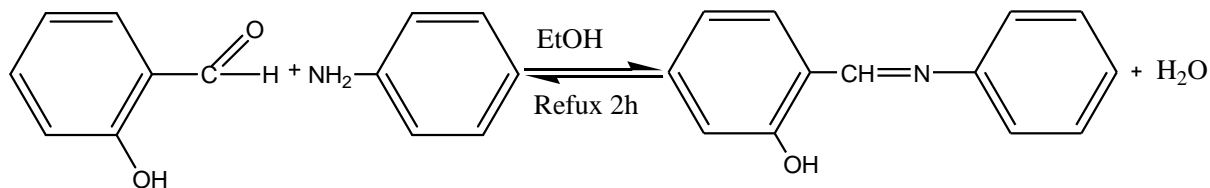
La N-salicylidèneaniline notée HSA a été synthétisée selon le mode opératoire suivant :

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 [10].

Le schéma réactionnel global de la réaction de synthèse du ligand base de Schiff est représenté ci-après :



II-2- Discussion des résultats

II-2-1- Caractéristiques de la N-salicylidèneaniline

II-2-1-1- Propriétés physiques et chimiques

Les caractéristiques de base de Schiff élaborée sont résumées dans le tableau 8:

Les principales caractéristiques physiques de ce ligand sont données dans le tableau 8 ci-dessous sont en accord avec ceux indiqués dans la littérature pour les composés analogues [10, 69, 60].

Tableau 8: Caractéristiques physiques la N-salicylidèneaniline.

Rendement%	Aspect et couleur	T de fusion (°C)
80	Cristaux jaunes	50 52 [60]

J. Agget et coll ont réalisé l'analyse élémentaire de ce base de Schiff afin d'évaluer leur degré de pureté, les résultats d'analyse élémentaire de ce ligand sont données dans le tableau 9 ci-dessous [60] :

Tableau 9: Analyse élémentaire de la N-salicylidèneaniline.

Analyses élémentaire	C (%)	H (%)	N (%)
Trouvé	79,25	5,80	7,28
Calculé	79,19	5,58	7,11

Plusieurs travaux publiés récemment font l'objet de l'extraction liquide-liquide de différents métaux par les extractants de type base de Schiff, ces derniers constituent des agents extractants chélatants plus intéressants.

Les principaux avantages de ces composés selon certains auteurs sont [10]:

- Leur mode de synthèse relativement facile et leur stabilité assez grande.
- Un bon pouvoir extractif.
- Une extraction en milieu acide à partir des solutions diluées.
- Leur rigidité structurale.
- Extraction sélective vis à vis d'un grand nombre de cation métallique variés.

II-2-1-2- Techniques d'analyse de la N-salicylidèneaniline

Différentes techniques spectroscopiques utilisées pour renforcer l'identification de nos ligands est donné ci-dessous :

III-1-2-1- Spectroscopie infrarouge

Les principales bandes de vibration de notre composé, sont présentées dans le tableau 10. Une bande d'absorption est systématiquement observée au voisinage de 3435cm^{-1} cette bande est attribuée aux groupements hydroxyles (O-H phénoliques).

L'infrarouge confirme la persistance de la bande d'absorption de la fonction azométhine c'est à dire la vibration de valence de la double liaison $>\text{C}=\text{N}-$ au voisinage de 1610cm^{-1} . Outre ces deux fonctions principales, les bandes de faibles intensités observées dans la région $1480-1395\text{cm}^{-1}$ sont causées par les vibrations des squelettes $>\text{C}=\text{C}-$ 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 $686-750\text{cm}^{-1}$ respectivement (figure 13).

Tableau 10: Résultats des analyses par IR de la N-salicylidèneaniline.

Composé	Infrarouge ν (cm^{-1})			
	ν (OH)	ν (C=N)	ν (C=C)	ν (C-H)
N-salicylidèneaniline	3435	1610	1480-1395	686
				750

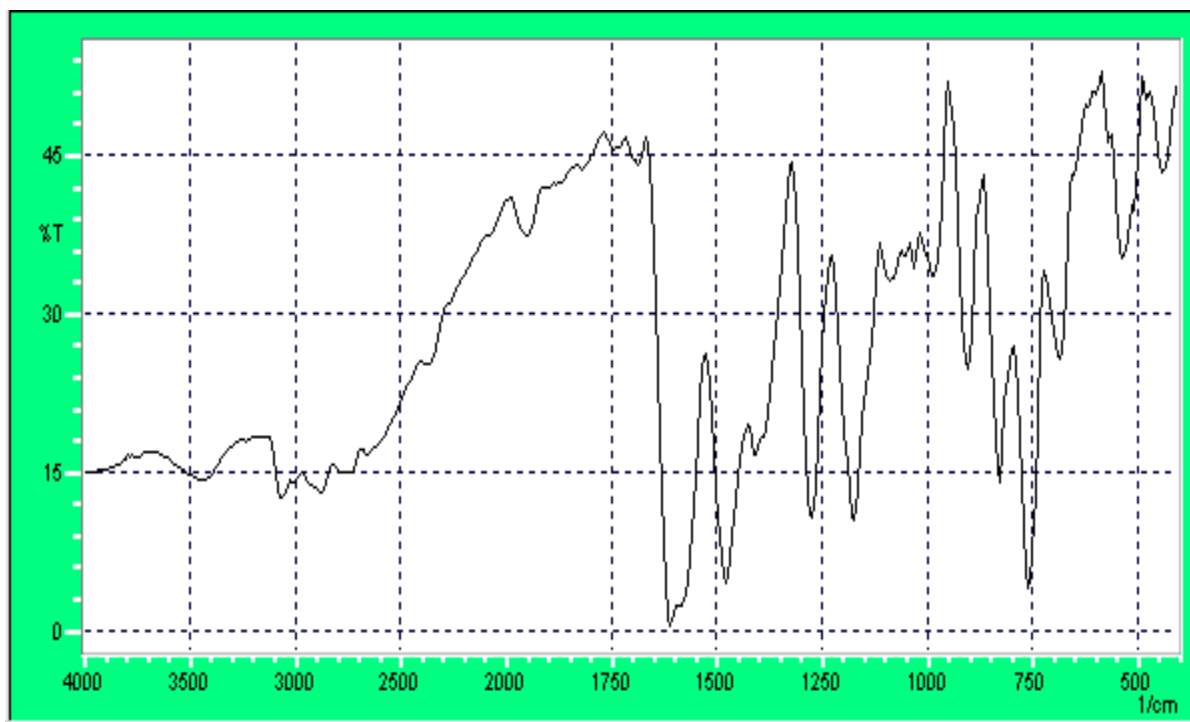


Figure 13 : Spectre infrarouge de la N-salicylidèneaniline.

▪ **Spectroscopie électronique**

a. **Spectroscopie électronique et équilibre céto-énolique**

Pour la structure des bases de Schiff, elle est caractérisée selon la littérature par l'existence parfois de deux formes tautomères en équilibre, une forme énolique et une forme cétonique (figure 14).

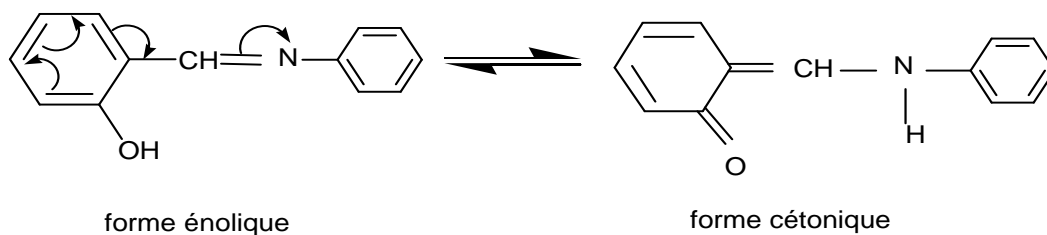


Figure 14 : Equilibre céto-énolique dans la N-salicylidèneaniline.

Ces dernières années, un certain nombre d'études ont été au sujet d'équilibre tautomère de la N-salicylidèneaniline.

Les études spectroscopiques en absorption UV-visible ont permis d'avancer une hypothèse sur la nature des espèces existées. La forme stable est l'énol, absorbant en dessous de 400 nm et la forme cétonique métastable apparaît et est caractérisé par une bande d'absorption large centrée autour de 500 nm [70].

R.S. Selman [71] a fait une mise au point sur l'équilibre céto-énolique et la structure d'une série de bases de Schiff bidentées différemment substituées, qui a élaboré et étudié le mode d'absorption dans le domaine UV visible entre 250-500 nm et dans des solvants de polarités croissantes (figure 15). Il a été démontré empiriquement pour les bases de Schiff à structure purement énolique la présence des bandes en deçà de 400nm, alors que celles adoptant la forme cétonique (en équilibre avec la structure énolique), absorbent en plus entre 450 et 500nm.

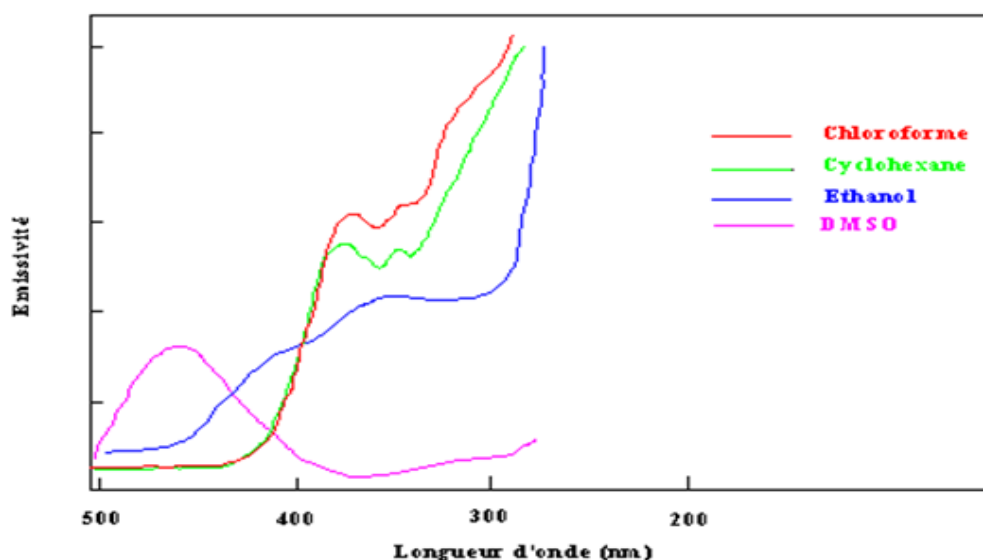
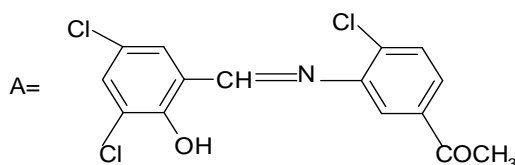


Figure 15 : Spectroscopie électronique. Effet de solvant sur l'équilibre céto-énolique dans la base de Schiff A.



La figure 15 représente 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 500nm, caractérisant la forme cétonique, alors que le cyclohexane et le chloroforme excluent cette forme et conduisent à des absorptions en deçà de 400nm.

D'après ces résultats, R.S Selman a établi un certain nombre de facteurs empiriques régissent 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 du solvant (les solvants protiques et ceux à forte polarité favorisent la formation de la forme cétonique).

Les spectres électroniques de notre composé ont été réalisés entre 190-500 nm dans différents solvants non polaire comme le cyclohexane, le n-heptane, le xylène, dichlorométhane, le chloroforme et polaire comme la MIBK et le 1-octanol et avec des concentrations d'environ 10^{-4} .

Nous avons choisi dans un premier temps de réaliser nos spectres dans les solvants non polaire comme le cyclohexane, le n-heptane, le xylène, dichlorométhane, le chloroforme (figure 16). Le cyclohexane de par son caractère non polaire et non protique, n'aura en principe aucune influence sur l'équilibre étudié.

Dans la deuxième partie nous avons choisi de réaliser nos spectres dans les solvants polaires à savoir la MIBK et le 1-octanol (figure 17).

L'ensemble des spectres représentés sur la figure 18 représentent le même mode d'absorption en deçà de 400 nm.

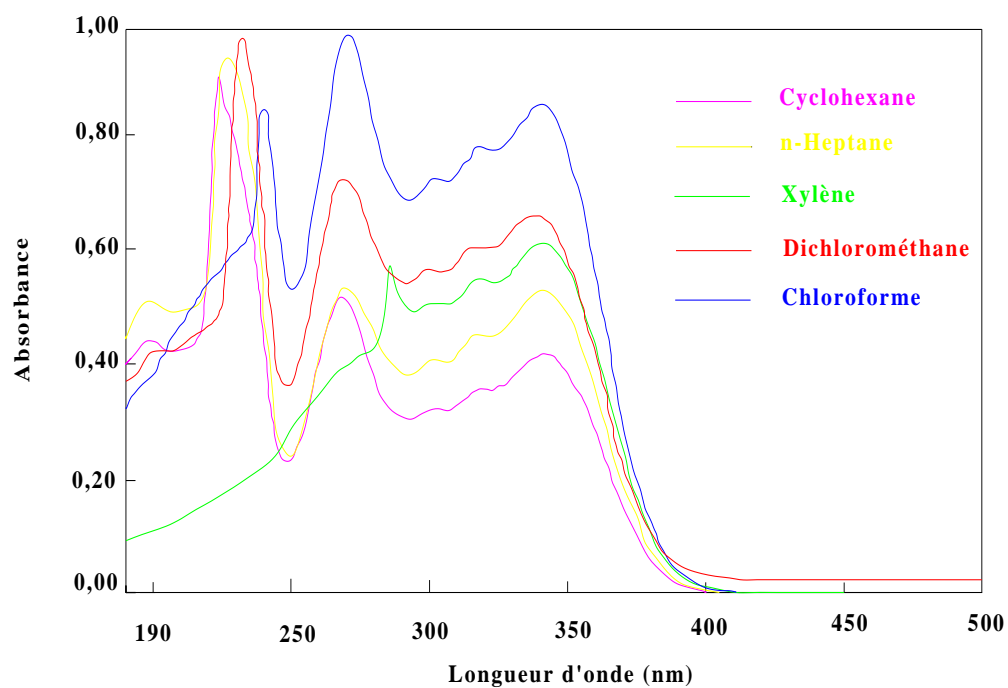


Figure 16: Spectres électroniques dans différents solvants non polaire de HSA.

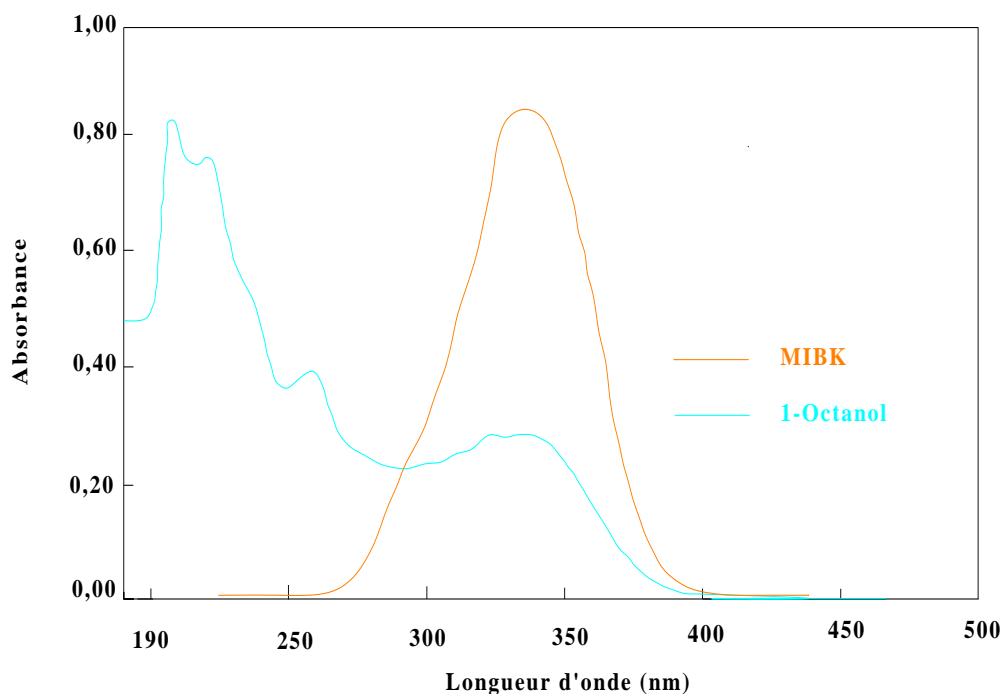


Figure 17: Spectres électroniques dans différents solvants polaire de HSA.

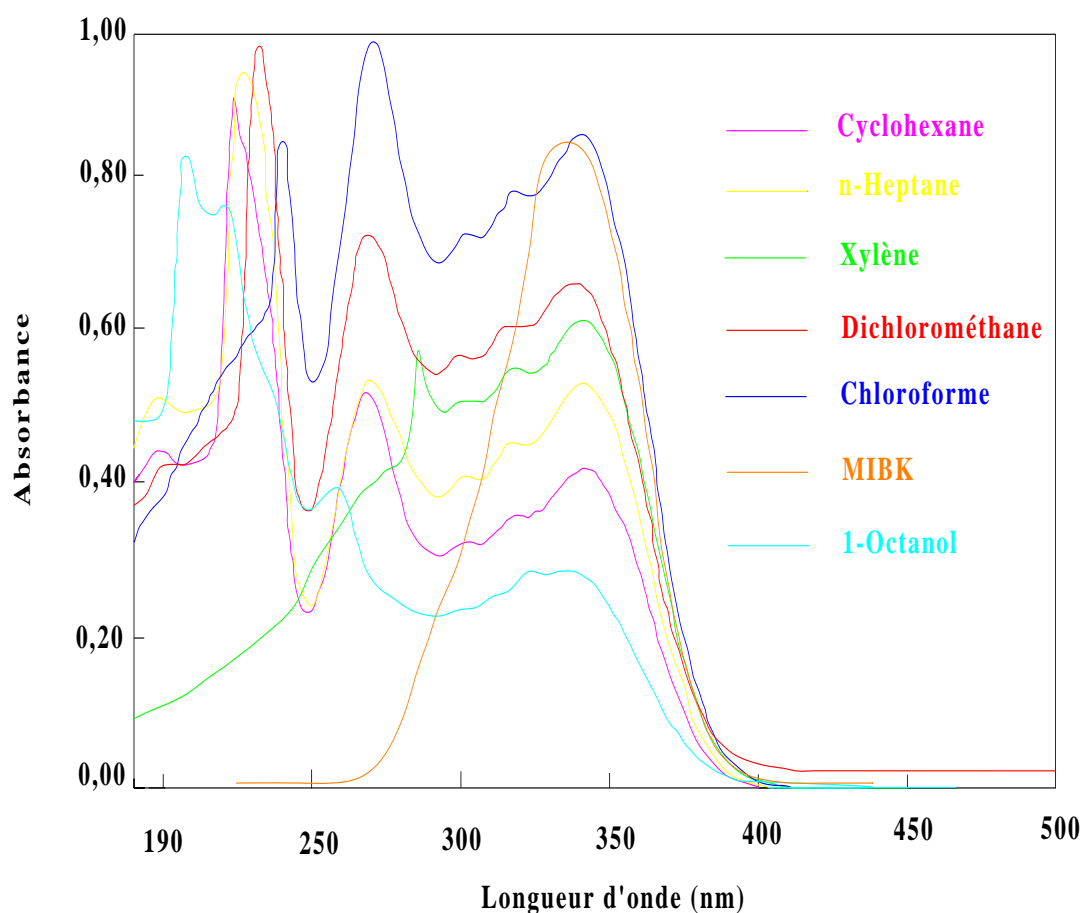


Figure 18: Spectres électroniques dans différents solvants polaire et non polaire de HSA.

Contrairement aux travaux de R.S Selman, nous concluons que la N-salicylidèneaniline présente dans des solvants de polarités différentes une seule forme structurale, la forme énolique en l'occurrence malgré le changement de la nature du solvant de dilution, alors l'hypothèse de la forme cétonique est écartée, la seule explication est la présence de la liaison hydrogène intramoléculaire qui engendre une forte stabilité de la N-salicylidèneaniline.

b. Spectroscopie électronique et étude structurale

L'étude de la structure de base de Schiff est nécessaire pour mieux cerner la configuration de cette dernière lors de l'étude de leur mode de coordination.

Nous avons entrepris l'étude spectrale de notre N-salicylidèneaniline dans l'espoir d'apporter quelques éléments spectroscopiques nouveaux concernant la structure de leur molécule afin de mettre en évidence la forme structurale qui réagira lors de la réaction de complexation ultérieure.

Nous avons résumé dans le tableau 11, les longueurs d'onde maximales (λ_{\max} en nm), ces données sont extraites des spectres représentés dans la figure 18.

Tableau 11 : λ_{\max} et intensités des bandes dans la N-salicylidèneaniline dans différents solvants.

Solvant	Bande I		Bande II		Bande III		Bande IV	
	λ_{\max} (nm)	$\epsilon \cdot 10^3$	λ_{\max} (nm)	$\epsilon \cdot 10^3$	λ_{\max} (nm)	$\epsilon \cdot 10^3$	λ_{\max} (nm)	$\epsilon \cdot 10^3$
Cyclohexane	342	4	268	5,1	[230]	7,5	224	9
n-Heptane	340	5,1	268	5,2	[235]	7,5	225	9,4
Xylène	342	6						
MIBK	339	8,2						
1-Octanol	338	2,7	260	4			225	7,8
Dichlorométhane	340	6,5	268	7,1			235	9,8
Chloroforme	340	8	268	9,5			240	7,6

Les valeurs entre deux crochets correspondent à des épaulements.

L'allure des spectres de la figure 18 indique qu'il est caractérisé par une structure où les deux noyaux benzénique ne sont guère coplanaires, structure semblable à celle de benzyldèneaniline (figure 19) qui est caractérisée par quatre bandes traduisant une structure non plane de la molécule; avec les bandes I et III correspondent à la partie φ_N (transition $n \rightarrow \pi^*$), alors que les bandes II et IV sont attribuées à la partie φ_C (transition $\pi \rightarrow \pi^*$)[72].

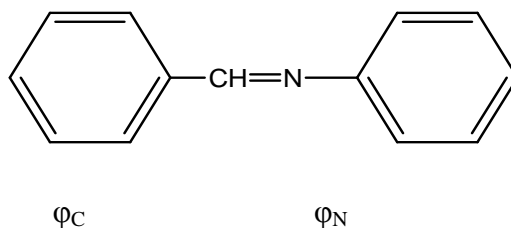


Figure 19: Formule générale de benzylidèneaniline.

En effet, pour la benzylidèneaniline, la série des bandes suivantes : 311, 262, 238, 218 nm, par exemple dans le cyclohexane les mêmes transitions dans la N-salicylidèneaniline analogue apparaissent respectivement vers 342, 268, 230, 224 nm. Les bandes I, II, IV ont donc subi dans notre cas un déplacement bathochrome (vers les fortes longueurs d'onde), alors que la bande III est légèrement décalée vers le bleu (effet hypsochrome) probablement dû à l'établissement de liaison hydrogène intramoléculaire dans la N-salicylidèneaniline (Figure 20).

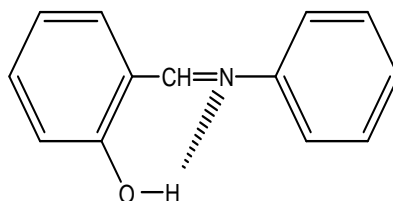


Figure 20: Liaison hydrogène intramoléculaire dans la N-salicylidèneaniline.

Deux configuration cis et trans pouvant caractériser notre ligand, nous estimons que la forme trans est la plus probable étant donné qu'elle seule peut expliquer l'établissement de la liaison hydrogène dans notre molécule [10] (figure 21).

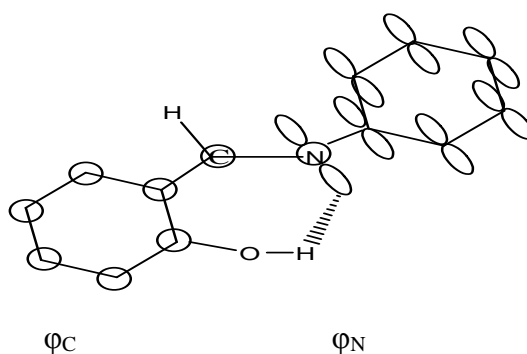


Figure 21 : Configuration spatiale de la N-salicylidèneaniline.

Afin d'étudier l'influence du solvant sur la structure de notre base de Schiff, les spectres électroniques de notre composé ont été réalisés dans les solvants de polarités différentes. A savoir le cyclohexane, le n-heptane, le xylène, dichlorométhane, le chloroforme, la MIBK, le 1-octanol. L'examen des spectres obtenus indique le même mode d'absorption en deçà de 400 nm. L'effet du solvant, même polaire s'avère nul est probablement dû à l'établissement de liaison hydrogène intramoléculaire entre le doublet de l'azote non liant et le groupement OH.

CHAPITRE III

ETUDE DE L'EXTRACTION DU CUIVRE(II) PAR LA N-SALICYLIDENEANILINE

Après la synthèse, la caractérisation et l'étude structurale de la N-salicylidèneaniline, nous nous proposons dans ce qui suit l'étude de l'extraction du cuivre(II) par le même extractant en milieu sulfate.

Dans l'extraction du cuivre(II), 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 EXPERIMENTALE

III-1-1- Produits et solutions

- La solution du cuivre a été préparée à partir de sulfate du cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) (Fluka) et sulfate du sodium (Na_2SO_4) (Fluka) utilisé comme milieu ionique.
- Les diluants organiques: le chloroforme, le dichlorométhane, le cyclohexane, le n-heptane, le xylène, la MIBK et le 1-octanol sont pré-équilibré avec solution aqueuse ne contenant pas le métal.
- La N-salicylidèneaniline comme extractant ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O N}$).
- Une solution aqueuse de soude (NaOH).

III-1-2- Techniques et appareillages utilisés

Le dosage du cuivre dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre visible PYE UNICAM SP6-350 (PHILIPS).

La variation du pH de la phase aqueuse a été suivie à l'aide d'un pH-mètre de type NAHITA 903.

III-1-3- Procédure analytique de l'extraction

Dans une cellule de verre thermorégulée à 25°C , 25 ml d'une solution aqueuse contenant le cuivre de concentration $1,57 \times 10^{-3} \text{ M}$ a agité avec 25 ml de solvant organique contenant 0,005M, 0,01M, 0,02M de la N-salicylidèneaniline. L'agitation des 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 0,1 M de même force ionique dans le système.

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

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

Le cuivre absorbe à une $\lambda_{\max}=810\text{nm}$.

III-2- RESULTATS ET DISCUSSION

L'extraction d'une espèce métallique M^{2+} par HL décrite par l'équilibre suivant :



qui a pour constante d'extraction:

$$K_{ex} = \frac{[ML_n (HL)_m]_{org} [H^+]^n}{[M^{+2}] [HL]_{org}^{n+m}} \quad (22)$$

Le coefficient de distribution du métal est défini par:

$$D = \frac{[ML_n (HL)_m]_{org}}{[M^{+2}]} \quad (23)$$

avec $[ML_n (HL)_m]_{org}$: la concentration totale du métal dans la phase organique à l'équilibre.

$[M^{+2}]$: la concentration totale du métal dans la phase aqueuse à l'équilibre.

L'expression de logarithmique du coefficient de distribution est alors :

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

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

III-2-1- Effet du pH et de la concentration sur l'extraction du cuivre(II)

III-2-1-1- Effet du pH

L'étude de l'influence du pH sur l'extraction du cuivre(II) par la N-salicylidèneaniline notée HSA à partir du milieu sulfurique (force ionique $I=1$) a été réalisée par l'établissement des courbes $\log D = f(\text{pH})$ à 25C° pour diverses concentrations en base de Schiff.

Nous avons représenté sur les figures 22-28, les courbes d'extraction $\log D = f(\text{pH})$ dans différents diluants tels que le cyclohexane, le n-heptane, le xylène, la méthylisobutylcétone et le 1-octanol, dichlorométhane, le chloroforme.

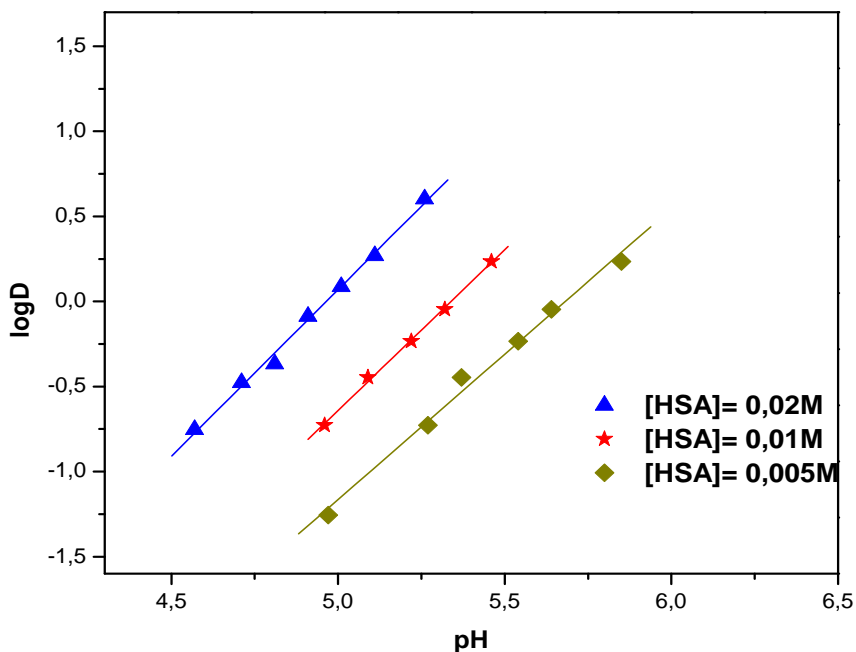


Figure 22: Influence du pH sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate 0,33 M par HSA dans le cyclohexane.

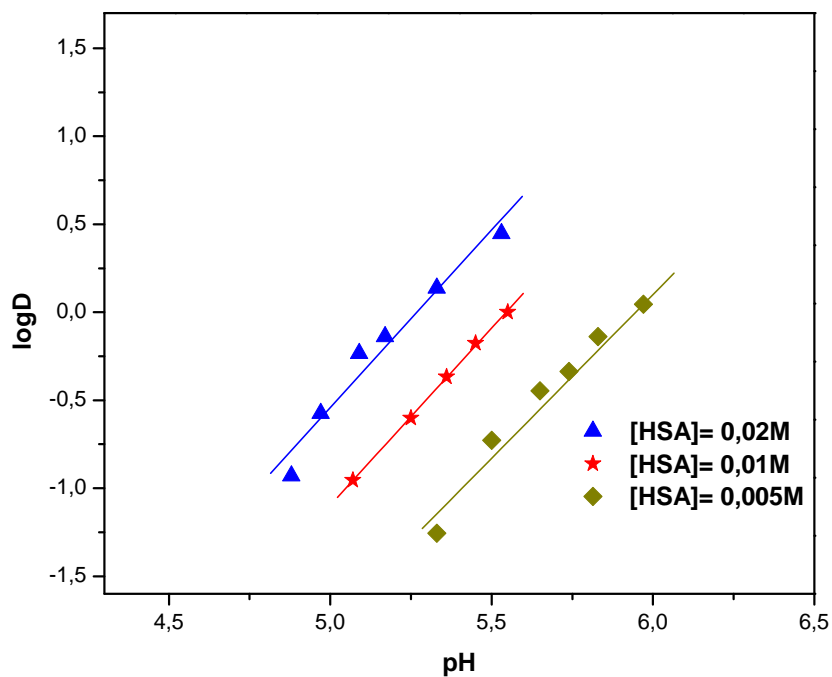


Figure 23: Influence du pH sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate 0,33 M par HSA dans le n-heptane.

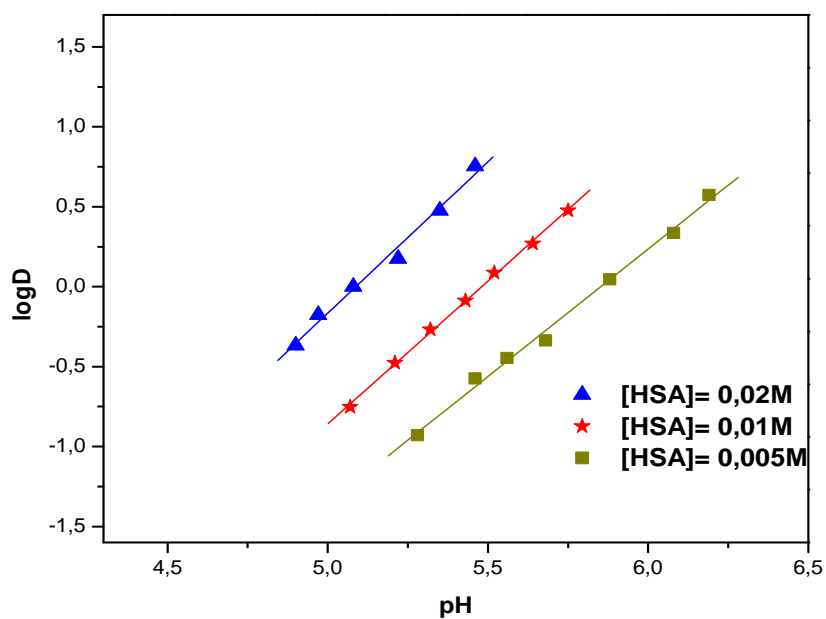


Figure 24: Influence du pH sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate 0,33 M par HSA dans le xylène.

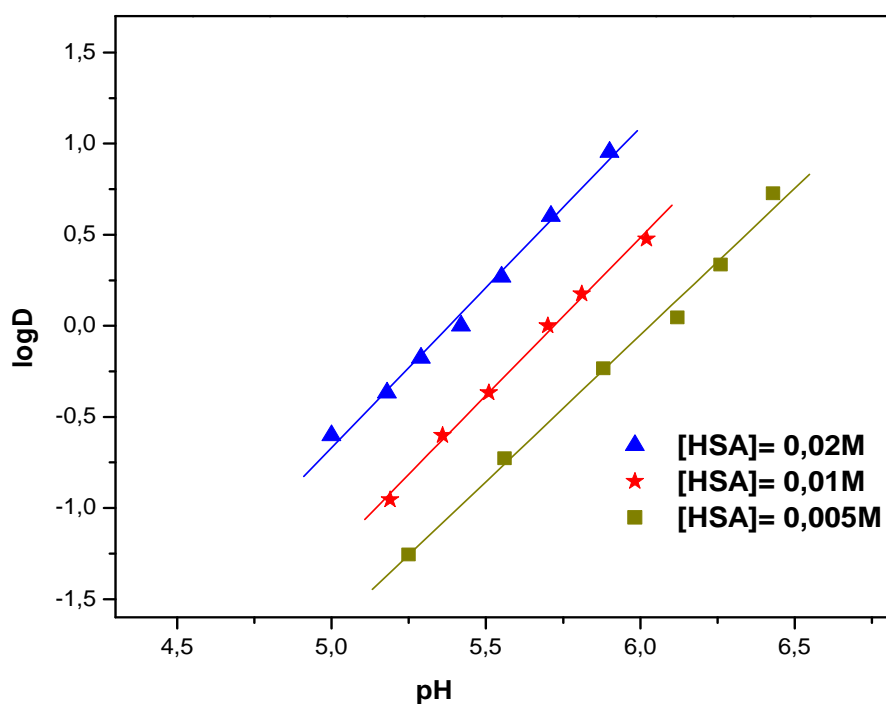


Figure 25: Influence du pH sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate 0,33 M par HSA dans la MIBK.

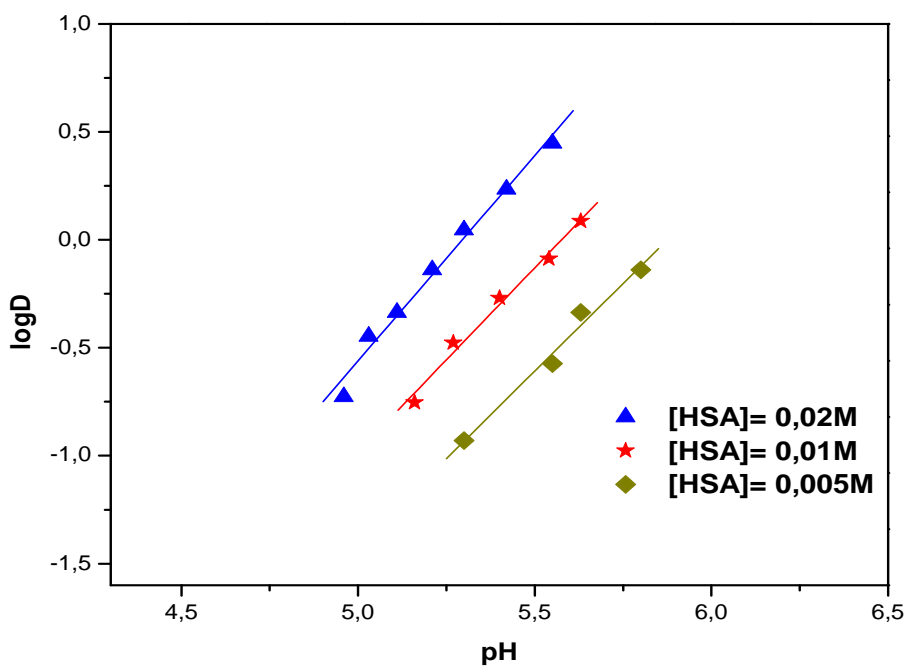


Figure 26: Influence du pH sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate 0,33 M par HSA dans le 1-octanol.

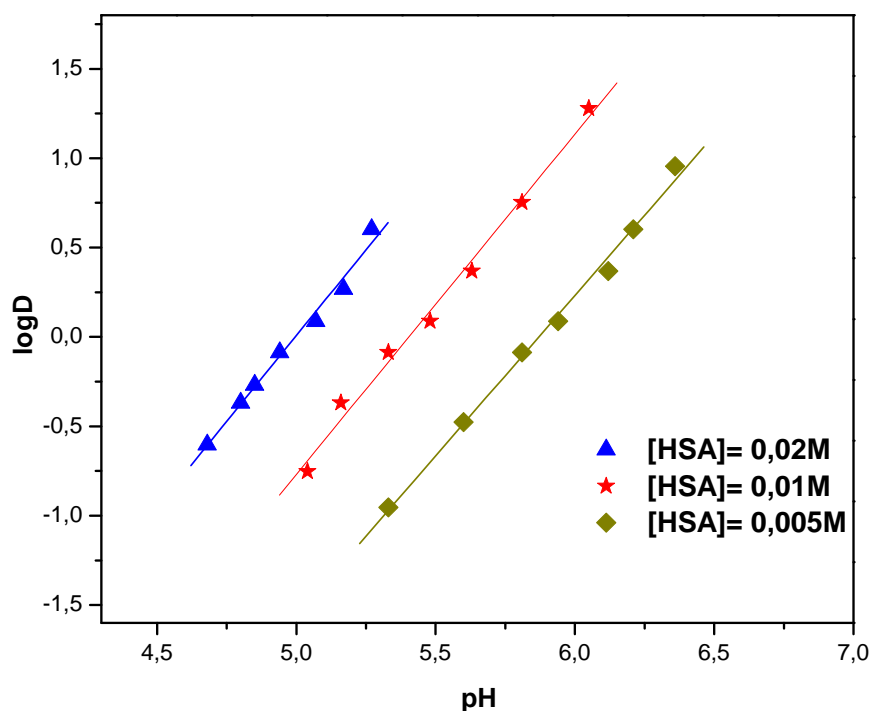


Figure 27: Influence du pH sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate 0,33 M par HSA dans le dichlorométhane.

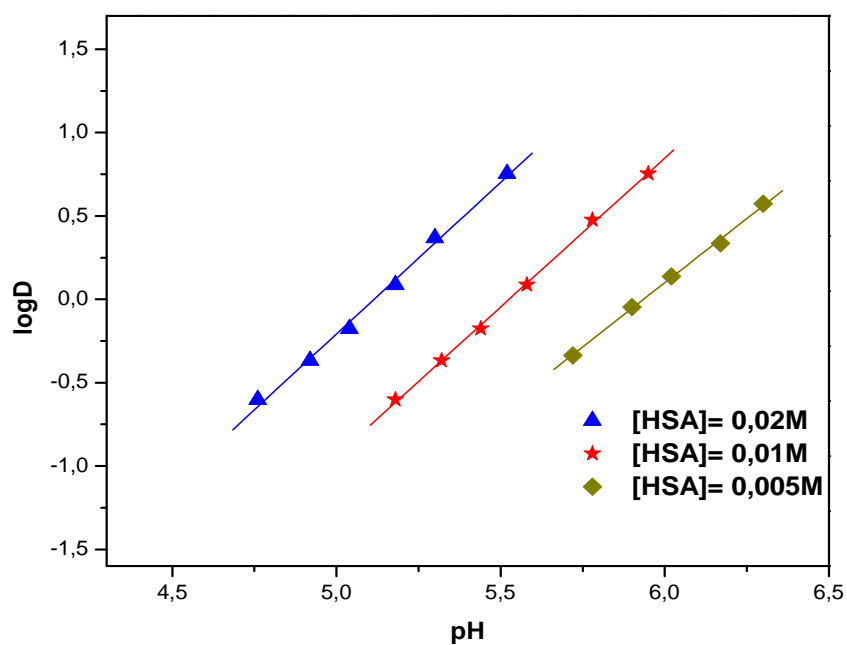


Figure 28: Influence du pH sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate 0,33 M par HSA dans le chloroforme.

En passant du cyclohexane au chloroforme, on constate que lorsque la concentration de l'extractant augmente, l'extraction du cuivre(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.

III-2-1-2- Effet de la concentration de l'extractant

Pour étudier l'influence de la concentration de la N-salicylidèneaniline, nous avons suivi les variations de $\log D$ en fonction de $\log [HSA]_{org}$ à pH constant de l'extraction du métal à partir du milieu sulfate de force ionique unitaire dans ces différents diluants.

Les figures 29-33 représentent les variations de $\log D = f(\log [HSA]_{org})$ pour l'extraction du cuivre(II) par la N-salicylidèneaniline dans le cyclohexane, le n-heptane, le xylène, le 1-octanol et la MIBK.

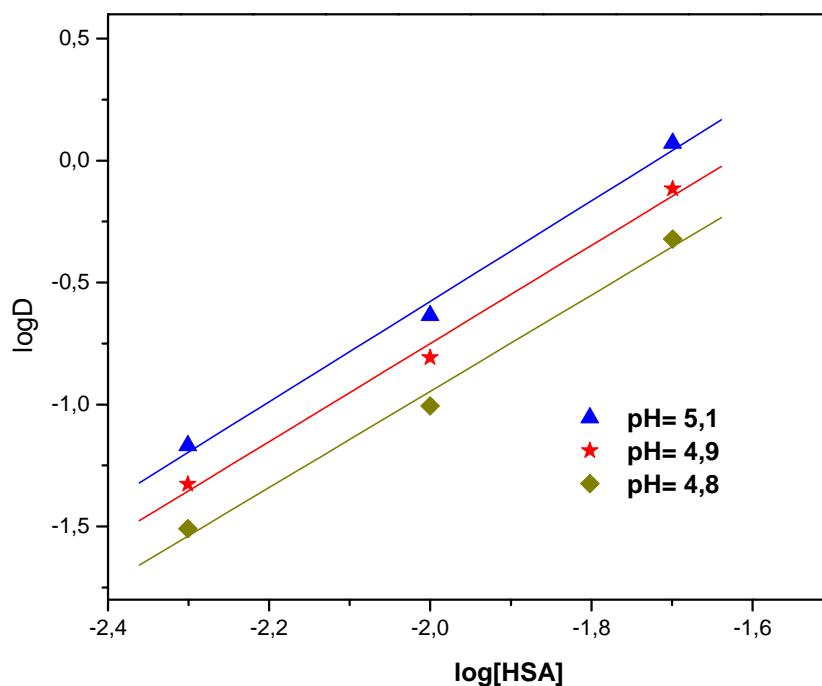


Figure 29: Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate 0,33 M par HSA dans le cyclohexane.

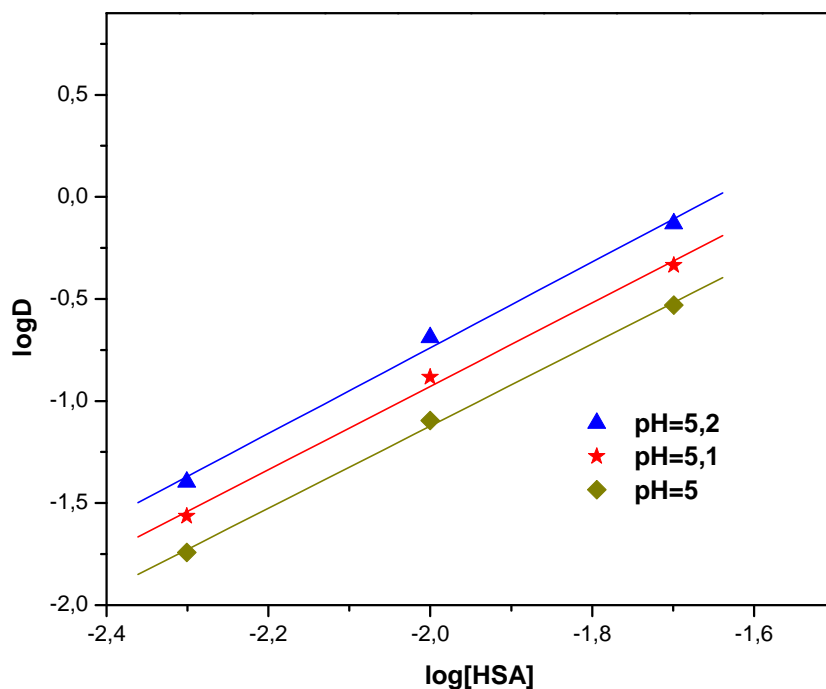


Figure 30: Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate 0,33 M par HSA dans le n-heptane.

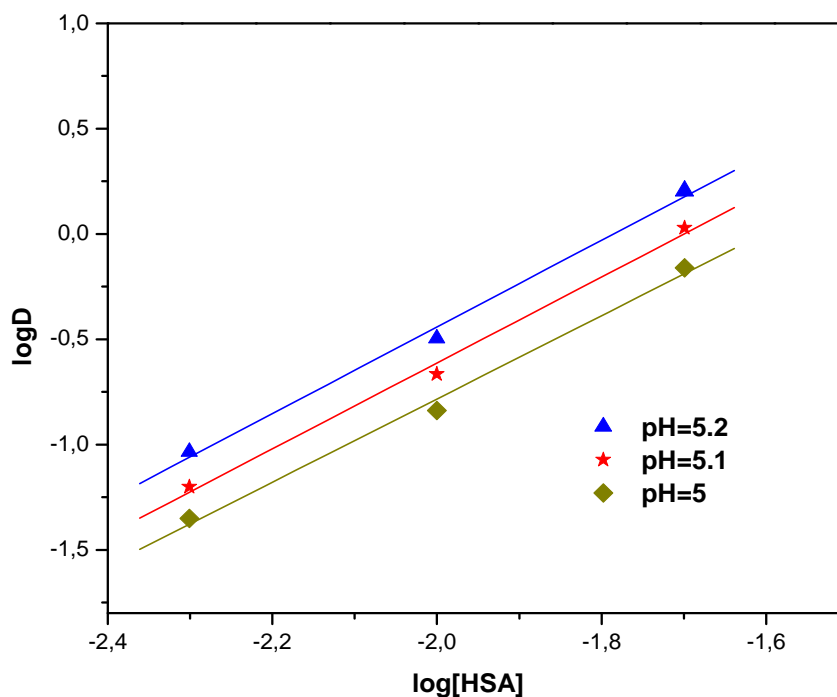


Figure 31: Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate 0,33 M par HSA dans le xylène.

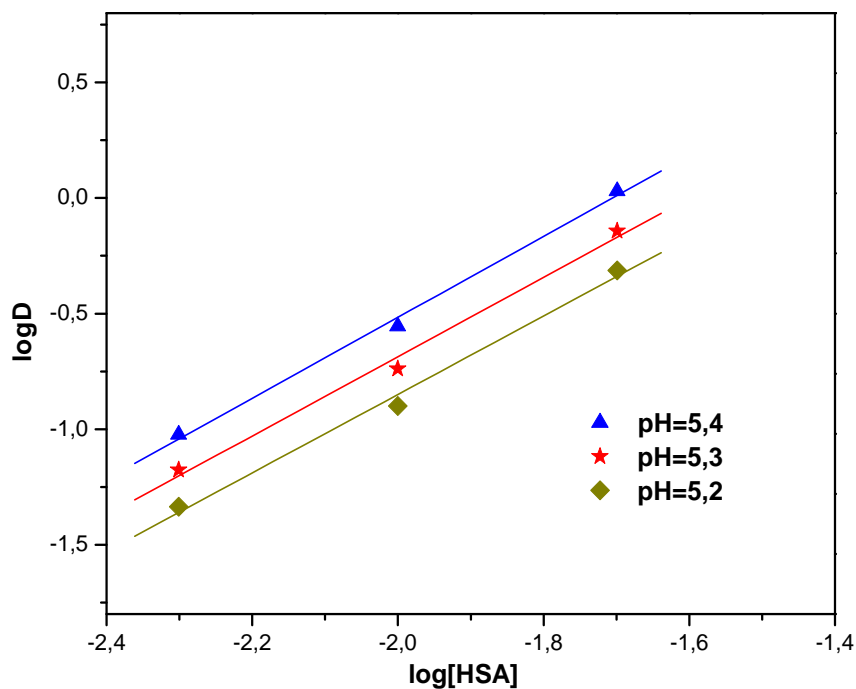


Figure 32: Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate 0,33 M par HSA dans la MIBK.

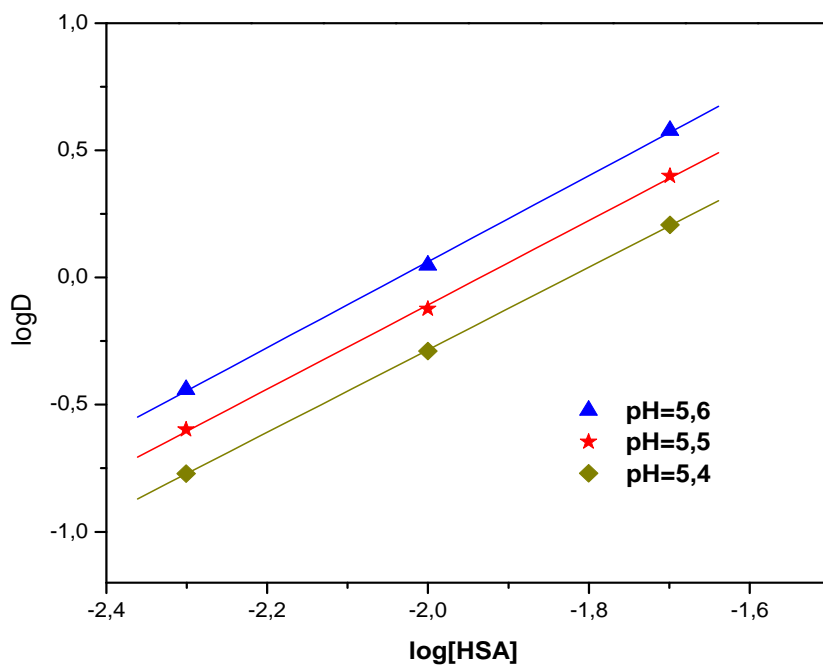


Figure 33: Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate 0,33 M par HSA dans le 1-octanol.

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2 donc $m = 0$, ceci confirme que deux molécules de la N-salicylidèneaniline participent à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stœchiométrie CuL_2 .

Afin d'établir la stœchiométrie de ce complexe nous avons choisi de réaliser des spectres électroniques de la phase organique utilisées lors de l'extraction du cuivre(II) par la N-salicylidèneaniline dans le cyclohexane, le n-heptane, le xylène, le 1-octanol et la MIBK. Les spectres obtenus représentés dans la figure 34 présentent toutes une bande large centrée parfois un épaulement à $\lambda = 675 \text{ nm}$ indiquent qu'ils s'agit d'un complexe de géométrie octaédrique constitué par un ion central cuivre(II) entouré par deux molécules d'extractant, qui participent dans la coordination de l'ion métallique par leurs groupements phénolate, les deux autres espèces pourraient être occupées par des molécules d'eau.

La géométrie du complexe proposé CuL_2 est représentée dans la figure 35.

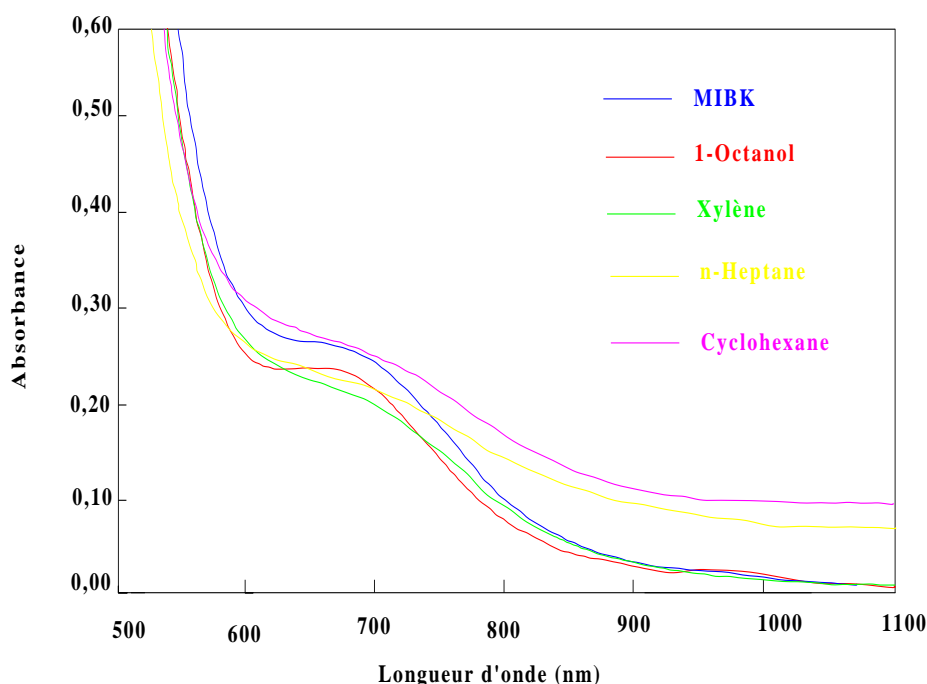


Figure 34: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du cuivre(II) par HSA dans différents solvants, $[\text{HSA}] = 0,02\text{M}$.

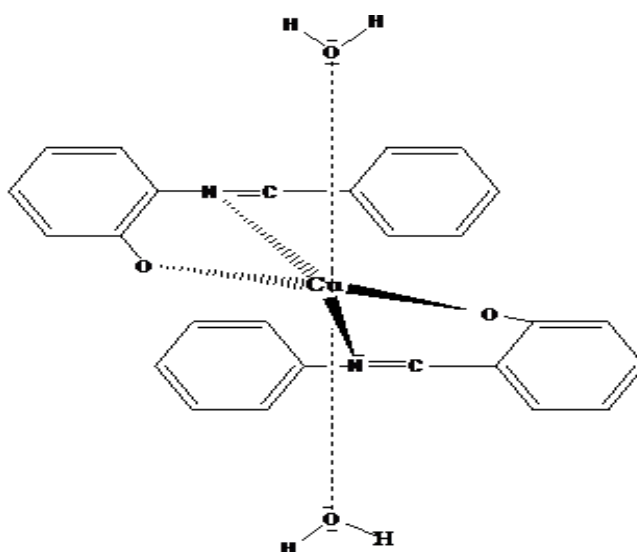


Figure 35: Géométrie du complexe CuL_2 .

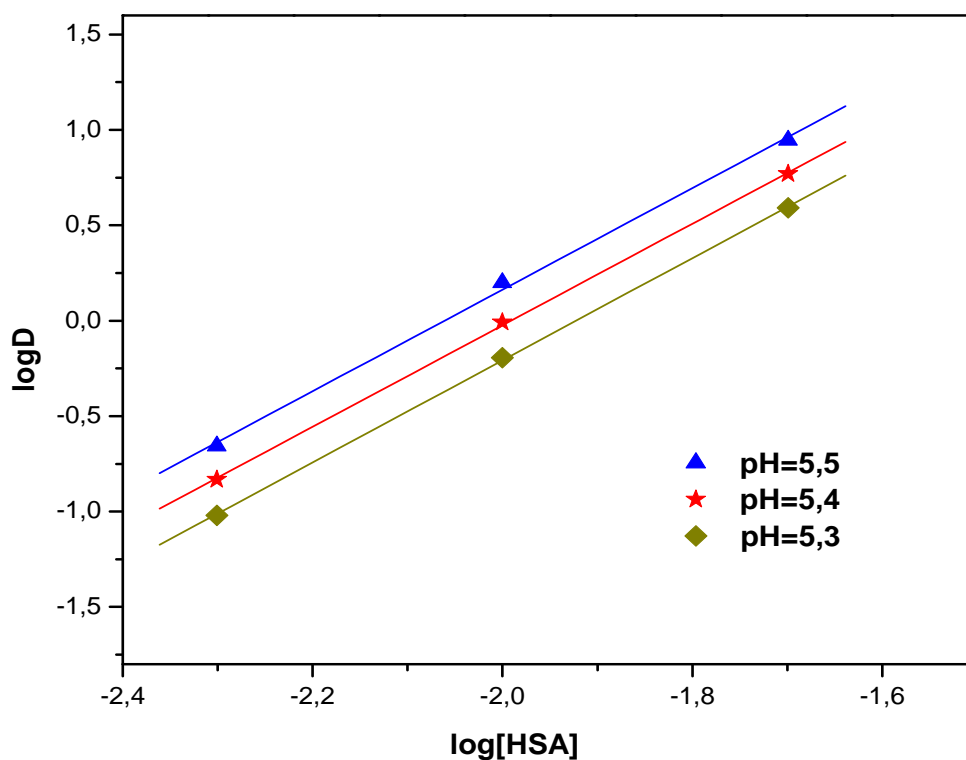


Figure 36: Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate 0,33 M par HSA dans le dichlorométhane.

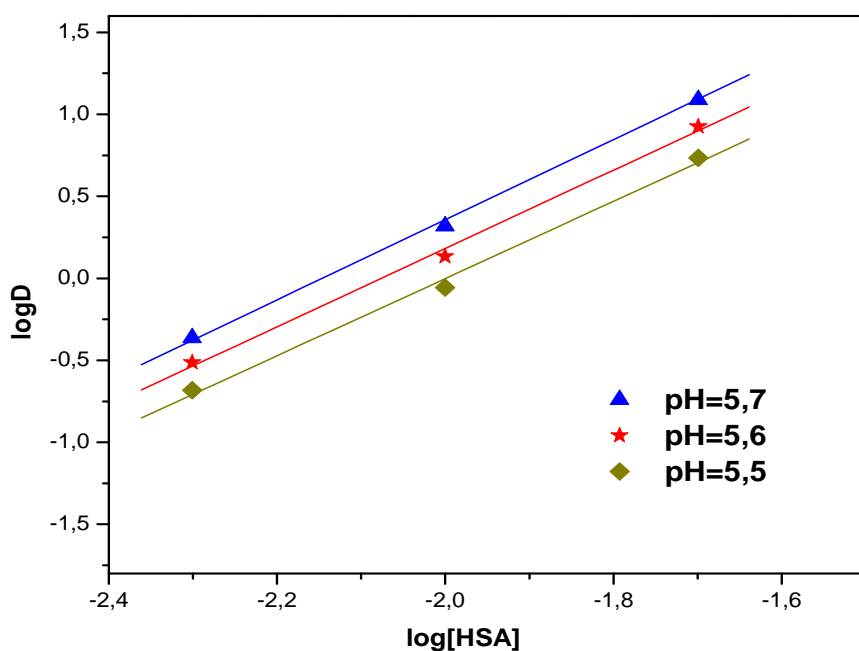


Figure 37 : Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate 0,33 M par HSA dans le chloroforme.

Les figures 36 et 37 obtenues pour le dichlorométhane et le chloroforme s'avère de droite de pente 2,66 et 2,44 respectivement ($m=0,66, 0,44$).

À la lumière de ces résultats, on peut conclure, que deux ou trois molécules d'extractant participent dans la coordination des espèces organométalliques extraites. Un mélange de deux types de complexe ont été donc extraits qui ont pour stœchiométries CuL_2HL et CuL_2 .

Comme dans le cas des diluants cyclohexane, 1-heptane, xylène, MIBK et 1-octanol, nous avons choisi de réaliser des spectres électroniques de la phase organique utilisées lors de l'extraction du cuivre(II) par la N-salicylidèneaniline dans dichlorométhane et chloroforme (figure 38). Le complexe CuL_2 obtenu dans ces solvants possède la même géométrie octaédrique proposée c'est-à-dire le cuivre(II) est entouré par deux molécules de ligand et par deux molécules d'eau en position axiales.

Le complexe CuL_2HL possède une géométrie octaédrique composée par un ion central cuivre(II) entouré par trois molécules d'extractant, auquel deux contribuent dans la coordination de l'ion par leurs groupements phénolate et la troisième par le doublet libre de l'azote. La quatrième molécule intervenant dans la sphère de coordination du cuivre(II) être probablement une molécule d'eau.

La géométrie du complexe proposé CuL_2HL est représentée dans la figure 39.

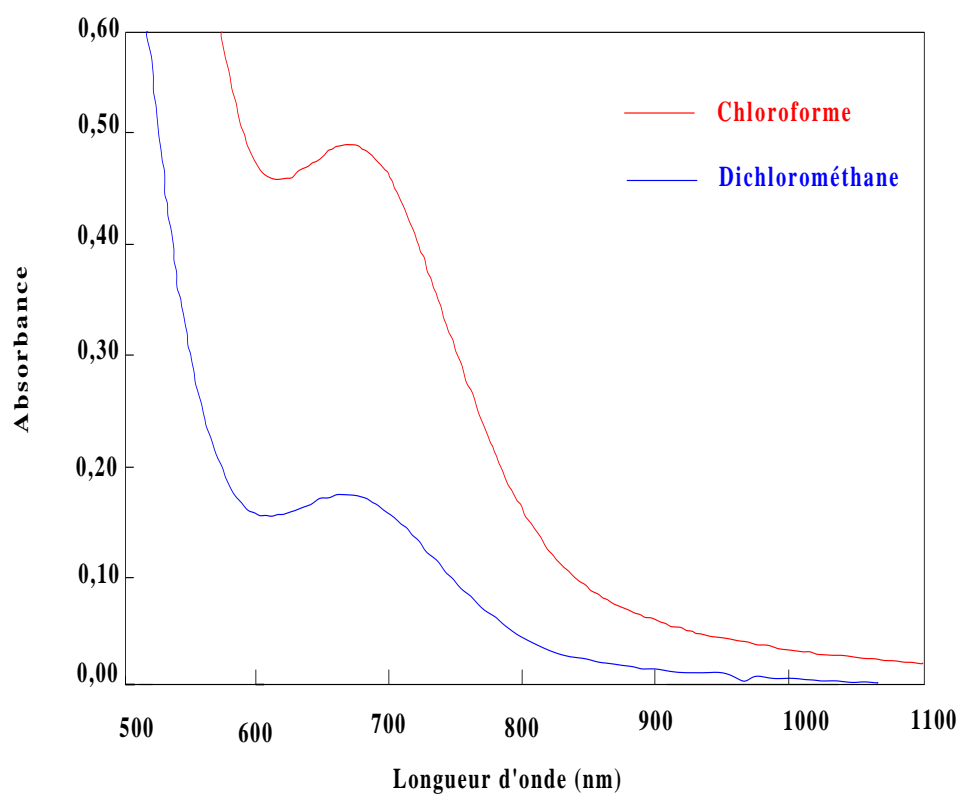


Figure 38 : Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du cuivre(II) par la HSA dans le dichlorométhane et le chloroforme, [HSA]=0,02M.

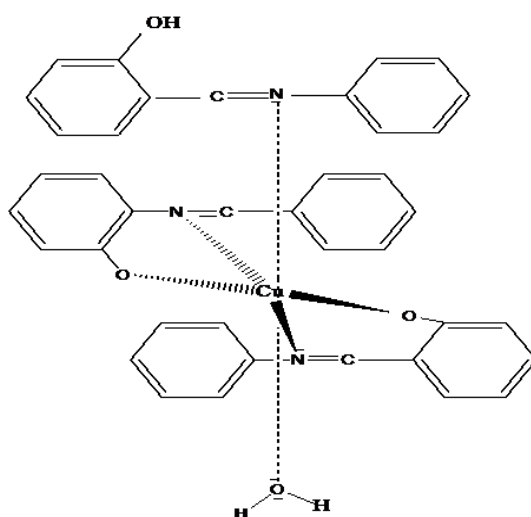


Figure 39: Géométrie de complexe CuL_2HL .

Ces résultats sont en accord avec T.Wang et coll. [73] qui ont observé la formation des deux espèces extraites $\text{CuA}_2\text{2HL}$ et $\text{CuA}_2\text{3HL}$ lors de l'extraction du cuivre(II) par l'acide diisodecylphosphorique dans le n-heptane et le dodecane.

N. Itoh et coll. [74] ont aussi montré la formation d'un mélange des deux complexes $\text{NiR}_2(\text{HR})_3$ et $\text{NiR}_2(\text{HR})_3$ dans le cas de l'extraction du nickel(II) en milieu sulfate par l'acide Bis(2-ethylhexyl)phosphorique dans le kérosène.

III-3-2- Effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II) par la N-salicylidèneaniline

Nous avons entrepris l'étude de l'extraction du cuivre(II) par la N-salicylidèneaniline dans les diluants le cyclohexane, le n-heptane, le xylène, dichlorométhane, le chloroforme, la MIBK et le 1-octanol.

Sur la figure 40, on représente les variations de $\log D$ en fonction du pH lors de l'extraction du cuivre(II) par la N-salicylidèneaniline dans les diluants cité ci dessus.

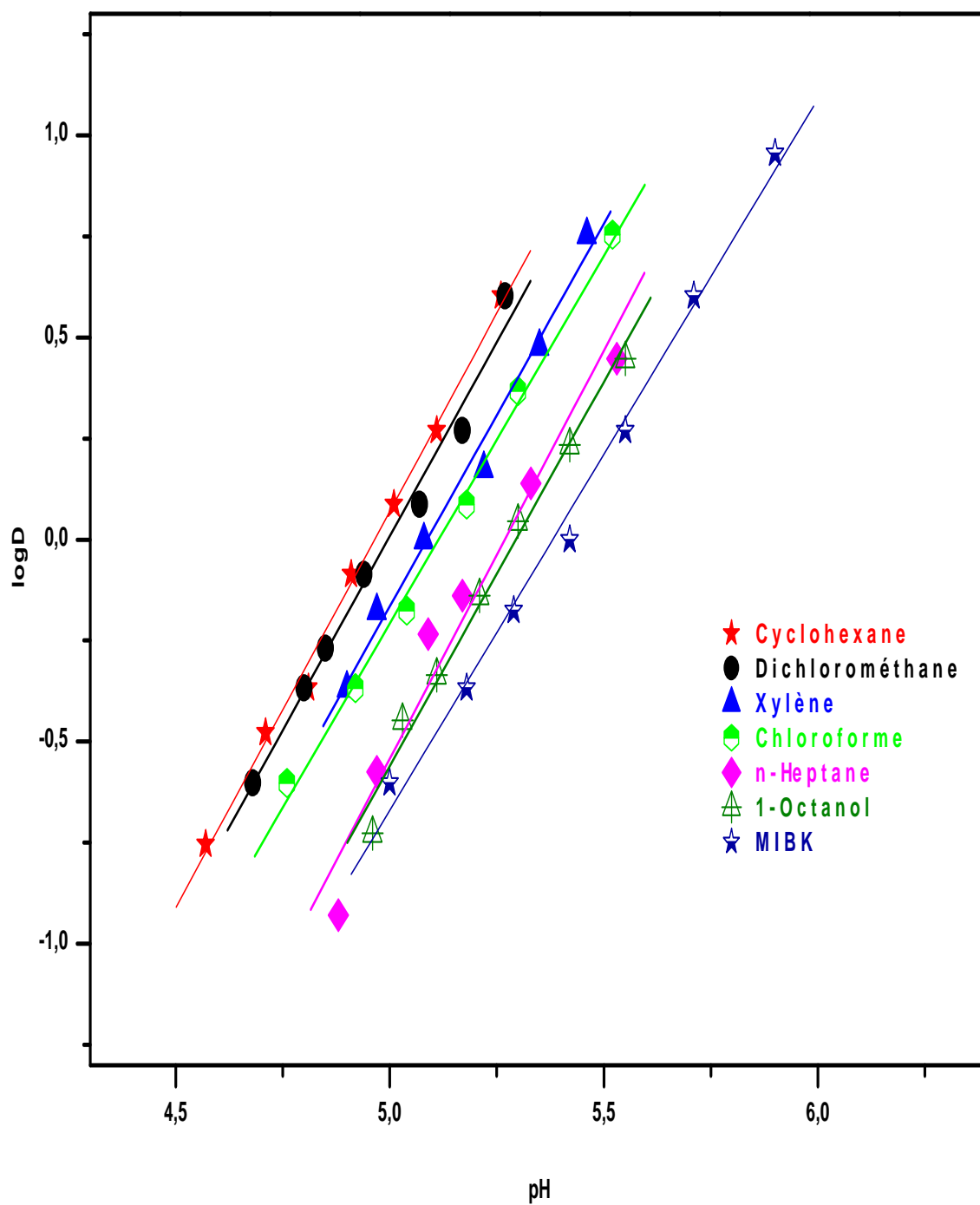


Figure 40: Effet du pH sur l'extraction du cuivre(II) par HSA dans différents solvants, [HSA]=0,01 M.

On remarque que l'extraction du cuivre(II) est meilleure dans le cas des solvants non polaires et suit l'ordre d'extraction suivant :

Cyclohexane > dichlorométhane > xylène ~ chloroforme > n-heptane > 1-octanol > MIBK.

En tenant compte des résultats issus de l'établissement de $\log D = f(\text{pH})$ et de $\log D = f(\log [\text{HSA}])$, l'équilibre global de l'extraction du cuivre(II) dans les solvants cyclohexane, 1-heptane, xylène, MIBK et 1-octanol est décrit par :



Le logarithme de la constante d'équilibre d'extraction $\log K_{ex}$ est calculé à partir de la relation suivante:

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

Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} obtenues dans différents solvants sont résumées dans le tableau 12:

Tableau 12: Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} du cuivre(II) par la N-salicylidèneaniline dans les différents diluants.

Diluant	L'équation d'équilibre	$\log K_{ex}$
Cyclohexane	$\text{Cu}^{+2} + 2\text{HL}_{org} \rightleftharpoons \text{CuL}_{2org} + 2\text{H}^+$	-5,92
Xylène		-6,56
n-Heptane		-6,54
1-Octanol		-6,16
MIBK		-6,67

Selon le tableau 12, le logarithme de la constante d'extraction a diminué suivant l'ordre:

Cyclohexane > xylène > n-heptane > 1-octanol > MIBK.

Dans le cas du cyclohexane qui a un moment dipolaire presque nul ($0,78 \mu$), l'extraction du cuivre(II) est meilleure que dans les autres diluants non polaires ayant des moments dipolaires plus élevés comme le n-heptane et le xylène.

L'exaltation de l'extraction du cuivre(II) dans ce cas est probablement due à l'absence des interactions entre les molécules de la N-salicylidèneaniline et les diluants.

Un autre fait qui pourrait expliquer l'extraction dans le cyclohexane est l'entraînement des molécules d'eau accompagnant le complexe métallique extrait en phase organique est plus important [29, 67].

Dans le cas du MIBK et 1-octanol qui sont des solvants plus polaires, on remarque que les courbes d'extraction ne s'exaltent pas comme dans le cas des diluants non polaires. Ceci est probablement dû à la présence des interactions entre les molécules de la N-salicylidèneaniline et ces solvants (figure 41, 42).

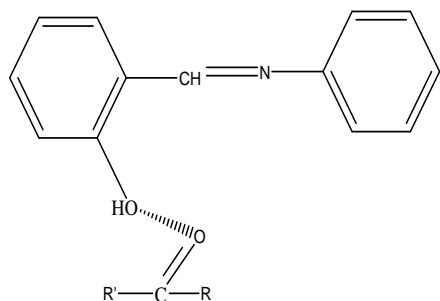


Figure 41: Liaison hydrogène intermoléculaire entre la MIBK et la HSA.

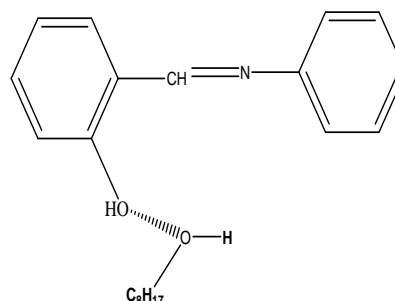
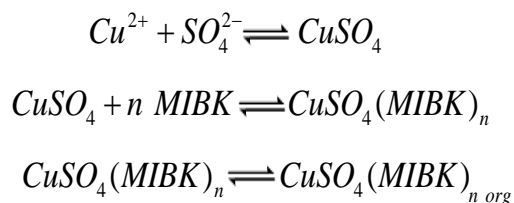


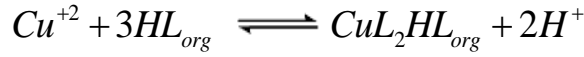
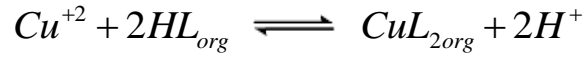
Figure 42: Liaison hydrogène intermoléculaire entre le 1-octanol et la HSA.

Un autre fait qui pourrait ainsi défavoriser l'extraction du cuivre (II) dans la MIBK est la solubilité de ce dernier dans la phase aqueuse qui est de l'ordre 0,17 mole/l, qui favorise la formation d'un complexe du type $\text{CuSO}_4(\text{MIBK})_n$ à côté du complexe CuL_2 qui s'explique par Les équilibres suivants :



Donc la formation du complexe $\text{CuSO}_4(\text{MIBK})_{n \text{ org}}$ va dans le sens de la diminution du Cu aqueux libre et de MIBK libre, ce qui défavorise l'extraction. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par F. Ghebghoub [29] faisant intervenir l'acide di-2-ethylhexyl phosphorique comme extractant dans ce diluant.

Dans les solvants le dichlorométhane et le chloroforme, l'extraction du cuivre(II) par HL, décrite par les deux équilibres suivants:



La constante d'équilibre d'extraction $K_{n,m}$ calculée à partir de la relation suivante:

$$K_{n,m} = \frac{[CuL_n(HL)_m]_{org} [H^+]^n}{[Cu^{+2}][HL]_{org}^{n+m}} \quad m = 0 \text{ ou } 1 \quad (25)$$

avec coefficient de distribution :

$$D = \frac{[CuL_2]_{org} + [CuL_2HL]_{org}}{[Cu^{+2}]} \quad (26)$$

D'après l'utilisation de la relation 25, la relation 26 devient:

$$D \frac{[H^+]^2}{[HL]_{org}^2} = K_{2,0} + K_{2,1} [HL]_{org} \quad (27)$$

On trace $D \frac{[H^+]^2}{[HL]_{org}^2}$ en fonction $[HL]_{org}$, C'est une courbe linéaire de pente $K_{2,1}$ et de

l'ordonnée à l'origine $K_{2,0}$ (figure 43).

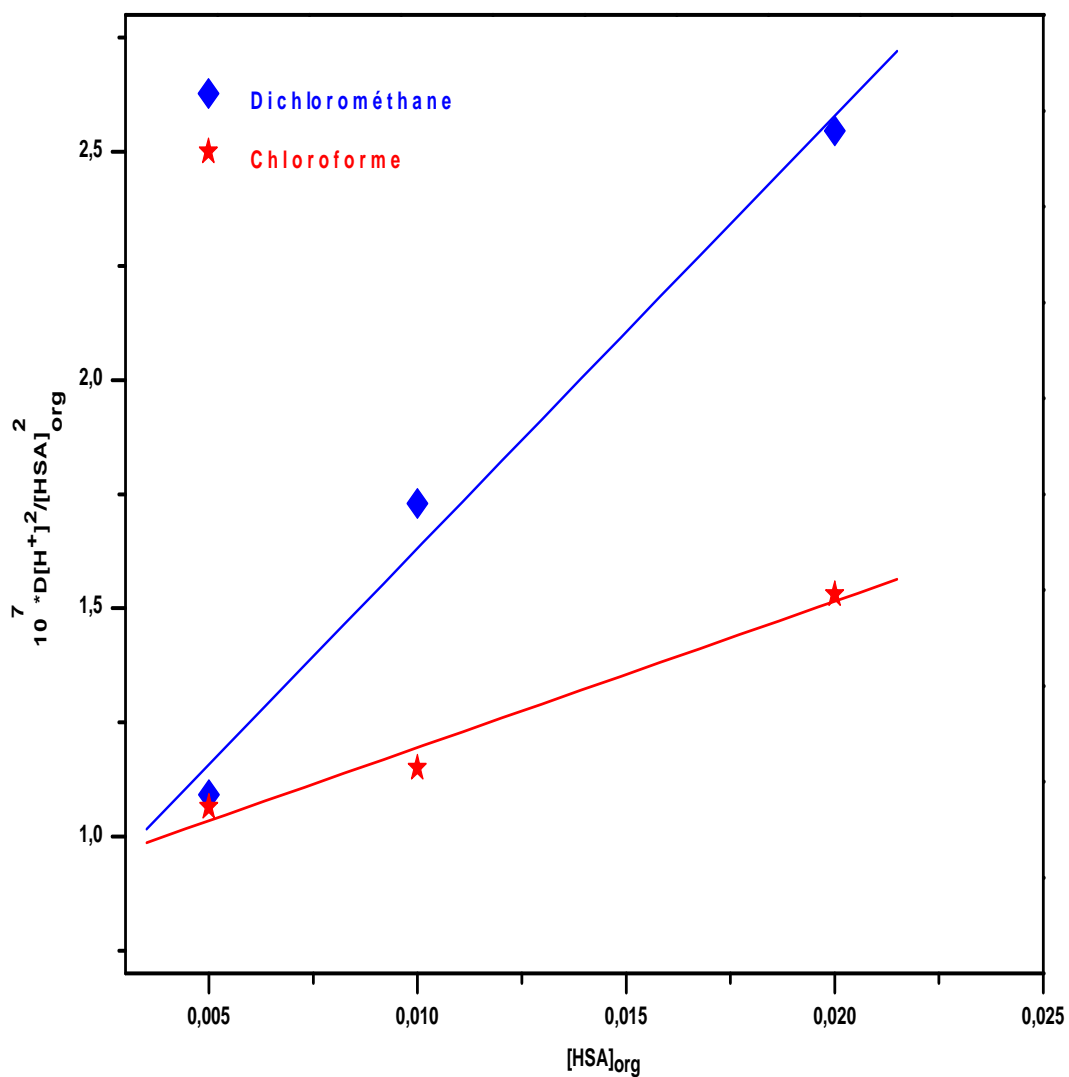


Figure 43: Effet de la concentration de l'extractant sur l'extraction du cuivre(II) par HSA dans le dichlorométhane et le chloroforme.

Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} obtenues dans ces solvants sont résumées dans le tableau 13:

Tableau 13: Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} du cuivre(II) par la N-salicylidèneaniline dans le dichlorométhane et le chloroforme.

Diluant	L'équation d'équilibre	$\log K_{ex}$
Dichlorométhane	$Cu^{+2} + 2HL_{org} \rightleftharpoons CuL_{2org} + 2H^+$	-7,16
	$Cu^{+2} + 3HL_{org} \rightleftharpoons CuL_2HL_{org} + 2H^+$	-5,023
Chloroforme	$Cu^{+2} + 2HL_{org} \rightleftharpoons CuL_{2org} + 2H^+$	-5,49
	$Cu^{+2} + 3HL_{org} \rightleftharpoons CuL_2HL_{org} + 2H^+$	-7,05

D'après le tableau 13, le logarithme de la constante d'extraction a diminué suivant l'ordre: Dichlorométhane > chloroforme.

Pour les autres solvants comme le dichlorométhane et le chloroforme qui ont des moments dipolaires respectivement $d = 1,15 \mu$ et $d = 1,14 \mu$, les interactions du cuivre (II) se trouvent nettement améliorés. Ce phénomène peut s'expliquer par la participation d'une troisième molécule de l'extractant dans la coordination du complexe extrait CuL_2HL à côté du complexe CuL_2 . La participation de la troisième molécule de HL en quantité plus élevée dans la formation du complexe extrait CuL_2HL et dans le cas du dichlorométhane augmente la lipophilie de ce dernier et donc une meilleure extraction du métal.

CONCLUSION GENERALE
ET
PERSPECTIVES

Au cours du présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par la N-salicylidèneaniline notée (HSA).

L'étude de l'équilibre céto-énolique de la N-salicylidèneaniline montre qu'elle présente une seule forme énolique et cela quelque soit la nature du solvant de dilution. Ceci est probablement dû à la présence de la liaison hydrogène intramoléculaire qui engendre une forte stabilité de la N-salicylidèneaniline.

L'étude structurale de la N-salicylidèneaniline, nous a permis d'établir une structure non coplanaire où les deux moitiés aldéhyde+azométhine et amine aromatique occupent deux plans différents.

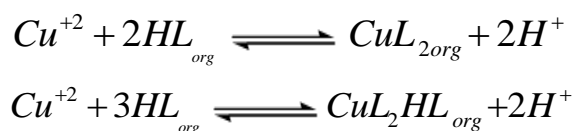
L'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par la N-salicylidèneaniline a été étudiée en fonction des paramètres suivants:

- Concentration en HSA: l'extraction augmente avec la concentration du HSA.
- Nature du diluant: l'extraction du cuivre(II) a diminué suivant l'ordre:

Cyclohexane > dichlorométhane > xylène~chloroforme > n-heptane > 1-octanol > MIBK.

La stœchiométrie des complexes extraits a été déterminée par la méthode des pentes. Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type CuL_2 dans le cyclohexane, le n-heptane, le xylène, le 1-octanol et la MIBK. Dans le dichlorométhane et le chloroforme, deux types des complexes extraits qui ont pour stœchiométries CuL_2 et CuL_2HL qui possèdent une géométrie octaédrique.

Les équilibres de l'extraction du cuivre(II) peuvent être décrits comme suit:



Les constantes d'extraction du cuivre (II) pour chaque diluant ont été calculées.

Les résultats obtenus permettent par ailleurs de dégager des perspectives nouvelles visant l'étude de l'effet du diluant sur l'extraction des métaux divalent et trivalent de transition.

L'étude de l'effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II) pourrait faire l'objet d'un travail ultérieur plus approfondi visant l'étude des complexes extraits par des techniques spectroscopiques comme l'UV-visible, l'infrarouge et la résonance magnétique nucléaire.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. Haddaoui, Thèse de Doctorat en Physico-Chimie, Université de Strasbourg, 2004.
- [2] M.A. Buch, Thèse de Doctorat en Chimie Analytique, Université de Paris 6, 2001.
- [3] H. S. Schiff, Ann. Chim, vol. 131, P.118, Paris 1864.
- [4] B. Macias, J. J. Criado, M. V. Vaquero, M. V. Villa, Thermochemica Acta, Vol. 223, P.213-221, 1993.
- [5] A. Ghames, Thèse de Magister en Génie Electrochimique, Université de Sétif, 2005.
- [6] C. Ji, E. D. Shannon, W. C. Silvers, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol.622, Issue 1, P. 15-21, 2008.
- [7] W. K.Samsom, Thèse de Doctorat en science de l'ingénieur, Université de Liège, 2001.
- [8] E. Abe, S. G. Delye, J. Claude, Alvarez, Ann Toxicol Anal, Vol. 2, Issue 2, P. 51-59, Universitaire Raymond Poincaré France, 2010.
- [9] P. Vitroge, Thèse de Doctorat en Sciences Physiques, Université Paris6, 1983.
- [10] D. Barkat, Thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Université d'Oran, 2001.
- [11] E. Jobin, Thèse de Doctorat en Chimie, Université de Strasbourg, 2009.
- [12] 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.
- [13] C. Potrenaud, Analyse et caractérisation. Ed Technique de l'ingénieur, (P2), P .1425-1428, Paris, 1996.
- [14] Y. Marcus, A.S. Kertes, "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes", Wiley-Interscience, New York, 1969.
- [15] Y. Marcus, Z. Kolarik, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, Vol.38, Issue 5, P.1069-1074, 1976.
- [16] A. B. Idrissi, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.
- [17] Y. Marcus, "The Properties of Solvents", Wiley, Ed 1, P.131-141, 1998.
- [18] J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G.R. Choppin, "Solvent Extraction Principe and Practice", Ed 2, Marcel Dekker, New York, 2004.
- [19] F.J. Alguacil, M. Alonso, Hydrometallurgy, Vol. 53, Issue 2, P. 203-209, 1999.
- [20] T.V. Healy in Gmelin handbuch, Band 21, Teil D2 No.21, Springer-Verlag: Berlin, P.360, 1975.
- [21] H. Irving, D.N. Edgington, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, Vol.15, Issue 1-2, P. 158-170, 1960.

- [22] S.Giroux, Thèse de Doctorat en Chimie et Physico-Chimie Moléculaires, Université Nancy, 2004.
- [23] J.S. Preston, *Hydrometallurgy*, Vol. 14, Issue 2, P. 171-188, 1985.
- [24] E. Jaskelainen, E. Paatero, *Hydrometallurgy*, Vol.55, Issue 2, P. 181-200, 2000.
- [25] E. Jaskelainen, E. Paatero, *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, 1, 421-426, 1996.
- [26] F.J. Alguacil, A.Cobo, Vol. 48, Issue 3, P. 291-299, 1998.
- [27] F. J. Alguacil, M. Alonso, *Hydrometallurgy*, Vol. 53, Issue 2, P.203-209, 1999.
- [28] S. Przeszlakowski, H. Wydra, *Hydrometallurgy*, Vol. 8, Issue 1, P. 49-64, 1982.
- [29] F. Ghebghoub, D. Barkat, *J.Coordination Chemistry*, Vol. 9, Issue 62, P.1149-1456, 2009.
- [30] I. Komasa, T. Otaka, Y. Ogawa, *J. Chemical Engineering of Japan*, Vol. 17, Issue 4, P. 410-417, 1984.
- [31] P. K. Kuipa, M. A. Hughes, *Separation science and technology*, Vol. 37, Issue 5, P.1135-1152, 2002.
- [32] G.P Giganov, V.F Travkin, *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, Vol. 3, P. 228-230, 1988.
- [33] D. B.Dreisinger, W. Cooper Charles, *Solvent Extraction and Ion exchange*, Vol. 4 Issue 2, P. 317-344, 1986.
- [34] K.T. Brian, *Hydrometallurgy*, Vol. 32, Issue 3, P. 365-372, 1993.
- [35] C.Foulon, D.Pareau, G.Durand, *Hydrometallurgy*, Vol. 51, Issue 2, P. 139-153, 1999.
- [36] B. Hu. Shih-Yao, M.John Wiencek, *Separation Science and Technology*, Vol. 35, Issue 4, P. 469-481, 2000.
- [37] T.Sato, K.Sato, M.Ito, *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, 1, 665-670, 1996.
- [38] P. Chinmay, B.R.Reddy, P.V.R Bhaskara Sarma, *Hydrometallurgy*, Vol. 49, Issue 3, P.255-261, 1998.
- [39] B. R. Reddy, P. Chinmay, P. V. R. Bhaskara. Sarma, *Hydrometallurgy*, Vol. 54, Issue 1, P. 11-15, 1999.
- [40] M. B. Bogacki, J. Szymanowski, K. Prochaska, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 206, P.215-221, 1988.
- [41] W. Hitoshi, S. Kazuyuki, *Langmuir*, Vol. 10, P. 3913-3915, 1994.

- [42] K. T. Brian, Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol.5, P. 799-809, 1992.
- [43] M. Nishida, A. Ayame, M. Murozumi, H. Watanabe, K. Haraguchi, Proc. Symp. On Solvent Extraction, Hamamatsu, Japan, Vol. 25, 1986.
- [44] I. Katsutoshi, B. Yoshinari, O. Tetsuji, T. Makoto, D. Kunihiko, Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol. 4, Issue 2, P. 237-254, 1986.
- [45] G. L. Pashkov, N. P. Bezrukova, V. N. Volk, I. Yu. Fleitlich, Pavlenko, N. I. Selutin, E. D. Korniyets, Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol. 9, Issue 4, P. 549-567, 1991.
- [46] N. P. Bezrukova, V. E. Tarabanko, Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol. 14, Issue 6, P. 1017-1036, 1996.
- [47] L. D. Redden, R. D. Groves, Separation Science and Technology, Vol. 28 Issues (1-3), P.201-225, 1993.
- [48] B. Mariusz, C. Gerard, S. Jan, Separation Science and Technology, Vol. 28 Issue 9, P. 1783-1788, 1993.
- [49] C. Tondre, Bounezioud, Journal of physique Chemistry, Vol. 93, Issue 2, P. 846, 1989.
- [50] D. Barkat, Z. Derriche, Turk J Chem (Tubitak), Vol. 25, P. 381-389, 2001.
- [51] D. Barkat, Z. Derriche, A. Tayeb, J. Soc. Tunisie, Vol. 4, P. 100-106, 1998.
- [52] W. Mickler, A. Reich, E. Uhleman, Proceeding of International Solvent Extraction Conference, Vol. 1, P. 415-420, 1996.
- [53] M. O. C. Ogwuegbu, N. C. Oforika, Hydrometallurgy, Vol. 34, P. 359-367, 1994.
- [54] C. R. Panda, V. Chakravorty, K. C. Dash, Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol.3, Issue 6, P. 857-866, 1985.
- [55] S. Kedy, N. Almhna, F. Kandil, Arabian Journal of Chemistry, 2011.
- [56] S. Abe, T. Sone, K. Fujii, M. Endo, Analytica Chimica Acta, Vol. 274, Issue 1, P.141-146, 1993.
- [57] S. Abe, K. Fujii, T. Sone, Analytica Chimica Acta, Vol. 293, Issue 3, P. 325, 1994.
- [58] W. Al Zoubi, Farouk Kandil, Mohamad Khaled Chebani, Arabian Journal of Chemistry, 2011.
- [59] J. Aggett, R.A. Richardson, Analytica Chimica Acta, Vol. 50, Issue 2, P. 269-275, 1970.
- [60] J. Aggett, R.A. Richardson, Analyst, Vol. 105, Issue 1256, P. 1118, 1980.
- [61] J. Aggett, A.W. Khoo, R.A. Richardson, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, Vol. 43, Issue 8, P. 1867-1872, 1981.

-
- [62] Z. Cimerman, N.Galic, V. Tomisic, *Analytica Chimica Acta*, Volume 343, Issue 1-2, P.135-143, 1997.
- [63] D.M. Epstein, S. Choudhary, M.R. Churchill, K.M. Keil, A.V. Eliseev, J.R. Morrow, *Inorganic Chemistry*, Vol. 40, Issue 7, P. 1591-1596, 2001.
- [64] D. Barkat, M. Kameche, *Physics and Chemistry of Liquids*, Vol. 3, P. 289-293, 2007.
- [65] M. Hadj Youcef, T. Benabdallah, H. Ilikti, H. Reffas, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, Vol. 26, Issue 5, P. 534-555, 2008.
- [66] M. Hadj Youcef, T.Benabdallah, H. Ilikti, *J. Saudi Chem. Soc*, Vol. 1, Issue 10, P. 15- 20, 2006.
- [67] Y. Boukraa, D. Barkat, T. Ben abdellah, A. Tayeb, M. Kameche, *Physics and Chemistry of Liquids*, Vol. 6, P. 693-700, 2006.
- [68] A. Aidi, D. Barkat. *Journal of Coordination Chemistry*, Vol. 23, P. 4136-4144, December 2010.
- [69] E. Rafii, M. Giorgi, N. Vanthuynne, C. Roussel, *Arkivoc*, *Dynamic Stereochemistry and Chirality Laboratory - Marseille*, Vol. X, P.86-94, 2005.
- [70] E .Hadjoudis, *journal of Photochemistry*, Vol.17, Issue 2, P. 355-363, 1981.
- [71] S.R. Salman, S.K. Kanber, k.L. Arssalan, *Spectrosc. Lett*, Vol. 24, Issue 9, P. 1153, 1991.
- [72] M. A. El bayoumi, M.El Aasser , F. Abdelhalim, *J.Am.Chem. Soc*, Vol. 93, P. 586, 1971.
- [73] T.Wang, Y. Nagaosa, *Analytical sciences*, Vol. 17, P. 401-404, 2001.
- [74] T.C.Huang, T.H.Tsai, *Ind. Eng. Chem. Res*, Vol. 28, P. 1557-1562, 1989.

TITRE : Effet du diluant sur l'extraction liquide du cuivre (II) par la N-salicylidèneaniline

RESUME

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par la N-salicylidèneaniline dans différents solvants polaires et non polaires à 25°C.

Afin de mieux cerner le mode de coordination et d'extraction de la N-salicylidèneaniline, nous avons réalisé une étude concernant leur l'équilibre céto-énolique, leur configuration spatiale, ce qui a permis d'interpréter les résultats issus de leur utilisation dans l'opération de l'extraction liquide-liquide.

La stœchiométrie des complexes extraits a été déterminée par la méthode des pentes. Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type CuL_2 dans le cyclohexane, le n-heptane, le xylène, le 1-octanol et la méthylisobutylcétone. Dans le dichlorométhane et chlorofome, deux types des complexes extraits qui ont pour stœchiométries CuL_2 et CuL_2HL . Les spectres électroniques de ces complexes montrent qu'ils possèdent une géométrie octaédrique.

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

Cyclohexane > dichlorométhane > xylène~ chloroforme > n-heptane > 1-octanol > méthylisobutylcétone.

Mots clés : Extraction liquide-liquide

N-salicylidèneaniline

Cuivre(II)

Effet de diluant