

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



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

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

Option : Génie Chimique

*Etude stœchiométrique de la réaction  
d'extraction du Nickel (II) par le  
mélange HSA / 1-octanol*

Présenté par :  
**OUAHAB Mourad**  
Devant le jury composé de :

Président : M<sup>f</sup> . LAIADI Djemoui

Examineur : M<sup>me</sup> REHHALI Hanane

Encadreur : M<sup>me</sup> ALMI Sana

# *Remerciement*

Je remercie tout d'abord mon encadreur M<sup>me</sup> ALMI Sana qui m'a énormément guider et aider à réaliser ce mémoire de fin d'étude.

Je remercie également les membres des jurer, le président LAIADI Djemoui et l'examinatrice M<sup>me</sup> REHALI Hanane.

*J'adresse mes plus vifs remerciements a mon cousine OUAHAB Ahmed.*

*Je remercie profondément Monsieur , OUAHAB Abd elouahab , docteur l'université de Biskra pour aider à réaliser ce mémoire.*

Un grand merci à l'étudiant en doctorat BACHA Oussama et l'étudiante en doctorat GHERDOUH Amel pour aider à réaliser ce mémoire et la responsable de laboratoire de génie des procédés M<sup>me</sup> RADIA pour son collaboration.

A la fin, je tiens à remercies de fond du cœur ma famille et mes ami(e)s.

## Liste des figures

<b>Titre</b>	<b>page</b>
<b>Figure I.1 : Schéma représentatif des différentes étapes pour déterminer l'équilibre liquide-liquide</b>	<b>3</b>
<b>Figure II.1 : Structure générale d'une base de Schiff</b>	<b>25</b>
<b>Figure II.2 : Mécanisme d'obtention d'une base de Schiff.</b>	<b>26</b>
<b>Figure II.3 : Aldimine primaire.</b>	<b>26</b>
<b>Figure II.4 : Aldimine secondaire.</b>	<b>26</b>
<b>Figure II.5 : cétimine primaire</b>	<b>27</b>
<b>Figure II.6 : Cétimine secondaire</b>	<b>27</b>
<b>Figure II.7 : Schéma d'équilibre céto-énolique dans les bases de schiff issues de l'aldéhyde de salicylique et du 2-hydroxy naphthalaldéhyde.</b>	<b>27</b>
<b>Figure II.8 : Structure des bases de Schiff utilisées dans l'extraction du <math>\text{Cu}^{+2}</math></b>	<b>28</b>
<b>Figure II.9 : Structure des bases de Schiff utilisées dans l'extraction du <math>\text{Th}^{+4}</math></b>	<b>28</b>
<b>Figure III.1 : spectrophotomètre PRIM SECOMAM RS 232</b>	<b>33</b>
<b>Figure III.2 : spectrophotomètre PHOTO LAB 6100.</b>	<b>33</b>
<b>Figure III.3: pH-mètre model HANNA HI 2210.</b>	<b>34</b>
<b>Figure III.4: Centrifuge Nahita model 2698</b>	<b>34</b>
<b>Figure III.5 : Structure chimique du 1-octanol.</b>	<b>35</b>
<b>Figure III.6 : Structure chimique du chloroforme.</b>	<b>36</b>
<b>Figure III.7: le montage au reflux de la synthèse de l'anilinesalicylidéne</b>	<b>40</b>
<b>Figure III.8 : Montage de la procédure expérimentale de l'extraction.</b>	<b>41</b>
<b>Figure III.9 : Extraction du <math>\text{Ni}^{+2}</math> par la Salicylideneaniline dans le chloroforme.</b>	<b>43</b>
<b>Figure III.10 : Influence de la concentration en salicylidèneaniline.</b>	<b>44</b>
<b>Figure III.11 : Géométrie du complexe obtenu</b>	<b>45</b>
<b>Figure III.12 : spectres UV-Vis de complexe de Ni(II)-HSA</b>	<b>45</b>
<b>Figure III.13 : coordination octaédrique du complexe nickel(II)-HSA</b>	<b>46</b>
<b>Figure III.14 : Extraction du Nickel (II) par le mélange 1-octanol/HSA dans chloroforme.</b>	<b>48</b>

<b>Titre</b>	<b>page</b>
<b>Figure III.15 : Efficacité d'une extraction synergique.</b>	<b>49</b>
<b>Figure III.16 : Liaison hydrogène entre l'anilinesalicylidène et le 1-octanol.</b>	<b>50</b>
<b>Figure III.17 : influence de la concentration en 1-octanol.</b>	<b>50</b>
<b>Figure III.18 : Spectres visible des phases organiques aux cours de l'extraction synergique du Ni<sup>+2</sup> par le mélange 1-octanol/HSA dans chloroforme.</b>	<b>51</b>
<b>Figure III.19 : coordination octaédrique du complexe nickel(II)-HSA en présence de 1-octanol</b>	<b>52</b>

## Liste des tableaux

Titre	page
<b>Tableau I.1 : Applications et Etat d'Activités de L'Extraction Liquide-Liquide</b>	16
<b>Tableau I.2 : informations générales</b>	19
<b>Tableau I.3 : propriétés atomique</b>	20
<b>Tableau I.4 : propriétés physique</b>	21
<b>Tableau I.5 : propriétés chimique</b>	21
<b>Tableau III.1 : Propriétés physico-chimiques du 1-octanol</b>	36
<b>Tableau III.2 : Propriétés physico-chimiques du chloroforme.</b>	38
<b>Tableau III.3 : les caractères de (HSA)</b>	42
<b>Tableau III.4 : [HSA] = 0.4 M</b>	43
<b>Tableau III.5 : [HSA] = 0.8 M</b>	44
<b>Tableau III.6 : [HSA] = 1.6 M</b>	44
<b>Tableau III.7 : pour pH = 7.52</b>	45
<b>Tableau III.8 : [1-octanol] = 0 M ; [HSA] = 0.4 M</b>	48
<b>Tableau III.9 : [1-octanol] = 0.1 M ; [HSA] = 0.4 M</b>	48
<b>Tableau III.10 : [1-octanol] = 0.2 M ; [HSA] = 0.4 M</b>	48
<b>Tableau III.11 : [1-octanol] = 0.4 M ; [HSA] = 0.4 M</b>	48
<b>Tableau III.12 : [1-octanol] = 0.8 M ; [HSA] = 0.4 M</b>	48
<b>Tableau III.13 : [1-octanol] = 01 M ; [HSA] = 0.4 M</b>	48
<b>Tableau III.14 : [1-octanol] = 02 M ; [HSA] = 0.4 M</b>	48
<b>Tableau III.15 : [1-octanol] = 04 M ; [HSA] = 0.4 M</b>	49
<b>Tableau III.16 : [1-octanol] = 6.19 M ; [HSA] = 0.4 M</b>	49
<b>Tableau III.17 : pour pH = 7.94</b>	50
<b>Tableau III.18 : pour pH = 7.87</b>	51

# *Sommaire*

---

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>01</b>
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>GENERALITES ET DEFINITIONS</b>	
<b>I.1. généralité sur l'extraction liquide-liquide .....</b>	<b>02</b>
<b>I.1.1. Introduction.....</b>	<b>02</b>
<b>I.1.2. Historique .....</b>	<b>02</b>
<b>I.1.3. Détermination de l'équilibre liquide-liquide .....</b>	<b>03</b>
<b>I.1.4. Principe de base de l'extraction liquide – liquide .....</b>	<b>03</b>
<b>I.1.5. Paramètres de l'extraction .....</b>	<b>04</b>
<b>I.1.5.1. Expression du partage .....</b>	<b>04</b>
<b>I.1.5.2. Efficacité d'une extraction.....</b>	<b>06</b>
<b>I.1.5.3. Facteur de séparation <math>\alpha</math> .....</b>	<b>06</b>
<b>I.1.6. Système d'extraction.....</b>	<b>06</b>
<b>I.1.6.1. Extraction par solvation .....</b>	<b>06</b>
<b>I.1.6.2. Extraction par échange de cations .....</b>	<b>07</b>
<b>I.1.6.3. Extraction par échange d'anions.....</b>	<b>07</b>
<b>I.1.6.4. Extraction par chélation.....</b>	<b>08</b>
<b>I.1.7. Choix d'un solvant d'extraction et leur classification .....</b>	<b>09</b>
<b>I.1.7.1. Choix du solvant .....</b>	<b>09</b>
<b>I.1.7.1.1. Sélectivité.....</b>	<b>09</b>
<b>I.1.7.1.2. Capacité .....</b>	<b>09</b>
<b>I.1.7.1.3. Facilité de récupération.....</b>	<b>10</b>
<b>I.1.7.1.4. Densité.....</b>	<b>10</b>
<b>I.1.7.1.5. Adaptabilité .....</b>	<b>10</b>
<b>I.1.7.1.6. Points d'ébullition et stabilité thermique .....</b>	<b>10</b>
<b>I.1.7.1.7. Viscosité .....</b>	<b>10</b>
<b>I.1.7.1.8. Corrosivité .....</b>	<b>11</b>
<b>I.1.7.1.9. Coût.....</b>	<b>11</b>

---

---

I.1.7.1.10. Tension Inter faciale .....	11
I.1.7.1.11. Point de congélation.....	11
I.1.7.1.12. Toxicité et Inflammabilité .....	11
I.1.7.1.13. Chaleur Latente .....	11
I.1.7.2. Classification des différents systèmes d'extraction.....	11
I.1.7.2.1. Distribution par simple partage .....	12
I.1.7.2.2. Distribution impliquant un extractant chélatant et/ou acide (échange cationique).....	12
I.1.7.2.3. Distribution impliquant une solvatation en phase organique.	13
I.1.7.2.4. Distribution par formation de paires d'ions.....	14
I.1.8. Avantages de l'extraction liquide-liquide.....	14
I.1.9. Inconvénients de l'extraction liquide-liquide.....	15
I.1.10. Applications industrielles .....	15
I.1.11. Phénomène de synergie et antagonisme.....	17
I.1.11.1. Définition .....	17
I.1.11.2. Systèmes synergiques.....	17
<b>I.2. Généralité sur le nickel.....</b>	<b>18</b>
I.2.1. Introduction.....	18
I.2.2. Historique .....	18
I.2.3. Structure électronique, configuration de l'état fondamental.....	19
I.2.4. Les caractéristiques du nickel.....	19
I.2.4.1. Informations générales .....	19
I.2.4.2. propriétés chimiques .....	20
I.2.4.3. Propriétés atomiques .....	20
I.2.4.4. Propriétés physiques.....	20
I.2.4.5. Divers .....	21
I.2.5. Principaux degrés d'oxydation .....	21

---

---

I.2.6. Utilisations .....	22
I.2.7. L'importance industrielle et économique .....	23
I.2.8. La toxicité et l'importance biologique.....	24

## CHAPITRE II

### ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

II.1.Introduction .....	25
II.2.Généralités sur base de schiff.....	25
II.2.1.Généralité.....	25
II.2.2 Définition.....	25
II.2.3.Structure générale d'une base de Schiff.....	25
II.2.4 Mécanisme réactionnel .....	26
II.2.5 Classification des bases de Schiff.....	26
II.2.6.Caractérisation des bases de Schiff .....	27
II.2.6.1.Équilibre céto-énolique et les structures des bases de schiff .....	27
II.2.6.2.Quelques structures des bases de schiff utilisées dans l'extraction de différents métaux.....	27
II.2.7 Utilisation des bases de Schiff.....	28
II.8. Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par les bases de Schiff .....	28

## CHAPITRE III

### PARTIE EXPERIMENTALE

III.1. Introduction.....	33
III.2. Technique et appareillages utilisés.....	33
III.3. Les produits utilisés .....	33
III.4. Caractéristiques des produits .....	34
III.5. Préparation des solutions.....	36

---

---

<b>III.6. Synthèse et caractéristique de l'anilinesalicylidéne.....</b>	<b>39</b>
<b>III.6.1. Synthèse .....</b>	<b>40</b>
<b>III.6.2. Caractérisation.....</b>	<b>40</b>
<b>III.6.3. Procédure analytique de l'extraction.....</b>	<b>41</b>
<b>III.7.Résultats et discussion .....</b>	<b>41</b>
<b>A. Extraction de Nickel par HSA seule dans le chloroforme .....</b>	<b>42</b>
<b>A.1. Principe .....</b>	<b>42</b>
<b>A.2. Effet du pH .....</b>	<b>42</b>
<b>A.3.Effet de la concentration .....</b>	<b>44</b>
<b>B. Extraction de Nickel par le mélange 1-octanol/HSA dans chloroforme .....</b>	<b>46</b>
<b>B.1. Principe .....</b>	<b>46</b>
<b>B.2. L'effet de pH .....</b>	<b>46</b>
<b>B.3. Efficacité de l'extraction.....</b>	<b>49</b>
<b>B.4. Effet de la concentration de 1-octanol.....</b>	<b>50</b>
<b>B.5. Analyse spectrophotométrie des espèces extraites .....</b>	<b>51</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>52</b>
<b>Références .....</b>	<b>53</b>

---

# *Introduction générale*

**INTRODUCTION GENERALE :**

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité, car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, constitués notamment de métaux lourds, susceptibles de créer des nuisances importantes. Pour cela, diverses techniques de purification sont utilisées, parmi celle-ci la technique d'extraction liquide-liquide.

L'extraction liquide-liquide constitue une méthode de choix pour la séparation et la concentration des métaux à partir de solution diluées. Elle est aujourd'hui largement utilisée aussi bien dans les laboratoires de chimie analytique que par les industries pétroliers, pétrochimiques et pharmaceutiques.

Le travail réalisé, outre l'introduction et la conclusion générale se divise en trois chapitres dont :

- Le premier concerne les généralités et définitions ;
- Le seconde chapitre concerne les éléments bibliographie ;
- Le troisième chapitre est enfin consacré à l'étude stœchiométrique de la réaction d'extraction du nickel(II) par la HSA et le mélange HSA / 1- octanol.

*Chapitre I*  
*Généralités et*  
*Définitions*

## **I.1. généralité sur l'extraction liquide-liquide :**

### **I.1.1. Introduction :**

L'extraction liquide-liquide, encore appelée extraction par solvant, consiste à mettre en contact deux solutions non miscibles, l'une étant en général une solution aqueuse et l'autre une solution organique contenant un ou plusieurs extractant (E) et un diluant organique.

Les espèces situées en phase organique sont surlignées. On peut favoriser le passage d'un soluté d'une phase à une autre, par exemple de la phase aqueuse à la phase organique, en ajustant la composition de l'une ou l'autre des solutions, permettant ainsi la mise en oeuvre de réactions acide-base, par la formation de complexes ou de paires d'ions.

Le soluté peut ensuite être de nouveau extrait par une solution aqueuse de composition différente. 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, le passage du soluté de la phase organique à la phase aqueuse, on parle de "desextraction". L'extraction liquide-liquide présente de nombreux avantages, c'est une méthode de mise en oeuvre relativement facile et elle s'applique à de très nombreuses substances. En outre, ce procédé peut être utilisé, tant pour l'isolement de quantités importantes de substance que pour des éléments en traces.

### **I.1.2. Historique:**

Cette technique de séparation est connue depuis longtemps déjà. Au début de ce siècle, les chimistes connaissaient quelques complexes de métaux non chargés tels que  $\text{HgCl}_2$  qui pouvaient être extraits et qui suivaient la loi de distribution de Nernst.

Un seul cas d'extraction d'un complexe formé d'une association d'ions était connu depuis 1842 : "l'extraction du nitrate d'uranyle par le diéthyl-éther". La nouveauté depuis ces dernières années est que cette technique n'existe plus en tant que méthode isolée mais intervient de plus en plus en amont de différentes techniques d'analyses [1].

Actuellement, elle connaît un nouvel essor dans le domaine de l'hydrométallurgie, consécutif à la hausse des coûts des matières premières et au souci permanent de la protection de l'environnement [2].

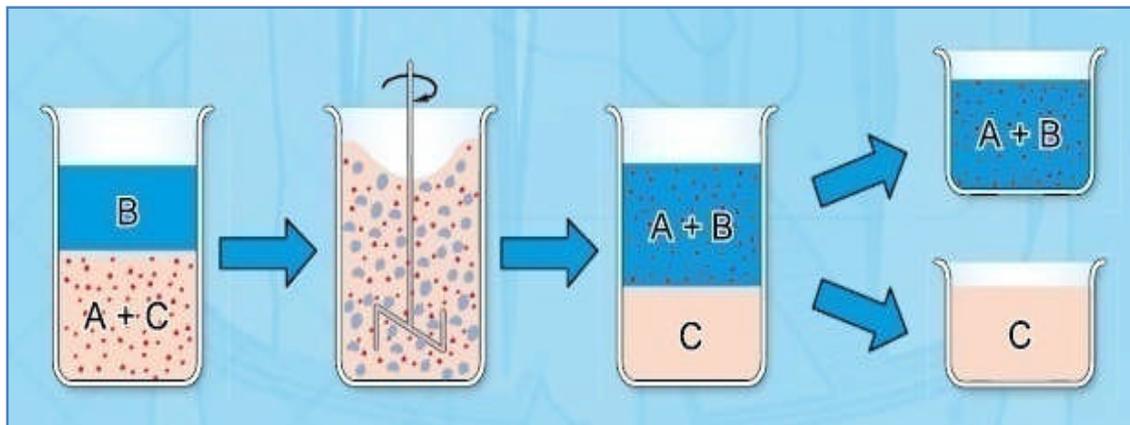
### **I.1.3. Détermination de l'équilibre liquide - liquide:**

Pour réaliser cette extraction liquide-liquide deux opérations distinctes doivent être effectuées :

1. Le mélange intime de deux phases par brassage (agitation).
2. La séparation des deux phases par décantation.

La durée de l'agitation est régie par la cinétique de transfert du soluté pour atteindre une concentration d'équilibre, tandis que la durée de décantation est conditionnée par le temps de séparation des deux phases non miscibles [3].

A l'équilibre, la phase aqueuse est dite (raffinat) et la phase organique (extrait). (Figure I.1) [4] :



**Figure (I.1):** Schéma représentatif des différentes étapes pour déterminer l'équilibre liquide-liquide (A: soluté, B: solvant, C: diluant).

#### I.1.4. Principe de base de l'extraction liquide – liquide :

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

Le processus de complexation a lieu à l'interface entre les deux liquides mis en contact. L'interface entre les deux phases se caractérise par une forte concentration des molécules d'agents complexant dont les groupement hydrophiles trempent dans la phase aqueuse; il se forme ainsi un front interfacial très polarisé qui a pour effet d'attirer de la phase aqueuse les molécules (cations + anion) des sels ou d'acides [5].

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

Durant ce transport, le potentiel chimique du soluté en phase organique s'accroît tandis que celui de la phase aqueuse diminue. L'égalité du potentiel chimique d'une molécule dans deux phases en équilibre, se traduit par la proportionnalité des activités relatives donc, approximativement par la proportionnalité des concentrations de cette molécule dans deux phases [6].

On peut donc écrire:

$$\mu_{M_{aqu}} = \mu_{M_{org}} \quad (1)$$

$$\mu_{M_{aqu}} = \mu_{M_{aqu}}^{\circ} + RT \ln a_{M_{aqu}} \quad (2)$$

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

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

$\mu_M$  : Potentiel chimique de la phase aqueuse.

$\mu_{\bar{M}}$  : Potentiel chimique de la phase organique.

$a$ : Activité chimique de M.

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

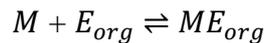
$P$ : Constante de partition.

### I.1.5. Paramètres de l'extraction :

#### I.1.5.1. Expression du partage :

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

Nous 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:

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

avec  $a_M$  et  $a_{\bar{M}}$ , respectivement les activités de M dans les phases aqueuse et organique.

On définit les activités dans l'échelle des molarités.

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

$$a_M = \frac{[M]\gamma_M}{C^{\circ}} \quad (6)$$

avec

$\gamma_{M_{aqu}}$  : Coefficient d'activité de  $M_{aqu}$ .

$[M]_{aqu}$ : concentration molaire de  $M_{aqu}$ .

$C_0$  : Concentration de référence, qui par convention est égale à 1 mol.L-1.

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

Trois cas peuvent se présenter:

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

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

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:

$$K = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aqu}} \cdot cte \quad (9)$$

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

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

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 (2).

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 :

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

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 ( $D \gg 1$ ) [7].

**I.1.5.2. Efficacité d'une extraction :**

L'extraction liquide-liquide d'une espèce peut être exprimée par son efficacité ou taux de cette espèce extraite en phase organique et s'exprime en pourcentage (%).

$$E\% = 100 \times \frac{C_{M(\text{org})}V_{M(\text{org})}}{C_{M(\text{org})}V_{M(\text{org})} + C_{M(\text{aqu})}V_{M(\text{aqu})}} = 100 \times \frac{D}{D + (V_{M(\text{aqu})}/V_{M(\text{org})})}$$

Dans le cas où les volumes des deux phases sont égaux ( $V_{M(\text{aqu})}/V_{M(\text{org})} = 1$ ) :

$$E\% = 100 \times \frac{D}{D+1} \quad (12)$$

**I.1.5.3. Facteur de séparation  $\alpha$  :**

Il est utilisé dans le cas où l'on souhaite séparer une substance M d'une substance N grâce à une extraction liquide-liquide, il est donné par le rapport des coefficients de distribution de M et de N, établis dans les mêmes conditions expérimentales [8]:

$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N} \quad (13)$$

**I.1.6. Système d'extraction :**

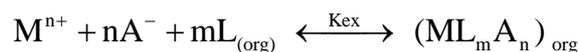
La formation des complexes métalliques électriquement neutres (et lipophiles) est nécessaire au transfert de phase. Elle peut être obtenue grâce à une interaction chimique entre l'ion métallique et la molécule organique extractante. Selon la nature chimique de l'extractant et le type d'interaction, on classe les phénomènes d'extraction en quatre catégories [9]:

- Extraction par solvataion (extractant neutre).
- Extraction par échange de cations (extractant acide).
- Extraction par chélation (agent chélateur).
- Extraction par échange d'anions (extractant basique).

**I.1.6.1. Extraction par solvataion:**

Les extractants les plus utilisés sont des composés neutres ayant plusieurs atomes donneurs d'électrons (O, N, S, P) susceptibles de former une liaison de coordination avec un acide de Lewis (proton ou cation métallique). L'espèce extraite se trouve solvatée sous forme moléculaire électriquement neutre [9].

L'extraction par solvataion d'un cation métallique  $M^{n+}$  d'un milieu aqueux contenant l'anion minéral  $A^-$  par un extractant L, est d'écrite par l'équilibre suivant :



Avec :

$$K_{ex} = \frac{[ML_m A_n]_{org}}{[M^{n+}]_{aq} [A^{-}]_{aq}^n [L]_{org}^m} \quad (14)$$

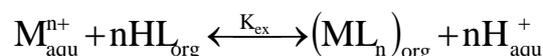
D'où :

$$\text{Log}D_M = \text{Log}K_{ex} + n\text{Log}[A^{-}]_{aq} + m\text{Log}[L]_{org} \quad (15)$$

D'après cette expression, le coefficient de distribution  $D_M$  augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extractant L dans la phase organique ou de l'anion  $A^{-}$  dans la phase aqueuse.

### I.1.6.2. Extraction par échange de cations :

Cette extraction est réalisée au moyen d'extractants qui sont des acides organiques lipophiles caractérisés par un groupement échangeur de proton ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $=\text{NH}_3$ ,  $-\text{SH}$ ,  $\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ , ..). L'extraction d'un cation métallique  $M^{m+}$  par un extractant acide HL est décrite par l'équilibre suivant :



Avec :

$$K_{ex} = \frac{[ML_n]_{org} [H^{+}]_{\text{aqu}}^n}{[M^{n+}]_{\text{aqu}} [HL]_{org}^n} \quad (16)$$

$$\text{D'où :} \quad \text{Log}D_M = \text{Log}K_{ex} + n\text{Log}[HL]_{org} + npH \quad (17)$$

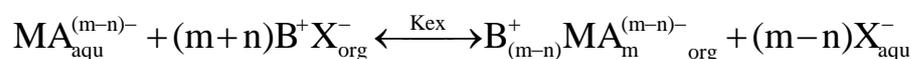
Ces extractions sont sensibles au pH ; un pH élevé favorise l'extraction.

### I.1.6.3. Extraction par échange d'anions :

Dans certains milieux aqueux, les ions métalliques peuvent se présenter sous forme de complexes anioniques.



L'extraction d'anions métallates est associée à des cations organiques [ammonium ( $R_4N^+$ ), arsonium ( $R_4As^+$ ), phosphonium ( $R_4P^+$ ).] accompagnés par un anion minéral  $X^-$ . L'équilibre d'extraction correspond dans un échange d'anions qui doit satisfaire à l'électroneutralité des phases :



Avec :

$$K_{\text{ex}} = \frac{[B_{(m-n)}^+ MA_{\text{org}}^{(m-n)-}]_{\text{org}} [X_{\text{aqu}}^-]^{(m-n)}}{[MA_{\text{aqu}}^{(m-n)-}]_{\text{aqu}} [B^+ X_{\text{org}}^-]^{(m-n)}} \quad (18)$$

D'où :

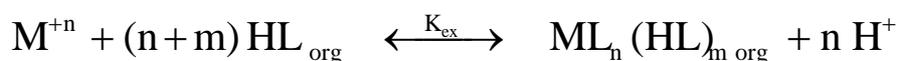
$$\text{Log}D_M = \text{Log}K_{\text{ex}} + (m+n)\text{Log}[B^+ X_{\text{org}}^-] - (m-n)\text{Log}[X_{\text{aqu}}^-] \quad (19)$$

D'après cette relation, l'augmentation de la concentration du cation organique ( $B^+$ ,  $X^-$ ) et la réduction de la concentration de l'anion  $X^-$  en phase aqueuse améliore l'extraction.

#### I.1.6.4. Extraction par chélation :

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.

L'extraction d'une espèce métallique  $M^{+2}$  par extractant chélatant acide notée  $HL_{(\text{org})}$  est décrite par l'équilibre suivant [10]:



Avec :

$$K_{\text{ex}} = \frac{[ML_n (HL)_m]_{\text{org}} [H^+]^n}{[M^{2+}] [HL]_{\text{org}}^{n+m}} \quad (20)$$

$$\text{D'où:} \quad \text{Log}D_M = \text{Log}K_{\text{ex}} + (n+m)\text{Log}[HL]_{\text{org}} + npH \quad (21)$$

### I.1.7. Choix d'un solvant d'extraction et leur classification:

Un solvant est un liquide qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans provoquer de modification chimique de ces substances et sans lui-même se modifier. Les solvants permettent de mettre en œuvre, d'appliquer, de nettoyer ou de séparer des produits [11].

#### I.1.7.1. Choix du solvant :

##### I.1.7.1.1. Sélectivité:

La sélectivité est la capacité d'un solvant à dissoudre une matière bien déterminée en présence d'autres substances. Il est primordial que ce paramètre soit pris en considération car plus la sélectivité est grande, mieux est la séparation.

Verterssian et Fenske ont défini le facteur de sélectivité comme le rapport de distribution de l'un des constituants aromatiques dans un système constitué de trois composés (solvant / aromatiques / non aromatiques).

$$\text{Sélectivité :} \quad S_{ij} = \frac{Y_i}{Y_j} = \frac{K_i}{K_j} \quad (22)$$

**K<sub>i</sub>** : Coefficient de distribution des aromatique.

**K<sub>j</sub>** : Coefficient de distribution des non aromatiques.

**Y** : Le coefficient d'activité des composés i,j.

##### I.1.7.1.2. Capacité :

La capacité ou la solvabilité indique le pouvoir d'un solvant à dissoudre une quantité raisonnable de la matière à séparer tout en maintenant une bonne sélectivité. Elle peut s'exprimer par la mesure du coefficient de distribution des aromatiques entre la phase des hydrocarbures et celle des solvants.

$$\text{Capacité} = \frac{\text{xi dans la phase d'extractlon}}{\text{xi dans la phase raffinat}}$$

La plupart du solvant a une grande influence sur le processus d'extraction. Si la capacité est très faible, une grande quantité de solvant est nécessaire pour une séparation donnée ; donc la capacité détermine le taux de circulation du solvant et la taille des équipements d'une usine.

La plupart des solvants ayant une grande capacité possèdent une faible sélectivité et vice versa. Le solvant idéal est celui qui a une grande capacité et sélectivité.

**I.1.7.1.3. Facilité de récupération :**

Puisque de grandes quantités de solvant sont utilisées dans un processus d'extraction, la température du solvant du raffinage et la solution extraite doit être facile à faire.

La distillation est la méthode de récupération la plus utilisée, toutefois le solvant doit posséder une grande pression de vapeur, une faible chaleur de vaporisation et son ébullition proche des matières à extraire.

La récupération du solvant est généralement une opération très coûteuse dans une usine. Le choix de la méthode de régénération est basé sur des considérations économiques.

**I.1.7.1.4. Densité :**

Pour mettre en place avec succès un processus d'extraction, cela dépend de la différence de densité entre les phases d'extraction. La différence de densité montre un dépôt rapide et par conséquent un grand dépôt dans l'extracteur.

La relation entre la densité et la composition relatives aux phases peut être également importante pour éviter l'inversion de densité. La phase du solvant devrait être la plus lourde à un moment donné et plus légère au bout de l'extracteur.

**I.1.7.1.5. Adaptabilité :**

Un solvant devrait être utile pour l'extraction d'une grande variété de produit. Il serait souhaitable par exemple d'utiliser le même solvant et les mêmes équipements pour l'extraction de plusieurs produits. L'adaptabilité à de petits changements dans la composition du champ ou à de grands changements dans les produits désirés, crée un avantage économique pour un solvant flexible.

**I.1.7.1.6. Points d'ébullition et stabilité thermique :**

Le point d'ébullition du solvant détermine les conditions de chaleur requises pour la séparation par distillation des aromatiques du solvant. Plus le point d'ébullition est élevé, plus grand est la chaleur requise pour élever le solvant à sa température d'ébullition.

**I.1.7.1.7. Viscosité :**

Les liquides ayant une faible viscosité sont plus faciles à manipuler que les liquides visqueux qui cependant ne sont pas difficiles à mélanger mais présentent souvent des problèmes de fluidité.

**I.1.7.1.8. Corrosivité :**

Un solvant ne doit pas impliquer de graves problèmes de corrosion aux matériaux ordinaires. Le système d'extraction et de récupération utilisant des alliages spéciaux est onéreux.

**I.1.7.1.9. Coût :**

Une large gamme de solvant est utilisée dans les opérations d'extraction tout particulièrement dans l'industrie. Evidement, le coût du solvant doit être bas pour rentabiliser l'investissement utilisé.

Les pertes de solvant causées par les fuites dans les équipements entraînent une grande décomposition imprévue et une récupération déficiente du solvant des produits. Ces pertes peuvent être appréciables et l'utilisation d'un solvant cher rend le processus d'extraction non faisable.

**I.1.7.1.10. Tension Inter faciale :**

Une faible tension inter faciale entre les phases améliore le mélange, mais une forte tension inter faciale améliore dans certains cas les caractéristiques qui peuvent être changées par l'ajout d'agents en vue d'améliorer le mélange des phases.

**I.1.7.1.11. Point de congélation :**

Le solvant doit avoir un point de congélation assez bas afin de réaliser l'extraction à une température modérée et être stocké convenablement à une température ambiante.

**I.1.7.1.12. Toxicité et Inflammabilité :**

Les grandes quantités de solvant hautement toxiques et inflammables sont difficiles à manipuler mais ceux-ci ne présentent aucun danger si des équipements appropriés sont utilisés.

**I.1.7.1.13. Chaleur Latente :**

Si le solvant est récupéré par vaporisation à partir des produits extraits ou raffinés, le coût de l'opération de récupération est directement en relation avec la chaleur latente [12].

**I.1.7.2. Classification des différents systèmes d'extraction**

La distribution d'une espèce donnée entre les phases mise en jeu dans les opérations d'extraction liquide-liquide, peut être de nature chimique ou physique. Dans le premier cas, des réactions chimiques entre l'espèce à extraire et des réactifs, appartenant ou ajoutés au

milieu, ont souvent lieu pour former une entité extractible qui est une espèce plus complexe et douée d'affinité pour le solvant servant à l'extraction. Dans le cas de nature physique, la distribution de l'espèce au cours de l'extraction ne dépend que de sa solubilité dans les deux phases dans lesquelles la nature chimique de cette espèce est identique. Plusieurs systèmes de classification existent dans la littérature. Cependant deux systèmes prédominent. Le premier est présenté par Tremillon [13] et le second par Marcus et Kertes [14]. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à ce dernier. La classification de Marcus et Kertes est fondée sur le type de mécanisme d'extraction mise en oeuvre lors de l'extraction. Les auteurs différencient les extractants selon leurs propriétés chimiques. Quatre systèmes d'extraction sont recensés:

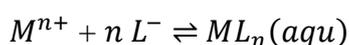
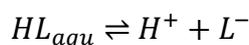
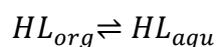
- Distribution par simple partage
- Distribution impliquant un extractant aux propriétés chélatantes et/ou acide
- Distribution impliquant une solvation en phase organique
- Distribution par formation de paires d'ions

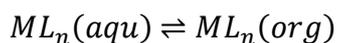
#### **I.1.7.2.1. Distribution par simple partage**

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.

#### **I.1.7.2.2. Distribution impliquant un extractant chélatant et/ou acide (échange cationique)**

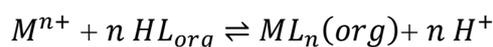
Le cas le plus courant correspond à l'extraction d'un cation métallique  $M^{n+}$  par un extractant chélatant HL situé dans la phase organique (le diluant est inerte chimiquement). Le complexe formé  $ML_n$  est neutre électriquement et "complètement" coordonné. L'extractant HL est généralement beaucoup 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:

$$K = \frac{a_{H^+}^n a_{ML_n(org)}}{a_{M^{n+}} a_{ML_n(org)}^n} \quad (23)$$

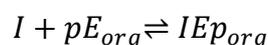
L'extractant se comporte comme un acide faible vis-à-vis du métal à extraire. Ainsi, le pH a une très forte influence sur l'extraction.

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, des acides organophosphorés, les hydroxyoximes et les hydroxy bases de Schiff.

### **I.1.7.2.3. Distribution impliquant une solvation en phase organique :**

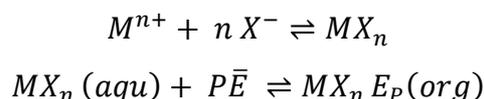
La plupart des espèces solubles en phase aqueuse sont, dans une certaine mesure, des espèces solvatées par l'eau. Par contre, en phase organique, cela n'est pas toujours aussi évident. En effet, nous venons de voir que dans le cas d'un échange cationique dans un diluant inerte, il n'y avait pas que de 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. A titre d'exemple, on peut citer les cétones, les alcools, les amides, les sulfoxydes, les organophosphates ou oxyde de phosphore. L'extraction par solvation pour une espèce I peut se résumer ainsi:

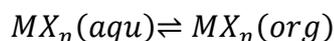


Si l'espèce à extraire n'est pas électriquement neutre, sa couche électronique externe doit alors être complétée par formation d'une liaison avec un autre élément de charge opposée. C'est ce qui se passe avec un ion métallique  $M^{n+}$ . Un contre-ion, halogène  $X^{-n}$  par exemple, joue le rôle de ligand afin de former un complexe neutre  $M^{Xn}$ .

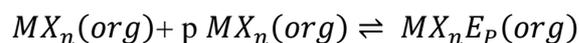
Ce dernier, si sa couche électronique externe le permet (couche insaturée), peut alors être solvaté en phase organique par un extractant approprié:



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:

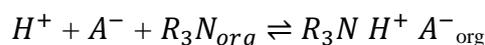


#### I.1.7.2.4. Distribution par formation de paires d'ions

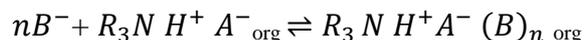
L'extraction de complexes acides est fortement dépendant de la formation en phase organique de cations (issus d'un contact avec un acide minéral), solvatés par un solvant approprié. Le cation "hydronium" est alors neutralisé par le complexe anionique formé par le métal et le ligand approprié. Il s'agit 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.1.8. Avantages de l'extraction liquide-liquide:

L'extraction liquide-liquide demeure la technique de purification la plus employée au laboratoire et cela pour ses divers avantages qu'elle présente par rapport à d'autres opérations, citons quelques principaux de ses avantages [15] :

- Facilité de mise en oeuvre
- Rapidité

- Moindre coût
- Application à de grandes quantités ou même à des traces.

### **I.1.9. Inconvénients de l'extraction liquide-liquide**

- Nécessite de grands volumes de solvants
- Le solvant doit être miscible avec l'eau
- Difficile à automatiser

### **I.1.10. Applications industrielles :**

L'extraction liquide-liquide est, après la distillation le procédé de séparation le plus employé en industries chimiques, para chimiques ( pharmacie, biotechnologie ) et en agro-alimentaire [16].

L'essor industriel des procédés d'extraction liquide-liquide en chimie minérale a son origine dans les besoins de l'industrie nucléaire en sels de pureté exceptionnelle. Au cours de la période 1960-1970 l'application généralisée de cette technique s'est accentuée dans le domaine de l'hydrométallurgie, favorisée par la mise au point d'un complexant spécifique du cuivre (chélate). Actuellement fonctionnent 200 unités industrielles hydrométallurgiques, assurant la récupération, la séparation et la purification de très nombreux métaux [16].

De plus l'extraction liquide-liquide est appliquée à la fabrication de l'acide phosphorique très pur, du brome, du nitrate de potassium, et des acides nitrofluorhydriques.

En chimie organique, les applications sont aussi nombreuses et importantes tant au point de vue quantitatif (pétrochimie) que qualitatif (industries alimentaires et pharmaceutique, récupération des polluants dans des effluents d'usin

Tableau (I.1) : Applications et Etat d'Activités de L'Extraction Liquide-Liquide

Industrie	Pétrochimique	Chimique	Alimentaire et Pharmaceutique	Métallurgique	Nucléaire	Environnemental
Applications	* Production d'aromatiques * Purification du Pétrole * Alkylation	* Synthèse de polymères Fibres, Pesticides, Herbicides...	* Récupération des antibiotiques et Vitamines * Purification des produits génétiques	* Récupération et purification des métaux	* Traitement des Déchets	* Traitement des eaux polluées * Récupération et recyclage de sous produits.
Activités	Optimisation de Procédés	Optimisation et développement du procédé	Optimisation et développement du procédé	Recherche de solvants plus efficaces	Développement de procédés	Optimisation et développement du procédé

### I.1.11. Phénomène de synergie et antagonisme :

#### I.1.11.1. Définition :

La définition du phénomène de synergie en extraction liquide-liquide est donnée par M. Taube [17]. La synergie est l'augmentation du coefficient de distribution d'un métal par utilisation d'un mélange de deux extractants. L'effet inverse est appelé synergie négative ou antagonisme.

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

$$S = \text{Log} \frac{D_{1,2}}{D_1 + D_2} \quad (24)$$

$S > 0$  synergie positive

$S < 0$  synergie négative

$S = 0$  pas d'effet

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

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

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

#### I.1.11.2. Systèmes synergiques :

T.V. Healy [18] 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 [19], 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.2.GENERALITE SUR LE NICKEL :

### I.2.1. Introduction:

Le nickel est un élément chimique, de symbole Ni et de numéro atomique 28. L'étymologie du mot provient du suédois kopparnickel, ce qui signifie « faux cuivre » et de l'allemand kupfernickel, pour « cuivre du diable ». Ces appellations proviennent de l'impossibilité d'extraire le cuivre de ce qu'on croyait à l'époque du minerai de cuivre; on croyait que le "minerai de cuivre" avait subi un mauvais sort des démons. En fait, l'erreur était que les gens confondaient le minerai de cuivre avec celui de nickel qui est un élément propre, distinct du cuivre [20].

### I.2.2. Historique:

L'utilisation du nickel est très ancienne, et l'on peut le remonter jusqu'à 3500 av. J.-C. Des bronzes trouvés en Syrie possèdent une teneur en nickel jusqu'à 2 %. De plus d'anciens manuscrits chinois suggèrent que « le cuivre blanc » était utilisé en Chine entre le XVIII<sup>e</sup> siècle av. J.-C. et le XV<sup>e</sup> siècle av. J.-C.. Toutefois vu que le minerai de nickel était souvent confondu avec celui d'argent, sa connaissance et ses usages ne seront développés que bien plus tard.

La niccolite, minéral de nickel, était très appréciée pour sa capacité à colorer le verre en vert. En 1751, le baron Axel Frederik Cronstedt essaya d'extraire du cuivre de ce Kupfernickel, «cuivre du diable », et obtint à la place un métal blanc qu'il appela nickel.

Aux états-Unis, nickel ou nick , dans le langage populaire désigna d'abord le cent Indien de cupro-nickel, introduit en 1859. En 1865, la désignation se transféra à la pièce de trois cents, et l'année suivante à la pièce de cinq cents dite Shield (Armoiries). La première pièce de monnaie de nickel pur est suisse et date de 1881 [21].

L'utilisation du nickel dans les aciers utilisés pour les blindages lors de la Seconde Guerre mondiale a pu entraîner chez les divers belligérants des restrictions dans son utilisation dans les pièces de monnaie.

Le nickel est la principale richesse de la Nouvelle-Calédonie, le territoire possédant à lui tout seul environ 30 % des réserves mondiales, découvertes par l'ingénieur Jules Garnier en 1864. Le plus gros projet métallurgique au monde est actuellement en construction en Nouvelle-Calédonie. D'autres gisements importants sont exploités en Russie, dans la région de Norilsk. 27 % de la production mondiale de nickel provient de mines situées dans le cratère d'impact de Sudbury [22].

### I.2.3. Structure électronique, configuration de l'état fondamental [23]:

Le nickel appartient à la 4<sup>ème</sup> ligne et à la 10<sup>ème</sup> colonne de la classification périodique, soit encore la première ligne des éléments de transition et la 8<sup>ème</sup> colonne du bloc d. il a pour structure électronique  $_{18}[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ . Dans la croûte terrestre, le nickel est le 7<sup>ème</sup> métal de transition le plus abondant et le 22<sup>ème</sup> élément: 80 ppm.

### I.2.4. Les caractéristiques du nickel:

**Tableau (I.2) : Informations générales**

Série chimique	métaux de transition
Masse volumique	8,902 g cm <sup>-3</sup> (25 °C) [24]
Dureté	4
Couleur	Blanc argenté, reflet gris

**I.2.4.1. propriétés chimiques [26]:**

Le métal de nickel est peu réactif car il s'oxyde facilement et l'oxyde le protège de réactions ultérieures. On peut donc s'en servir comme pièce de monnaie d'usage courant. Il est utilisé comme catalyseur de réactions d'hydrogénation (Nickel de Raney). L'ion le plus répandu est l'ion  $\text{Ni}^{2+}$  de couleur verte. C'est un élément de transition qui forme de nombreux complexes le plus connu est l'hexaaquanickel(II),  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ .

Le nickel est l'un des quatre éléments qui sont ferromagnétiques au voisinage de la température ambiante, les trois autres étant le fer, le cobalt et le gadolinium.

Les enzymes hydrogénases bimétalliques NiFe catalysent la formation de dihydrogène à partir de protons. C'est une chaîne antiferromagnétique de nickel(II) qui a permis de caractériser expérimentalement en 1987 la conjecture théorique de F.D.M. Haldane (il existe un gap en énergie entre l'état fondamental singlet et le premier état excité triplet d'une chaîne antiferromagnétique de spins  $S=1$ ), ouvrant la voie à d'importantes études sur les échelles de spin, les couplages spin-spin et l'interprétation de la supraconductivité.

**Tableau (I.3) : Propriétés atomiques**

Masse atomique	58,6934 ± 0,0002 u [24]
Rayon atomique (calc)	135 pm (149 pm)
Rayon de covalence	1,24 ± 0,04 Å° [25]
Rayon de van der Waals	163 pm
Etat(s) d'oxydation	2,3
Oxyde	faiblement basique
Structure cristalline	Cubique à faces centrées

**Tableau (I.4) : Propriétés physiques:**

Etat ordinaire	solide (ferromagnétique)
Point de fusion	1455 °C [24]
Point d'ébullition	2913°C [24]
Energie de fusion	17,47 kJ*mol <sup>-1</sup>
Energie de vaporisation	370,4 kJ*mol <sup>-1</sup>
Volume molaire	6,59x10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
Pression de vapeur	237 à 238 1452,85°C238
Conductivité électrique	14,3x106 S* m <sup>-1</sup>
Electronégativité (Pauling)	1,91

**Tableau (I.5) : propriétés chimiques:**

Chaleur massique	440 J*kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> à 20 °C [26]
Conductivité thermique	90,7 W*m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Solubilité	sol. dans HNO <sub>3</sub> , HCl + ions Pt(IV) [27], HCl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] [28]
Enthalpie de fusion / kJ mol <sup>-1</sup>	17.6
Enthalpie d'évaporation / kJ mol <sup>-1</sup>	374.8
Chaleur d'atomisation / kJ mol <sup>-1</sup>	427.659

**I.2.4.2. Principaux degrés d'oxydation [23]:**

Le nickel existe essentiellement aux degrés d'oxydation 0 (métal) et +2 On peut le rencontrer au degré d'oxydation -I dans l'ion  $[\text{Ni}(\text{CO})_6]^{2-}$ , +I dans le composé  $[\text{NiBr}(\text{PPh}_3)_3]$ , +III dans l'ion  $[\text{NiF}_6]^{3-}$ , + IV dans l'ion  $[\text{NiF}_6]^{2-}$

Au degré d'oxydation +II, le spin dépend de la géométrie : Spin S=1 pour un site octaédrique (NiO,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ) et spin S = 0 pour un site plan carré ( $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ )

Le nickel est souvent associé dans les minerais au fer, cobalt, cuivre et chrome. Les minerais les plus utilisés pour extraire le nickel sont:

- des sulfures (65% de la production de Ni) comme la pentiandite,  $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$ , associée en général à de la pyrrhotite ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ), de la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) et de la chalcopryrite ( $\text{CuFeS}_2$ ).

- des oxydes (35 % de la production de Ni). Ils ne contiennent pas de cuivre ni de métaux précieux, mais renferment du cobalt. On distingue dans les latérites:

- ❖ les minerais silicatés comme la garniérite  $(\text{NiMg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
- ❖ les limonites nickélicifères  $(\text{Fe,Ni})\text{O}(\text{OH})_n\text{H}_2\text{O}$  dans lesquelles le nickel se substitue au fer dans la goethite ( $\text{FeOOH}$ ). Elles sont appelées latérites en Nouvelle Calédonie.

Il existe à l'état naturel dans des enzymes (hydrogénases nickel-fer, exemple Desulfovibrio (D.) gigas) présentes dans certaines bactéries et archées.

### **I.2.6. Utilisations:**

- Le nickel entre dans la composition de plusieurs familles d'alliages métalliques. En dehors des aciers inoxydables (qui n'appartiennent pas à la famille des alliages de nickel mais à celle des aciers), les alliages de nickel peuvent être classés en trois catégories:
- Les alliages fer-nickel: ils sont utilisés pour leurs propriétés physiques, parfois étonnantes. Par exemple, l'invar, alliage fer-nickel contenant 36 % de nickel, est quasiment non dilatable en dessous de 200 °C. Il y est utilisé en cryogénie (cuve des navires méthaniers), en physique des lasers (éléments de structure) ou dans les écrans de téléviseurs cathodiques (shadowmask). Les propriétés physiques des alliages fer-nickel mises à profit sont les propriétés magnétiques (Mu-métal, alliages à forte perméabilité magnétique, alliages à bas point de curie, alliages magnétostrictifs), élastiques (alliages à très faible coefficient thermoélastique), ainsi que leurs extraordinaires propriétés de dilatation (alliages non dilatables ou à dilatation contrôlée)
- Les alliages cuivre-nickel (cupronickels): ils présentent une très bonne résistance à la corrosion en milieu acide ou marin, ainsi qu'une bonne aptitude à la mise en forme et au soudage.
- Les superalliages: c'est ainsi qu'on appelle une famille d'alliages de composition complexe, à base de nickel (ou de cobalt), comme le nichrome, présentant une excellente résistance à la corrosion sèche à haute température et de très bonnes propriétés mécaniques (limite élastique élevée, résistance au fluage). ce sont des matériaux de choix pour les turboréacteurs (aéronautique) et certaines chaudières. Le développement de ces alliages a accompagné celui des moteurs d'avion depuis le milieu du XX<sup>e</sup> siècle.

- Des sels de nickel (hydroxycarbonate, chlorure, sulfate, hypophosphite ... ) sont utilisés dans différentes industries telles que l'électronique, la catalyse, la galvanoplastie. > certaines enzymes utilisent du nickel comme centre catalytique.
- Le nickel de Raney catalyse l'hydrogénation.
- Le nickel est aussi utilisé dans la cathode des piles alcalines nickel-dioxyde de manganèse, et des accumulateurs alcalins nickel-cadmium, nickel-métal hydrure et nickel-zinc.
- Le nickel pur est utilisé pour certains types de cordes de guitare électrique. Il entre également dans la composition du fil dentaire.
- Il est utilisé en bijouterie avec de l'or afin d'obtenir une meilleure tenue mécanique - ainsi que des couleurs originales. Ainsi, du cuivre, du nickel et de l'or donnent de l'or jaune ou rosé. L'or et nickel donnent de l'or blanc.
- Un autre débouché « historique » du nickel reste les pièces de monnaie, où les qualités de malléabilité et de résistance du produit sont particulièrement appréciées. Ainsi, on trouve du nickel dans les pièces américaines, canadiennes et dans les pièces d'un et de deux euros.
- Enfin, une utilisation possible, mais encore hypothétique en 2012, serait le catalyseur d'énergie de Rossi et Focardi.

Il convient de remarquer que, pour certains usages, le nickel pourrait être remplacé par d'autres éléments ex: platine et palladium pour l'hydrogénation, cobalt pour les alliages magnétiques ou inoxydables. Le nickel est utilisé principalement en raison de son faible coût d'extraction et de traitement par rapport aux autres solutions techniquement envisageables à ce jour.

### **I.2.8. L'importance industrielle et économique [23]:**

Dur, malléable et ductile, ses propriétés mécaniques sont proches de celles du fer et permettent la préparation de nombreux alliages. L'utilisation la plus importante concerne les aciers inoxydables, 58% de la production. Le reste de la production se répartit en alliages à base de nickel 14%, aciers alliés (< 4% de nickel) 9%, nickelage 9%, batteries 4 % et monnaies 2%. Les pièces d'un et deux euros comportent des alliages de nickel (voir le dossier « cuivre »).

Le recyclage fournit 50 % du nickel destiné à la production des aciers inoxydables (le nickel contenu dans les aciers inoxydables est réutilisé lors du recyclage des aciers) et 20 % des autres utilisations. Les principaux producteurs sont la Russie, l'Indonésie, le Canada,

l'Australie et la Nouvelle Calédonie pour une production annuelle totale de 1,4 millions de tonnes.

### **I.2.8. La toxicité et l'importance biologique [23]:**

Le nickel et ses dérivés sont toxiques. La poussière de nickel est cancérigène. Le nickel est par ailleurs source de nombreuses allergies. Le nickel est rangé parmi les oligo-éléments essentiels à faible risque de carence chez l'homme.

*Chapitre II*

*Eléments*

*Bibliographie*

## II.1. Introduction :

Dans cette partie, nous allons focaliser nos travaux sur de nouveaux ligands résultant de la condensation entre une amine primaire et une acétone, généralement appelés base de Schiff, ces ligands ont montré d'énormes potentialités en terme de complexation vis-à-vis de centres métalliques. Très attractifs, ces ligands possèdent l'avantage de pouvoir être façonnés à souhait avec une multitude de fonctions chimiques et de groupements donneurs suivant les applications voulues. Cette famille riche de ligands, comme l'acétylacétone, est très utilisée dans le domaine du magnétisme moléculaire.

## II.2. Généralités sur base de schiff :

### II.2.1. Généralité :

Les bases de Schiff, nommé d'après Hugo Schiff en 1864 [29]. Elles sont des ligands largement exploités en chimie médicale et chimie de coordination, et ce revient à la simplicité de leurs préparation, la diversité de leurs application par le biais de la stabilité relative de leurs complexes avec la majorité des métaux de transition, ces ligands présentent des intérêts potentiels très variées pour un grand nombre de domaines interdisciplinaires [30].

### II.2.2 Définition :

Une base de Schiff est définie comme étant le produit résultant de la condensation d'une amine primaire avec une cétone ou aldéhyde. C'est un composé comportant une double liaison C=N avec l'atome d'azote lié à un groupe aryle ou alkyle [30].

Les bases de Schiff au sens large ont une formule générale de type  $R^1R^2C=NR^3$ , où R est une chaîne organique. Dans cette définition la base de Schiff est synonyme d'azométhine. Certains limitent la définition aux aldimines secondaires (azométhines ou le carbone n'est lié qu'à un seul hydrogène), et ont donc pour formule générale  $RCH=NR'$ .

La chaîne carbonée sur l'atome d'azote fait des bases de Schiff (une imine) stable. Les bases de Schiff dérivées de l'aniline, où  $R^3$  est donc un phényle ou un phényle substitué sont appelées aniles.

### II.2.3. Structure générale d'une base de Schiff :



Figure 2 : Structure générale d'une base de Schiff

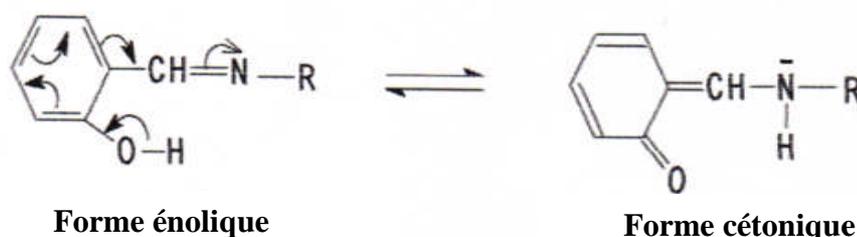


### II.2.6. Caractérisation des bases de Schiff :

Les fréquences de vibration du groupe azométhine (C=N) des ligands des bases de Schiff sont comprises entre  $1603 - 1680 \text{ cm}^{-1}$  selon la nature des différents substituons sur les atomes du carbone et d'azote. Cette propriété fait de la spectroscopie infrarouge une technique de choix pour l'identification de ce groupement fonctionnelle. La RMN du proton H<sub>1</sub> est aussi un moyen puissant pour l'élucidation des caractéristiques structurales des (BS.s) en solution, particulièrement pour l'étude des tautomerismes ceto-enolique et thione-thiolique. L'UV-Vis des composés contenant un chromophore non-conjugué sont caractérisés par des spectres de transition de type  $n-\pi^*$  dans l'intervalle 235 –272 nm [30].

#### II.2.6.1. Équilibre céto-énolique et les structures des bases de schiff :

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 (schéma 3).

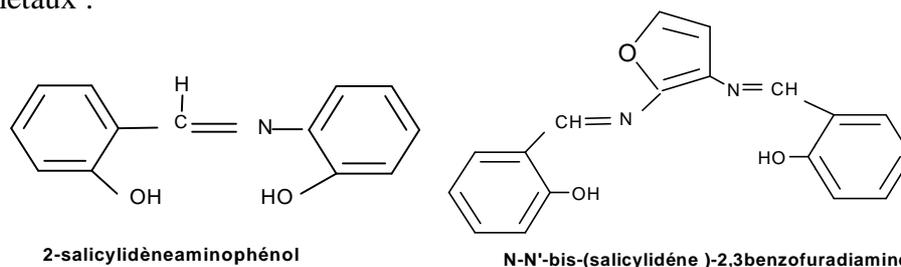


**Schéma 3 :** Équilibre céto-énolique dans les bases de schiff issues de l'aldéhyde de salicylique et du 2-hydroxy naphthalaldéhyde.

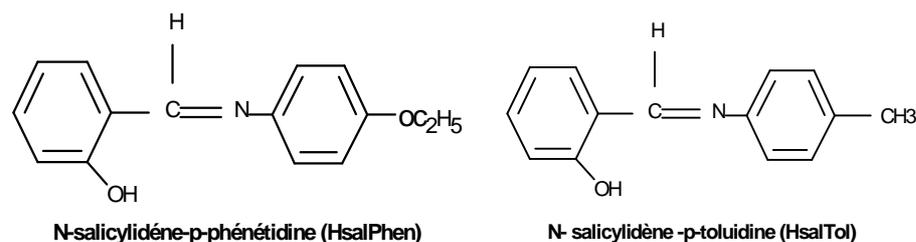
#### II.2.6.2. Quelques structures des bases de schiff utilisées dans l'extraction de différents métaux:

L'utilisation de base de schiff en tant qu'extractant a fait l'objet de travaux divers depuis le début des années 70 et ne cesse de préoccuper les chercheurs à nos jours.

Nous présentons ici quelques structures des bases de schiff utilisées dans l'extraction de différents métaux :



**Figure (I.4):** Structure des bases de Schiff utilisées dans l'extraction du  $\text{Cu}^{+2}$  [33, 34].



**Figure (I.5) :** Structure des bases de Schiff utilisées dans l'extraction du  $\text{Th}^{+4}$  [35, 36].

### II.2.7. Utilisation des bases de Schiff :

L'importance des bases de Schiff réside dans leurs utilisation comme antibactérienne, anti tuberculose, anticancéreux et anti tumeurs, ainsi que leurs capacités de capturer les ions métalliques. Les bases de Schiff jouent un rôle important dans la chimie analytique et industrielle, comme elles ont l'habitude de résister à la corrosion des métaux [32].

### II.3. Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par les bases de Schiff :

Dans cette partie, nous allons tenter de citer les travaux les plus récents et les applications de ces complexes de métaux de transition – bases de Schiff symétriques ou non symétriques.

L'utilisation des Bases de Schiff en extraction liquide-liquide des métaux remonte au 1969. Des articles publiés de J. AGGETT et coll [37] concernent l'extraction par solvant en utilisant des réactifs qui sont capables de fonctionner en tant que ligands doublement chargés. Les réactifs étudiés précédemment ont inclus l'acide salicylique et les composés connexes [37-40] et malonique alkyle [41]. Ces auteurs ont étudié le comportement de l'extraction par solvant d'un autre type de ligand potentiellement doublement chargé. Des bases de Schiff formées par la condensation d'une mole de diamine avec deux moles de  $\beta$ -dicétone ou l'aldéhyde salicylique. Les composés de ce type sont connus pour former des chélates quadridentate avec un certain nombre de cations bivalents, et en particulier ceux du cuivre (II) ont été largement étudiés [42-44]. En plus de la détermination des caractéristiques d'extraction par solvant, l'utilisation de certains de ces réactifs dans la détermination de cuivre (II) par spectrophotométrie et par spectroscopie d'absorption atomique a également été étudiée.

Plus récemment, beaucoup d'études ont été réalisés en utilisant ces composés comme extractant vu leur sélectivité vis-à-vis un nombre de cation métallique.

Shigeki Abe et coll [45] ont synthétisé des acycliques et macrocycliques des bases de Schiff contenant des sous-unités de bisphénol et l'effet des atomes de ligand sur l'extraction liquide-liquide de manganèse (II), le cuivre (II) et zinc (II) a été étudiée. Les groupes phénol sur la base de Schiff ont conduit à une forte augmentation dans le pourcentage de l'extraction des ions des métaux de transition. La substitution du groupe méthoxy de OH phénoliques de ligands conduit à une diminution marquée de l'extraction des ions métalliques. En comparant avec la macrocyclique base de Schiff, l'homologue acyclique correspondant a été trouvé avoir une réactivité raisonnable vers les ions métalliques et une meilleure solubilité dans les solvants organiques. Le cuivre (II) des complexes avec des bases de Schiff acycliques sont quantitativement extraits dans le nitrobenzène sans la présence de contre-anions encombrants. La séparation mutuelle des Zinc (II), le cuivre (II) et le manganèse (II) peuvent être atteints par un choix approprié du pH et de l'agent d'extraction.

Naoki Hirayama et coll [46] ont étudié La nature des ligands de type di-base de Schiff-sulfonamide telles que la N, N'-bis [phényl [o-(p-toluenesulfonamido) phényl] méth ylidène] éthylènediamine ( $H_2tsben-Ph_2$ ) et ses analogues notamment par rapport à celle de type phénol, en tant que réactifs d'extraction chélatants de cations métalliques divalent tels que  $Mn^{+2}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  y compris la comparaison avec le type de phénol correspondant. Ces ligands de type sulfonamide ont agi comme celles dianioniques quadridentate pour former des complexes 1:1 avec les cations divalents dans le système, qui ont été confirmés par l'analyse numérique de la relation entre le rapport de distribution des métaux et du pH ou de la concentration de ligand. En outre, ils ont montré une sélectivité d'extraction unique et que le l'extraction nul de  $Ni^{2+}$  et pour le  $Zn^{2+}$  a été augmentée, dont l'origine essentiellement est l'utilisation de sulfonamide donneurs sur la complexation. Cette tendance est remarquable sur  $H_2tsben-Ph_2$  ( $\log K_{ex} = -10,57 \pm 0,11$  pour  $Zn^{2+}$ ), et peut être contrôlée par la rigidité structurelle des ligands, introduisant  $\pi$ -conjugaison du système en présence de la sulfonamide-donneur.

Souad Kedy et coll [47] ont étudié deux nouvelles bases de Schiff macrocycliques (II) et (III) contenant des atomes donneurs d'azote-oxygène sont conçues et synthétisées par réaction entre la diéthylène-triamine ou de 2,20-(éthylènedioxy) bis (éthylamine) et le composé intermédiaire: 1,7-bis ( 6-méthoxy-2-formylphényl)-1,7-dioxaheptane (I). L'identification de ces bases de Schiff macrocycliques: 1,15,18,21,35,38-hexaaza-7, 9; 27,29-dibenzo-[3,4; 12,13; 23,24; 32,33-tétra-(phényle 60-méthoxy)]-5,11, 25,31-tetraoxacyclotetr a

contan-1,14,21,34-tétraène. (II) 1,15,24,38-tétra-aza7, 9; 30,32-dibenzo-[3,4; 12,13; 26,27; 35,36-tétra-(phényle 60-méthoxy)] -5,11,18,21,28,34,41,44-octaoxacyclo -hexatetracontan-1,14,24,37-tétraène. (III) a été déterminée par la spectroscopie (LC-MS), (IR), (<sup>1</sup>H RMN), et microanalyse (C, H, N). L'extraction liquide-liquide des picrates de métaux, tels que Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup> de la phase aqueuse à la phase organique a été effectuée en utilisant ces nouveaux ligands. L'effet du chloroforme et du dichlorométhane en tant que solvant organique au cours des extractions de picrate de métal a été étudiée à 25 ± 0,1 °C en utilisant un spectromètre d'absorption atomique. La composition du complexe Ag<sup>+</sup> extrait a été de (1:2) (L: M) et Cu<sup>2+</sup> était (1:1) (L: M).

Wail A.L. Zoubi et coll [48] ont conçu et synthétisé dans une séquence réactionnelle multi-étape deux nouvelles bases de Schiff (I) et (II) contenant des atomes donneurs d'azote-soufre et d'oxygène. La base de Schiff (I) a été utilisée dans l'extraction par solvant de chlorures métalliques tels que Cu<sup>2+</sup> et Cr<sup>3+</sup>, ainsi que des picrates de métaux tels que Hg<sup>2+</sup> et UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> à partir de la phase aqueuse à la phase organique. Les influences des paramètres, tels que le pH, le solvant, la force ionique de la phase aqueuse, et la concentration de l'extractant ont été étudiées pour éclairer les propriétés chimiques de l'extractibilité des ions métalliques. L'effet du chloroforme, le dichlorométhane et le nitrobenzène en tant que solvants organiques sur l'extraction des chlorures métalliques a été étudiée à 25 ± 0,1 °C à l'aide d'absorption atomique à flamme. La capacité d'extraction dans les solvants est classé comme suit: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> > CHCl<sub>3</sub> > CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et Les compositions de l'espèce extraits ont été déterminées. L'extraction de picrate de métal a été étudiée à 25 ± 0,1 °C en utilisant la spectrométrie UV-visible. Ainsi que l'extraction des picrates métal tel que UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> et Hg<sup>2+</sup> avec une base de Schiff (I) en absence et en présence de 2 - (2-aminoéthyl) pyridine a été étudiée dans du chloroforme. Les résultats de l'extraction ont révélé la présence de donneurs neutres 2 - (2-aminoéthyl) pyridine décale les courbes de pourcentage d'extraction vers supérieure région de pH, ce qui indique un effet synergique de ces donneurs sur l'extraction de UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> et Hg<sup>2+</sup> par la base de Schiff (I) étudié.

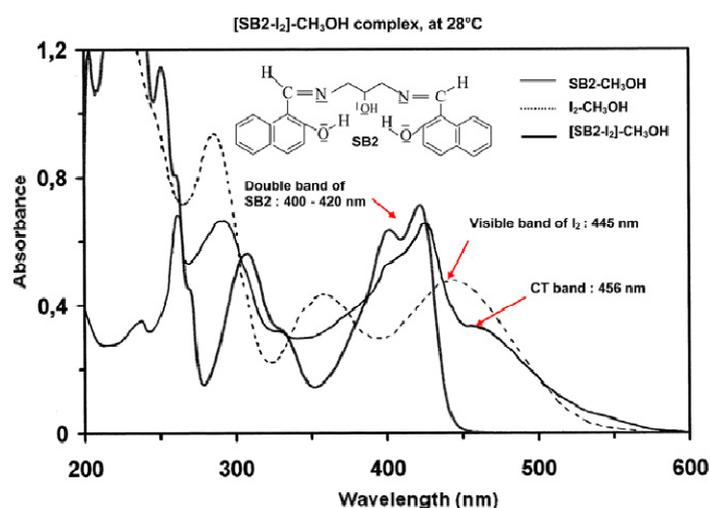
La synthèse, la caractérisation et la complexation d'ions métalliques et des capacités d'extraction de six nouveaux calice [49] arène composés de base de Schiff, 5-10, sont reportés par James P. Ward et coll [50]. La préparation des composés a été réalisée par la condensation de la 5 ;17-diamino-11 ,23-di-tert-butyl-25 ,27-di-n-butoxy-26 ,28-dihydroxyca lix [49] arène avec l'aldéhyde approprié (5-bromosalicylaldéhyde à 5, 4, 6 pour-anisaldéhyde, le 4 - (diméthylamino) benzaldéhyde à 7, 9-anthracenecarboxaldehyde à 8, pour une pyreneca

rboxaldehyde-9, et 9- fluorencarboxaldehyde pour 10) dans l'éthanol au reflux. Les composés ont été caractérisés par spectroscopie  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  RMN, la spectroscopie infrarouge à haute résolution spectrométrie de masse et analyse élémentaire. Structures cristallines aux rayons X des 7, 8 et 9 (comme solvates de dichlorométhane) ont révélé que les molécules de calixarène adaptant la liaison H stabilisé, les conformations de cône déformé et forment des dimères centrosymétriques à l'état solide. Les Composés 5-10 ne forment pas hosteguest complexes avec NET4 [(BDT) MoO<sub>2</sub> (OSiPh<sub>3</sub>)] (bdt2e ¼ benzène-1 ,2-dithiolate), un précurseur potentiel pour enzymes (VI / v) hosteguest modèles biologiques pertinents oxosulfido-Mo; de tels complexes de hosteguest ont le potentiel pour stabiliser ces composés modèles recherchés après mais très réactifs. En outre, les capacités de 5-10 pour extraire des ions métalliques choisis ( $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Ag}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  et  $\text{Hg}^{+2}$ ) à partir d'une solution aqueuse dans une phase organique ont été évalués par des expériences d'extraction picrate. Composé 5 affiche une sélectivité exceptionnelle envers  $\text{Ni}^{+2}$ , le composé 7 exposé extraction accrue envers tous les ions métalliques testés et les composés 6, 9 et 10 a montré une très grande sélectivité vers  $\text{Hg}^{+2}$ . D'autre part, le composé 8 présentait une capacité négligeable pour extraire un quelconque des ions métalliques testés.

L'utilisation des complexes issus des bases de Schiff ont été largement étudiés, et spécifiquement dans le domaine biologique. Tudor Rosu et coll [51] ont étudié les Composés de coordination de Cu (II), VO (II), Ni (II) et Mn (II) avec la base de Schiff obtenues par la condensation de l'acide 4-amino-2 ,3-diméthyl-1-phényl-3-pyrazoline- 5-un avec le 3-formyl-6-méthyl-chromone. La caractérisation des composés nouvellement formés a été réalisée par RMN $^1\text{H}$ , UV-Vis, IR, la spectroscopie ESR, l'analyse élémentaire et la conductibilité molaire électrique. La structure cristalline du 1-phényl-2,3-diméthyl-4-(N-3-formyl-6-méthyl-chromone)-3-pyrazoline-5-un (HL) a été déterminée par des études de diffraction des rayons X, ainsi que l'un de ses composés de cuivre (II) [CuL (OAc)] - CH<sub>3</sub>OH qui contient un ligand anionique et un acétate dans le domaine de la coordination du métal. La structure aux rayons X de monocristal (HL) a été analysée pour ses diverses faibles liaisons H et l'association dimérique. L'activité *in vitro* antibactérienne contre *Staphylococcus aureus* var. Oxford 6538, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 100131, *Escherichia coli* ATCC 10536, et *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 a été étudiée et comparée à l'activité du ligand libre.

Z. Khouba et coll [52] ont étudié par spectrophotométrie dans le méthanol à 28°C l'interaction entre l'iode comme un accepteur d'électrons (A), et trois pentadentés bases de Schiff, le 1,3 - bis (salicylideneamino)-2-propanol (SB1), le 1,3-bis (2-hydroxy-1-

naphthylideneamino)-2-propanol (SB2), et le 1,3-bis [1 - (pyridine-2-yl) methylideneamino]-2-propanol (SB3), en tant que systèmes de donneurs d'électrons (D). les Constantes d'équilibre  $K^{AD}$  et les coefficients d'extinction molaires  $\epsilon^{AD}$  des complexes donneur-accepteur (AD) a été déterminée en utilisant l'équation Benesi-Hildebrand modifié en conjonction avec l'analyse ajustement non linéaire. La méthode montre la formation de complexes type 1:1 comme des espèces majeures dans la solution. La variation de l'énergie libre  $\Delta G$  et l'énergie de la bande de transfert de charge  $E_{CT}$  ont également été calculés pour tous les complexes. Le complexe de l'iode provenant de SB2 semble être plus stable que ceux dérivés de SB3 et SB1. D'autre part, le potentiel d'ionisation  $I^D$  de chaque base de Schiff a été estimé à partir de l'énergie de la bande de complexe correspondant, en utilisant une équation empirique. Une relation inverse entre les valeurs  $I^D$  et  $K^{AD}$  a été trouvée. Décalage vers le bleu et le rouge observé pour la bande de 445 nm d'iode ont également été examinés sur la base de considérations théoriques.



En effet, dans notre travail on a choisi la salicylidèneaniline comme une nouvelle molécule extractante des métaux de transitions tels que le nickel(II) dans un milieu sulfate et le chloroforme à 25°C en présence et en absence du 1-octanol comme agent synergique. Le but de cette étude vise en même temps l'optimisation des paramètres de l'extraction ainsi que la recherche des stœchiométries des espèces extraites et la détermination des constantes conditionnelles d'extraction pour chaque cas étudié.

*Chapitre III*

*Partie*

*Expérimentale*

### III. Partie expérimentale :

#### III.1. Introduction:

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier l'extraction du Nickel(II) en milieu sulfate. Dans un premier temps, l'étude de l'extraction a été réalisée par l'anilinesalicylidène dans le chloroforme seul. Puis dans un second temps, nous avons voulu mettre à profil le phénomène de synergisme qui a lieu lorsque l'agent 1-octanol est ajouté au mélange.

#### III.2. Technique et appareillages utilisés :

##### \* Spectroscopie électronique :

Le dosage du Nickel (II) a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre PRIM SECOMAM RS 232 (Figure III.1). L'analyse des espèces extraites a été réalisé dans le domaine du visible à l'aide d'un, spectrophotométrie PHOTO LAB 6100 (Figure III.2).



Figure (III.1) : spectrophotomètre PRIM SECOMAM RS 232

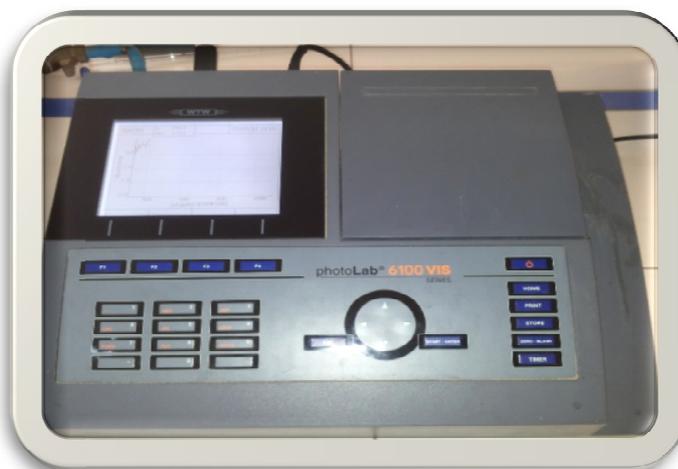


Figure (III.2) : spectrophotomètre PHOTO LAB 6100.

### \* Le pH mètre

La variation de pH de la phase aqueuse a été suivie à l'aide d'un pH-mètre model HANNA HI 2210 pH-Mètre.



Figure (III.3): pH-mètre model HANNA HI 2210.

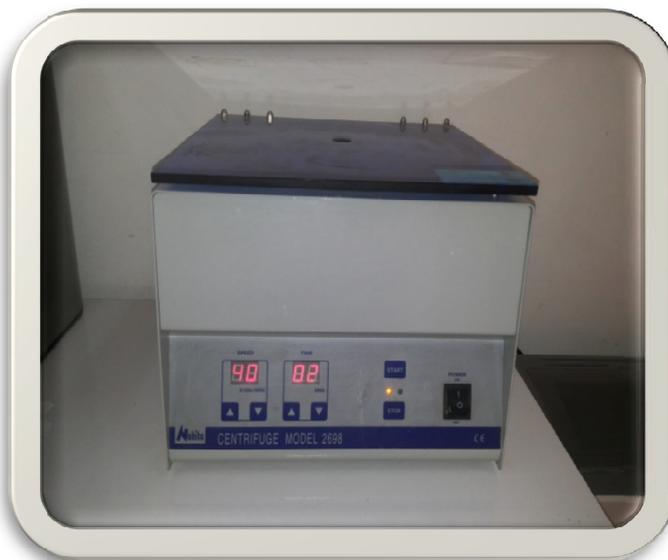


Figure (III.4): Centrifuge Nahita model 2698

### III.3. Les produits utilisés:

- Chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) nocif par inhalation :  $M = 119,38 \text{ g/mole}$ .
- Sulfate de nickel ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) :  $M = 268.85 \text{ g/mole}$ .
- Sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ):  $M = 142.04 \text{ g/mole}$ ,  $C = 0,33\text{M}$ .
- 1-Octanole ( $\text{C}_8 \text{H}_{18} \text{O}$ ):  $M = 130.23 \text{ g/mole}$ .
- Hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) :  $M = 40 \text{ g/mole}$ ,  $C = 0,1\text{M}$ .
- Salicylidèneaniline (SA) ( $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}$ ):  $M = 197 \text{ g/mole}$ .

### III.4. Caractéristiques des produits:

#### III.4.1. Caractéristiques du 1-octanol:

Le 1-octanol est un alcool linéaire de formule brute  $C_8H_{18}O$  et de structure chimique développé [53]:



**Figure (III.5) :** Structure chimique du 1-octanol.

C'est un produit chimique intermédiaire utilisé dans les domaines suivants : parfumerie, cosmétiques, solvant anti-écume [54]. Cette substance est irritante pour les yeux et les voies respiratoires et elle est modérément irritante pour la peau. L'ingestion du liquide peut entraîner une aspiration au niveau des poumons. Il est nocif pour les organismes aquatiques. Il est fortement recommandé de ne pas laisser ce produit contaminer l'environnement. Une contamination dangereuse de l'air est lentement atteinte lors de l'évaporation de cette substance à 20°C [55]. Les propriétés physico-chimiques de 1-octanol sont résumées dans le tableau (III.1) :

**Tableau (III.1) :** Propriétés physico-chimiques du 1-octanol :

Caractéristiques	Valeurs	Référence
Masse molaire (g/mol)	130.23	[56]
Point d'ébullition (°C)	195	
Point de fusion (°C)	-16 °C	
Point d'inflammation (°C)	90 °C	
Densité	0.83 g/cm <sup>3</sup> à (20 °C)	
Solubilité dans l'eau (g.L <sup>-1</sup> )	0.3 g/l à (20 °C)	
Pression de vapeur (hPa)	0.031 à (20 °C)	
Moment dipolaire $\mu$ (debye)	1,76	[57]

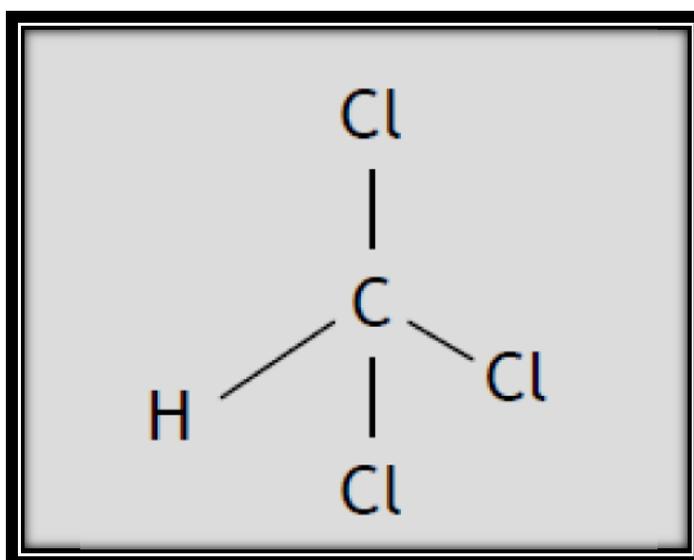
### III.4.2. Caractéristiques du chloroforme :

Le chloroforme ou trichlorométhane est une molécule d'origine naturelle issue des réactions d'halogénéation et sa présence dans l'environnement est due pour 90% à ses émissions non anthropiques [58].

Le chloroforme est un liquide incolore, volatil. Nocif en cas d'ingestion. Irritant pour la peau. Effet cancérigène suspecté. Risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation et ingestion [59].

Il est très peu soluble dans l'eau, par contre miscible avec la plupart des solvants organiques. En outre, le trichlorométhane dissout un grand nombre de substances telles que graisses, huiles, résines.

Le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) a pour formule chimique développé [59]:



**Figure (III.6) :** Structure chimique du chloroforme.

Fréquemment utilisé comme solvant, il est utilisé principalement pour [60]:

- La fabrication d'hydrocarbures chlorofluorés ;
- L'extraction des huiles essentielles ;
- L'extraction dans l'industrie des produits pharmaceutiques ;
- L'extraction dans l'industrie des matières plastiques.

**Tableau (III.2) :** Propriétés physico-chimiques du chloroforme.

Caractéristiques		Valeurs	Référence
Masse Molaire (g/mol)		119,38	[61]
Point d'ébullition (°C)		61,3	
Pression de vapeur (Pa)		21262 à 20 °C	
		26264 à 25°C	
Densité	Vapeur	4,12	
	liquide	1,48	
Facteurs de conversion (mg.m <sup>-3</sup> )		1 ppm = 4,96	
Solubilité dans l'eau (g.L <sup>-1</sup> )		8,2 à 20 °C	
Moment dipolaire $\mu$ (debye)		1,86	[62]

### III.5. Préparation des solutions:

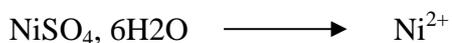
#### III.5.1. Préparation d'une solution 400 ppm de sulfate de Nickel :

Calcul de la masse nécessaire de NiSO<sub>4</sub>, 6H<sub>2</sub>O :

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

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

$$C = (400 \times 1) / 1000 = 0.4 \text{ g/l}$$



$$262.85 \text{ g} \longrightarrow 59 \text{ g}$$

$$m_{(\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O})} \text{ g} \longrightarrow 0.4 \text{ g} ; m_{(\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O})} = 1.782 \text{ g dans 1 l}$$

La masse de (NiSO<sub>4</sub>, 6H<sub>2</sub>O) dans 500 ml est

$$m_{(\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O})} = (1.782 \times 0.5) / 1 = 0.891 \text{ g}$$

$m_{(\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O})} = 0.196 \text{ g}$
--

Calcul de la masse nécessaire de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :

On a:

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

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

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

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

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

$$m_{(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 23.437 \text{ g}$$

**III.5.2. Préparation d'une solution 0.2M d'hydroxyde de sodium (NaOH) :**Calcul de la masse nécessaire de NaOH:

On a:

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

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

$$V = 50 \text{ ml}$$

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

$$\text{Donc : } m = 0.2 \times 0.05 \times 40 = 0.4 \text{ g}$$

$$m_{(\text{NaOH})} = 0.4 \text{ g}$$

Calcul de la masse nécessaire de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :

On a:

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

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

$$V = 50 \text{ ml}$$

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

$$\text{Donc : } m = 0.33 \times 0.05 \times 142.04 = 2.3466 \text{ g}$$

$$m_{(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 2.346 \text{ g}$$

**III.5.3. Préparation d'une solution de 1-octanol dans 50 ml :**Calcul de la masse de 1-octanol:On a :  $M=130.23 \text{ g/mol}$ 

$$d = 0.823 \text{ g/cm}^3 \quad \Rightarrow \quad \begin{array}{l} 1 \text{ cm}^3 \longrightarrow 0.823 \text{ g} \\ 500 \text{ cm}^3 \longrightarrow m \end{array}$$

$$m_{(1\text{-octanol})} = 411.5 \text{ g}$$

Calcul de la masse de 1-octanol pur :

On a : 1-octanol pur 98 %

$$\begin{array}{l} 98 \text{ g 1-octanol pur} \longrightarrow 100 \text{ g de la solution} \\ m' \longrightarrow 411.5 \text{ g} \end{array}$$

$$m'_{(1\text{-octanol})} = 403.27 \text{ g}$$

Calcul de la concentration totale de 1-octanol :

$$\text{On a :} \quad C = n/V \quad \text{et} \quad n = m'/M \quad \Rightarrow \quad C = m'/V \times M$$

$$V = 0.5 \text{ l}$$

$$\text{Donc :} \quad C = 403.27 / 0.5 \times 130.23$$

$$C_{(1\text{-octanol})} = 6.19 \text{ mol/l}$$

En appliquant la lois de dilution  $C_1.V_1 = C_2.V_2$ , nous avons préparé des solutions de 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1, 2, 4, et 6.19M en dilués par le chloroforme.

**III.5.4. Préparation d'une solution 0, 4 M de salicylidéneaniline (HSA) :**Calcul de la masse nécessaire de (HSA):

On a:

$$M = 197 \text{ g/mol}$$

$$C = 0, 4 \text{ M}$$

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

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

Donc :  $m = 0,4 \times 0,1 \times 197 = 15,76 \text{ g}$

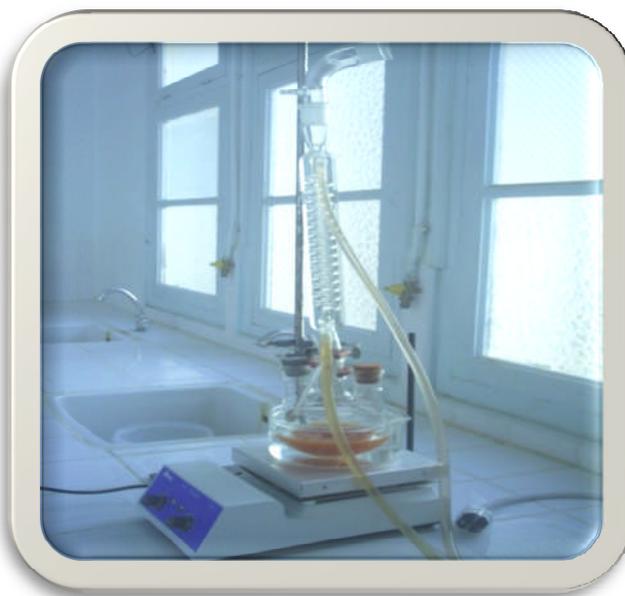
$$m_{(\text{HSA})} = 7,88 \text{ g}$$

### III.3. Synthèse et caractéristique de l'anilinesalicylidéne :

#### III.3.1. Synthèse:

L'anilinesalicylidéne a été synthétisé selon le mode opératoire suivant [63]:  
Des quantités équimolaires d'aldéhyde salicylique et d'aniline sont dissoutes dans le minimum d'éthanol pur est placées dans un ballon triol 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, après il est placé dans un dessiccateur à chlorure de calcium pendant une journée. La figure (III.7) nous montre le montage au reflux:



**Figure (III.7):** le montage au reflux de la synthèse de l'anilinesalicylidéne.

### III.3.2. Caractérisation:

Le tableau (III.3) rassemble les caractères de l'anilinesalicylidéne.

**Tableau (III.3)** : les caractères de (HSA) .

Base de schiff	Rendement (%)	Aspect et couleur	Tp de fusion (°C)	Spectroscopie IR $\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	
				C=N	OH
HSA	60	Cristaux jaunes	50	1618	3440

### III.3.3. Procédure analytique de l'extraction :

Dans une cellule de verre thermo régulée à 25°C, 30 ml d'une solution, aqueuse contenant le Nickel (II) de concentration 400 ppm de force ionique  $\mu=1$  ( $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,33\text{M}$ ), a été agité avec 30 ml de solution organique contenant 0.4 M de (HSA).

L'agitation des deux phases est assurée par un agitateur magnétique, de vitesse constant à 25°C, la variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude 0,2M 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 Nickel (II) au pH considéré, la concentration de Nickel dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations de Nickel dans la phase aqueuse avant et après l'extraction. Le Nickel absorbe à une  $\lambda_{\text{max}}=720$  nm.



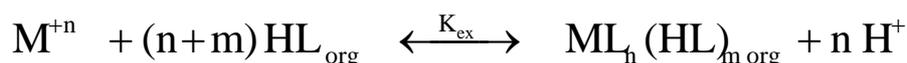
**Figure (III.8)** : Montage de la procédure expérimentale de l'extraction.

### III.4. Résultats et discussion :

#### A. Extraction de Nickel par HSA seule dans le chloroforme :

##### A.1. Principe :

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



Qui a pour constante:

$$K_{ex} = \frac{[ML_n(HL)_m]_{org} [H^+]^n}{[M^{2+}] [HL]_{org}^{n+m}} \quad (1)$$

Le coefficient de distribution du métal est défini par :

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

D'où:

$$\text{Log } D_M = \text{Log } K_{ex} + (n+m) \text{Log } [HL]_{org} + n \text{pH} \quad (3)$$

##### A.2. Effet du pH :

L'étude de l'influence de pH sur l'extraction de Nickel (II), par le (HSA) dans le chloroforme en milieu sulfate, a été réalisée par l'établissement du courbe  $\log D = f(\text{pH})$  à 25 °C, pour diverses concentrations de l'extractant.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux suivants :

**Tableau (III.4) : [HSA] = 0.4M**

<b>pH</b>	7,7	7,84	7,91	8	8,06	8,12	8,19
<b>log D</b>	-0,81291	-0,43933	-0,30103	-0,17609	-0,05799	0,05799	0,17609

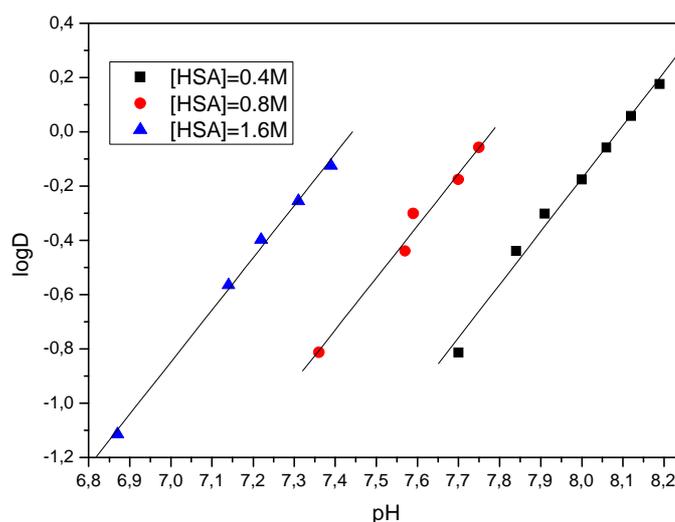
**Tableau (III.5) : [HSA] = 0.8M**

<b>pH</b>	7,36	7,57	7,59	7,7	7,75
<b>log D</b>	-0,81291	-0,43933	-0,30103	-0,17609	-0,05799

**Tableau (III.6) : [HSA] = 1.6M**

<b>pH</b>	6,87	7,14	7,22	7,31	7,39
<b>log D</b>	-1,11394	-0,56427	-0,39794	-0,25527	-0,12494

Nous avons représenté sur la figure (III.9) les courbes d'extraction  $\text{Log D} = f(\text{pH})$  du Nickel (II) pour diverses concentrations de HSA dans le chloroforme.

**Figure (III.9) :** Extraction du  $\text{Ni}^{+2}$  par la Salicylidéaniline dans le chloroforme.

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

Les trois courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2. Ceci indique que deux protons sont échangés entre l'extractant et le cation métallique extrait ( $n=2$ ). Ce qui indique l'intervention de deux molécules d'extractants par leurs groupements phénolates dans la coordination du Nickel (II) central.

### A.3.Effet de la concentration :

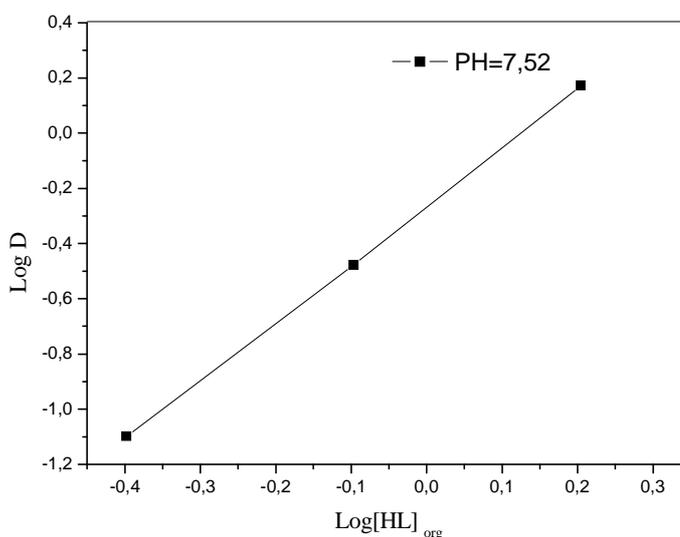
L'étude de la variation de  $\log D = f(\log [HL]_{org})$  a été réalisée à  $pH = 7.52$

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux III.9

**Tableau (III.7) :** pour  $pH=7,52$

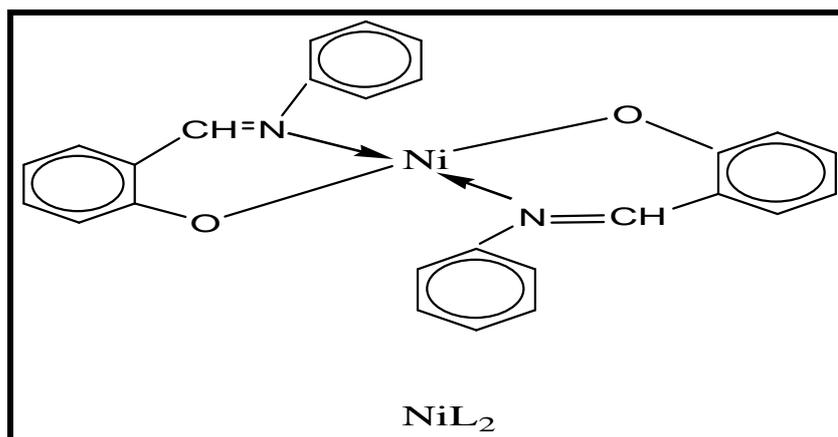
<b>[HL]<sub>org</sub> (M)</b>	0.4	0.8	1.6
<b>Log [HL]<sub>org</sub></b>	- 0.39794	- 0.09691	0.20411
<b>Log D</b>	- 1.09802	- 0.47813	0.17244

La figure (III.10) représente les variations de  $\log D = f(\log [HL]_{org})$  à différentes valeurs de  $pH$ .



**Figure (III.10) :** Influence de la concentration en salicylidèneaniline.

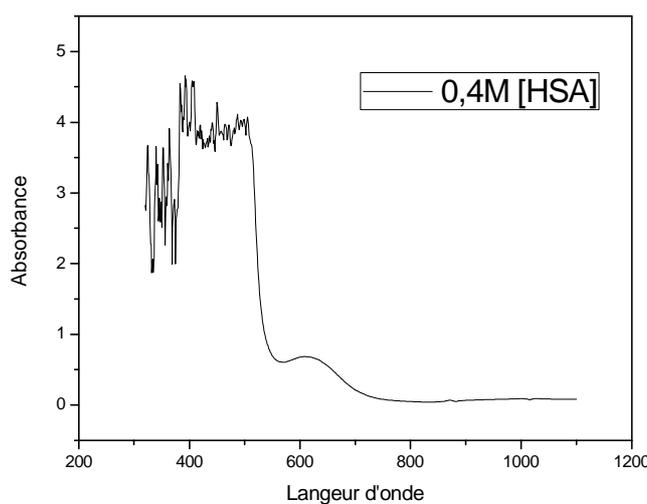
La courbe obtenue s'avère de droite de pente voisine de 2 ( $m = 0$ ), ce qui indique que l'espèce métallique extraite est de type  $NiL_2$ . Alors, l'ion  $Ni(II)$  central est entouré par deux molécules d'extractant.



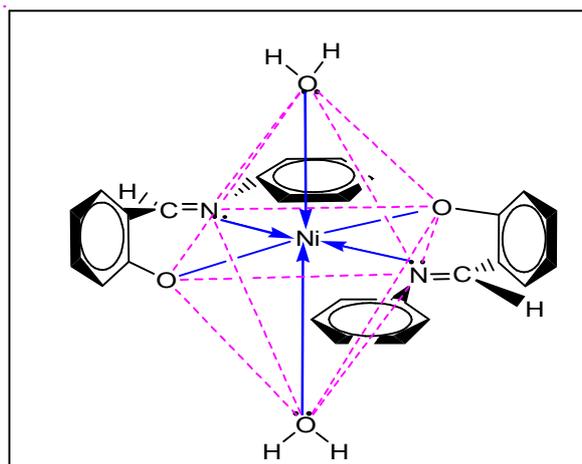
**Figure (III.11):** Géométrie du complexe obtenu

Selon l'étude du spectre d'absorption électronique du complexe obtenu (figure 11), les extraits de nickel sont des composés de coordination octaédriques. Le complexe présente deux bandes faibles dans les régions 907 à 946 et 617 à 650 nm, en plus des bandes de ligand [64]. Les positions de ces bandes suggèrent que ces complexes ont une stéréochimie octaédrique déformée. T. ZHU [65] explique l'existence d'un grand nombre de composés de Ni (II) de coordination octaédrique par rapport à ses autres configurations. Et il a été confirmé par de nombreux auteurs que certaine quantité d'eau est toujours extrait avec le nickel [66-68].

Ainsi, le complexe nickel(II)-HSA dans le chloroforme est caractérisé par une structure octaédrique déformée impliquant deux bidentate ( $\text{SA}^-$ ) avec deux molécules d'eau dans une position axiale (Figure 12).



**Figure (III.12) :** spectres UV-Vis de complexe de Ni(II)-HSA

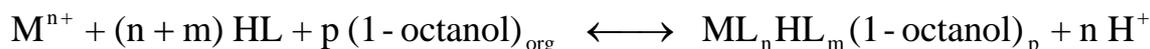


**Figure (III.13)** : coordination octaédrique du complexe nickel(II)-HSA

## B. Extraction de Nickel par le mélange 1-octanol/HSA dans chloroforme:

### B.1. Principe:

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



Qui a la constante d'équilibre:

$$K_{ex} = \frac{[ML_n HL_m (1 - octanol)_p][H^+]^n}{[M^{+n}][HL]^{n+m}[1 - octanol]_{org}^p} \quad (4)$$

Le coefficient de distribution du métal est défini par:

$$D_M = \frac{[ML_n HL_m (1 - octanol)_p]_{org}}{[M^{+n}]} \quad (5)$$

D'où:

$$\text{Log } D_M = \text{Log } K_{ex} + (n + m) \text{Log } [HL] + p \text{Log } [1 - octanol] + npH \quad (6)$$

### B.2. L'effet de pH :

Nous avons réalisé l'extraction de Ni(II), par HSA (0.4M) en présence de 1-octanol en milieu sulfate (force ionique = 1) à 25 °C, en faisant varier les concentrations de l'agent synergique 1-octanol comme suite : 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1, 2, 4 et 6.19 M.

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

**Tableau (III.8) :** [1-octanol] = 0M, [HSA]=0.4M

<b>pH</b>	7,7	7,84	7,91	8	8,06	8,12	8,19
<b>log D</b>	-0,81291	-0,43933	-0,30103	-0,17609	-0,05799	0,05799	0,17609

**Tableau (III.9) :** [1-octanol] = 0, 1M

<b>pH</b>	7,8	7,9	8,2	8,37	8,43	8,49
<b>log D</b>	-1,11394	-0,77815	-0,56427	-0,39794	-0,25527	-0,12494

**Tableau (III.10) :** [1-octanol] = 0,2M

<b>pH</b>	8,08	8,2	8,26	8,32	8,38	8,44	8,56
<b>log D</b>	-0,81291	-0,43933	-0,30103	-0,17609	-0,05799	0,05799	0,17609

**Tableau (III. 11) :** [1-octanol] = 0,4M

<b>pH</b>	8,13	8,21	8,29	8,35	8,41	8,45	8,49
<b>log D</b>	-1,11394	-0,77815	-0,56427	-0,39794	-0,25527	-0,12494	0

**Tableau (III. 12) :** [1-octanol] = 0,8M

<b>pH</b>	7,26	7,47	7,56	7,65	7,71	7,75
<b>log D</b>	-1,11394	-0,77815	-0,56427	-0,39794	-0,25527	-0,12494

**Tableau (III. 13) :** [1-octanol] = 1M

<b>pH</b>	8,01	8,17	8,25
<b>log D</b>	-0,05799	0,17609	0,43933

**Tableau (III. 14) :** [1-octanol] = 2M

<b>pH</b>	7,34	7,51	7,61	7,72	7,82	7,9	7,95
<b>log D</b>	-0,81291	-0,43933	-0,30103	-0,05799	0,05799	0,17609	0,30103

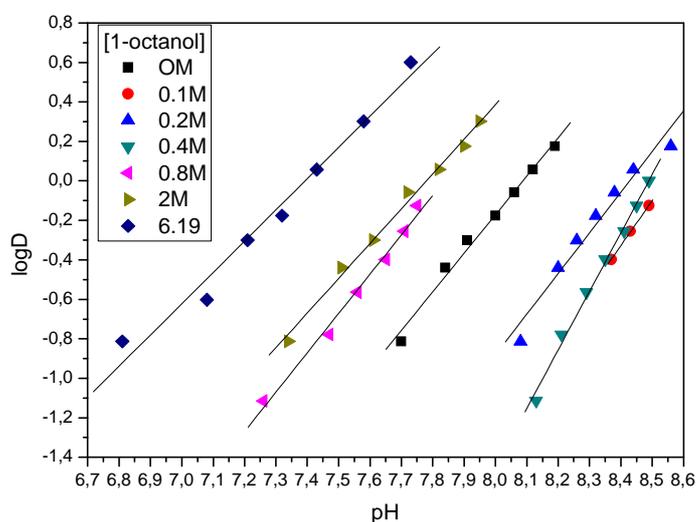
**Tableau (III. 15) :** [1-octanol] = 4M

pH	7,41	7,65	7,77	7,86	7,97	8,09	8,29
Log D	-1,14613	-0,60206	-0,30103	-0,05799	0,05799	0,17609	0,43933

**Tableau (III. 16) :** [1-octanol] = 6.19M

pH	6,81	7,08	7,21	7,32	7,43	7,58	7,73
Log D	-0,81291	-0,60206	-0,30103	-0,17609	0,05799	0,30103	0,60206

La figure (III.10), nous représente les variations de  $\log D = f(\log [1\text{-octanol}]_{\text{org}})$ ,

**Figure (III.14) :** Extraction du Nickel (II) par le mélange 1-octanol/HSA dans chloroforme.

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

L'allure des courbes obtenues, nous permet de déduire, qu'en présence de l'agent synergique (1-octanol), l'extraction est inversement proportionnelle à la concentration de ce dernier, jusqu'à la concentration de 0,8M. Au delà de cette valeur l'extraction est proportionnelle à la concentration.

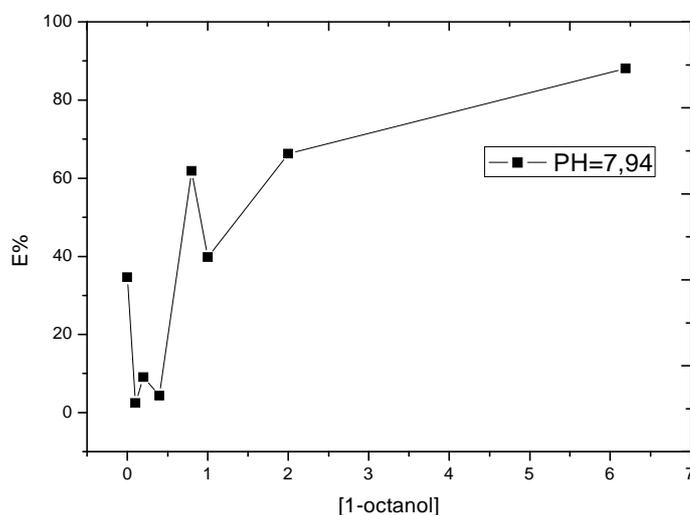
### B.3. Efficacité de l'extraction :

La variation de l'efficacité de l'extraction synergique du nickel (II) en fonction de concentration de l'agent synergique (1-octanol) à pH= 7.94 est représentée dans la figure (III.11), où :

$$E\% = 100 * D_M / (D_M + 1) \quad (7)$$

**Tableau (III.17) :** pour pH = 7.94

<b>[1-octanol]<sub>org</sub></b> <b>(M)</b>	0	0.1	0.2	0,4	0,8	1	2	6.19
<b>E(%)</b>	34.64	2.43	9.02	4.39	61.83	39.83	65,98	88.10



**Figure (III.15) :** Efficacité d'une extraction synergique.

D'après la courbe précédente, nous remarquons que l'efficacité de cette extraction est meilleur lorsque la concentration est 6.19M de l'agent synergique (1-octanol).

- ✚ L'effet de synergie est observé pour :  $0,8M \leq [1\text{-octanol}] \leq 6.19 M$ .
- ✚ L'effet d'antagonisme est observé pour :  $[1\text{-octanol}] < 0,8M$

La distraction de synergie observé en présence de l'agent synergique (1-octanol) aux faibles concentrations déjà évoquées pourrait être dû à une interaction probable entre HSA et 1-octanol qui est peut être expliqué si on considère une interaction de type liaison hydrogène entre la fonction alcool de 1-octanol et l'atome d'azote de la salicylidèneaniline (Figure

III.12). Ceci empêcherait la substitution des molécules d'eau par le 1-octanol et limiterait son activité en tant qu'agent synergique.

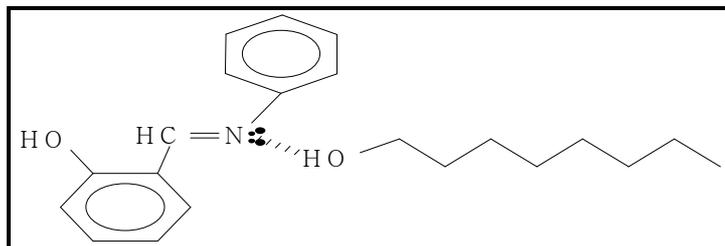


Figure (III.16) : Liaison hydrogène entre l'anilinesalicylidène et le 1-octanol.

#### B.4. Effet de la concentration de 1-octanol :

Nous avons étudié les variations de Log D en fonction de  $\log [1\text{-octanol}]$  à  $\text{pH}=7.87$  du Nickel (II) dans le mélange HSA/1-octanol. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux ci dissous :

Tableau (III.18) : pour  $\text{pH} = 7.87$

$[1\text{-octanol}]_{\text{org}} \text{ (M)}$	0.8	2	6.19
$\text{Log } [1\text{-octanol}]_{\text{org}}$	-0.09	0.301	0.91
<b>Log D</b>	0.063	0.173	0.772

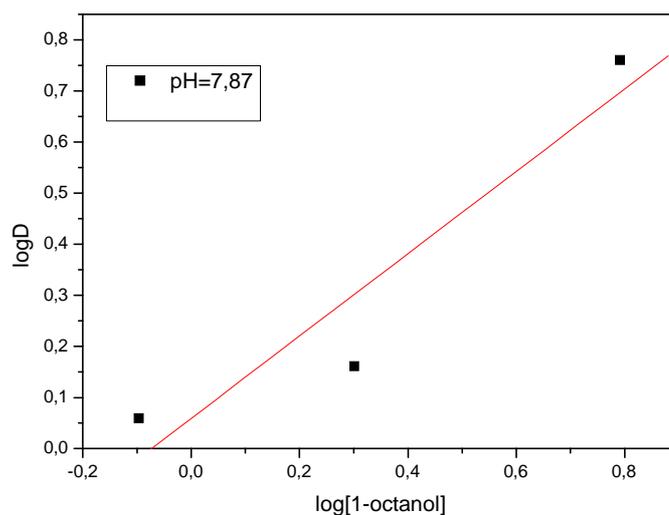
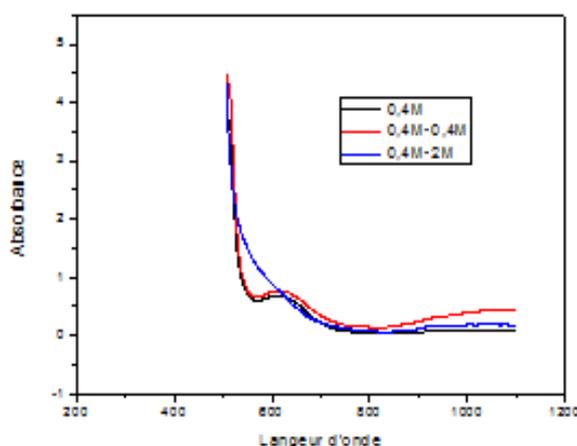


Figure (III.17) : influence de la concentration en 1-octanol.

La courbe obtenue s'avère une droite de pente voisine de 1, Ce la implique qu'une molécule de 1-octanol est entré dans la coordination du métal. En fonction de la concentration de 1-octanol, les complexes extraits sont donc du type  $NiL_2(1-octanol)(H_2O)$ .

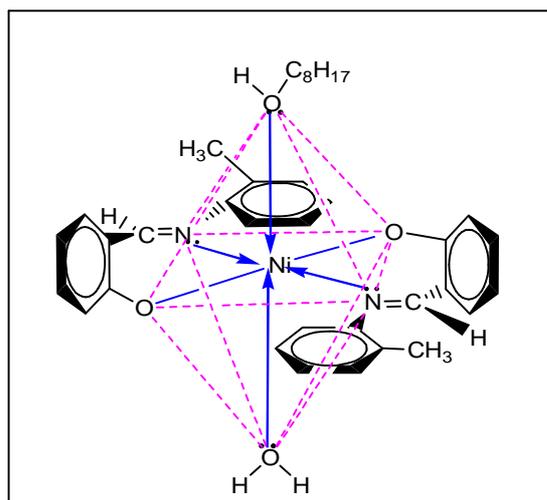
### B.5. Analyse spectrophotométrie des espèces extraites :

La figure III.14 montre que les spectres d'absorption des phases organiques lors de l'extraction synergique du Nickel(II) par le mélange 1-octanol /HSA dans le chloroforme pour diverses concentrations de l'agent synergique.



**Figure (III.18) :** Spectres visible des phases organiques aux cours de l'extraction synergique du  $Ni^{+2}$  par le mélange 1-octanol/HSA dans chloroforme.

Ces complexes présentent deux larges épaulements s'apparentent à celle observée dans les complexes octaédriques de Nickel (II) avec le HSA. En comparant les courbes obtenues en présence et en absence de 1-octanol, nous remarquons la translation vers les fortes énergies de la transition observée en absence de 1-octanol par rapport à celle en son présence, ce qui suggère le passage d'une géométrie octaédrique affermie dans le premier vers un octaèdre où les ligands axiaux seraient trop éloignés du métal central. Ces ligands pourraient être des molécules d'eau qui seraient évincer par l'agent synergique et conduirait à un complexe octaédrique dont les liaisons axiales sont plus longues.



**Figure (III.19)** : coordination octaédrique du complexe nickel(II)-HSA en présence de 1-octanol

# *Conclusion générale*

---

## *Conclusion générale*

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'extraction synergique du Nickel (II) en milieu sulfate par la salicylidèneaniline (HSA) seul, puis associé avec l'agent synergique 1-octanol.

Nous avons utilisé, de notre part, la méthode analytique des pentes pour déterminer, les géométries des complexes organométalliques obtenus lors de l'extraction du Nickel (II) par l'anilinesalicylidène.

Dans un premier temps, l'étude de l'extraction du Nickel (II) par la salicylidèneaniline a été réalisée, en faisant varier le pH et la concentration de l'extractant, a conduit aux résultats suivants :

- L'extraction augmente avec l'élévation de la concentration de l'extractant et le pH du milieu.
- En traçant la courbe  $\log D=f(\text{pH})$ , nous avons trouvé des droites des pentes égales à deux ( $n=2$ ), ce qui indique que deux protons sont échangés entre l'extractant et le cation métallique. Ceci confirme la participation de deux molécules d'extractants dans la formation du complexe organométallique ( $\text{NiL}_2$ ).
- En traçant la courbe  $\log D=f(\log [(\text{HL})_{\text{org}}])$ , nous avons trouvé des droites des pentes égales à 2, ( $m=0$ ), ce qui confirme la participation de deux molécules d'extractant dans la formation du complexe organométallique.

Puis dans un second temps, les mesures qui ont été réalisées en fonction du pH et de la concentration de l'agent synergique 1-octanol ont conduit aux résultats suivants :

- L'extraction du Nickel (II) par le mélange salicylidèneaniline/1-octanol dans le chloroforme augmente avec le pH.
  - ✓ Effet synergique pour les concentrations (0.8 - 6.19 M) de 1-octanol.
  - ✓ Effet diextraction de synergie pour les concentrations (0.1- 0.4 M) de 1-octanol.
- En traçant la courbe  $\log D=f(1\text{-octanol})$ , nous avons trouvé une droite de pentes égales à 1, c'est-à-dire qu'une molécule de 1-octanol est entrée dans la coordination du Ni (II), et l'espèce extraite est de type  $\text{NiL}_2(1\text{-octanol})(\text{H}_2\text{O})$ .

# *Références*

- 
- [1] P.Paviet, application des éthers couronnes a l'extraction sélective et au dosage du technétium 99, de césium dans les effluents, université de paris XI Orsay 23 juin 1992.
- [2] A.Bendada, Etude expérimentale et modélisation de l'élimination des cations métalliques de l'acide phosphorique issu du procédé humide. application aux cas de l'aluminium, le fer et le cuivre, Université de Constantine, p.16, 2011.
- [3] K.Belbachir, Extraction du Bi(III) et du Cu(II) parla résine XAD-1 180 imprégné par le D2EHPA. Optimisation du procédé, Mémoire de magister en Catalyse et chimie fine, Université de Tlemcen, p.3, 2011.
- [4] Génie des procédés thermiques, extraction, guant, ([www.gunt/extraction.fr](http://www.gunt/extraction.fr)).
- [5] W.W. Schulz, J.D. Navratil, Science and technology of tributylphosphate. Ed, CRC Press ,Florida, USA, Vol. 1, P.3,1984.
- [6] D. Barkat, Thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, 2001.
- [7] M.A. Buch, Thèse Doctorat en Chimie Analytique, Université Paris 6, 2001.
- [8] S.Iadaden, Extraction Micro fluide de Cations Métalliques Divalents par Membranes D'affinité, Mémoire de Magister en Chimie de l'Environnement, Université de Tizi-Ouzou, p.6, 2010.
- [9] M<sup>me</sup> YKENE, Transport facilité des cations  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  à travers une membrane liquide supportée (MLS) et une membrane polymère plastifiée (MPP), Mémoire de Magister en Chimie de l'Environnement, Université de Tizi-Ouzou, p.9, 2011.
- [10] J.Haddaoui, Propriétés complexantes, extractantes et de transport des calix[4] arènes couronnes diamides en conformation cône vis-à-vis des cations alcalins, Thèse Doctorat en Physico-chimie, Université de Strasbourg, pp.29,31,2004
- [11] BERGEY François; GUI VARCH Damien; HILSELBERGER Sandra; KOUANDA Audry ; LORENZI Baptiste; LYS Mathilde, Les solvants verts, Promotion 48, INSA de Toulouse. p.2, 2011.
- [12] I.Belaid, Mémoire de Magister, Université de Ourgla, 8Avril 2001.
- [13] B. Tremillon, Electrochimie analytique et réactions en solution. Réactions de transfert de phase et séparations par extraction. Ed. Masson, Tome 1, pp.139-195, 1993.
- [14] Y. Marcus, A.S. Kertes, Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley-Interscience, New York, 1969.
- [15] Salhi.R, Récupération des métaux précieux des effluents industriels solides, thèse de Doctorat , Université de Constantine, 2004.
-

- 
- [16] A.Capry, Importance de la lipophilie en modélisation moléculaire, LPTC, UFR de chimie, Université de Bordeaux I, France 1999. M. Taube, S. Siekierski, Nukleonika, 6, pp 489-502, 1961.
- [17] M. Taube, S. Siekierski, Nukleonika, 6, pp 489-502, 1961.
- [18] T.V. Healy, G. Hundbuch, Band 21 Teil D2 n° 21, Springer Verlag Berlin, p.360, 1975.
- [19] N. Irving, D.N. Edinhton, J.Inorg.Nucl.Chem, 15, pp 158-170, 1960.
- [20] [Http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Nickel&oldid=](http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Nickel&oldid=92406529)
- [21] 92406529Trends of Nickel in Coins.
- [22] André Brahic, Ed. Odile Jacob; De feu et de glace (ISBN 978-2-7381-2330-5). 2010.
- [23] <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/acc.htm>.
- [24] David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, (ISBN 978-1-420-09084-0); P.2804, 2009
- [25] Beatriz Cordero, Verónica Gémez, Ana E. Platero-Prats, Marc Revés, Jorge Echeverria, Eduard Cremades, FlaviaBarragân et Santiago Alvarez, « Covalent radii revisited », Dalton Transactions, pp. 2832 – 2838, 2008.
- [26] John H Tundermann, John K. Tien, Timothy E. Howson, Kirk-Othmerencyclopedia ofchemical technology 4th ed. : Nickel and Nickel Alloys, vol. 17, John Wiley & Sons.
- [27] Thomas R. Dulski, A manual for the chemical analysis ofmetals, ASTM International, (ISBN 0803120664) le 4 août 2010, vol. 25p.251,1996.
- [28] Metals handbook,: Materials characterization, ASM International, vol.10, p.1310, (ISBN 0-87170-007-7), p344. 1986.
- [29] IUPAC, Compendium of Chemical Terminology 1997.
- [30] Kadri-Lakhdar ; Acylation d'une amine primaire en vue de l'obtention d'un précurseur de base de schiff, Université de Ouargla ,Mémoire de fin d'études 2011.
- [31] Kurt Rublein; the Reaction of Benzaldehyde and Aniline, Organic Instructional Laboratories, 1995.
- [32] Ketfi Bouzid ; Synthèse et caractérisation de complexes base de schiff tetradentates Ni(II) –salen et Ni(II) –salophen dihydroxyles, , Université Farhat Abbas-Setif, Mémoire de magister 2010
- [33] H.Ishi and H.Einaga,Analyst, 94,p.1038,1969.

- 
- [34] J. Aggett and R.A. Richardson, *Anal. Chem. Acta*, 50, p.269, 1970.
- [35] C.R. Panda V. Chakravorty, K.C. Dash, *Indian J. Chem. Sect. A*, 24(9), p.807, 1985.
- [36] M. Fujiwara, T. Matsuchita and T. Shono, *Polyhedron*, 3, p.1357, 1984.
- [37] J. Aggett and R. A. Richardson, *Anal. Chim. Acta*, 50, pp.269-275, 1970.
- [38] J. Aggett and P. Crossley, *J. Inorg. & Nucl. Chem.*, 29, p.1113, 1967.
- [39] J. Aggett, D. J. Evans and R. Hancock, *J. Inorg. & Nucl. Chem.* 30 p.2529, 1968.
- [40] J. Aggett, P. Crossley and R. Hancock, *J. Inorg. & Nucl. Chem.* 31 p.3241, 1969.
- [41] J. Aggett and M. H. Tiperley, *Anal. Chem. Acta*, 47, p.551, 1969.
- [42] D. Hall, H. J. Morgan and T. N. Waters, *J. Chem. Soc. A* 677, 1960.
- [43] G. R. Clark, D. Hall and T. N. Waters, *J. Chem. Soc. A* 223, 1968.
- [44] E. N. Baker, D. Hall, A. J. Mcxinnon AND T. N. WATERS, *Chem. Commun.*, p.134 1967.
- [45] Shigeki Abe, Kazuhito Fujii and Tyo Sone, *Analytica Chimica Acta*, 293, pp.325-330, 1994.
- [46] Naoki Hirayama, Junko Taga, Syunichi Oshima and Takaharu Honjo, *Analytica Chimica Acta*, 466, pp.295-301, 2002.
- [47] Souad Kedy, Nadeem Almhna et Farouk Kandil, Production and hosting by Elsevier, pp.1-7, 2011.
- [48] Wail A.L. Zoubi, Farouk Kandil and Mohamad Khaled Chebani, *Spectrochimica Acta Part A*, 79, pp.1909-1914, 2011.
- [49] James P. Ward, Jonathan M. White and Charles G. Young, *Tetrahedron*, 69, pp.8824-8830, 2013
- [50] Gutsche, C. D. *Calixarenes Revisited*; Royal Society of Chemistry: London, UK, 1998.
- [51] Tudor Rosu, Elena Pahontu, Catalin Maxim, Rodica Georgescu, Nicolae Stanica, Gabriela Laura Almajan and Aurelian Gulea, *Polyhedron*, 29, pp.757-766, 2010.
- [52] Z. Khouba, T. Benabdallah and U. Maschke, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 125, pp.61-66, 2014.
- [53] [en.wikipedia.org/wiki/1-Octanol](http://en.wikipedia.org/wiki/1-Octanol).
- [54] [fr.dbpedia.org/1-Octanol](http://fr.dbpedia.org/1-Octanol).
- [55] [www.cdc.gov/index-10301tmL](http://www.cdc.gov/index-10301tmL) (Fiches Internationales de Sécurité Chimique).
- [56] [www.merckmillipore.com/octanol-1](http://www.merckmillipore.com/octanol-1).
- [57] Y. Herrenschildt, J. guette, *Solvants organiques*, "Techniques de l'Ingénieur" Doc K:
-

- p.310,1986.
- [58] J.Brignon, E.Martinez, S. Sureau, chlorofonne, INERIS: données technicoéconomiques sur les substances chimiques en France, p.3, le 29/03/2006.
- [59] [www.Laurylab.com](http://www.Laurylab.com) Trichlorométhane.(Fiche de Données de Sécurité Selon Règlement (CE), p.1, 2006.
- [60] [www.inrs.fr/](http://www.inrs.fr/) Trichlorométhane, fiche toxicologique FT 82, Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS (Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles), p.1, 2006.
- [61] [www.afsset.fr](http://www.afsset.fr), (Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail), élaboration de VTR fondées sur les effets cancérigènes pour le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et le 1,2-dichloroéthane, France, p30, le 15 juin 2009.
- [62] R.Benazouz, Les liaisons chimiques, p142, Janvier 2011.
- [63] H. Moriya, T. Sekine, Bulletin of The Chemical Society of Japan, 45(6), pp.1626-1630,1972.
- [64] R.A. Lal , S. Choudhury , A. Ahmed, M. Chakraborty, R. Borthakur and A. Kumar, Journal of Coordination Chemistry Vol. 62, No. 23, pp.3864–3874 , 2009.
- [65] T. ZHU, Min. Pro. En . Met. Rev.. Vol. 21. pp.1-24.
- [66] Yuan Chcnye, Xu Qingren, Yuan Shengang, Long Haiyan, Feng Hanzhen. Wu Fubing and Chen Wuhua . Solvent Ion Exch., 6(3), pp.363-416 ,1988.
- [67] Danesi, P. R., Reichley-Yinger. L., Kaplan, M. L., Horwitz, E. P. and Diamond, H.. Solvent Ion Exch., 3(4),pp.435-452 , 1985.
- [68] Zhou Naifu, Wu Jinguang, Sarathy, P. K., Liu Fuan and Neuman, R. D., Solvent Extraction Proc. ISECPO, Kyoto, Ed. Sekine T., Part A, Elsevier, pp.165-170, 1990

## Résumé :

Ce travail porte sur l'extraction synergique du Nickel (II) en milieu sulfate par la salicylidèneaniline (HSA) dans le chloroforme seul, et en présence de l'agent synergique 1-octanol qui a été étudiée en fonction des paramètres suivants :

- Effet de pH : l'extraction du Nickel (II) est proportionnelle au pH du milieu aqueux.
- Effet de concentration de l'extractant : l'extraction augmente avec la concentration de l'extractant.
- Le complexe extrait dans la phase organique est de type  $NiL_2$  dans le chloroforme selon l'équilibre d'extraction suivant:



- L'étude de l'extraction du Ni(II) par le mélange HSA /1-octanol a montré que :
  - ✓ Effet synergique est observé pour des concentrations 0,8 – 6.19 M de 1-octanol.
  - ✓ Effet d'antagonisme est observé pour les concentrations de 0.1 – 0.4 M de 1-octanol.

**Mots clé : l'extraction liquide-liquide, synergie, salicylidèneaniline, Nickel (II).**