

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences exactes et des sciences de
la nature et de la vie

Département : Science de la matière

Ref :



جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية علوم الدقيفة وعلوم الطبيعة والحياة

قسم: علوم المادة

المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de

Doctorat en sciences

Option : Chimie

**Extractions synergiques du cuivre(II), cobalt(II) et du
nickel(II) par la salicylidène ortho, méta et para-
toluidine.**

Présentée par :

ALMI SANA

Soutenue publiquement le :

Devant le jury composé de :

OMARI Mahmoud	Professeur	Président	Université de Biskra
BARKAT Djamel	Professeur	Directeur de thèse	Université de Biskra
DIBI Amar	Professeur	Examineur	Université de Batna
LANEZ Touhami	Professeur	Examineur	Université d'El-oued
LAHRACH Mokhtar	Professeur	Examineur	Université de Djelfa
MEGHEZZI Ahmed	Professeur	Examineur	Université de Biskra

THÈSE

Présentée pour obtenir le titre de

Doctorat en sciences

Par

ALMI SANA

Extractions synergiques du cuivre(II), cobalt(II) et du nickel(II) par

la salicylidène

ortho, méta et para-toluidine.

A la mémoire de mon cher père ALMI Sadok ;

A ma mère, à ma mère et à ma mère ;

A mes frères et mes sœurs ;

A mon mari et mes enfants ;

A toute ma famille.

Remerciements

Les travaux exposés dans cette thèse ont été effectués dans le laboratoire de chimie moléculaire et environnement à l'université de Biskra en Algérie sous la direction du Professeur D. Barkat. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude, lui qui a pris en route la direction de cette thèse et m'a accompagné avec patience jusqu'à la soutenance. Je le remercie aussi pour ses conseils et pour avoir guidé mes premiers pas de chercheur, merci de tout cœur d'avoir donné la chance d'effectuer ce travail, en acceptant d'être le directeur universitaire.

Je remercie mon professeur Mr Mahmoud Omari, chef de département des sciences de la matière et directeur du laboratoire de chimie moléculaire et environnement à l'université de Biskra, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse. C'est un honneur pour son ancien élève de le compter parmi les juges de ce mémoire.

Je souhaite remercier vivement Monsieur Amar Dibi, professeur à l'Université de Batna, et Monsieur Lahrach Mokhtar professeur à l'Université de Djelfa, ainsi que Monsieur Touhami Lanez professeur à l'Université d'El-oued, pour avoir aimablement accepté de juger ce travail et d'honorer de leur présence le jury de ma thèse.

Mes remerciements s'adressent également à mon enseignant Meghezzi Ahmed, professeur à l'université de Biskra, qui ma fait l'honneur de siéger parmi les membres de mon jury.

Je tiens également à exprimer mes remerciements à Madame Naili Radia, ingénieur et responsable de laboratoire, pour sa gentillesse et pour m'avoir facilité les tâches au laboratoire. Merci pour tout.

Tous mes remerciements vont à Monsieur Laiadhi Djemoui, enseignant et chef de département de l'ST, pour m'avoir facilité les tâches afin que j'aie pu réaliser ce travail. Merci pour tout.

Je remercie ma collègue et mon amie Djouama Hanane enseignante à l'université de Biskra, de m'avoir aidé et éclairci le chemin pour réaliser les calculs théoriques dans ce travail. Merci pour tout.

Mes vifs remerciements vont aussi à mes amies Madame Adjel Fatima et Madame Boukhelfa Ghania, pour le soutien qu'elles m'ont apporté tout au long de la rédaction de cette thèse. Merci pour tout.

Il y a tant de personnes leurs noms ne figurent pas sur ces pages et à qui je voudrais témoigner toute ma gratitude et toute ma reconnaissance. Ceux qui m'ont apporté leur aide et qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail. Qu'ils trouvent ici mes plus sincères remerciements.

Résumé

L'objectif de ce travail de thèse est de rechercher un nouveau extractant performant, appartenant à la famille des bases de Schiff, qui permet de séparer les métaux de transition sélectivement et quantitativement.

Spécifiquement, notre travail est porté sur l'extraction synergique du cuivre (II), nickel (II) et du cobalt (II) en milieu sulfate par la salicylidèneaniline (HSA) et ses trois isomères, la salicylidène ortho-toluidine (HSOT), méta-toluidine (HSMT) et para-toluidine (HSPT) dans le chloroforme en présence et en absence des agents synergiques tels que le MIBK et le 1-octanol. Cette étude a été établie en fonction de pH, la concentration du ligand, la concentration et de l'agent synergique. L'influence du groupement méthyl comme substituant sur l'efficacité de l'extraction a été étudiée.

L'extraction du métal est proportionnelle au pH du milieu aqueux et de la concentration de l'extractant. On a trouvé en utilisant la méthode analytique des pentes, que les stœchiométries des complexes extraits dans la phase organique en absence de l'agent synergique sont de type CuL_2 et $\text{CuL}_2(\text{HL})$, NiL_2 , CoL_2 et $\text{CoL}_2(\text{HL})$ dans le chloroforme. L'efficacité de l'extraction du Cu(II) est meilleure que celle du Co(II) et Ni(II). Cette tendance a été confirmée par les constantes d'extraction numérique calculées pour chaque cation métallique. La meilleure extraction a été obtenue selon l'ordre suivant : HSOT ~ HSMT ~ HSPT > HSA dans le cas du Cu^{2+} et HSPT > HSPT > HSPT > HSA pour le Co^{2+} et Ni^{2+} .

L'étude de l'extraction du métal en présence de 1-octanol et de Méthyl-Isobutyl cétone (MIBK) a montré que ces deux agents synergiques ont un effet remarquable sur l'extraction du métal en fonction de leurs concentrations, où on a observé l'absence totale de phénomène de troisième phase dans ces conditions.

Une étude spectrale d'UV-VIS, d'IR et de DRX réalisés sur la phase organique, vient confirmer que les géométries des espèces extraites sont de types octaédriques : Pour le nickel(II) et le Cuivre (II), et un mélange de deux types de complexes pour le cobalt (II), un octaédrique et un tétraédrique. Les complexes obtenus ont été un sujet d'étude théorique afin d'obtenir leurs paramètres géométriques et d'étudier leurs stabilité.

Mots clé : Solvant extraction, synergie, salicylidèneaniline, salicylidène toluidine, base de Schiff, cuivre (II), nickel(II) cobalt (II).

Abstract

The objective of this thesis is the development of a new efficient extractant belonging to the family of Schiff bases, with a strong preference for relevant and separates the transition metals selectively and quantitatively.

Specifically, our work is focused on the synergistic extraction of copper (II), nickel (II) and cobalt (II) from aqueous sulfate solutions using salicylideneaniline the salicylideneaniline (HSA) and his three isomeric, salicylidene ortho-toluidine (HSOT), salicylidene meta-toluidine (HSMT) and salicylidene para-toluidine (HSPT). This work was performed in the presence and absence of synergistic agents such as the Methyl-Isobutyl Ketone (MIBK) and 1-octanol, diluted with chloroform at 25°C. This study has been investigated with the methods of slope analysis and was prepared according to the pH, the concentration of the ligand, the concentration of the synergist agents and the methyl substitution function to predict the influence on the extraction efficiency.

The extraction of the metal ion increased with increasing the pH of the medium and the concentration of the extractant. It was concluded that the extracted species are CuL_2 with $\text{CuL}_2(\text{HL})$ and CoL_2 with $\text{CoL}_2(\text{HL})$ and NiL_2 . The extraction efficiency of Cu(II) was higher than Co(II) and Ni(II). This tendency is confirmed from numerical extraction constants for each metal cations. The best extraction was according to the following order: HSOT ~ HSMT ~ HSPT > HSA in the case of Cu^{2+} . HSMT > HSPT > HSOT > HSA for Co^{2+} and Ni^{2+} .

The synergistic extraction of the metal in the presence of 1-octanol and the MIBK showed that these synergist agents have a significant effect on the extraction of metals depending on their concentration. The phenomenon of third phase was completely disappeared.

A spectral study of UV-VIS, IR and XRD made from the organic phase in the presence and absence of the synergistic agents comes to confirm the geometry of the extracted species: For the nickel (II) and Copper (II) are octahedral complexes, and cobalt (II) is a mixture of two types of complex, an octahedral and a tetrahedral complex.

Key Words: solvent extraction; copper (II); salicylideneaniline; salicylidene toluidine, Schiff base, copper (II), nickel(II) cobalt (II).

ملخص

الهدف من هذه الرسالة هو العثور على مستخلص جديد ذو كفاءة ينتمي إلى عائلة قواعد شيف، الذي يسمح بفصل المعادن الانتقالية بشكل انتقائي وكمي.

على وجه التحديد، يتركز عملنا على استخراج بتآزر النحاس (II) والنيكل (II) والكوبالت (II) في وسط كبريتي بواسطة السلسليدان انلين (HSA) ومتماكباته الثلاث، السلسليدان أورثو-طولويدين (HSOT)، ميتا-طولويدين (HSMT) وبارا-طولويدين (HSPT) في الكلوروفورم في حضور وغياب مركبات التآزر مثل الميثيل ازوبوتيل كيتون (MIBK) و1-الأوكتانول. وقد تم إعداد هذه الدراسة وفقا لدرجة الحموضة، تركيز المستبدل، تركيز المؤازر وادخال وظيفة المثيل كمستبدل للتنبؤ بتأثير هذا الأخير على كفاءة الاستخراج.

استخراج المعادن يتناسب مع درجة حموضة الوسط المائي وتركيز المستخلص. تم العثور باستخدام المنهج التحليلي بالميل، على ان الصيغة السكيومترية للمواد المستخرجة في الطور العضوي في حالة عدم وجود مركب التآزر هو من شكل CuL_2 و $CuL_2(HL)$ ، CoL_2 و $CoL_2(HL)$ ، NiL_2 في الكلوروفورم. كفاءة استخراج النحاس (II) كانت أفضل من استخراج الكوبالت (II) والنيكل (II). وهذا الاتجاه قد اثبت بحساب ثوابت الاستخراج الرقمية. وكان أفضل استخراج حسب الترتيب التالي: $HSA > HSPT > HSMT \sim HSOT > HSA$. في Cu^{2+} في $HSMT > HSPT > HSOT > HSA$. Ni^{2+} و Co^{2+} .

أظهر استخراج بالتآزر للمعدن في وجود 1-الأوكتانول وMIBK أن هذه المؤازرات لها تأثير ملحوظ على استخراج المعادن بالاعتماد على تركيزهم حيث كان هناك غياب كامل للظاهرة الطور الثالث.

وتأتي دراسة طيفية من UV-VIS، IR وXRD للطور العضوي في حضور وغياب مركبات التآزر لتأكيد هندسة المستخرجات: لنيكل (II) والنحاس (II) هي هندسة ثماني السطوح، والكوبالت (II) هو خليط من نوعين من المعقدات، ثماني السطوح ورباعي السطوح.

الكلمات الرئيسية: الاستخلاص بالمذيبات. النحاس (II)؛ سلسليدان انلين. سلسلان طولويدين ، قاعدة شيف، النحاس (II) والنيكل (II) الكوبالت (II).

Table des matières

Liste des figures.....	5
Liste des tableaux.....	10
Introduction générale.....	12

Chapitre I

Revue bibliographique

I.1- Introduction.....	17
I.2- Principes chimiques de l'extraction d'espèces métalliques.....	19
I.2.1. Loi de distribution- Constante de distribution.....	19
I. 2. 2. Rendement ou efficacité de l'extraction.....	21
I. 2. 3- Classification des systèmes d'extraction.....	21
a. Extraction par formation des composés.....	22
b. Systèmes non chargés : extraction par solvation.....	23
c. Systèmes électriquement chargés : extraction par formation de paires d'ions.....	24
d. Extraction synergique.....	26
I. 3- Facteurs influençant l'extraction des métaux.....	29
3. 1. Influence du pH et de la concentration de l'extractant.....	29
3. 2. Influence de la température	30
3. 3. Influence de la nature de l'ion métallique.....	33
3. 4. Influence du solvant.....	34
3. 5. Influence de la force ionique.....	39
3. 6. Influence de la formation de la 3ème phase.....	42
I. 4-Détermination de la stœchiométrie du complexe.....	45
4 .1. Méthode de Job (variations continues)	46
4. 2. Méthode de Yoe-Lones (rapport molaire)	49
4. 3. Méthode des pentes.....	50
I. 5- Propriétés de l'Extractant.....	55
Conclusion Revue Bibliographique.....	56
Références bibliographiques.....	57

Chapitre II

Synthèse Etude Structurale et Théorique des Ligands Bases de Schiff

II. 1- Ligands bases de Schiff	64
1.1- Définition d'un ligand base de Schiff	64
1.2. Classification des ligands base de Schiff	64
1.2.1- Base de Schiff monodentate	64
1.2.2- Base de Schiff bidentate.....	65
1.2.3- Base de Schiff tridentate	67
1.2.4- Base de Schiff tétradentate	69
1.2.5- Base de Schiff pentadentate	70
1.2.6. Base de Schiff hexadentate	71
1.2.7. Base de Schiff heptadentate.....	73
1.3- Les propriétés des bases de Schiff	73
1.3.1- Les propriétés catalytiques.....	74
1.3.2- Les propriétés biologique	80
1.3.3- Les propriétés photoluminescences et électrochimiques.....	87
1.3.4- Corrosion et inhibition	87
1.3.5- Les propriétés extractantes	90
II.2- Partie Expérimentale	95
2.1- Synthèse des bases de Schiff	95
2.2- Purification par recristallisation :	96
II.3- Résultats et discussions	97
3.1- Etude spectrale des bases de Schiff	97
II.3.1.1. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge (IR)	97
3.1.2. Analyse par spectrophotométrie d'ultraviolet-visible.....	100
3.2- Optimisation théorique	107
3.2.1- Optimisation des paramètres des ligands.....	107
2.3.2- Etude de l'effet de méthyle-substituant :	109
2.3.3- Etude théorique de l'effet de solvant sur la réactivité des molécules étudiées :	111
Conclusion	113
Références bibliographiques	114

Chapitre III

Etude De L'extraction Du Cuivre (II), Cobalt (II) Et Nickel (II) Par La Salicylidène aniline Et Salicylidène Ortho, Méta et Para-Toluidine

III.1 Partie expérimentale.....	127
III.2 Extraction avec les bases de Schiff dans le chloroforme.....	128
2.1- Procédure analytique de l'extraction	128
III.3- Discussion des résultats	128
3.1- Extraction du cuivre(II)	129
3.1.1- Effet du pH	129
3.1.2- Effet de la concentration d'extractant	130
3.1.3- Efficacité d'extraction	137
3.1.4- Stœchiométrie par la Méthode du rapport molaire	140
3.2- Extraction du nickel (II)	141
3.2.1- Effet du pH	141
3.2.2- Influence de la concentration d'extractant.....	144
3.2.3- Efficacité d'extraction	147
3.3- Extraction du cobalt (II)	148
3.3.1- Effet du pH	148
3.3.2- Effet de concentration d'extractant.....	152
3.3.3- Efficacité d'extraction	156
3.4- Extraction du cuivre (II), du nickel (II) et du cobalt (II)	156
III.3- Extraction synergique	159
3-1. Extraction synergique de cuivre (II) dans le chloroforme	160
3-1-1. Extraction de cuivre par le mélange ligand base de Schiff/MIBK:	160
3-1-2. Extraction de cuivre par le mélange base de Schiff/1-octanol	164
3-2. Extraction synergique du nickel (II) et du cobalt (II)	167
3.2.1- Extraction synergique du nickel (II) dans le chloroforme.....	168
3.2.2- Extraction synergique du cobalt (II) dans chloroforme.....	175
Conclusion	180
Références Bibliographique	181

Chapitre V

Etude Structurale et Théorique des Complexes extraits obtenus par Voie Extractive

V. 1. PARTIE EXPERIMENTALE	187
V. 1. 1. Produits utilisés	187
V. 1. 2. Techniques et appareillages utilisés	187
V- 2. Mode opératoire	188
V-2. 1- Préparation des complexes métal/base de Schiff	188
V-2.2- Caractéristiques générales des complexes obtenus	188
V- 3. Caractérisations spectrales	189
V- 3. 1- La spectroscopie infrarouge	189
V-1.2-La spectroscopie visible	192
V-1.3- Spectre DRX	200
V. 4- Etude théorique	202
Références Bibliographiques	207

Liste des figures

Chapitre I

Revue bibliographique

Figure 1 : Structure du DIDPA et HDEHP	22
Figure 2 : Structure du DMDBDMA, CMPO, TBP et du TOPO.....	25
Figure 3 : Structure des complexes acide caprique-TOPO.....	27
Figure 4 : Structure semi-développée d'HTTA.....	28
Figure 5 : La structure moléculaire des extractants utilisés pour extraire le Ni, Hg et Mo.....	33
Figure 6 : Structure moléculaire du D2EHPA.....	37
Figure 7 : Structure du Dithizone et du liquide ionique [C4mim][PF6]	39
Figure 8 : Structure du salophen.....	41
Figure 9 : Structure de liquide ionique bmimNTf2 et de CMPO.....	44
Figure 10 : Structure du DHOA	45
Figure 11 : Méthode de Job (variation continues)	48
Figure 12 : Méthode du rapport molaire appliquée à un complexe 1:1 et 1:2	50
Figure 13 : La représentation moléculaire du LIX 63 et PC 88A.	52
Figure 14 : La représentation moléculaire du cyanex 301.	53
Figure 15 : La molécule étudiée de pyridinecétoxime.	54

Chapitre II

Synthèse Etude Structurale et Théorique des Ligands de type

Bases de Schiff

Figure 1 : Structure des bases de Schiff monodentate dérivées du benzaldéhyde et d'aniline.	65
Figure 2 : Structure du complexe PdCl ₂ (phC=NMe) ₂ coordination à la base Schiff monodentate .	65
Figure 3 : exemple de base de Schiff bidentates	66
Figure 4 : Exemple de base de Schiff bidentate NO donneurs.....	66
Figure 5 : Exemples de base de Schiff bidentate NO donneurs.....	66
Figure 6 : Exemples de base de Schiff bis-NO-dentates donneurs.....	67
Figure 7 : Exemples de Base de Schiff bis-NN-dentates donneurs.....	67
Figure 8 : Une série de base de Schiff tridentate (ONO donneurs).	68
Figure 9 : Deux bases de Schiff tridentate (ONO donneurs) et leurs complexes.	68

Figure 10 : Synthèse des bases tétradentate ONNO et NNNN et leurs Ru et Zn complexes.....	69
Figure 11 : Base de Schiff tétradentate (NSNO donneurs) et son Pt-complexe.....	70
Figure 12 : Représentation schématique : synthèse d'une base de Schiff pentadentate (N2O3) ...	70
Figure 13 : Base de Schiff pentadentate (N3O2 donneurs).	71
Figure 14 : Base de Schiff pentadentate (N4S donneurs).....	71
Figure 15 : Base de Schiff hexadentate (N2O4 donneurs).....	72
Figure 16 : Synthèse d'une base de Schiff hexadentate N4O2 donneur.....	72
Figure 17 : La base de Schiff hexadentate N4S2 donneur.	72
Figure 18 : La base de Schiff hexadentate N2O2S2.....	73
Figure 19 : La base de Schiff heptadentate.....	73
Figure 20 : Schéma synthétique de la base de Schiff HL	75
Figure 21 : Schéma synthétique du complexe Rh (III)-base de Schiff HL.....	76
Figure 22 : Structure des complexe V-H2L2 et V-H2L1	77
Figure 23 : Schéma de la synthèse des dérivés de 1,4-dihydropyridine	78
Figure 24 : La quantité optimale du complexe utilisée dans la synthèse de 4a	78
Figure 25 : Schématique du processus de complexation	79
Figure 26 : Synthèse de bis(indolyl)méthanés en utilisant les complexes MoO2-base de Schiff.....	79
Figure 27 : Ligand base de Schiff (HL).....	80
Figure 28 : Les structures du ligand et les complexes du cuivre (II) 1-5.....	81
Figure 29 : Synthèse des ligands base de Schiff et leurs complexes R2Si(L).....	82
Figure 30 : Synthèse du complexe métallique	83
Figure 31 : Structure des bases de Schiff contenant le groupe indole et leurs analogues.....	84
Figure 32 : Les radicaux de Diphenyle-2-picrylhydrazyl DPPH.....	84
Figure 33 : Synthèse du ligand base de Schiff L.....	85
Figure 34 : Préparation de ligands L1 et L2 et leurs complexes.	86
Figure 35 : Les bases de Schiff inhibitrices de corrosion d'acier doux	88
Figure 36 : Les bases de Schiff inhibitrices de corrosion d'acier doux	89
Figure 37 : Schéma de la synthèse du ligand 5MSHP.....	90
Figure 38 : Structure des extractants chelatant de type base de Schiff.....	91
Figure 39 : Une séries de base de Schiff utilisée en extraction du U (VI).	92
Figure 40 : Ligand L utilisé en extraction du nickel (II).	93
Figure 41 : Structure des base de Schiff macrocyclique	94
Figure 42 : Séquence réactionnelle globale de la formation des bases de Schiff étudiées.....	95
Figure 43 : Spectre infrarouge du ligand HSA: a) expérimental; b) théorique.....	99

Figure 44 : Spectre infrarouge du ligand HSOT, HSMT et HSPT : a) expérimental; b) théorique	99
Figure 45 : Spectre UV-Vis expérimental de la HSA, HSOT, HSMT et HSPT enregistré à 25°C.....	100
Figure 46 : Processus thermo-chromique et photochromique réversible des anils.....	101
Figure 47 : Le spectre de reflectance de la base de Schiff.....	102
Figure 48 : Les spectres d'absorbtion des molécules étudiées entre 300-600 nm.	102
Figure 59 : Illustration du photochromisme de la HSA, HSPT, HSOT et HSMT.....	103
Figure 50 : Spectre électronique de la HSA dans différents solvants.....	104
Figure 51 : Spectres électroniques HSMT, HSPT et HSOT enregistrés dans différents solvants ..	105
Figure 52 : Représentation du niveau énergétique des de HSA calculé par B3LYP/6-311G (d,p). 106	
Figure 53 : Les structures optimisées par calcul théorique de la HSA, HSMT, HSOT et HSPT	109
Figure 54 : a) La variation de l'énergie totale et du moment dipolaire de la HSA en fonction du moment dipolaire de différents solvants ; b) La variation de l'énergie totale de l'HSMT, HSPT et HSOT en fonction du moment dipolaire de différents solvants.....	112

Chapitre III

Etude De L'extraction Du Cuivre (II), Cobalt (II) Et Nickel (II) Par La Salicylidène aniline Et Salicylidène Ortho, Méta et Para-Toluidine.

Figure 1 : Influence de pH sur l'extraction du cuivre (II) par la HSA dans le chloroforme	130
Figure 2 : Influence de pH sur l'extraction du cuivre(II) par la HSOT dans le chloroforme	131
Figure 3 : Influence de pH sur l'extraction du cuivre (II) par la HSMT dans le chloroforme	131
Figure 4 : Influence de pH sur l'extraction du cuivre (II) par la HSPT dans le chloroforme	132
Figure 5 : Influence de la concentration en HSA sur l'extraction du Cu (II) dans le chloroforme ...	132
Figure 6 : Influence de la concentration de HSOT sur l'extraction du Cu (II) dans le chloroforme	133
Figure 7 : Influence de la concentration de HSMT sur l'extraction du Cu (II) dans le chloroforme ..	133
Figure 8 : Influence de la concentration de HSPT sur l'extraction du Cu (II) dans le chloroforme .	134
Figure 9 : Influence de la concentration d'extractant sur l'équilibre d'extraction de cuivre (II)....	137
Figure 10 : Effet de pH sur le pourcentage d'extraction de cuivre (II).....	138
Figure 11 : La variation des conductances en fonction du rapport ligand/métal (C_L/C_M) de la réaction de complexation du cuivre (II) avec les ligands HSA, HSOT, HSPT et HSMT	140
Figure 12 : La géométrie des complexes du cuivre (II) extraits	141
Figure 13 : Influence de pH sur l'extraction du nickel (II) par la HSA dans le chloroforme	142
Figure 14 : Influence de pH sur l'extraction du nickel (II) par la HSOT dans le chloroforme	143
Figure 15 : Influence de pH sur l'extraction du nickel (II) par la HSMT dans le chloroforme	143

Figure 16: Influence de pH sur l'extraction du nickel (II) par la HSPT dans le chloroforme	144
Figure 17: Influence de la concentration en HSA sur l'extraction du Ni (II) dans le chloroforme ..	145
Figure 18: Influence de la concentration en HSOT sur l'extraction du Ni (II)	145
Figure 19: Influence de la concentration en HSMT sur l'extraction du Ni (II)	146
Figure 20: Influence de la concentration en HSPT sur l'extraction du Ni (II).....	146
Figure 21: Géométrie du complexe obtenu	147
Figure 22: Effet de pH sur le pourcentage d'extraction de nickel (II) à partir d'un milieu sulfate par la HSA, HSOT, HSPT et HSMT dans le chloroforme	148
Figure 23: Influence de pH sur l'ectraction du cobalt (II) par la HSA dans le chloroforme	150
Figure 24: Influence de pH sur l'extraction du cobalt (II) par la HSOT dans le chloroforme	150
Figure 25: Influence de pH sur l'extraction du cobalt (II) par la HSMT dans le chloroforme	151
Figure 26: Influence de pH sur l'extraction du cobalt (II) par la HSPT dans le chloroforme	151
Figure 27: Influence de la concentration en HSA sur l'extraction du cobalt (II)	152
Figure 28: Influence de la concentration en HSOT sur l'extraction du cobalt (II)	153
Figure 29: Influence de la concentration de HSMT sur l'extraction du cobalt (II)	153
Figure30 : Influence de la concentration de HSA sur l'extraction du cobalt (II)	154
Figure 31: Géométrie du complexe du cobalt (II)	154
Figure 32: Influence de la concentration en HSA, HSPT, HSOT et HSMT sur l'équilibre d'extraction de cobalt (II) dans le chloroforme à 25°C	155
Figure 33: Effet de pH sur le pourcentage d'extraction de cobalt (II) à partir d'un milieu sulfate par la HSA, HSOT, HSPT et HSMT dans le chloroforme	155
Figure 34: L'effet de pH sur le pourcentage d'extraction de Co (II) et de Ni (II) par la HSA, HSOT, HSPT et HSMT 0.8 M dans le chloroforme et à partir d'un milieu sulfate 0.33 M	158
Figure 35: L'effet du pH sur l'extraction du Cu (II) par bases de Schiff (0.01M)/MIBK	160
Figure 36: Effet de la concentration en MIBK sur le pourcentage d'extraction de cuivre (II)	161
Figure 37: Structure de la molécule associée de la HSA, HSPT, HSOT et HSMT avec le MIBK	162
Figure 38: La variation de $\log D_{Cu}$ en fonction de $\log ([MIBK])$ à pH = 5.37	163
Figure 39: L'effet de pH sur l'extraction du Cu (II) par le système base de Schiff /1-octanol	164
Figure 40: Effet de la concentration en 1-octanol sur le pourcentage d'extraction de cuivre (II)..	165
Figure 41: La variation de $\log D_{Cu}$ en fonction de $\log ([1-octanol])$ à pH = 5.15	166
Figure 42: L'effet du pH sur l'extraction du Ni (II) par la base de Schiff (0.4 M)/MIBK	169
Figure 43: Dépendance de $\log D$ en fonction de $\log ([MIBK])$	170
Figure 44: L'effet de la concentration en MIBK sur l'extraction du Ni (II) par le système base de Schiff (0.4M)/MIBK dans le chloroforme	171
Figure 45: L'effet de pH sur l'extraction du Ni (II) par le système base de Schiff/1-octanol	172

Figure 46: L'effet des additifs sur l'extraction du nickel (II) avec 0.3 M de l'acide bis(2,4,4-triméthylpentyl)dithiophosphinique dans le kérozène : 1-n-octanol, 2-TBP, 3-TAPO et 4-TAA ...	173
Figure 47: Structure de la molécule liée par une liaison hydrogène entre les bases de Schiff étudiées et le 1-octanol	174
Figure 48: L'effet de la concentration en 1-octanol sur l'extraction du Ni (II) par le système base de Schiff (0.4M)/1-octanol dans le chloroforme	174
Figure 49: l'effet de pH sur l'extraction de Co (II) par le système base de Schiff (0.4M)/MIBK	176
Figure 50: L'effet de pH sur l'extraction de Co (II) par la base de Schiff/1-octanol	177
Figure 51 : Efficacité de l'extraction synergique de Co (II) par le base de Schiff/1-octanol	178
Figure 52: Influence de la concentration en 1-octanol sur l'extraction de Co (II) par le mélange base de Schiff /1-octanol dans le chloroforme	179

Chapitre V

Etude Structurale et Théorique des Complexes extraits obtenus par Voie Extractive

Figure 1: Spectre IR du complexe du cuivre (II) enregistré dans le domaine 450-4000 cm^{-1}	190
Figure 2: Spectre IR du complexe du cobalt (II) enregistré dans le domaine 450-4000 cm^{-1}	190
Figure 3: Spectre IR du complexe du nickel (II) enregistré dans le domaine 400-4000 cm^{-1}	191
Figure 4: Structure de la TNAP et la TNAP	193
Figure 5: Spectre UV-visible du complexe base de Schiff-Cu	194
Figure 6: Les deux structures proposées pour le complexe Cu/base de Schiff	195
Figure 7: Spectre UV-visible du complexe base de Schiff-Ni	196
Figure 8 : Structure du complexe Ni (II)/base de Schiff	197
Figure 9: Spectre UV-visible du complexe de base de Schiff-Co	198
Figure 10: structure tétraédrique du complexe de Co (II)/base de Schiff	199
Figure 11: Structure octaédrique du complexe du Co (II)/base de Schiff	199
Figure 12: Diffractogramme du complexe de base de Schiff-Cu (II)	201
Figure 13: Diffractogramme du complexe base de Schiff-Ni (II)	201
Figure 14: Diffractogramme du complexe base de Schiff-Co(II)	202
Figure 15: Diffractogramme du complexe HSOT-Cu	202
Figure 16: les paramètres optimisés de longueurs des liaisons des complexes du cuivre (II)	204
Figure 17: Les paramètres optimisés de longueurs des liaisons du complexe de nickel (II)	205
Figure 18: les paramètres optimisés de longueurs des liaisons des complexes du cobalt(II)	206

Liste des tableaux

Chapitre I

Revue bibliographique

Tableau 1 : Application de l'extraction liquide-liquide.....	18
Tableau 2 : pH optimal pour l'extraction de dithizonates métalliques par le chloroforme.	30
Tableau 3 : Les valeurs du pH optimal pour l'extraction des métaux par quatre extractants.....	30
Tableau 4 : Les paramètres thermodynamiques d'extraction du cuivre (II).....	32
Tableau 5 : Les paramètres thermodynamiques d'extraction du Ni et d'Hg et Mo.	33
Tableau 6 : Classification des métaux en tant que acides et bases.	34
Tableau 7 : Pourcentages d'extraction du plomb et du cadmium en fonction de solvant	37
Tableau 8 : Comparaison entre les valeurs de $\Delta \log D$ et $\log \gamma M_2 + \gamma H + 2$	40
Tableau 9 : Le coefficient de distribution d'Eu (III) dans CMPO-TBP/bmimNTf ₂	43
Tableau 10 : La formation de la 3 ^{ème} phase dans DEHDODGA-DHOA/n-dodécane.....	44
Tableau 11 : Les valeurs de m et q obtenus par la méthode de Job.....	48

Chapitre II

Synthèse Etude Structurale et Théorique des Ligands Bases de Schiff

Tableau 1 : Epoxidation des oléfines catalysés par les complexes 1 et 2.....	75
Tableau 2 : hydrogénation des cétones par le complexe Rh (III)-base de Schiff.....	76
Tableau 3 : L'oxydation catalytique des alcools par le complexe Rh(III)-base de Schiff.	77
Tableau 4 : Les réaction d'enaminocétones cyclique, malononitrile et d'aldéhyde aromatique. ...	78
Tableau 5 : Influence de la température et le temps d'immersion sur l'IE.	89
Tableau 6 : Comparaison d'IE de la base de Schiff avec un inhibiteur commerciale	89
Tableau 7 : L'extraction du picrates métalliques par les bases de Schiff macrocycliques	94
Tableau 8 : caractéristiques des bases de Schiff synthétisées	96
Tableau 9 : Bandes de vibration expérimentales et théoriques des bases de Schiff synthétisées .	99
Tableau 10 : Valeurs d'énergie relative aux molécules et conformer dans les solvants	106
Tableau 11 : Paramètres géométriques théoriques et expérimentaux de l'HSA à l'état solide	107
Tableau 12 : Longueurs de liaison optimisées (Å), l'angle de liaison (°) et l'angle dièdre (°) de l'HSOT, HSPT et HSMT calculés par la méthode DFT 6-311g(d,p).en état solide	108
Tableau 13 : Les charges atomiques de Mulliken et l'énergie totale obtenus par DFT (B3LYP)/6-311g (d,p) dans le chloroforme	110

Tableau 14 : Le moment dipolaire et l'énergie totale, dans différents solvants de différentes structures, calculer au niveau théorique B3LYP/6-311G (d,p) 111

Tableau 15 : Les longueurs de la liaison hydrogène de différentes molécules étudiées dans différents solvant calculer au niveau théorique B3LYP/6-311G (d,p) 113

Chapitre III

Etude De L'extraction Du Cuivre (II), Cobalt (II) Et Nickel (II) Par La Salicylidène aniline Et Salicylidène Ortho, Méta et Para-Toluidine

Tableau 1: Les constantes d'extraction du cuivre (II) avec la salicylidène aniline substituée 136

Tableau 2: Les constantes d'extraction du nickel (II) avec la salicylidène aniline substituée 147

Tableau 3: Les constantes d'extraction du cobalt (II) avec la salicylidène aniline substituée 155

Tableau 4: Les constantes d'extraction du Cu (II) par les bases de Schiff avec les deux agents synergiques MIBK et 1-octanol 167

Chapitre V

Etude Structurale et Théorique des Complexes extraits obtenus par Voie Extractive

Tableau 1: Caractéristiques des complexes base de Schiff/M (M: Cu, Co ou Ni) 189

Tableau 2: Caractérisation par IR (cm⁻¹) des complexes obtenus 191

Tableau 3: Les bandes d'absorption électronique caractéristiques des complexes obtenus 200

Tableau 4: Les données cristallographique et détails de raffinement des complexes étudiés 201

Tableau 5 : Valeurs d'énergie calculées théoriquement par le fonctionnel B3LYP/6-311 (d,p) 203

Tableau 6: Les longueurs de liaison (Å) optimisées par la base B3LYP/6-311G (d,p) 203

Introduction Générale

Introduction générale

Avec le développement de l'activité humaine, sont apparues de nouvelles sources et de nouveaux types de pollution. Les contaminants émis par les industries ou apportés avec les épandages agricoles s'accumulent dans le sol et subissent divers processus physiques, chimiques et biologiques, qui peuvent conduire une partie des toxiques à migrer vers les nappes phréatiques ou à s'intégrer à la chaîne alimentaire. Les éléments en traces tels que, entre autres, le cuivre, le zinc, le chrome et le nickel sont indispensables au développement des végétaux et des animaux. Cependant, à de trop fortes doses, ils peuvent se révéler toxiques. D'autres, tels que le cadmium et le plomb, dont le caractère indispensable n'a pas été démontré, sont potentiellement toxiques [1, 2].

Dans le cadre d'étudier la possibilité de traiter ces éléments, Les matières scientifiques et techniques ont été mises en place. Elles sont basées sur la complexation et l'extraction sélective des éléments d'intérêt par des molécules appropriées. Parmi les procédés physico-chimiques les plus effectifs est l'extraction liquide-liquide. C'est un procédé utilisé dans de vastes domaines tels que la pharmacie, la chimie fine, la pétrochimie, l'hydrométallurgie, le nucléaire et le traitement des effluents.

Plusieurs types de molécules sont utilisés comme des extractants des métaux de transition, et les recherches visent toujours à produire des nouvelles molécules. Les extractants bases de Schiff s'introduits dans ce contexte et spécifiquement celles issues de la salicylidèneaniline. Ces bases ont une deuxième fonction, généralement une fonction OH, auprès de la fonction imine ce qui lui permet de former un chelate de cinq à six sites coordination lorsqu'elles sont liées avec un ion métallique. Ces molécules présentant une forte affinité pour les métaux de transition et elles sont très efficaces en tant que ligands.

Les études entreprises dans notre laboratoire sur cette même thématique ont été orientées essentiellement sur l'utilisation de ces molécules comme extractants. La démarche consiste à obtenir des informations sur la nature des systèmes mis en jeu et à acquérir des données expérimentales en faisant varier les paramètres clés de l'extraction liquide-liquide tels que les concentrations des extractants, la température et la nature des diluant. Des techniques d'analyse variées ont été utilisées afin d'obtenir des éclaircissements sur la structure des complexes formés et le mécanisme d'extraction. Les

propriétés extractantes sont quantifiées par la mesure du coefficient de distribution lorsque les cations sont utilisés à l'état de traces.

C'est dans ce contexte que s'est inscrit mon travail de thèse, dont l'objectif est de rechercher un nouveau extractant performant, appartenant à la famille des bases de Schiff, qui permet de séparer sélectivement et quantitativement les métaux lourds tel que le cuivre (II), le nickel (II) et le cobalt (II).

La deuxième étape de la démarche développée dans cette thèse est l'étude des conditions optimales de production et de conservation de ces composés. Elle sera suivie par l'étude théorique et spectrale du spectre d'action de ces composés. Enfin l'utilisation de ces molécules en extraction des métaux lourds.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres. Le premier chapitre fait un état des lieux ciblé et non exhaustif des connaissances bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide.

Le deuxième présente une définition de la molécule base de Schiff, et son domaine d'utilisation avec ces principales propriétés, nous allons présenter dans cette partie la voie de la synthèse de ce type de molécules et leurs caractérisations. Une étude structurale théorique a été nécessaire pour comprendre le comportement de ces molécules comme extractants dans l'état solide et en présence d'un solvant.

Le troisième chapitre détaille l'extraction du cuivre (II), cobalt (II) et le nickel (II) et les conditions optimales pour réaliser une extraction efficace en présence et en absence d'un agent synergique.

Le dernier chapitre décrit une étude spectrale et théorique des complexes obtenus. Enfin, les principales conclusions, ainsi que les ouvertures vers de nouvelles voies de recherche et d'applications, concluent cette thèse.

References bibliographiques

- [1] D.C. Adriano, Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag, New York(1986).
- [2] B. J. Alloway, Heavy Metals in Soils, 2nd ed.Blackie Academic and Professional, Glasgow (1995).

Chapitre I
Revue bibliographique

I.1- Introduction

L'extraction liquide-liquide est une technique qui semble être la plus adaptée pour la récupération et/ou séparation des métaux lourds contenus dans les effluents aqueux des industries à des concentrations moyennes en soluté [1,2]. C'est une technique efficace et peu coûteuse, elle a fait l'objet de plusieurs études et améliorations portant sur la récupération et la purification de molécules chimiques ou de biomolécules [3].

Cette technique constitue une opération fondamentale en génie chimique. C'est un procédé qui permet la séparation d'un ou plusieurs constituants contenants dans un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles. Les méthodes d'extraction se basent essentiellement sur le suivi d'équilibre, et donc le transfert de masse ne peut être ignoré.

Dans l'industrie, l'extraction liquide-liquide concurrence les autres procédés, tel que la distillation, la cristallisation, l'adsorption...etc. Dans certains cas elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour [4,5] :

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

Actuellement, l'extraction liquide-liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie organique, minérale, pétrochimique, nucléaire...etc [6]. Le Tableau 1 donne une vue schématique des différentes applications dans les industries mentionnées ainsi que l'état d'avancement en matière d'incorporation de cette technique.

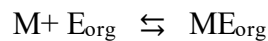
Tableau 1 : Application de l'extraction liquide-liquide [7]

Applications et Etat d'activités de L'Extraction Liquide-Liquide						
Industrie	Applications			Activités		
Environnement	Nucléaire	Métallurgique	Alimentaire et Pharmaceutique	Chimique	Pétrochimique	
Traitement des eaux polluées Récupération recyclage de sous-produits.	Traitement des déchets	Récupération et purification des métaux	Récupération des antibiotiques et amine. Purification des produits génétiques.	synthèse de polymères, fibres, Pesticides, herbicides	Production aromatiques. Purification du Pétrole. Alkylation	Optimisation de Procédés
Optimisation et développement du procédé	Développement du procédé	Recherche de solvants plus	Optimisation et développement du procédé	Optimisation et développement du procédé		

I.2-

Principes chimiques de l'extraction d'espèces métalliques [8]

L'extraction liquide-liquide permet de réaliser le transfert d'un soluté initialement contenu dans une phase aqueuse vers une phase organique non miscible. L'extraction d'un métal M, soluble en phase aqueuse, par un extractant E, soluble en phase organique, peut être décrite sommairement par l'équilibre suivant :



Où org désigne les espèces présentes en phases organiques.

Un déplacement de l'équilibre vers la droite (extraction) traduit le transfert d'un composé M d'une phase aqueuse vers une phase organique contenant E. Un déplacement vers la gauche (réextraction ou dés extraction) traduit le transfert inverse d'une espèce M en phase organique vers une phase aqueuse.

1.2.1. Loi de distribution- Constante de distribution

Le principe général de la distribution des espèces moléculaires et la loi de distribution, a été introduit la première fois en 1869 par Berthelot et Jungfleisch [9] et résumé thermodynamiquement par Berthollet Nernst en 1891 [10-11]

Au cours du transfert d'une espèce métallique M entre deux phases, le potentiel chimique de M dans les deux phases μ et μ_{org} est le même quand le soluté M est en équilibre entre les deux phases :

$$\mu^{\circ} + RT \ln[M] + RT \ln\gamma = \mu^{\circ}_{org} + RT \ln[M]_{org} + RT \ln\gamma_{org} \quad (\text{Eq. 1})$$

Avec :- μ° le potentiel chimique de M pour une solution idéale de 1 molaire,

- γ est le coefficient d'activité molaire (facteur d'activité),

- $[M]$ et $[M]_{org}$ désignent respectivement la concentration du métal dans la phase aqueuse et organique.

A partir de cette équation, le rapport entre les concentrations du soluté dans les deux phases est donné par :

$$\frac{[M]_{org}}{[M]} = \frac{\gamma}{\gamma_{org}} \times e^{-(\mu^{\circ}_{org} - \mu^{\circ})/RT} \quad (\text{Eq. 2})$$

Puisque le terme $(\mu^{\circ}_{org}-\mu^{\circ})/RT$ est une constante à une température donnée, le rapport de distribution stœchiométrique $[M]_{org}/[M]$ est constant quand le rapport γ/γ_{org} est constant. Donc la constante thermodynamique pour l'équilibre donné par l'équation (Eq.1) est exprimée en employant l'activité du soluté selon :

$$K_d^T = \frac{[M]_{org}}{[M]} \times \frac{\gamma_{org}}{\gamma} = K_d \frac{\gamma_{org}}{\gamma} \quad (\text{Eq. 3})$$

Soit :

$$K_d = e^{-(\mu^{\circ}_{org}-\mu^{\circ})/RT} \quad (\text{Eq.4})$$

La détermination de la constante de distribution pourra être réalisée si l'on connaît les coefficients d'activité calculés par la loi de Dubay-Huckel. Mais si on travaille avec des solutions très diluées alors le facteur d'activité $\gamma \rightarrow 1$ et on aura :

$$K_d = \frac{[M]_{org}}{[M]} \quad (\text{Eq. 5})$$

Les équations (Eq. 4) et (Eq. 5) ne sont valables que si le soluté se trouve sous la même forme chimique dans les deux phases. Comme cela est rarement le cas un paramètre plus utile est utilisé ; le coefficient de distribution D (ou coefficient de partage)

$$D_M = \sum M_{org} / \sum M_{aq} \quad (\text{Eq.6})$$

Avec,

M_{aq} : concentration à l'équilibre de l'espèce métallique en phase aqueuse, en mol/L,

M_{org} : concentration à l'équilibre de l'espèce métallique en phase organique, en mol/L.

Le coefficient de distribution D est un paramètre physico-chimique expérimental qui permet de décrire le partage d'une espèce M entre deux phases liquide non miscible. Cette grandeur est définie comme le rapport des teneurs respectives en soluté dans chaque phase organique ou aqueuse lorsque l'équilibre est réalisé.

Ce coefficient permet d'évaluer le degré d'extraction d'une espèce pour un système d'extraction donné. Par exemple, une extraction importante est caractérisée par une valeur élevée de D_M ($D_M \gg 1$).

I. 2. 2. Rendement ou efficacité de l'extraction

Le pourcentage d'extraction (E_M) est défini comme la fraction de composé M en phase organique à l'équilibre par rapport à la quantité totale de ce composé mise en jeu dans le système et s'exprime en pourcentage (%).

$$E_M(\%) = 100 \frac{[M]_{\text{org}} V_{\text{org}}}{[M]_{\text{aq}} V_{\text{aq}} + [M]_{\text{org}} V_{\text{org}}} = 100 \frac{D}{D + \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}}} \quad (\text{Eq.7})$$

Où V_{aq} et V_{org} sont les volumes de la phase aqueuse et organique, respectivement.

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

$$E_M(\%) = 100 \frac{D}{D+1} \quad (\text{Eq.8})$$

I. 2. 3- Classification des systèmes d'extraction

On peut caractériser un système d'extraction d'après son mode de fonctionnement (simple distribution physique, distribution par solvation, chélation, formation de composés, échange ionique etc...) ou d'après la nature de l'extractant (solvant inerte, extractant de type basique, acide, chélatant, ionique ou neutre).

Marcus et Kertes [12] ont réparti les systèmes d'extraction suivant quatre classes, associées, selon Rydberg et al [11], à la formation de complexes caractéristiques :

- L'extraction par formation des composés ;
- L'extraction par solvation ;
- L'extraction par formation de paires d'ions ;
- L'extraction par des systèmes synergiques.

a. Extraction par formation des composés (extraction par chélation)

Les molécules extractantes agissent en neutralisant la charge du cation métallique présent en phase aqueuse par échange d'un ou plusieurs protons. L'équilibre d'extraction peut s'écrire [12] :



Avec, M^{n+} : cation métallique,

HA: acide non dissocié.

La constante d'extraction K_{ex} s'écrit :

$$K_{ex} = [MA_n] \cdot [H^+]^n [M^{n+}]^{-1} \cdot [HA]^{-n} \quad (\text{Eq.10})$$

A l'équilibre, le coefficient de distribution du métal D s'écrit :

$$D = K_{ex}[HA]^n [H^+]^{-n} \quad (\text{Eq.11})$$

Les extractants HA sont des acides organiques lipophiles. Ce sont des agents chélatants ((3-dicétones, la dithiozone et ses dérivés, la 8-hydroxyquinoline et ses dérivés, les oximes, les dithiocarbamates, etc...), des acides organophosphorés ((RO)₂P(O)OH tels que : HDEHP où R=(C₄H₉)(C₂H₅)CHCH₂, et DIDPA où R=(CH₃)₂CH(CH₂)₇), des carboxyliques ou sulfoniques[11].

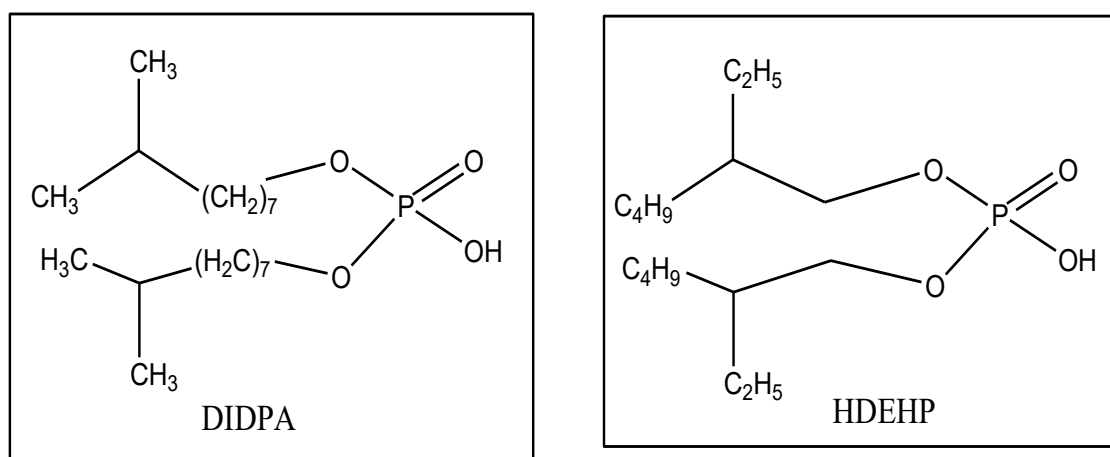


Figure 1 : Structure du DIDPA et HDEHP

La chélation [13, 14] (tire son origine du mot grec khêlê : « pince ») est un processus physico-chimique au cours duquel est formé un complexe, le chélate, entre un complexant dit chélateur (ou chélatant), et un métal, alors complexé, dit chélaté.

Les agents chélatants (ou multidentate) sont des ligands qui peuvent se lier à un métal par plus d'un atome. Ce sont généralement des composés organiques contenant des groupes anioniques et des atomes donneurs d'électrons (base) qui peuvent se substituer aux molécules d'eau de solvation associées aux ions métalliques, et ainsi former des composés neutres appelés chélates. Les agents chélatants les plus souvent utilisés pour l'extraction d'éléments-traces de milieux aqueux sont les β -dicétones, les dithizones (diphénylthiocarbazone), 8-hydroxyquinoline (oxine), les dithiocarbamates et les imines. Ces entités basiques peuvent être polyfonctionnelles et occuper une ou plusieurs positions de la sphère de coordination de l'ion métallique, formant ainsi un composé cyclique contenant généralement cinq ou six chaînons.

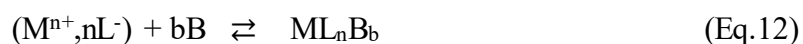
Parmi les chélatants qui nous intéressent sont les ligands bases de Schiff ou les imines qui sont révélés un pouvoir extractant important vis-à-vis les métaux lourds.

Les chélates sont des complexes généralement plus stables que leurs analogues non chélatés (ou unidentate). De plus, certains chélates métalliques peuvent être polynucléaires. Dans ce cas-là, les ligands jouent le rôle de ponts liant les ions métalliques centraux. Ces complexes polynucléaires réagissent beaucoup plus lentement que les simples ions ou complexes mononucléaires et peuvent poser des difficultés lors de procédures analytiques.

Marcus précise que les propriétés physico-chimiques (stabilité, solubilité en phase aqueuse etc...) des complexes MA_n sont différentes suivant que l'extractant utilisé est un agent chélatant ou un acide organique. [12]

b. Systèmes non chargés : extraction par solvation

La solvation peut être définie comme étant la coextraction d'un cation et d'un anion initialement présents en solution aqueuse et transférés l'ensemble en phase organique grâce à un extractant organique lipophile [11]. Les équilibres qui régissent ce type d'extraction sont de la forme :



Avec, L^- = ligand anionique, organique ou non, complexant le cation métallique,

B=extractant organique lipophile non chargée.

Le complexe (M^{n+}, nL^-) hydrosoluble est extrait par B suivant le principe de solvation : B possède un caractère fortement donneur (présence d'un doublet libre sur un atome d'oxygène par exemple) qui lui permet d'extraire les complexes métalliques neutres par solvation en éliminant les molécules d'eau hydratant le complexe en phase aqueuse.

Ainsi, on distingue deux classes d'extractants [12] suivant le rôle joué par l'eau lors de l'opération d'extraction :

- Avec les esters, l'eau agit comme un lien entre le complexe et le solvant ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O \cdot DBC$, avec DBC: dibutylcarbitol). Par conséquent, ces extractants conduisent à de faibles coefficients de distribution et il est difficile de prédire théoriquement le comportement de ces systèmes.

- Avec les extractants organophosphorés, ou les molécules à fonction amide, l'eau n'est pas incluse dans la formule stœchiométrique des complexes, comme par exemple $(UO_2(NO_3)_2 \cdot TBP)_2$ [12] ou $UO_2(NO_3)_2 \cdot DMDBTDMA$ [15]. Ces extractants sont :

- Les phosphates, où l'atome d'oxygène coordinant est lié à un atome de phosphore, $(RO)_3PO$ tels que le TBP (où $R=C_4H_9$). Cette classe d'extractants comprend aussi les phosphonates $(RO)_2RPO$, les phosphinates ROR_2PO et les oxydes de phosphine R_3PO , tel que l'oxyde de trioctylphosphine TOPO où $R=C_8H_{17}$.
- Les amides et les diamides, où les atome(s) d'oxygène coordinants sont liés à un des atomes de carbone, tels que le DMDBTDMA [16]. Les amides, qui sont des extractants solvatants monodendates, ont été étudiés [17] comme substitués potentiels du TBP.
- Les extractants de la famille des oxydes de carbamoyl phosphine, possédant deux fonctions coordinantes (phosphoryle et carbonyle), tel que le CMPO, [18] ces extractants sont utilisés dans la séparation des actinides.

c. Systèmes électriquement chargés : extraction par formation de paires d'ions

Les extractants sont ici des sels de bases organiques capables d'interagir avec des complexes métalliques neutres ou anioniques pour former des paires d'ions transférables en phase organique. On trouve dans cette classe les sels d'amines primaires, secondaires et tertiaires, ainsi que les sels d'ammonium quaternaire.

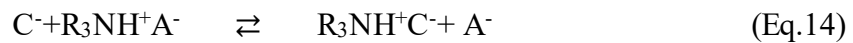
Dans le cas de l'extraction d'un complexe métallique C^- soluble dans un milieu acide HA par une amine tertiaire R_3N , les équilibres qui régissent les systèmes chimiques sont les suivants :

- formation du sel d'ammonium soluble en phase organique,



Comme amine tertiaire on trouve couramment citée dans la littérature [11,19] la trioctylamine (TOA) et la tri-laurylamine (TLA).

- échange anionique du contre-ion A^- avec un complexe métallique anionique C^- contenu dans la phase aqueuse :



L'avantage de cette méthode est de pouvoir extraire sélectivement des cations métalliques capables de former des complexes sulfato. La sélectivité des amines n'est basée que sur la différence de charge électrique des espèces.

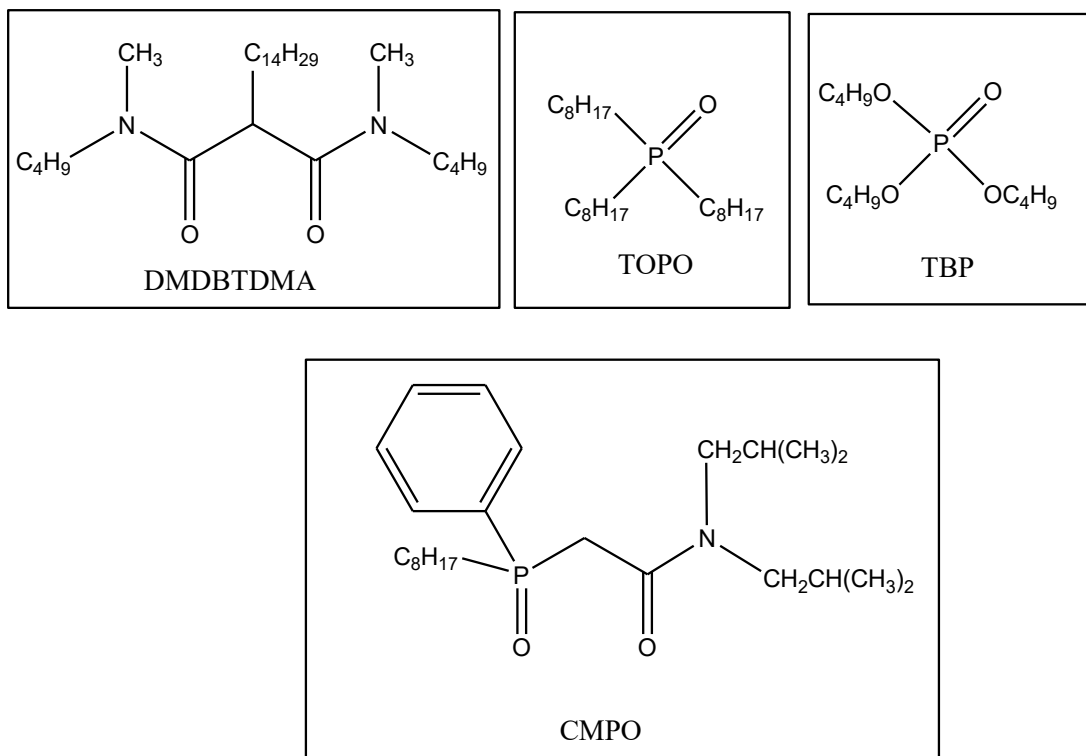


Figure 2 : Structure du DMBTDMA, CMPO, TBP et du TOPO

d. Extraction synergique

En faisant agir simultanément deux agents d'extraction différents E1 et E2, dans des conditions expérimentales définies, le coefficient de distribution D_M d'un cation métallique peut être sensiblement amélioré. On observe ainsi que [12] :

$$D_M = D_{M1} + D_{M2} + \Delta D \text{ (Eq.15)}$$

D_{M1} et D_{M2} , sont les coefficients de distribution obtenus séparément avec deux extractants E1 et E2, ΔD représente le degré d'exaltation de l'extraction appelé synergisme. Le synergisme est généralement dû à l'augmentation du caractère hydrophobe d'un complexe métallique par addition d'un ligand lipophile [11]. Marcus propose principalement deux grands groupes de combinaisons synergiques :

- Association d'un agent chélatant et d'un ligand neutre,
- Association d'un acide alkylphosphorique et d'un ligand neutre,

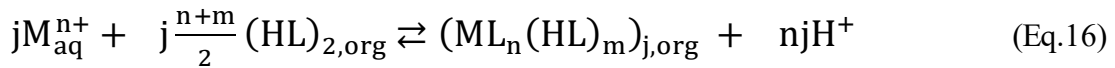
Parmi les exemples de systèmes synergiques associant un agent chélatant et un ligand neutre, on peut citer, entre autres, l'association TOPO / acide caprique.

F. Adjel et D. Barkat [20] ont porté une étude sur l'extraction synergique du cuivre(II) en milieu sulfate par l'acide caprique en présence de l'oxyde tri-n-octyl phosphine (TOPO) dans le chloroforme. L'étude du comportement acido-basique du mélange (acide caprique-TOPO) dans le système chloroforme-eau (Na_2SO_4) a mis en évidence l'interaction entre l'acide caprique et le TOPO.

Dans les solvants organiques apolaires, les acides carboxyliques forment des dimères [21, 22]. On suppose que l'augmentation de cette dimérisation avec la longueur des chaînes est due à une interaction hydrophobe provenant de l'entrelacement des chaînes alkyles.

La formation d'espèces extraites dimérisées a d'abord été mise en évidence lors de l'extraction du cuivre (II). Ces systèmes d'extraction carboxyliques sont quelque peu similaires aux systèmes alkylphosphoriques [23]. Puisqu'un anion carboxylate dissocié, R-COO^- , a une charge négative et deux atomes d'oxygène, on pourrait supposer que les sels de métal sont des complexes chélatés stables.

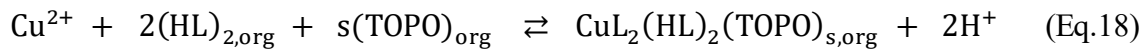
L'équilibre de formation du complexe métallique chélaté s'écrit :



La constante d'extraction K_{ex} s'écrit comme suite :

$$K_{\text{ex}} = \frac{[(\text{ML}_n(\text{HL})_m)_{j,\text{org}}][\text{H}^+]^{nj}}{[\text{M}^{n+}]_{\text{aq}}^j [(\text{HL})_2]_{\text{org}}^{j(n+m)/2}} \quad (\text{Eq.17})$$

L'équilibre d'extraction synergique s'écrit :



La constante d'extraction K_{ex} s'écrit :

$$K_{\text{ex},s} = \frac{[(\text{CuL}_2(\text{HL})_2(\text{TOPO})_s)_{\text{org}}][\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}} [(\text{HL})_2]^2 [\text{TOPO}]^s} \quad (\text{Eq.19})$$

A des faibles concentrations de l'agent synergique TOPO une synergie positive est observée. Tandis que, l'augmentation de la concentration du TOPO dans la phase organique résulte une diminution de l'extraction.

L'effet antagonisme peut être expliqué en termes de diminution de la concentration efficace de l'acide caprique due à l'association entre ce dernier et le réactif TOPO dans la phase organique. La formation de telles molécules associées est possible, parce que l'atome d'oxygène de phosphoryle de la molécule TOPO, ayant deux paires d'électron libre, peut former des liaisons hydrogène avec la molécule d'acide caprique.

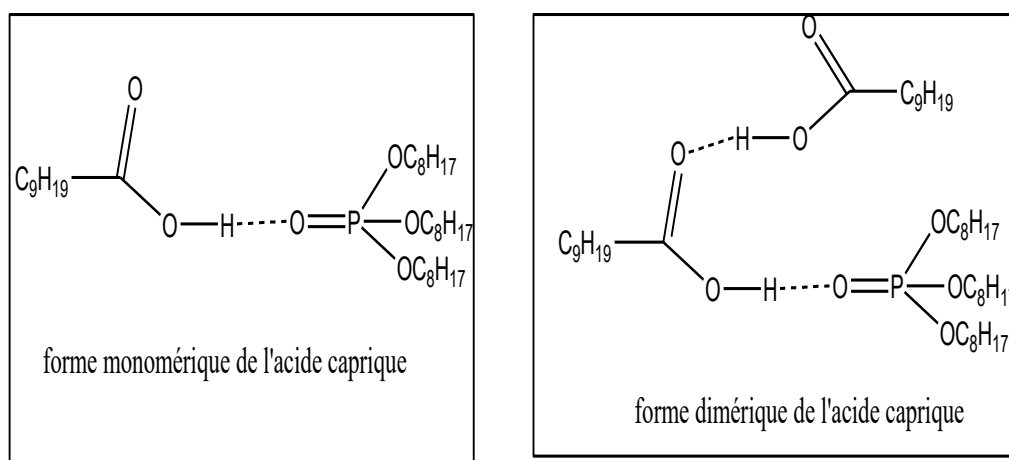


Figure 3 : Structure des complexes acide caprique-TOPO

Toutefois, l'exemple le plus répandu dans la littérature [11, 12] de l'extraction synergique est le système $M^{m+} / \text{HTTA} / L$ ($L = \text{TBP}$).

Le ligand L agit par solvataion en se substituant aux molécules qui solvotent le complexe $M(\text{TTA})_m$, en complétant la sphère de coordination de celui-ci.

Marcus [12] propose que les facteurs influençant l'extraction synergique soient directement liés à :

- La basicité et la structure du ligand neutre (L doit être plus basique que les molécules de solvant entourant le complexe),
- La nature du diluant (il doit augmenter la lipophilie du complexe sans créer de gêne stérique autour de celui-ci pour l'intervention de L),
- L'insaturation des sites de coordination du métal complexé (L doit pouvoir coordiner le métal),
- L'effet de taille de la sphère de coordination,
- Le pouvoir complexant de l'agent chélatant et la stabilité des complexes formés.
- Le caractère tensioactif: En effet, La molécule d'HTTA, au même titre que la molécule d'HDEHP, grâce à son caractère tensioactif [24-26] pourrait influencer le processus d'extraction via la micellisation de la phase organique [27]. Faure [24] montre que la formation de micelles inverses, c'est à dire de gouttelettes de phase aqueuses (d'eau, de sels métalliques et d'acide) en phase organique (extractant dilué dans un solvant), stabiliserait le système d'extraction et augmenterait les coefficients de distribution des sels métalliques.

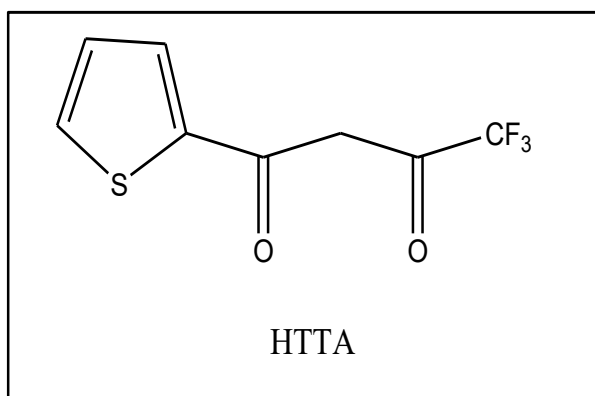


Figure 4 : Structure semi-développée d'HTTA

I. 3- Facteurs influençant l'extraction des métaux

Les facteurs les plus importants qui influencent l'extraction des métaux sont :

3. 1. Influence du pH et de la concentration de l'extractant.

Le pH est un paramètre très important dans les processus d'extraction, notamment dans le cas des espèces inorganiques. Selon le type de l'espèce à extraire, il est possible de modifier les conditions de l'extraction pour optimiser l'extraction vers la phase souhaitée.

Si les espèces organiques sont des acides (HA), ou comportent de groupes acides, on maintiendra un faible pH afin qu'elles soient présentes sous forme HA et donc plus facilement extraites par la phase organique ; en revanche, en augmentant le pH de la phase aqueuse on les convertira en A^- , ce qui tendra à les maintenir dans la phase aqueuse. Inversement pour les espèces basiques, un pH élevé favorisera la solubilisation dans la phase organique. Tandis qu'un faible pH fera qu'elles tendront à rester dans la phase aqueuse. [28]

Quand l'analyte est un ion inorganique, on doit s'arranger pour modifier l'espèce dans laquelle il se trouve pour pouvoir l'extraire facilement par une phase organique. L'objectif est de remplacer l'ion métallique ou l'anion hydraté par des espèces plus solubles dans la phase organique. Ainsi, la répartition du métal entre les deux phases est en fonction du pH. Quand on trace le pourcentage d'extraction en fonction du pH, si la concentration de l'extractant est constante, on obtient pour une famille de ligands, un ensemble de courbe sigmoïde dont le pourcentage de l'extraction augmente en augmentant le pH.

En revanche, une augmentation de la concentration du ligand est exactement compensée si la concentration des ions H^+ augmente du même facteur, c'est-à-dire si le pH baisse d'une unité.

La différence entre les valeurs de pH pour deux ions métalliques dans un système donné exprime l'aptitude des deux ions à être séparés. Si les pH sont suffisamment distincts les deux ions seront facilement bien séparés. Si on prend pour critère d'une bonne séparation de deux ions métalliques à pH contrôlé le fait que l'on obtienne 99 % d'extraction pour l'un et un maximum de 1 % pour l'autre, on doit avoir une différence de deux unités de pH dans le cas des ions bivalents ; la différence est plus faible pour les métaux trivalents. Le tableau 2 donne quelques valeurs du pH optimal pour l'extraction dithizonates (diphénylthiocarbazonates) métalliques par le chloroforme. Si le pH est

contrôlé par un tampon, on extrait tous les métaux ayant un $pH_{1/2}$ voisin du pH du tampon ainsi que tous ceux de $pH_{1/2}$ inférieur. [28]

Tableau 2 : pH optimal pour l'extraction de dithizonates métalliques par le chloroforme.

Ion métallique	Cu(II)	Hg(II)	Ag	Sn(II)	Co	Ni, Zn	Pb
pH optimal d'extraction	1	1-2	1-2	6-9	7-9	8	8.5-11

Dans les travaux antérieurs réalisés au sein de notre équipe de recherche, on a montré que l'augmentation de ces paramètres ont une influence positive sur l'extraction des métaux, tel que le cuivre, le nickel, le zinc, le cobalt, et le cadmium. [20, 29-32]. Le tableau 3 donne les valeurs du pH optimal pour l'extraction de ces ions métalliques par quatre types d'extraction : l'acide caprique, le D2HPA et les bases de Schiff et le 1 -Phenyl - 3 - Methyl - 4 - Benzoylpyrazol - 5 - One(HPMBP) dans différents solvants.

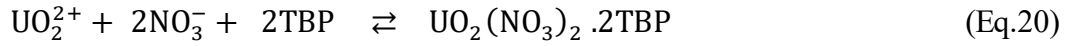
Tableau 3 : Les valeurs du pH optimales pour l'extraction des ions métalliques par quatre types d'extractants.

	Extractant Ion métallique	Base de Schiff	Acide Caprique	D2EHPA	HPMBP
pH optimal d'extraction	Cu (II)	4-6	3-6	3-6	3-5
	Ni (II)	6-8	7-8	4.5-6	/
	Co (II)	7-8	6-8	3-6	/
	Zn (II) et Cd (II)	3-5	/	/	3-5

3. 2. Influence de la température

Un nombre important des études ont été focalisé sur ce sujet. On cite par exemple, l'influence de la température sur l'extraction de l'uranium(VI), à partir de l'acide nitrique par le tri-n-butylphosphate (TBP), a été étudiée depuis 1978 [33].

L'équilibre de l'extraction du U (VI) est connu pour être donnée par :



La constant d'équilibre est donnée par la relation :

$$K = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}] \cdot \gamma_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}}}{[\text{UO}_2^{2+}] \cdot [\text{NO}_3^-]^2 \cdot [\text{TBP}]^2 \cdot \gamma_{\text{UO}_2^{2+}} \cdot \gamma_{\text{NO}_3^-}^2 \cdot \gamma_{\text{TBP}}^2} \quad (\text{Eq.21})$$

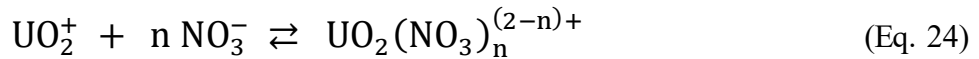
γ_i présente l'activité de l'entité i , qui est constante pour une valeur donnée pour le TBP et le HNO_3 , et sa variation en fonction de la température est négligeable. Alors, l'équation Eq.21 devient :

$$K' = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}]}{[\text{UO}_2^{2+}] \cdot [\text{NO}_3^-]^2 \cdot [\text{TBP}]^2} \quad (\text{Eq. 22})$$

Si C_T est la concentration totale de l'U(VI) dans la phase aqueuse, on peut montrer que :

$$C_T = [\text{UO}_2^{2+}] (1 + \sum_1^n \beta_n [\text{NO}_3^-]^n) \quad (\text{Eq.23})$$

Où β_n est la constante de stabilité du complexe formé par l'équilibre suivant :



À partir des équations Eq.22 et Eq.23, on obtient les équations Eq.25 et Eq.26.

$$K' = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}] \cdot (1 + \sum_1^n \beta_n [\text{NO}_3^-]^n)}{C_T \cdot [\text{NO}_3^-]^2 \cdot [\text{TBP}]^2} \quad (\text{Eq. 25})$$

$$K' = \frac{K_d \cdot (1 + \sum_1^n \beta_n [\text{NO}_3^-]^n)}{[\text{NO}_3^-]^2 \cdot [\text{TBP}]^2} \quad (\text{Eq. 26})$$

Les coefficients de distribution du HNO_3 ont été calculés en utilisant différentes concentrations de TBP et de HNO_3 aux différentes températures, et il a été dévoilé que la température a seulement un effet linéaire sur le K_d du HNO_3 . Les concentrations à l'équilibre, du NO_3^- dans la phase aqueuse et du TBP dans la phase organique, sont inchangées dans le domaine de la température étudié. Si la valeur du terme $1 + \sum_1^n \beta_n [\text{NO}_3^-]^n$ n'a pas été changée avec la température, l'équation de Van't Hoff donnée par la formule Eq.27, a été utilisée pour calculer la différence d'enthalpie libre ΔH .

$$\frac{\Delta \log K_d}{\Delta(1/T)} = \frac{-\Delta H}{2.303R} \quad (\text{Eq.27})$$

La représentation graphique de $\Delta \log K_d$ en fonction de $(1/T)$ donne une droite de pente $-\Delta H/2.303R$, par suite, on peut calculer ΔH . les valeurs de l'énergie libre ΔG et l'entropie ΔS de l'extraction du métal sont données par les équations Eq.28 et Eq.29.

$$\Delta G = -2.303RT \ln K' \quad (\text{Eq.28})$$

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad (\text{Eq.29})$$

Les valeurs obtenues sont : $\Delta H = -5.0 \pm 0.5$ kcal/mol, $\Delta G = -2.60$ kcal/mol et $\Delta S = -7.90$ cal/deg.mol. Toutes les données obtenues confirment que l'extraction de l'U(VI) à partir de l'acide nitrique par le TBP est de nature exothermique.

A. Aidi et D. Barkat [29] ont étudié l'effet de la température sur l'extraction du cuivre (II) par la salicylidèneaniline dans un milieu sulfate. Cette étude a montré que l'extraction de ce métal augmente avec l'augmentation de la température. Les paramètres thermodynamiques tel que les enthalpies, les entropies et les énergies libres d'extraction ont été déterminés. Par suite, les auteurs ont montré que le processus d'extraction est endothermique et que la réaction n'est pas spontanée.

Les paramètres thermodynamiques d'extraction du cuivre (II) sont résumés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Les paramètres thermodynamiques d'extraction du cuivre (II) avec par la HSA dans le cyclohexane.

	$\Delta H(\text{kJ.mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$	$\Delta G(\text{kJ.mol}^{-1})$
Cuivre (II)	30.05	-16.37	34.56

S. K. Jawad et all ont étudié l'influence de la température sur l'extraction du Ni (II) [34] dans le chloroforme et d'Hg (II) [35] dans le benzène par le 2-[(4-carboxy methyl phenyl) azo]-4,5-diphenyl imidazole et du Mo (IV) [36] par le Brilliant green. Les résultats obtenus, avec le Ni (II), montrent que le processus est endothermique, alors qu'avec le Mo (IV) et le Hg (II), un comportement exothermique est observée et qui a entraîné une

diminution de l'efficacité de l'extraction. Les paramètres thermodynamiques d'extraction obtenus sont résumés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Les paramètres thermodynamiques d'extraction du Ni (II) et d'Hg (II) par le 2-[(4-carboxyméthyl phényl)azo]-4,5-diphenylimidazole et Mo (IV) par le Brilliant green.

	$\Delta H(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{ K}^{-1})$	$\Delta G(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
Mo(IV)	-0.0741	156.64	-43.62
Ni (II)	0.136	187.6	-56.7
Hg (II)	-0.02183	162.7	-48.5

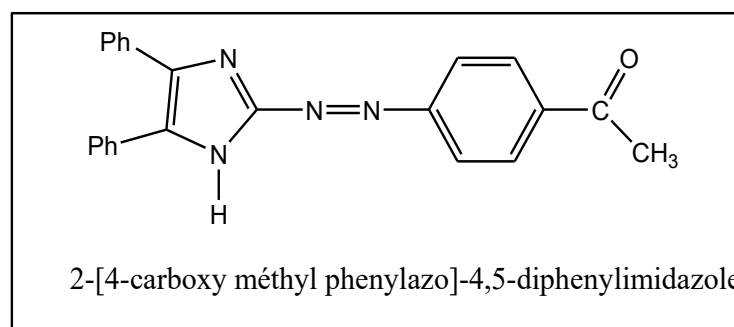
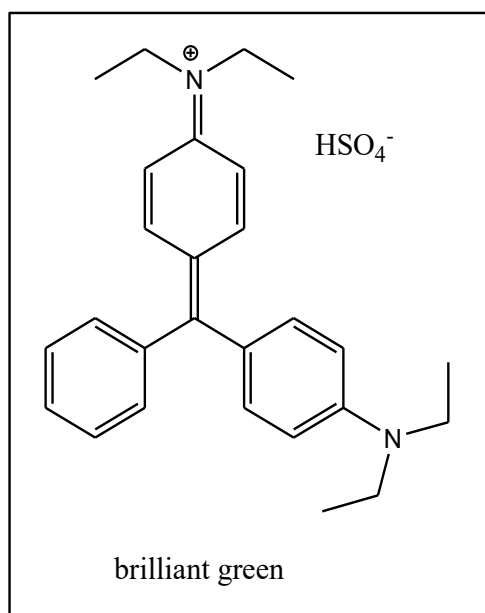


Figure 5 : La structure moléculaire des deux extractants utilisés pour extraire le Ni (II) et l'Hg (II) et le Mo (IV).

3. 3. Influence de la nature de l'ion métallique

Un cation métallique, déficient en électrons, est considéré comme un acide que ce soit au sens de Lewis ou de Pearson. Chaque cation peut donc réagir avec une entité basique, et le nombre de ces entités basiques est égal au nombre de coordination du métal, celui-ci coïncidant parfois avec le nombre de paires d'électrons libérés du métal. [37]

Au sens de Pearson (principe HSAB : Hard and Soft Acids and Bases) [38], l'ion cobalt divalent Co^{2+} est un acide intermédiaire entre une espèce dure et une espèce molle (tableau 6), il peut donc réagir avec tous types de ligands basiques, négatifs ou neutres.

L'acidité d'un cation métallique est d'autant plus importante que sa charge est élevée. Par exemple, un complexe de Fe(III) est généralement plus stable qu'un complexe de Fe(II) et sera donc plus facilement extractible d'un milieu acide par un solvant adapté.

De plus, d'après l'équation de Born, la stabilité des complexes métalliques augmente en général avec le potentiel ionique (ou Z^2/r , Z représentant la charge ionique et r le rayon ionique). D'autres facteurs tels la disponibilité des orbitales liantes ou l'électronégativité du métal peuvent influencer la formation et la stabilité des complexes. [39]

Tableau 6 : Classification des métaux en tant que acides et bases.

Acides	Bases
Durs H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Tl ⁴⁺ , Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ³⁺ , Sn ⁴⁺	Dures F ⁻ (Cl ⁻) H ₂ O, OH ⁻ , AcO ⁻ , HO ₂ , RO ⁻ , R ₂ O, NH ₃ , RNH ₂
Intermediaries Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ²⁺ , Co ²⁺	Intermediaries N ₃ , N ₂ , C ₄ H ₅ N, C ₆ H ₅ NH ₂ , Br ⁻
Mous Pb ²⁺ , Pt ²⁺ , I ₂ , Cu ⁺ , K ⁺ , Ag ⁺ , Hg ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , O, Cl, Br, I, N.	Mous I ⁻ , CN ⁻ , RSH C ₂ H ₄ , R, C ₆ H ₆ , CO RS ⁻ , R ₂ S, RSH, S ₂ O ₃ ²⁻ , H ⁻

3. 4. Influence du solvant

Plusieurs diluants organiques ont été utilisés dans différents systèmes d'extraction. Marcus [40] a classifié les solvants en cinq classes, suivant leurs natures et leurs tendances à former des liaisons hydrogènes, y compris les hydrocarbures et les molécules fortement polaires telles que l'eau.

- 1^{ère} classe : comprenant les solvants capable de former des réseaux tridimensionnels de fortes liaisons hydrogènes (eau, polyaminoalcools,

hydroxiacids etc.). ce type de solvants est très soluble dans l'eau et il ne peut pas être utilisé en extraction par solvant.

- 2^{ème} classe : comprenant les solvants qui ont, en même temps, un atome d'hydrogène actif et un atome accepteur, ils préfèrent de former des oligomères en chaîne (alcools primaires, acides carboxyliques, amines primaires et secondaires etc.).
- 3^{ème} classe : comprenant les solvants dipolaires aprotiques. Ce sont des molécules qui contiennent un accepteur d'atome mais qui ne contiennent pas un hydrogène actif (éthers, cétones, aldéhydes etc.). ce type de solvant réagit directement avec des composés inorganiques, en formant des complexes organiques extractibles.
- 4^{ème} classe : ce sont les solvants qui se composent des molécules contenant un atome d'hydrogène actif mais pas d'atome accepteur (chloroforme).
- 5^{ème} classe : ce sont des solvants qui ne forment pas des liaisons hydrogènes et qui ne contiennent pas un atome donneur (hydrocarbure aliphatiques et non aliphatiques, disulfide de carbone et tetrachlorure de carbone)

En plus du coût, le choix du solvant obéit à quatre critères essentiels qui déterminent son utilisation dans un processus d'extraction :

- Le solvant doit être liquide à la température et à la pression où l'on réalise l'extraction.
- Le solvant doit être non miscible à la phase qui contient initialement le composé à extraire.
- Le composé à extraire doit être très soluble dans le solvant.
- Connaître la densité du solvant, car ce paramètre qui détermine si la phase organique, contenant le composé à extraire, se trouve au-dessus ou en dessous de la phase aqueuse (à éliminer).

Ce type de solvant est généralement compris dans la cinquième classe selon la classification de Marcus.

Les solvants aliphatiques ont une faible polarisabilité et un faible moment dipolaire, ce qui rend les forces de cohésion dans le solvant, dépend des interactions de dispersions entre les molécules. Ces interactions sont faibles, ce qui signifie que la séparation de ce type de molécules est relativement facile.

D'autre part, il n'y a aucun moment dipolaire permanent dans les solvants aliphatiques ce qui augmente les interactions d'attraction entre le complexe et le solvant. Plusieurs auteurs ont rapporté que les hydrocarbures donnent un bon système d'extraction. A. Aidi [29] a montré que l'extraction du cuivre (II) par la salicylideneaniline dans différent type de solvants suit l'ordre suivant :

Cyclohexane > toluene > chloroforme.

F. Ghebghoub [31] a étudié l'extraction du cuivre en utilisant le D2EHPA dans des solvants polaires et apolaires. La constante d'extraction a diminué suivant l'ordre :

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

Cette tendance a été expliquée par :

- La présence de la forme monomérique ;
- L'absence ou la présence des interactions entre les molécules de D2EHPA et le diluant.
- L'entraînement des molécules d'eau qui accompagnent le complexe extrait dans la phase organique.
- La lipophilie du complexe extrait.

Ce qui explique l'exaltation de l'extraction du cuivre (II) dans ce système, c'est la participation des molécules du D2EHPA libre à la coordination du complexe métallique extrait dans la phase organique qui est de type CuL_2 .

Dans le cas du MIBK qui est un solvant plus polaire, il a été remarqué que, la courbe d'extraction ne s'exalte pas. Cela a été expliqué par la solubilité du MIBK dans la phase aqueuse, qui favorise la formation d'un complexe du type $\text{CuSO}_4(\text{MIBK})_4$ à côté du complexe extrait.

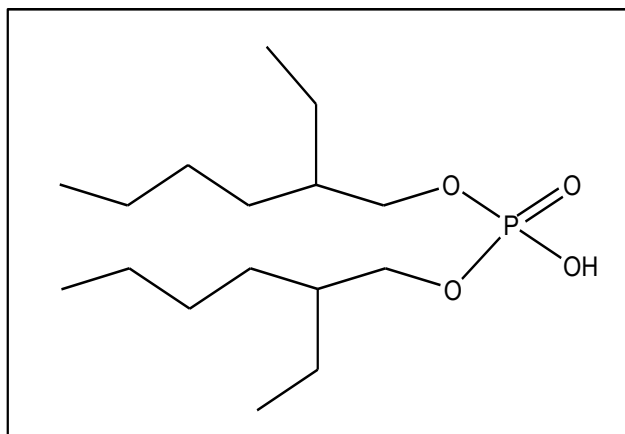


Figure 6 : Structure moléculaire du D2EHPA

La nature du solvant organique influence aussi sur la distribution du réactif et le métal. Plus la solubilité de l'extractant, dans la phase aqueuse, est élevée, plus le coefficient de partage est élevé. Par exemple, la solubilité des β -cétones augmente dans l'ordre :[41]



Le coefficient de partage augmente dans le même ordre. La même corrélation a été observée pour le métal.

S. AZZOUG et all [42] ont étudié l'extraction du plomb (II) et du cadmium (II) par le Triethyl-Phosphate (TBP) et le Tris-Ethyl-Hexyl Phosphate (TEHP). L'utilisation du chloroforme a permis d'obtenir les meilleurs résultats d'extraction de ces deux métaux. Ceci est probablement dû à la faible viscosité et faible densité du chloroforme par rapport aux deux autres solvants.

Tableau 7 : Pourcentages d'extraction du plomb et du cadmium en fonction de la nature du solvant utilisé : [TBP]=0.1M, [Métal]=0.1M.

solvant	% d'extraction	
	Pb (II)	Cd (II)
CHCl ₃	64.12	69.55
CCl ₄	52.41	50.98
C ₂ Cl ₄	36.55	32.19

Dernièrement, une nouvelle classe de solvants a été utilisée dans le domaine de l'extraction liquide-liquide, ce sont les liquides ioniques. Qui sont des sels constitués de cations organiques (imidazolium, ammonium, pyrrolidinium, sulphonium, phosphonium, pyridinium) associés avec des anions inorganiques (Cl^- , AlCl_4^- , PF_6^- , BF_4^- , NTf_2^- , DCA^- ...) ou organiques (les composés fluorés tels que le trifluoroacétate (CF_3CO_2^-), le trifluorométhanesulfonate (CF_3SO_3^-), CH_3COO^- , CH_3SO_3^- ...). Ces solvants ont la particularité d'être liquides à température ambiante. Ils sont appelé liquide ionique à tâche spécifique (Task Specific Ionic Liquid (TSIL)), possède des applications importantes dans les domaines de l'extraction liquide-liquide [43] et de la catalyse [44]. Ils sont :

- Non volatils ;
- Ininflammables ;
- Bonne stabilité thermique (jusqu'à 400°C) et chimique (air, eau) ;
- Hydrophobes ou Hydrophiles ;
- Bons conducteurs (jusqu'à 20 mS/cm) ;
- Large fenêtre électrochimique (jusqu'à 6 Volts).

La liste des liquides ioniques ne cesse d'augmenter. Ils sont utilisés pour remplacer les solvants traditionnels volatiles, le caractère hydrophobe de certains d'entre eux permettre leur utilisation dans le domaine d'extraction liquide-liquide. Guor-Tzo Wei et all [45] ont montré que l'utilité de ce type de solvants lors leur étude de l'extraction des ions des métaux lourds en utilisant le liquide ionique, le 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$, comme un solvant, et le Dithizone comme un chélateur de métaux pour former des complexes métal-dithizone neutres. Les résultats préliminaires obtenus montrent que l'utilisation du $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ est très prometteur.

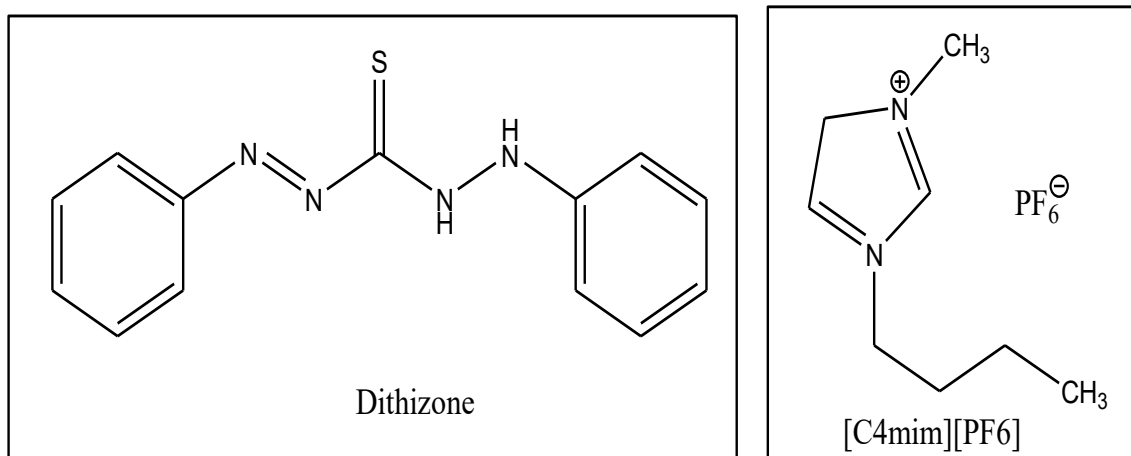


Figure 7: Structure du Dithizone et du liquide ionique [C4mim][PF6]

3. 5. Influence de la force ionique

Un autre facteur influençant l'extraction par solvant, applicable aux solutions incorporant outre des molécules électriquement neutres, les sels dissous. Ce facteur est la force ionique, qui augmente avec la teneur en sels.

La force ionique, notée μ , est un des principaux facteurs influençant l'activité des ions en solution aqueuse. Plutôt que la concentration d'un sel en solution, c'est cette grandeur qui est déterminante pour beaucoup de phénomènes d'association dans un milieu aqueux. La force ionique ne dépend pas de la nature des espèces en solution mais de leur charge z_i et de leurs concentrations C_i . Elle est déterminée suivant la formule d' Hückel :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

(Eq.30)

D. Barkat et all [32] ont trouvé que l'extraction du zinc(II) et du cadmium(II), à divers force ionique dans un milieu sulphate, par le 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) dans le chloroforme, augmente en diminuant la concentration du sulfate. Le coefficient d'activité a été introduit comme un paramètre utile pour expliquer cet effet.

Le processus d'extraction peut être décrit par l'équilibre suivant :



La constante d'équilibre d'extraction K_{ex} , en prenant en considération les activités chimiques, est donnée par la relation :

$$K_{ex} = \frac{[ML_2]_{org}[H^+]^2\gamma_{ML_2org}\gamma_{H^+}^2}{[M^{2+}][HL]_{org}^2\gamma_{M^{2+}}\gamma_{HLorg}^2} \quad (Eq.32)$$

En déduire l'expression du log D:

$$\log D_M = \log K_{ex} + 2\log[HL]_{org} + 2pH + \log \frac{\gamma_{HLorg}^2}{\gamma_{ML_2org}} + \log \frac{\gamma_{M^{2+}}}{\gamma_{H^+}^2} \quad (Eq.33)$$

Les auteurs ont observé qu'à pH constant, la valeur de $\log D_M$ dépend du logarithme le rapport $\gamma_{M^{2+}}/\gamma_{H^+}^2$. La loi du Debye-Hückel a été utilisée pour calculer les coefficients d'activité ionique en considérant la taille ionique est le rayon du cation hydratée. Par suite, les valeurs $\Delta \log D$, entre deux valeurs de force ionique différentes pour le zinc (II) et le cadmium (II), ont été rassemblées dans le tableau 8.

Le tableau montre que, les valeurs de $\Delta \log D$ sont toujours différentes de celles de $\Delta \log \gamma_{M^{2+}}/\gamma_{H^+}^2$. Cette différence peut être due au fait que l'interaction $M^{2+}-SO_4^{2-}$ n'a pas été pris en compte lors le calcul des coefficients d'activités. La formation des complexes $ZnSO_4$ et $CdSO_4$ réduit la concentration du Zn^{2+} et Cd^{2+} dans la phase aqueuse qui a réduit leur extraction.

Tableau 8 : Comparaison entre les valeurs de $\Delta \log D$ et $\log \gamma_{M^{2+}}/\gamma_{H^+}^2$.

Variation de la force ionique	$\Delta \log D$	$\Delta \log \gamma_{M^{2+}}/\gamma_{H^+}^2$	$\Delta \log D$	$\Delta \log \gamma_{M^{2+}}/\gamma_{H^+}^2$
0.1→0.5	0.27	0.1388	0.29	0.1764
0.5→1.0	0.21	0.0595	0.01	0.0801
0.1→1.0	0.48	0.1983	0.30	0.2565

A. Asghari [46] a étudié l'effet de la force ionique sur l'efficacité d'extraction du Ni(II), Co(II), Cu(II) et Zn(II), par le salophen (*N,N'*-bis(salicylidene)-1,2-phenylenediamine), et un liquide ionique 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, dans l'acétone, à partir du milieu nitrate.

L'étude a été évaluée par l'ajoute de diverses quantités de NaNO_3 dans la phase aqueuse, les autres paramètres étant maintenus constants. Les résultats ont confirmé que l'addition du sel jusqu'à $0,6\text{mol.l}^{-1}$ n'a pas d'effet significatif sur l'efficacité d'extraction et l'extraction de toutes les espèces étaient quantitative. Quand la force ionique est augmentée ($0,6$ à $1,0\text{ mol.l}^{-1}$), la solubilité du solvant ionique dans la phase aqueuse augmente. Ce qui a réduit le pourcentage de l'extraction.

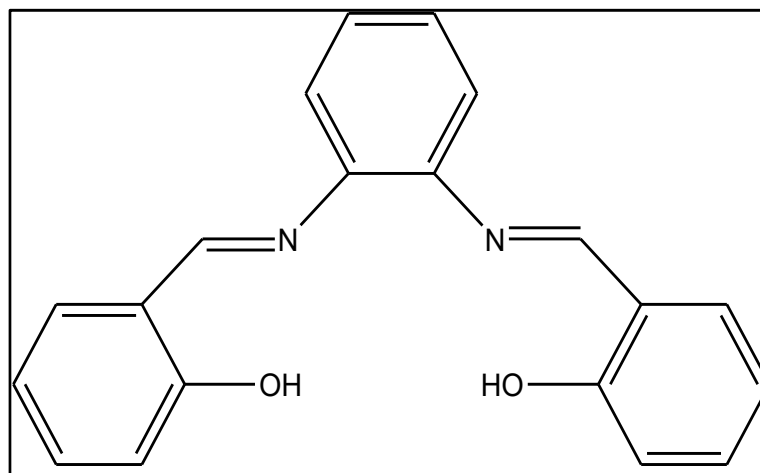
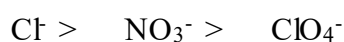


Figure 8: Structure du salophen

D'après M.A. Bayyari et all [47], le rendement d'extraction du thorium (IV) à partir d'un milieu perchlorate par l'acide didodecylphosphorique (HDDPA) augmente en augmentant la force ionique en perchlorate. Ils ont proposé comme explication, l'augmentation de l'activité thermodynamique du sel métallique extrait et la diminution de l'activité de l'eau, ce qui signifie que l'anion perchlorate fonctionne comme un agent de relargage.

L'effet de la variation du sel sur l'extraction de l' UO_2^{2+} par le 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone (HPBI) a été étudié [48]. Le coefficient de distribution augmente par l'augmentation de la concentration du sel de NaClO_4 , ou NaNO_3 , mais il diminue avec l'augmentation de la concentration en NaCl . Cela a été expliqué par la capacité de la complexation de l'anion qui suit l'ordre suivant :



L'acide didodecylphosphorique (HDDPA) a été synthétisé et utilisé comme extractant de l'ion de U(VI) d'un milieu perchlorate et nitrate avec différentes valeurs de

force ionique (1.00, 3.00, 5.00, 7.00 M) [49]. Les résultats obtenus sont bien en accord avec celles obtenus par M. A. Bayyari et al.

3. 6. Influence de la formation de la 3^{ème} phase

La formation de la 3^{ème} phase est un phénomène observé dans la plupart des procédés d'extraction liquide-liquide est qui constitue un problème majeur dans ce domaine. La phase organique, doit posséder une bonne aptitude à la solvation des composés formés, si la solvation est mauvaise, les deux phases, organique et aqueuse, se sépare en équilibre en deux phases distinctes par une mince couche hydratée. On dit alors, qu'on a une formation de 3^{ème} phase. Il a été constaté que l'existence d'une phase organique lourde démixtée contenant la molécule extractante, l'eau et très peu de diluant, c'est la 3^{ème} phase. [50]

Peu d'études ont été consacrées pour déterminer la composition de cette phase et les conditions de son apparition. C. V. Erlinger a étudié d'une façon détaillée ce phénomène [51] pour le procédé DIAMEX où on utilise l'iméthylidibutyltétra-decylmalonamide DMDBTDMA comme extractant. L'auteur s'est focalisé d'étudier le phénomène de troisième phase d'un point de vue mécanistique et structural, en ayant pour objectif de définir un modèle physique prédictif du phénomène. Après les analyses des données et l'interprétation des résultats, C. V. Erlinger a abouti aux conclusions suivantes :

La troisième phase est une phase condensée de molécules de diamide, d'eau, d'acide et de sels métalliques, d'où le solvant a été expulsé selon un équilibre de type liquide-gaz. Cette démixtion est l'effet d'interactions antagonistes entre agrégats de diamide :

- Des interactions attractives initiées par la présence d'acide nitrique, ou de nitrate de néodyme, et augmentant avec la concentration de sels extraits jusqu'à la démixtion. Ce sont des forces de van der Waals caractérisées par une constante de Hamaker égale à 2 .5 kT. Lorsque le nitrate de néodyme est seul, la démixtion se fait pratiquement sans attraction.
- Y sont opposée, des répulsions stériques entre le solvant et les chaînes tétradécyle du DMDBTDMA. La démixtion est inhibée lors de l'utilisation des solvants aromatiques ou aliphatiques à chaînes courtes, ou ramifiées.

- La limite de démixtion a été simulée pour les systèmes DMDBTDMA/solvant /eau/acide nitrique dans une gamme de concentration de DMDBTDMA comprise entre 0.05 et 1.5 M.

Afin d'éviter la formation de 3^{ème} phase, en extraction liquide-liquide, plusieurs solutions ont été proposées.

➤ Récemment, l'utilisation d'un liquide ionique dans la température ambiante tel que, le 1-butyl-3-méthylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (bmimNTf₂). Alok Rout et all [52] ont utilisé le bmimNTf₂ dans un système d'oxide de n-octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine (CMPO) et tri-n-butylphosphine (TBP), afin d'éliminer la 3^{ème} phase qui se forme lors de l'extraction d'euporium(III) contenant dans un milieu d'acide nitrique. Le tableau 9, présente le coefficient de distribution d'Eu (III) dans 0.2M de CMPO-TBP/bmimNTf₂, en fonction de la concentration de HNO₃. Les auteurs ont observé que, D_{Eu} diminue avec l'augmentation en concentration du TBP et comme il a été prévu dans ce système, la formation de la 3^{ème} phase n'a pas été observée dans tous les cas étudiés.

Tableau 9: Le coefficient de distribution d'Eu (III) dans 0.2M de CMPO-TBP/bmimNTf₂ à 303°C

[HNO ₃] _{eq}	[TBP] dans 0.2M de CMPO- TBP/bmimNTf ₂				
	0M	0.1M	0.3M	0.8M	12M
1	1750	1672	1425	1140	1040
3	1142	950	690	425	352
5	800	550	416	250	170

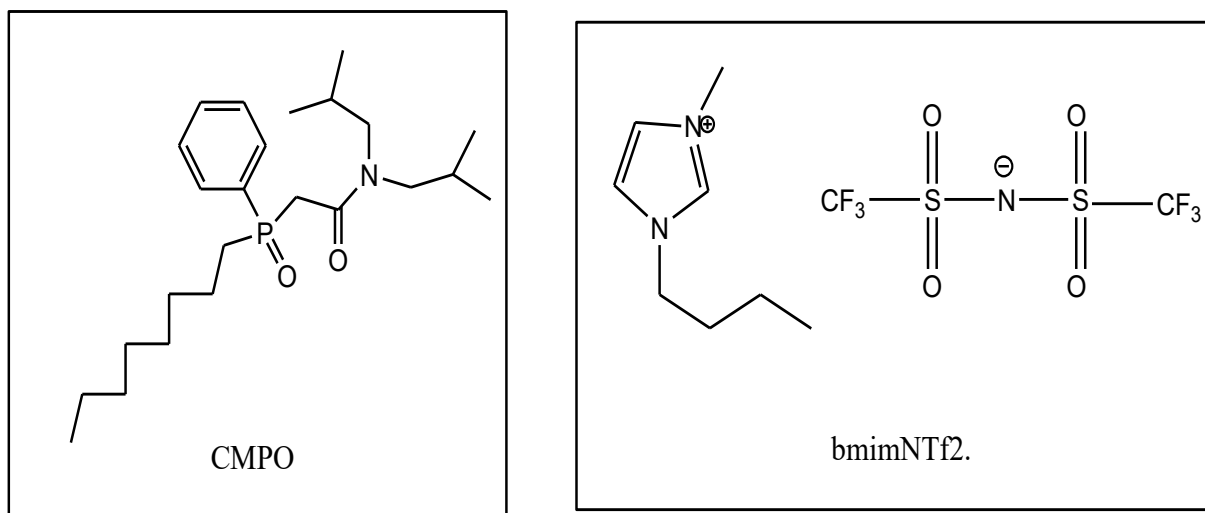


Figure 9: Structure de liquide ionique bmimNTf2 et de CMPO

➤ L'utilisation d'un modificateur de phase, tel que N,N-di-hexyloctanamide (DHOA), [53] utilisé lors de l'extraction de neodymium (III) d'une solution d'acide nitrique, par le DEHDODGA (N,N-di-2-ethylhexyl-N',N'-di-octyl-3-oxa-pentane-1,5-diamide), à différentes température. Le tableau 10 montre le comportement de la 3^{ème} phase par la variation de la concentration de DEHDODGA–DHOA dans le n-dodécane à 298 °K. il a été observé que, l'apparition de la 3^{ème} phase est décalée vers les concentrations élevées de l'acide nitrique avec l'augmentation de la concentration du DHOA.

Tableau 10 : La formation de la 3^{ème} phase dans 0.1 M de DEHDODGA-DHOA/n-dodécane à 298°K en fonction de $[HNO_3]_{init}$; N : nothird phase, T: third phase.

[DEHDODGA] (M)	[DHOA] (M)	[HNO ₃] _{init} (M)						
		4	5	6	7	8	9	10
0.1	0	Jusqu'à 4M il n'y a pas de 3 ^{ème} phase	T	T	T	T	T	T
0.1	0.16		N	T	T	T	T	T
0.1	0.20		N	N	T	T	T	T
0.1	0.33		N	N	T	T	T	T
0.1	0.5		N	N	N	T	T	T
0.1	0.7		N	N	N	N	T	T
0.1	1		N	N	N	N	N	T

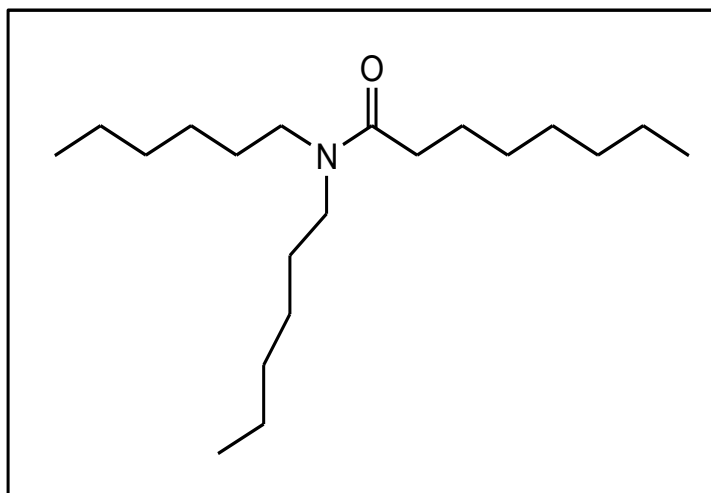


Figure 10: Structure du DHOA

Les modificateurs TBP ou le decanol ont été ajoutés dans le système d'extraction d'Ir(IV) de l'HCl en utilisant le Cyanex 923 (phosphine oxides mixture C923) comme extractant dans différents solvants tel que le *n*-octane, *n*-nonane, *n*-dodecane, kerosene, cyclohexane, toluene, et le xylene [54]. Il a été trouvé que, la formation de la 3^{ème} phase dépend de la concentration en Ir (IV) et en HCl dans la phase aqueuse. Elle a été apparue quand la concentration, de la solution d'HCl sans les ions Ir(IV), a été 3.5 M et la phase organique contient 10% en volume de C923/kerosene. La valeur LOC (la concentration limite de la phase organique) de l'Ir (IV) augmente en ajoutant le modificateur à la phase organique. Les valeurs obtenues dans les différents solvants, suivent l'ordre décroissant suivant :

toluene \approx xylene > cyclohexane > *n*-octane > *n*-nonane > kerosene > *n*-dodecane

La 3^{ème} phase n'a pas été observée lorsque le toluène et le xylène ont été utilisés comme solvant. Dans le cas du cyclohexane, cette phase n'a pas été observée quand la concentration en HCl est de 4M.

I. 4-Détermination de la stœchiométrie du complexe

De nombreuses méthodes permettent de déterminer la stœchiométrie des complexes ainsi que leurs constantes de formation. Parmi les méthodes graphiques les plus classiquement employées on rencontre :

- ✓ La méthode des variations continues.

- ✓ La méthode du rapport molaire.
- ✓ La méthode du rapport des pentes.

4.1. Méthode de Job (variations continues)

L'utilisation de la méthode des variations continues (ou la méthode de Job) permet de déterminer la stoechiométrie d'un complexe, aussi bien en système monophasé qu'en système liquide-liquide [55].

Les variations successives des concentrations du réactif et du métal, à nombre total de moles constant (réactif + métal), permettent de déterminer le rapport stoechiométrique des deux composés au sein du complexe formé. La concentration du complexe $MaLb$, ou la concentration totale de M sous forme $MaLb$ est déterminée par une méthode appropriée et portée sur un graphe, en fonction de la fraction molaire du métal ou du réactif.

Soit l'équilibre de formation de complexe entre le centre métallique et M et q ligands L : [56]



Pour étudier la formation du complexe, on mélange une solution de M de concentration initiale C et une solution de L de concentration initiale λC , de sorte que la proportion de L dans le mélange soit m et par suite celle de M soit (1-m).

Les bilans de matières donnent :

$$C_{L \text{ total}} = \lambda \cdot m \cdot C = C_L + q \cdot C_{ML_q} \quad (\text{Eq.35})$$

$$C_{M \text{ total}} = (1-m) \cdot C = C_M + C_{ML_q} \quad (\text{Eq.36})$$

En absence du complexe, l'absorbance A de la solution est la somme de l'absorbance des constituants.

$$A^0 = \epsilon_M (1-m) \cdot C + \epsilon_L \cdot \lambda \cdot m \cdot C \quad (\text{Eq.37})$$

La formation de complexe modifie l'absorbance qui devient A :

$$A = \epsilon_M \cdot C_M + \epsilon_L \cdot C_L + \epsilon_{ML_q} C_{ML_q} \quad (\text{Eq.38})$$

Où C_M et C_L désignent les concentrations de M et de L libres en solution. Il s'ensuit une variation $\Delta A = A - A^0$ de l'absorbance, que l'on exprime à partir de C_L et C_M tirées des bilans. Il vient ainsi :

$$C_M = (1-m) \cdot C - C_{MLq} \quad (\text{Eq.39})$$

$$C_L = \lambda \cdot m \cdot C - q \cdot C_{MLq} \quad (\text{Eq.40})$$

$$\Delta A = [-\varepsilon_M - q \cdot \varepsilon_L + \varepsilon_{MLq}] C_{MLq} \quad (\text{Eq.41})$$

La différence ΔA est ainsi proportionnelle à C_{MLq} . L'une de ces grandeurs, ΔA ou C_{MLq} , est ainsi maximale pour une certaine valeur de m que l'on va déterminer, en écrivant que la dérivée de C_{MLq} par rapport à m est nulle. On dispose pour cela de la constante de stabilité β du complexe.

$$\beta = \frac{C_{MLq}}{C_M C_L^q} \quad (\text{Eq.42})$$

Et des expressions de C_L et C_M , toutes deux fonctions de m , sachant que :

$$\frac{dC_{MLq}}{dm} = 0; \quad \frac{dC_M}{dm} = -C \quad ; \quad \frac{dC_L}{dm} = \lambda C \quad (\text{Eq.43})$$

$$\frac{dC_{MLq}}{dm} = \beta \left[C_M \cdot q \cdot C_L^{q-1} \cdot \frac{dC_L}{dm} + C_L^q \frac{dC_M}{dm} \right] \quad (\text{Eq.44})$$

$$C_L^{q-1} \cdot C [\lambda \cdot q \cdot C_M \cdot C_L] = 0 \quad \lambda \cdot q \cdot C_M = C_L \quad (\text{Eq.45})$$

Reprenant dans cette relation les expressions de C_M et C_L pour la valeur particulière de m correspondant au maximum C_{MLq}^* de C_{MLq} , il vient :

$$(1-\lambda) \cdot q \cdot C_{MLq}^* = \lambda \cdot C \cdot [m - q(1-m)] \quad (\text{Eq.46})$$

Qui est la relation entre C_{MLq}^* et m .

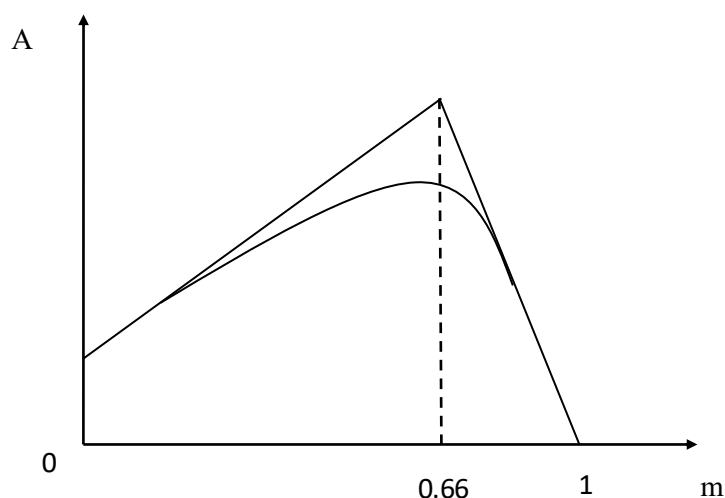


Figure 11 : Méthode de Job (variation continues) : Absorbance de M et de L en proportions variées. [56]

Dans le cas particulier, où $\lambda=1$, on a :

$$q = \frac{m}{1-m} \quad \text{ou} \quad m = \frac{q}{1+q} \quad (\text{Eq.47})$$

Ainsi, lorsque le maximum C_{MLq}^* est observé pour une valeur particulière de m , on déduit la stœchiométrie.

Tableau 11: Les valeurs de m et q obtenus par la méthode de Job.

M	0.33	0.5	0.67	0.75	0.8
Q	0.5	1	2	3	4

Il est à remarquer que plus la stœchiométrie q est élevée, plus la valeur de m est grande, mais plus sa détermination précise est incertaine. Pratiquement, la méthode de Job est exploitable pour des complexes de type 2-1 ; 1-1 ; 1-2 et 1-3. La valeur du rapport stœchiométrique déterminée par cette méthode ne donne pas la formule du complexe extrait, mais seulement le rapport molaire de ses constituants. Son emploi peut, toutefois, être étendu à des mesures électriques (conductimétrie). Pour lesquelles elle était proposée dans le travail original de P.Job.

4. 2. Méthode de Yoe-Lones (rapport molaire)

Une série de solutions ont été préparé, où la concentration analytique du cation est maintenue constante C'_M tout en variant la concentration du ligand C'_L afin d'étudier le complexe ML_q formé entre M et L. [56]



On désignera par C_M , C_L et C_{ML} les concentrations des différentes espèces en solution à l'équilibre. Les mesures d'absorbance seront réalisées à une longueur d'onde telle que seul le complexe absorbe. L'absorbance A de la solution rapportée spectrophotomètre, dépend de la concentration en complexe, et celle-ci est limitée par les concentrations en M ou en L.

Si $C'_M \gg qC'_L$, la concentration limitant la formation de complexe est celle du ligand : on ne peut plus former de complexe. C'_L est donc la grandeur limitante de l'absorbance.

Si $C'_M \ll qC'_L$, la concentration limitant la formation de complexe est celle du métal. Comme C'_M est fixe, on ne peut pas former plus du complexe que du métal introduit, et l'absorbance A de la solution tend vers une limite A_{lim} quand C_L croît (figure 12).

La stœchiométrie du complexe est donc obtenue à partir de la valeur C^*_L de C_L correspondant à l'intersection des deux droites de pentes différentes. Cette détermination est aisée si le complexe est stable ou assez stable ; elle est difficile ou impossible pour des complexes peu stables, car les droites limites sont alors mal définies. [56]

Cette méthode permet de mettre en évidence la formation successive de complexes des rapports molaires différents, pour autant que ces espèces aient des coefficients d'absorption molaire différents, leurs constantes de formation ne soient pas trop proches l'une de l'autre[57].

Dans l'exemple d'un complexe 1:1, la stœchiométrie est définie par l'intersection de l'absorbance de la solution A_{lim} ($C'_L \gg C'_M$) et par la droite limite ($C'_L \ll C'_M$) de pente ε_{ML} , c'est-à-dire pour la valeur $C^*_L = C'_M$. A la stœchiométrie, l'absorbance de la solution A_{exp} mesure la concentration C_{ML} en complexe présent dans le milieu : $A_{\text{exp}} = \varepsilon_{ML}$.

C_{ML} . La valeur de ϵ_{ML} est obtenue à partir de A_{lim} , puisque, dans ces conditions le complexe est totalement formé et sa concentration est C'_M . [54]

$$A_{lim} = \epsilon_{ML} \cdot C'_M \quad (\text{Eq.49})$$

$$C_{ML} = \frac{A_{exp}}{A_{lim}} \cdot C'_M \quad (\text{Eq.50})$$

$$C_M = C'_M - C_{ML} = C'_M - \frac{A_{exp}}{A_{lim}} \cdot C'_M \quad (\text{Eq.51})$$

Et les bilans de matière mènent à :

$$C_L = C_L^* - C_{ML} = C_L^* - \frac{A_{exp}}{A_{lim}} \cdot C'_M \quad (\text{Eq.52})$$

Toutes les grandeurs sont connues ou accessibles : il est donc possible de déterminer la stœchiométrie du complexe.

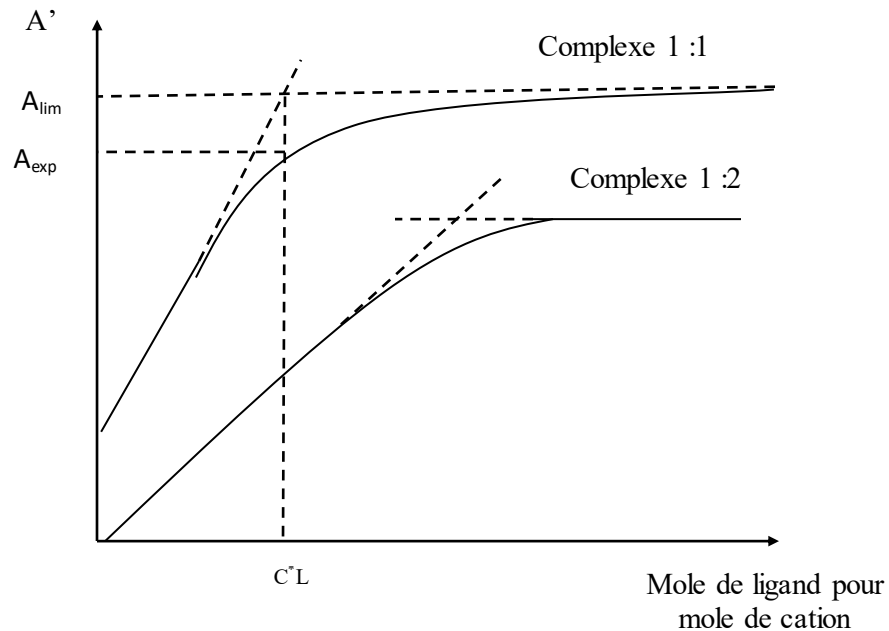


Figure 12 : Méthode du rapport molaire appliquée à un complexe 1:1 et à un complexe 1:2, le complexe 1:2 est le plus stable comme l'indique la courbure moins étalée autour du rapport stœchiométrique. [56,57]

4. 3. Méthode des pentes

Suivant la nature de l'extractant et le type de l'extraction, nous décrivons l'équilibre de l'extraction et nous retirons l'expression linéaire de logarithme de coefficient de distribution D pour un extractant chélatant par exemple, $\log D$ est mesuré en fonction de l'acidité et de la concentration de l'extractant, en gardant les autres paramètres constants.

La composition de l'espèce métallique peut être déterminée par la pente du graphe de $\log D$ en fonction du pH ou du logarithme de la concentration, et la constante d'équilibre peut être calculée à partir de ces résultats.

Cependant, cette méthode est utile si seulement une espèce synergique est prédominante dans les conditions expérimentales employées et que les interactions entre les différents extractants sont négligeables. Sa limitation survient lorsque un seul complexe se forme c'est-à-dire, la pente de la droite n'est pas un nombre entier. Ceci peut être dû à une interaction des extractants entre eux ou à l'extraction de plus d'une espèce. Les conditions d'application de cette méthode sont [57]:

- Réaction de complexation complète en présence d'un grand excès de l'un des réactifs;
- Le système doit obéir à la loi de Beer-Lambert;
- Les réactifs ne doivent pas absorber à la longueur d'onde de travail.

Pour étudier les caractéristiques d'extraction liquide-liquide du lithium, la stœchiométrie du complexe formé par le Tributyl Phosphate (TBP) et le Méthyl Isobutyl cétone (MIBK) avec ce métal en présence de FeCl_3 , a été étudiée [58]. Le mécanisme de l'extraction a été proposé comme suite :



Avec une constante d'équilibre :

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{LiFe}_x\text{Cl}_y \cdot z\text{S}_0]}{[\text{Li}^+][\text{Fe}^{3+}]^x[\text{Cl}^-]^y[\text{S}]^z} \quad (\text{Eq.54})$$

En considérant $M = \frac{(\sum_{i=0}^4 \beta_i [\text{Cl}^-]_a^i)^x}{[\text{Cl}^-]_a^y}$ qui est relié seulement aux concentrations des ions chlorure dans la phase aqueuse, on obtient la relation :

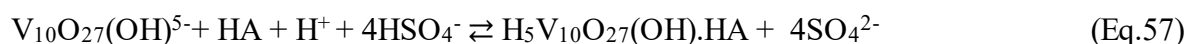
$$\log D = \log \frac{K_{\text{ex}}}{M} + x \log [\text{Fe}] + z \log [\text{S}] \quad (\text{Eq.55})$$

x et z peuvent être calculés à partir des données expérimentales. $\log(K_{\text{ex}}/M)$ et $\log[\text{S}]$ sont maintenus constants et x peut être déterminé par la pente de la droite linéaire de $\log D = f(\log[\text{Fe}])$. Alors que, z a été déterminé par la pente de la droite $\log D = f(\log[\text{S}])$.

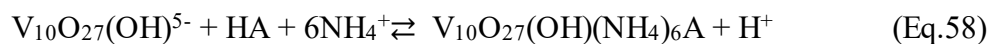
Les résultats obtenus indiquent que le complexe formé est de type $\text{LiFeCl}_4 \cdot \text{TBP}$ et $\text{LiFeCl}_4 \cdot \text{MIBK}$.

T. H Nguyen et M. S. Lee [59] ont utilisé la méthode des pentes afin de déterminer la stœchiométrie de l'espèce formée par l'extraction du vanadium (V), à partir d'un milieu sulfate, en utilisant le 5,8-diéthyl-7-hydroxydodecane-6-oxime (LIX 63) et le 2-éthylhexyl hydrogen 2-éthylhexyl phosphonate (PC 88A). L'extraction par le PC 88A est gérée par un mécanisme d'échange de cation, alors que celle de LIX 63, change le type de mécanisme en augmentant le pH de l'équilibre. À $\text{pH} < 2.5$, c'est un mécanisme d'échange de cation, et à $2.5 < \text{pH} < 5.4$ on a un mécanisme par solvatation.

L'extraction par le LIX 63 dans l'intervalle de pH de 2.5–3.7, peut être décrite par les équilibres suivants :



Par contre, pour des valeurs de $\text{pH} > 3.7$, l'équilibre peut être présenté comme suite :



HA désigne le LIX 63.

L'équilibre d'extraction du V(V) par le PC 88A, est décrit comme suite :



Où HA désigne le PC 88A.

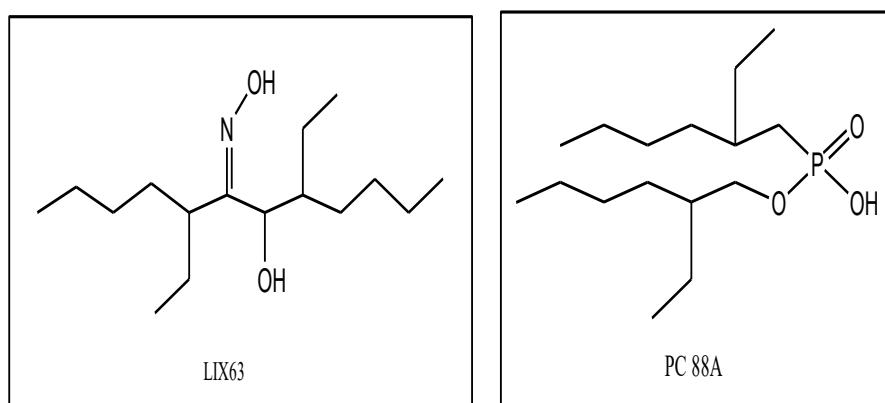
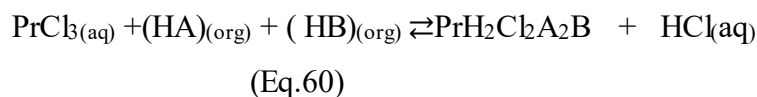


Figure 13 : La représentation moléculaire du LIX 63 et PC 88A.

La méthode des pentes a été utilisée aussi pour déterminer la réaction d'extraction synergique de praseodymium(III), par un mélange d'acide bis (2,4,4-triméthylpentyl) dithiophosphinique (Cyanex 301) et le 5,8-diéthyl-7-hydroxydodécane-6-one oxime (LIX 63) dans un milieu chlorure [60]. En analysant les résultats obtenus de l'étude de l'effet du pH et de la concentration en extractant sur $\log D$, l'équilibre a été proposé comme suit :



HA désigne le Cyanex 301 et Hb est le LIX 63.

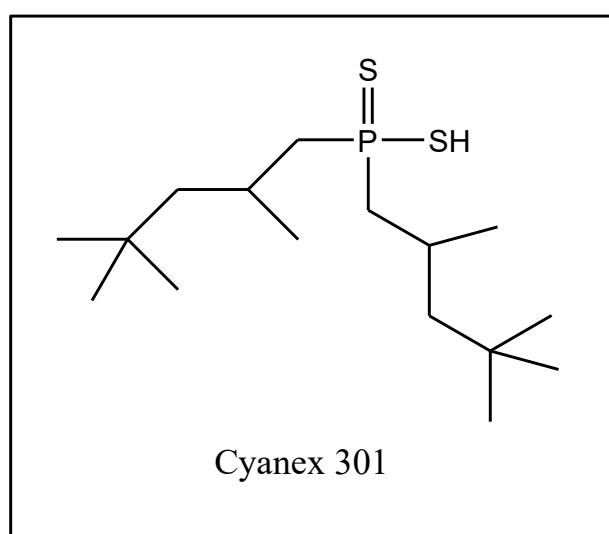


Figure 14 : La représentation moléculaire du cyanex 301.

Le mécanisme d'extraction du cuivre (II) depuis des solutions du chlorure d'ammonium et d'acide chlorhydrique par une série de pyridinecétoximeshydrophobiques, a été étudié par cette méthode [61]. Seulement deux types d'oximes ont révélé une extraction positive de 100% du cuivre (II), l'oxime 1-(2-pyridyl)undécane-1-one et l'oxime 1-(2-pyridyl)tridécan-1-one.

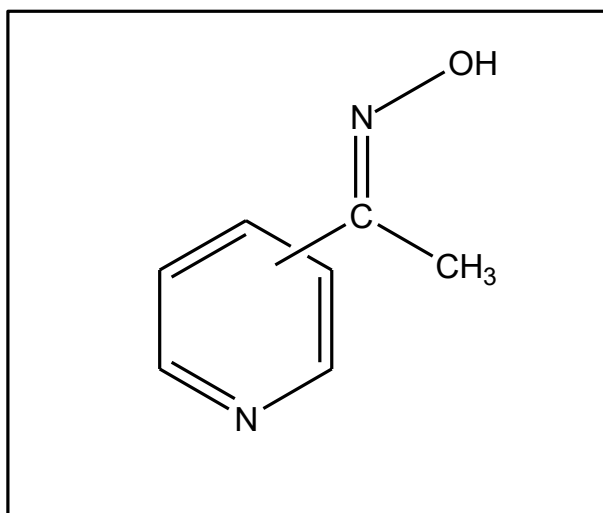
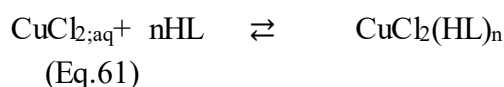


Figure 15 : La molécule étudiée de pyridinecétoxime.

L'extraction par l'oxime 1-(3-pyridyl)nonan-1-one obéit à un mécanisme par solvation. L'extraction du cuivre par un extractant solvant peut être décrite par l'équilibre suivant :



La constante d'équilibre est donnée par la relation :

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{Cu}(\text{HL})_n^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{HL}]^n} \quad (\text{Eq.62})$$

En remplaçant le coefficient de distribution, on obtient la relation :

$$\text{LogD} = \log K_{\text{ex}} + n \log [\text{HL}] \quad (\text{Eq.63})$$

Ainsi, les extractants dérivés de la pyridine peuvent être protonés en contact d'une solution acide contenant un complexe chloro-métallique à pH inférieur à 2, et l'équilibre d'une telle réaction de solvation est exprimé comme suite :

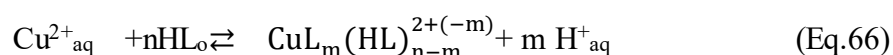


Avec une constante d'équilibre :

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{CuCl}_3\text{H}(\text{HL})_n]}{[\text{CuCl}_3^{-}][\text{H}^{+}][\text{HL}]^n} \quad (\text{Eq.65})$$

L'analyse graphique montre que $\log D$ en fonction de \log la concentration de l'oxime est une droite de pente 1.53 ($\text{pH}=0.98$) et 1.88 ($\text{pH}=2.84$). Ce qui suggère que probablement à $\text{pH}=2.84$, le cuivre est coordonné par deux molécules du ligand. Mais à une solution très acide ($\text{pH}=0.98$), le ligand forme un mélange de complexes dont une molécule du cuivre (II) est coordonné par une ou deux molécules d'oxime.

Pour l'extraction du cuivre (II) par l'oxime 1-(3-pyridyl)tridecane-1-one, réalisé par les mêmes auteurs, le mécanisme est par chélation. L'équilibre d'extraction du cuivre via un tel mécanisme, peut être exprimé sous la forme :



Avec la constante d'équilibre :

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{CuL}_m(\text{HL})_{n-m}^{2+(-m)}][\text{H}^+]^m}{[\text{Cu}^{2+}][\text{HL}]^n} \quad (\text{Eq.67})$$

L'expression de $\log D$ est donnée comme suite :

$$\log D = \log K_{\text{ex}} + n \log [\text{HL}] - m \log [\text{H}^+] \quad (\text{Eq.68})$$

L'analyse graphique montre que le métal, à $\text{pH}=0.98$, est coordonné par une molécule de l'oxime et à $\text{pH}=2.84, 6.1$ et 8 , il est coordonné par deux molécules. [61]

I. 5- Propriétés de l'Extractant

Le choix de l'extractant est un élément clé pour réaliser une extraction efficace. Il se doit extraire bien, vite et d'être éventuellement sélectif vis-à-vis du soluté. Ces propriétés doivent être satisfaites quelles que soient la nature et la composition des solutions aqueuses traitées. Les plus importantes caractéristiques de l'extractant sont : [62, 63, 64]

- Avoir un coefficient de distribution élevé vis-à-vis du soluté à extraire.
- L'extractant doit être insoluble ou très peu soluble dans l'eau pour éviter le passage d'eau dans l'extrait.
- Une viscosité faible, la valeur de cette dernière conditionne la quantité d'énergie qu'il faudra fournir au système (agitation, pompage, etc.) pour assurer une dispersion des phases, favorable au transfert de matière.
- La tension interfaciale, joue un rôle important puisque elle détermine l'efficacité de la dispersion : une tension interfaciale trop élevée est défavorable à la dispersion

mutuelle des phases et par conséquent à un contact efficace. Par contre une valeur trop basse de la tension interfaciale conduit à la formation d'émulsions stables : la décantation devient alors quasiment impossible.

- Une stabilité physico-chimique, l'extractant ne devra pas se dégrader sous l'effet d'une oxydation, d'une augmentation de la température ou du pH, il ne devra pas non plus participer à des réactions non réversibles avec les solutés.
- Un extractant de point de congélation assez bas, afin qu'il ne cristallise ni ne précipite au cours de l'extraction, est aussi préférable.
- Pour la mise en œuvre du procédé, la toxicité, l'inflammabilité et la volatilité doivent être pris en considération. L'extractant utilisé doit être non toxique et non corrosif et pour éviter des pertes importantes, seules les extractants peu volatils peuvent intervenir dans un appareillage ouvert.

Conclusion Revue Bibliographique

Cette étude bibliographique est axée sur l'étude de l'extraction liquide-liquide comme un procédé de récupération et de séparation des espèces chimiques. Quelques rappels concernant l'extraction par solvant ont été présentés dans cette revue, en développant plus particulièrement les équilibres mis en jeu et les paramètres influençant l'extraction des espèces métalliques en général.

Il a été question de chercher un extractant efficace qui permettra d'achever l'objectif défini de l'utilisation de ce procédé. Notre choix s'est porté sur les bases de Schiff comme extractants et le Chloroforme comme diluant. Ce choix se justifie par la grande affinité que présente ce type d'extractants vis-à-vis les métaux lourds. Dans les travaux réalisés au sein de notre laboratoire de recherche, le chloroforme s'est montré comme un diluant adapté pour des composés organophosphorés, des acides carboxyliques et des imines. Ces travaux ont permis de construire des bases de données volumineuses d'équilibre liquide-liquide avec les imines dans ce diluant.

Le chapitre suivant présente une étude de ce type d'extractants de point de vue structurale et synthétique afin de prédire son comportement en tant qu'extractant.

*Références
bibliographiques
Chapitre I*

Chapitre I

- [1] D. A. [Celestine-Myrtil](#), A. [Parfait](#), HPLC Determination of Organic Acids in Sugar-cane and its Industrial by Products., Int Sugar J (1988) ; 28-32.
- [2] J. Mourgues ;J. Maugenet ;H. Vigne, Les eaux résiduelles des cuves de vinification. Récupération de l'acide tartrique dans les solutions alcalines de détartrage automatique descuves. Ind. Alim. Agric., (1970); 87, 12; 1535-1541.
- [3] R. Madhavan, Liquid-Liquid Extraction–An Overview. Chem. Eng.World (2000) 35,7.
- [4] G. Cote, Extraction liquide-liquide, Techniques de l'Ingénieur, (1998) ; J 2760.
- [5] J.M. Coulson, J.F. Richardson, Chemical Engineering Vol.2, 3rd Edition (1977) 585-602.
- [6] R.E.Treybal, Liquid extraction, 2nd Ed, McGraw-Hill Book Company, Inc. USA (1963).
- [7] R. W. Cusack, D. J. Glatz, Apply liquid-liquid Extraction to today's Problems. Chem. Eng (1996); 94-103.
- [8] D. Barkat, Extractions Synergiques, Synthèse et Caractérisation des Complexes de Co (II), Cu (II), Ni (II), Zn (II),Cd (II) avec la 1-Phényl-3-Méthyl-4-Benzoylpyrazol-5-one et avec les Salicylidèneanilines Substituées, thèse de Doctorat d'état, USTMB, Oran, Algérie (2001).
- [9] M. Berthelot et E. Jungfleisch.Surles Loisqui Président au Partage d'un Corpsentre deux Dissolvent., (1869), 338-342 et 404-408.
- [10] T. Sekine, Y. Hasegawa, Solvent Extraction Chemistry: Fundamentals and Application. Marcel Dekker, INC. (1977) New York and Basel.
- [11] J. Rydberg, C. Musikas, G .R. Choppin, Principles and Practices of Solvent Extraction, M. Deckker, Inc (1992).
- [12] Y. Marcus, A. S. Kertes, Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley Intersciences London, New York, (1969).
- [13] A. Ringbom, I. Kolthoff, P. J. Elving, E. B. Sandell, Treatise on analytical chemistry. New York: Interscience Encyclopedia, (1959), 625.
- [14] P. C. Uden, D. E. Henderson, Determination of metals by Gas Chromatography of metal complexes. The Analyst (1977), 102, 889-916.
- [15] L.Nigond, Propriétés extractantes des N,N,N',N'-tétraalkyl-alkyl-2 propane diamides-1,3, Thèse de l'Université de Clermont-Ferrand II, (1992), CEA-R 5610.
- [16] L. Nigond, N. Condamines, P .Y .Cordier, Symposium on Separation Science and

- Technology for Energy Applications, Gatlinburg, United States, Sep.Sci.Technol, 30 (7-9), 2075, (1995).
- [17] N. Condamines, Contribution à l'étude de l'extraction d'acides minéraux et de cations actinides aux degrés d'oxydation 4 et 6 par des n, n-dialkylamides, Thèse de l'Université de Paris VI, (1989), CEA-R 5519.
- [18] E. P. Horwitz, D. C. Kalina, H. Diamond, G. F. Vandegrift et W. W. Schulz, The Truex Process- A Process for The Extraction of The Transuranic Elements From Nitric AC In Wastes Utilizing Modified Purex Solvent, Solv Ext. Ion Exch, 3, 75, (1985).
- [19] M. Robaglia, Étude des démixtions des solutions organiques lors de l'extraction des monoacides par les trialkylamines tertiaires diluées dans les solvants organiques, Thèse de l'Université Paris VI, (1973), CEA-R 4569.
- [20] F. Adjel; D. Barkat Synergistic extraction of copper (II) from sulfate medium with capric acid and tri-n-octylphosphine oxide in chloroform, J. Coord. Chem, (2011), 64, 4, 574-582.
- [21] S. Banerjee, A. K. Sundaram, and H. D. Sharma, Extraction of cations as salts of fatty acids : Analytical and chromatographic separation of beryllium from iron and aluminium Anal. Chim. Acta, (1954)10, 256.
- [22] P. W. West, T. G. Yons, J. K. Carlton, An extraction procedure for the isolation of copper, Anal. Chim. Acta (1952) 6, 400.
- [23] A. K. Sundaram, S. Banerjee, Extraction of cations as salts of fatty acids: Beryllium as Butyrate, Anal. Chim. Acta, (1953)8, 526.
- [24] A. Faure, Thèse de l'Université de Nancy I, 1987.
- [25] A. G. Gaonkar, R. D. Neuman, Interfacial activity, extractant selectivity, and reversed micellization in hydrometallurgical liquid/liquid extraction systems, J. Colloid and Interface Sci, (1987) 119, 1, 251.
- [26] B. N. Ganguly, P. Sen, Study of aggregation behaviour in HDEHP—n-heptane system by positron annihilation technique, Appl. International. Radiat. Appl. Inst (1987) 38, 9, 681.
- [27] A. W. Herlinger, R. Chiarizia, J. R. Ferraro, P. G. Rickert,; E. P. Horwitz, Metal extraction by alkyl substituted diphosphonic acids. Part 2. P,P'-DI(2-ethylhexyl)ethan ediphosphonic acid aggregation and IR study, Solv. Ext. & Ion Exch., (1997), 15 (3), 401-416.
- [28] J. Mendham ; Analyse chimique quantitative de Vogel; de boeck; (2005), 234.
- [29] A. Aidi; D. Barkat; Solvent extraction of copper (II) from sulfate medium with N -(2-

- hydroxybenzylidene)aniline, *J. Coord. Chem*, (2010) 63, 23, 4136–4144.
- [30] D. Barkat, M. Kameche, Liquid-liquid extraction of copper (II) with Schiff's bases derived from salicylaldehyde, *Phys and Chem Liq*, (2007), 45, 3, 289–293.
- [31] F. Ghebghoub, D. Barkat, The effect of diluents on extraction of copper (II) with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid, *J. Coord. Chem*, (2009) 62(9), 1449-1456.
- [32] D. Barkat, M. Kameche, A. Tayeb, T. Benabdellah, Z. Derriche, Ionic Strength Effect On The Liquid-Liquid Extraction of Zinc (II) and Cadmium (II) From Sulphate Medium By 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoylpyrazol-5-one In Chloroform, *Phys and Chem of Liq*, (2004) 42, 1, 53–61.
- [33] S.V. Bagawde, P.R. Vasudava Rao, V.V. Ramakrishna, S.K. Patil, The effect of temperature on the extraction of uranium(VI) from nitric acid by tri-*n*-butyl-phosphate; *J. Inorg and Nucl. Chem*, (1978), 40, 11, 1913-1918.
- [34] S. K. Jawad, I. R. Ali, F. A. Wannas, Extraction of Nickel Ni(II) from aqueous solutions by using of 2-[(4-carboxy methyl phenyl) azo]-4,5-diphenyl imidazole, Kufa University.
- [35] S. K. Jawad ; Extraction of mercuric ions Hg(II) from aqueous solutions by using 2-[4-carboxy methyl phenyl azo]-4,5-diphenyl imidazole ; *Jornal of Kerbala University*, (2007), 1. 5. 2 . 49-60
- [36] S.K. Jawad, R.Y. Jabir1, E. Yousif, Liquid Ion Exchange Method for Separation and Extraction of Molybdate by Use of Brilliant Green with Spectrophotometer Method of Determination, *J. Adv. Chem. Scie*, (2015), 1(4). 128–132.
- [37] G. H. Morrison, H. Freiser, *Solvent extraction in Analytical Chemistry*. New York : Wiley, (1957), 269.
- [38] Romain Barbe, *La théorie HSAB Principe et application à la chimie organique*, 2005 – 2006
- [39] F. GERVAIS, *Rehabilitation de Matrices Contaminées par Du Cobalt à l'aide du CO2 Supercritique. Contribution à la Compréhension des Mécanismes de Complexation et de Transferts Diphasiques. Thèse de Doctorat de L'université Lyon, France (2001)*.
- [40] Y. Marcus, J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, R. G. Choppin, *Solvent extraction principle and practice*, chapter 2, Marcel Dekker, inc, New York (2004).
- [41] J. Starý, *the Solvent Extraction of Metal Chelates*; Pergamon Press; dist. Macmillan, New York, (1964), 34.
- [42] S. Azzoug, O. Arous, H. Kerdjoudj, *Extraction Liquide-Liquide et Transport Facilité Du Plomb (II) Et Du Cadmium (II) par le Tributyl-phosphate et le*

- Trisethylhexylphosphate, *J.Soc. Alger. Chim*, (2010), 20(2), 73-82.
- [43] D. Ping, H. Wie, L. Sheng-qing, C. Hao, *Fenxi Kexue Xuebao*, (2009), 25, 598-604.
- [44] L. Zhen, Z. Yingwei, H. Feng, Y. Lei, S. Heyuan, C. Jing, X, *Catalysis and applications of task-specific ionic liquids*, *Scientia Sinica Chimica*, (2012), 4, 502–524.
- [45] [G. T. Wei](#), [Z. Yang](#), [C-J. Chen](#), Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions, [Anal. Chem Acta](#), (2003), 183–192.
- [46] A. Asghari, M. Ghazaghi, M. Rajabi, M. Behzad, M. Ghaedi, Ionic liquid-based disperse liquid–liquid microextraction combined with high performance liquid chromatography–UV detection for the simultaneous pre-concentration and determination of Ni, Co, Cu and Zn in water samples, *J. Serb. Chem. Soc.* (2014) 79 (1) 63–76.
- [47] M.A. Bayyari, M.K. Nazal, F.I. Khalili, The effect of ionic strength on the extraction of Thorium (IV) from perchlorate solution by didodecylphosphoric acid (HDDPA), *Arab. J. Chem* (2010) 3, 115–119.
- [48] S. Banerjee, A. Bhattacharyya, P.K. Mohapatra, S. Basu, V.K. Manchanda, Extraction of the uranyl ion with 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone (HPBI) and neutral donors from dilute nitric acid medium *Radiochimica Acta*, (2003), 91, 729–736
- [49] M.K. Nazal, M.A. Albayyari, F.I. Khalili, Effect of high ionic strength on the extraction of uranium (VI) ions, *J. Saudi.Chem. Soc* (2014) 18, 59–67.
- [50] M. Robaglia, Thèse de l'Université Paris VI, 1973, CEA-R 4569.
- [51] C. V. Erlinger, Vers une interprétation physique des phénomènes de troisième phase en extraction liquide- liquide. Application au procédé DIAMEX de traitement des effluents radioactifs de haute activité. Thèse de Doctorat de L'université PARIS XI. (1998).
- [52] A. Rout, K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao ;Extraction and third phase formation behavior of Eu (III) IN CMPO–TBP extractants present in room temperature ionic liquid; *Separation and Purification Technology* 76 (2011) 238–243.
- [53] J. Ravi, T. Prathibha, K. A. Venkatesan, M.P. Antony, T.G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao, Third phase formation of neodymium (III) and nitric acid in unsymmetrical N,N-di-2-ethylhexyl-N',N'-dioctyldiglycolamide ; *Sep. Purif. Tech*, (2012) 85 96–100.

- [54] C. S. Kedari, T. Coll, A. Fortuny, A. Sastre, Third Phase Formation in the Solvent Extraction System Ir (IV)—Cyanex 923; *Solvent Extr. Ion Exch.* 23, 4, (2005), 545-559
- [55] M. Zygmunt, M. Balcerzak, Separation, preconcentration and spectrophotometry in inorganique analysis, : Elsevier, (2000), Amsterdam, Netherlands.
- [56] J. L. Brisset, Chimie analytique en solution : Principes et applications ; 2^{ème} édition ; Lavoisier.
- [57] L. Nigond, Thèse de l'Université de Clermont-Ferrand II, (1992), CEA-R 5610.
- [58] Z. Zhiyong, Q. Wei, F. Weiyang, L. Yigui, A Study on Stoichiometry of Complexes of Tributyl Phosphate and Methyl Isobutyl Ketone with Lithium in the Presence of FeCl₃, *Chin. J. Chem Eng.* (2012) 20(1) 36-39.
- [59] T. H. Nguyen, M. S. Lee, Solvent extraction of vanadium (V) from sulfate solutions using LIX 63 and PC 88A; *J. Ind. Eng Chem* (2015) 31, 118–123.
- [60] N. Kumar Batchu a, Ho Seok Jeon b, Man Seung Lee; Solvent extraction of Praseodymium (III) from chloride solutions by a mixture of Cyanex 301 and LIX 63, *J. Ind. Eng Chem* 26 (2015) 286–290.
- [61] K. Wieszczycka, M. Kaczerewska, M. Krupa, A. Parus, A. Olszanowski; Solvent extraction of copper (II) from ammonium chloride and hydrochloric acid solutions with hydrophobic pyridineketoximes; *Sep. Pur. Tech.* (2012), 19, 157–164.
- [62] A. B. Idrissi, Extraction par solvant : Etude et modélisation du système Tributylphosphate Acides monocarboxyliques, Thèse de doctorat, Toulouse, France (2006).
- [63] A. Buch, Etude thermodynamique et cinétique de l'extraction liquide-liquide du Nickel (II) par la 2-Ethylhexanal oxime et un mélange de 2-Ethylhexanal oxime et d'acide Di-2-(Ethylhexyl) phosphorique, Thèse de doctorat, (2001), Paris 6, France.
- [64] M. A. Didi, E. Abdelhamid, A. Mouloud, Science et technologie des agents extractants organophosphorés : office des publications universitaires, 2004, Algérie.

Chapitre II
Synthèse bibliographique,
Etude Structurale et
Théorique des Ligands De
Type Base de Schiff

Dans cette partie, nous allons décrire les molécules de bases de Schiff, leur synthèse et leur caractérisation. Nous allons présenter, aussi, une étude structurale à l'aide de calcul théorique en utilisant le programme Gaussian 09. Un bref rappel bibliographique, résumant les principaux travaux liés à ce type de ligands, ainsi que leur utilisation comme étant des extractants, s'avère nécessaire.

II. 1- Ligands bases de Schiff

1.1- Définition d'un ligand base de Schiff

Les ligands base de Schiff sont des composés ayant toujours un doublet libre d'électrons porté par l'atome d'azote qui lui confère un caractère nucléophile très fort, permet d'attaquer facilement les centres actifs de faibles densité électronique, tels que l'atome de carbone du groupement carbonyles et les ions des métaux de transitions Zn, Cu, Cd, Ni, Co...etc[1]. Ainsi notons que les électrons de ces métaux de transition occupent l'orbitale "d" vide en donnant un type de liaison connu sous le nom de liaison de coordination.

1.2. Classification des ligands base de Schiff

Les bases de Schiff sont classées suivant le nombre des dents. La denticité, vient du latin « *dentis* » qui veut dire dent (le ligand étant vu comme « mordant » l'atome central), est le nombre d'atomes d'un ligand (nombre d'atome d'oxygène et d'azote qui les portent) pouvant se lier à un atome central, en général un métal, dans un complexe [2, 3]. Lorsqu'un seul atome du ligand peut se lier à l'atome central, la denticité du ligand est de un et on parle de ligand « monodentate ». Si à l'inverse le ligand peut se lier à l'atome central via plusieurs atomes, on parle de ligand « polydentate » ou « multidentate ». Les ligands polydentates, tel que les bases de Schiff, sont des agents chélateurs [4] et sont classés selon leur denticité, pour cela on a les mono, bi, tri, tétra, pentadentates et polydentates.

1.2.1- Base de Schiff monodentate :

C'est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique, elle cède au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison metal-ligand. Un nombre de complexes stables ont été formés en utilisant les bases de Schiff monodentate. A. José et al [5] aient pu former des complexes de titane (IV) avec des bases de Schiff monodentate dérivées du benzaldéhyde et d'aniline (la N-phenylbenzalaldimine et ses dérivés la monométhylate et la diméthylate (figure 1).

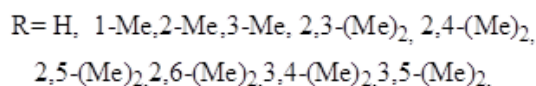
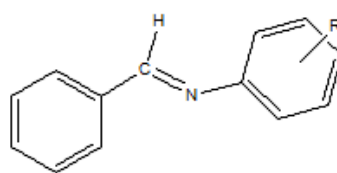


Figure 7 : Structure des bases de Schiff monodentate dérivées du benzaldéhyde et d'aniline.

D'autre part, la N-phenylbenzalimine et ses dérivés, contenant le groupe méthyle en position ortho, méta et para, ont été utilisés comme des ligands monodentate pour former des complexes stables avec les ions du groupe (IV) tel que le Si (IV) et le Sn (IV). [6]

Dans certain cas la stabilité des complexes obtenus en utilisant ce type de ligands (la présence d'un seul atome d'azote (N) comme donneur d'électrone peut stabiliser le complexe), a été expliquée par l'interaction : M... H. comme le cas du complexe de palladium présenté en figure 2. [7]

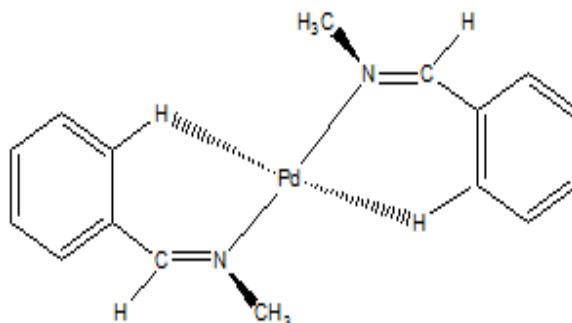


Figure 8 : Structure du complexe PdCl₂(phC=NMe)₂ montre la coordination de la base de Schiff monodentate

1.2.2- Base de Schiff bidentate

Ce genre de molécules peut exister sous forme de plusieurs types. Les bidentates peuvent être N,N donneurs : comme les cas des trois pyrrolide-imines bases de Schiff : la 1-phenyl-N-[(E)-1H-pyrrol-2-ylméthylidene]méthanamine (1), la 2-phenyl-N-(1-pyrrol-2-ylméthylidene)ethanamine (2) et la 1-(naphthalen-1-yl)-N-[(E)-1Hpyrrol-2-ylméthylidene]methanamine (3). Ces molécules ont été synthétisées par une réaction à l'état solide, qui a été une méthode rapide et elle a donné un bon rendement. [8]

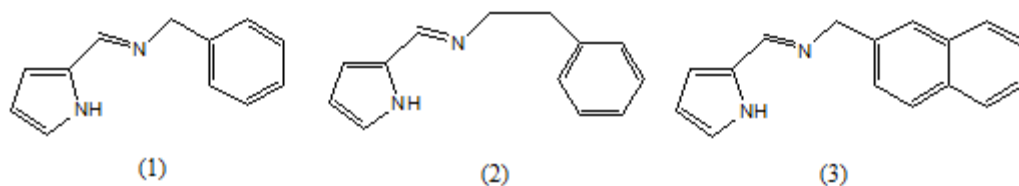


Figure 9 : exemple de base de Schiff bidentates

De plus, on trouve des ligands bases de Schiff contenant des sites N, O donneurs. Par exemple, Les complexes de cuivre, nickel et de zinc illustrés dans la figure 4, ont été préparés en utilisant une base de Schiff bidentate de type N, O donneur. [9]

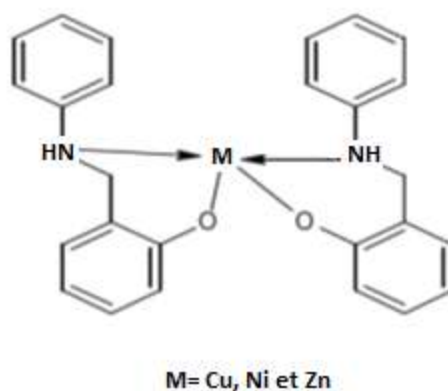


Figure 10 : Exemple de base de Schiff bidentate NO donneurs

Les deux bases de Schiff bidentates N, O donneurs, la 2-{(E)-[2-(bromoéthyl)imino]méthyl}-4-bromophenol (1) et la 2-{(E)-[2-(chloroéthyl)imino]méthyl}-4-bromophenol (2) dérivée du bromosalicylaldehyde et des amines contenant des groupes d'halogénure d'alkyle, ont été synthétisés et caractérisés par plusieurs méthodes spectroscopiques. [10]

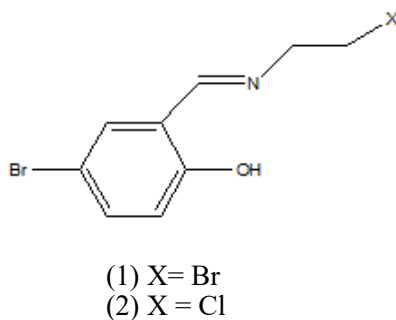


Figure 11 : Exemples de base de Schiff bidentate NO donneurs.

On peut trouver aussi un autre type de ligand bidentate :lebis-N,O- et N,N- bidentate base de Schiff. Les ligands N, O donneurs, la bis-[(N, N-3,5-ditertbutylsalicylidene)-4,40-diaminodiphenyl] (H_2L^1) et la bis-[(N,N-3-tertbutyl-5-méthylsalicylidene)-4,40-diaminodiphenyl] (H_2L^2), ont été préparés avec un bon rendement et leur structure a été caractérisée par analyse spectroscopique. [11]

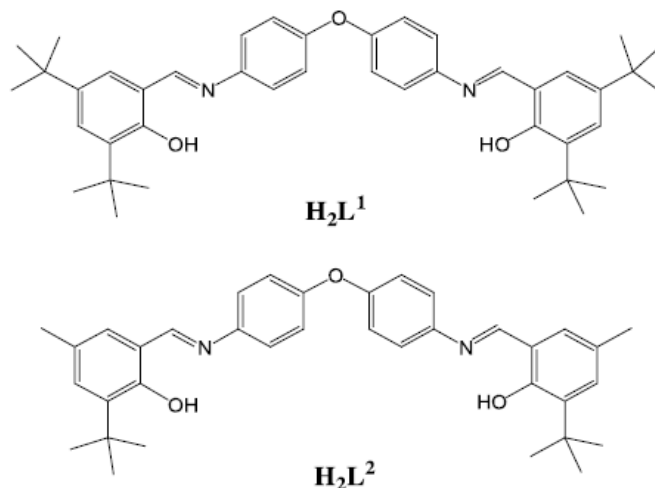


Figure 12 : Exemples de base de Schiff bis-NO-dentates donneurs

M. Montazerzohori et al ont utilisé une base Schiff de type bis-N,N-bidentates. C'est la N,N'-bis((E)-3-(2-nitrophenyl)allylidene)propane-1,3-diamine pour synthétiser des complexes de Zn(II), Cd(II) et d'Hg(II). [12]

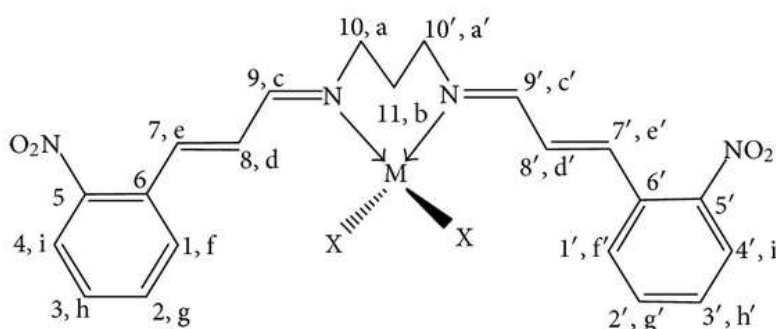


Figure 13 : Exemples de Base de Schiff bis-NN-dentates donneurs.

1.2.3- Base de Schiff tridentate

L'utilisation des ligands tridentates dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition et les éléments donneurs [13]. Une série de bases de Schiff tridentates chirales qui ont un site (ONO) donneur, ont été préparés et utilisés

comme des ligands dans la réaction catalytique non symétrique de Henry. Sous les conditions optimales, une variété d'arylaldehydes ont été convertis vers les produits correspondants avec un bon rendement. [14]

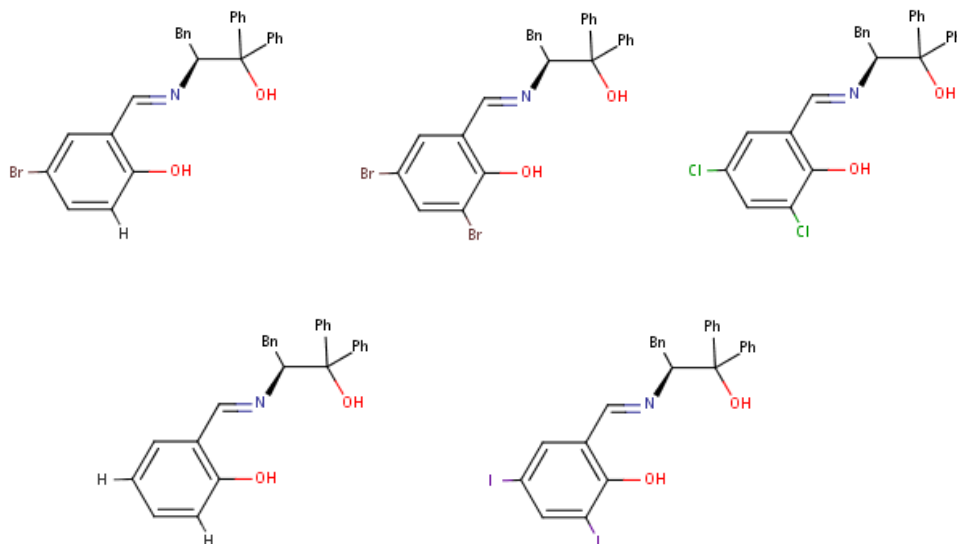


Figure 14 : Une série de base de Schiff tridentate (ONO donneurs).

Deux ligands tridentates de type NNO donneur, ont été utilisés pour orienter la configuration du complexe de nickel (II) comme illustre la figure 9. [15]

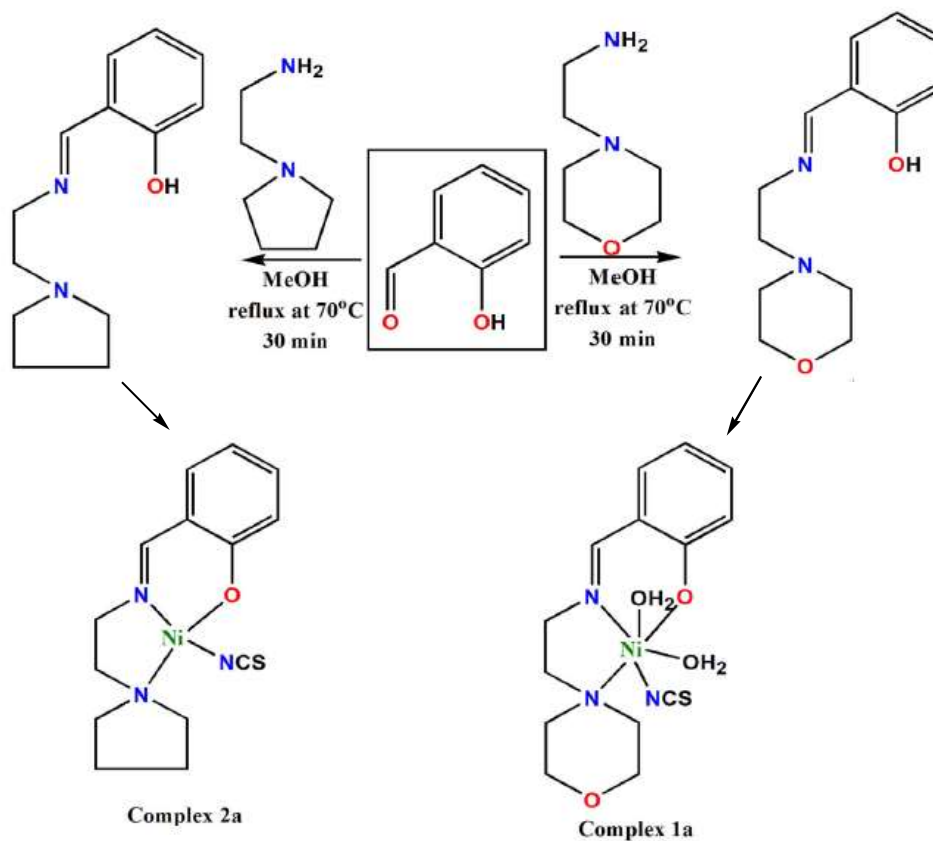


Figure 15 : Deux bases de Schiff tridentate (ONO donneurs) et leurs complexes.

1.2.4- Base de Schiff tétradentate

Les bases de Schiff tétradentates sont les plus étudiées en vue de l'obtention des complexes car elles présentent une grande habilité à lier les ions métalliques, et les complexes ainsi formés s'avèrent être stabilisé par leur structures relatives.

V. Sreenivaset al ont synthétisé des bases de Schiff tétradentates ONNO et NNNN donneurs, par la condensation de l'o-phthalaldéhyde et trois types d'amine : l'alcool 2-amino benzyl (a), le 2-amino-2-methyl-1-propanole (b) et le 2-aminobenzohydrazine (c) dans le méthanol. Ces ligands ont été utilisés pour synthétiser des complexes de ruthenium(II) [16] et de zinc (II) [17], qui ont été caractérisés par plusieurs méthodes d'analyse.

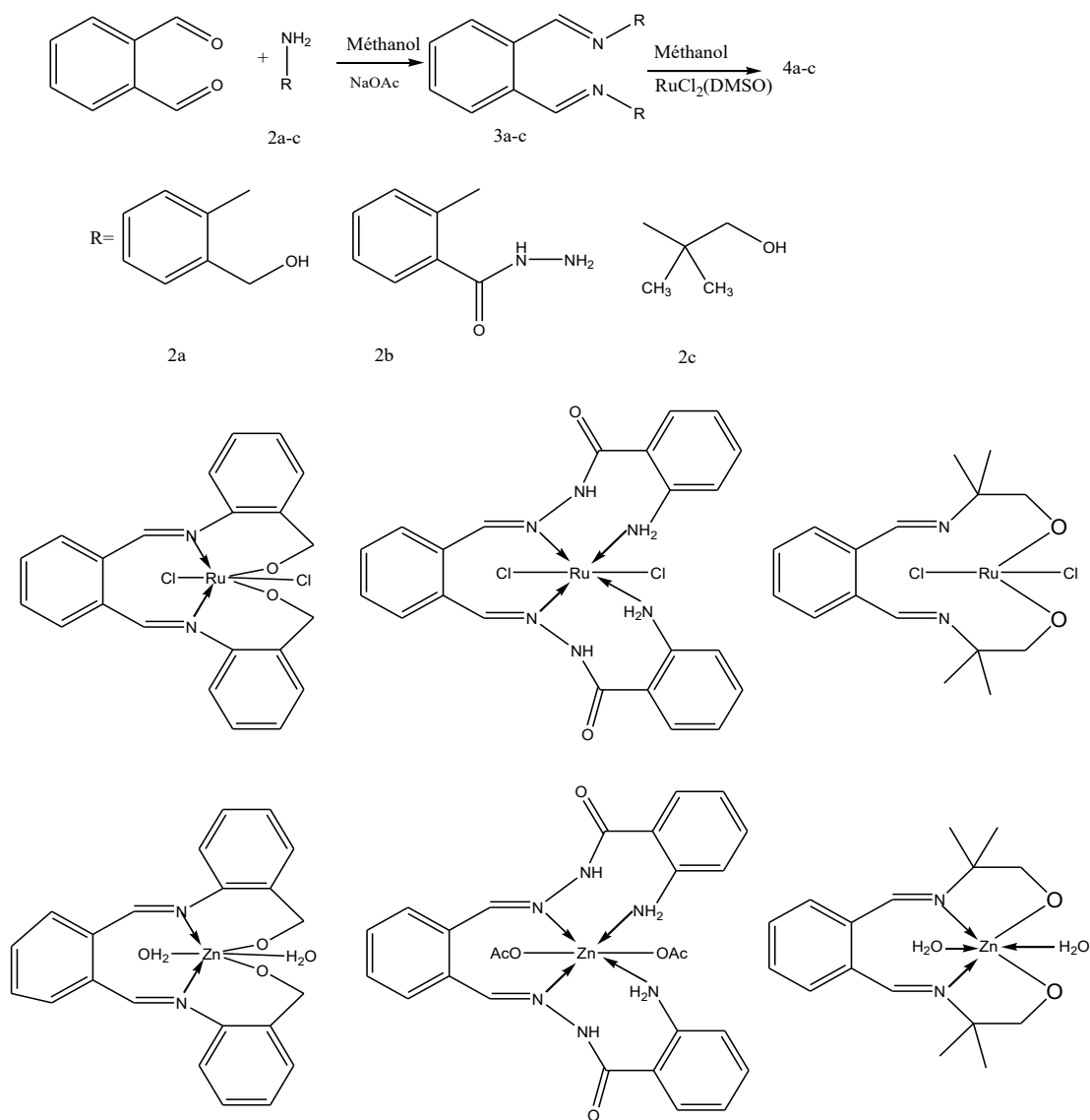


Figure 16 : Synthèse des bases de Schiff tétradentate ONNO et NNNN donneurs et leurs Ru et Zn complexes.

D'autre part, Alireza Akbari et al [18] ont réussi de synthétiser un nouveau type de complexe de Platine(II)asymétrique avec une Base de Schiff TétradentatesNSNO donneurs.

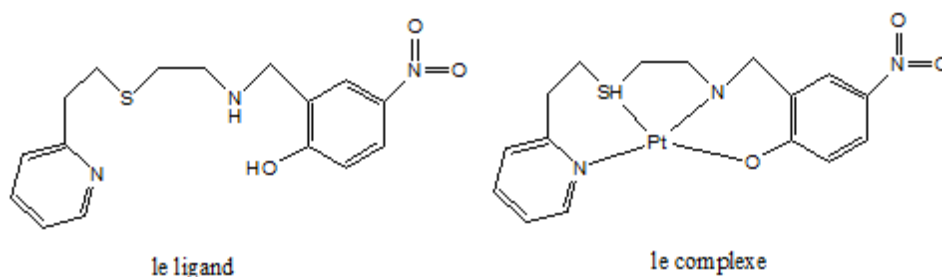


Figure 17 : Base de Schiff tétradentate (NSNO donneurs) et son Pt-complexe.

1.2.5- Base de Schiff pentadentate

Ce type de ligand peut exister sous forme NNOOO donneurs (N2O3), tel que celui préparé par S. Banerjee et al [19], lors de l'isolement de trois nouveaux types de complexes formés avec les ions de Cu (II), Cu (III) et le Ni (II). Le ligand et les complexes ont été caractérisés par DRX sur monocristaux et leurs propriétés magnétiques ont été rapportées dans cette étude.

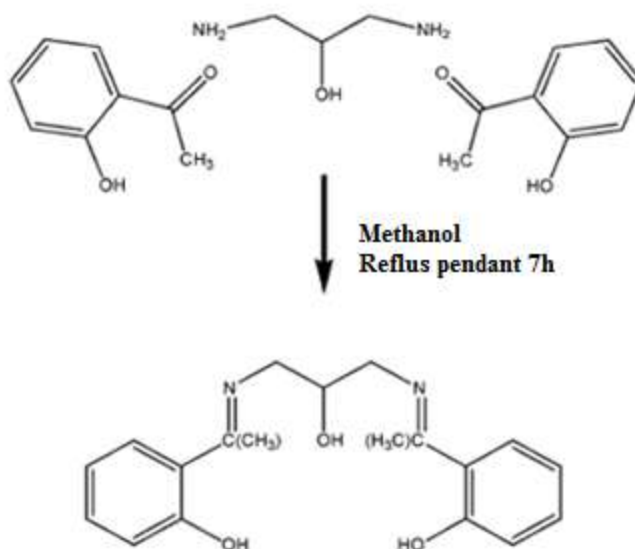
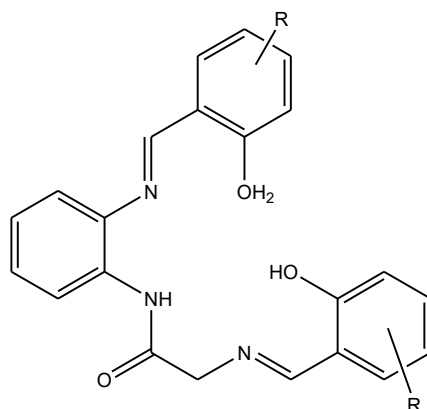


Figure 18 : Représentation schématique de la synthèse d'une base de Schiff pentadentate (N2O3 donneurs)

Alors que, Olga L. Hoyos et al[20] ont synthétisés une série de base de Schiff pentadentates de type NNNOO donneurs (N3O2), qui ont été utilisés dans la préparation des complexes de manganèse (III).



H₃phenglydisal-R
 R = H; 5-Br; 3-OEt; 4,6-(OMe)₂;
 5-NO₂; 3-OMe; 5-Br; 3-Br; 5-Cl

Figure 19 : Base de Schiff pentadentate (N3O2 donneurs).

Un autre ligand pentadentate de type NNNNS donneurs, dérivé de 4-Aminoantipyrine, a été utilisé avec les ions métalliques de Cobalt(II), Nickel(II) et Copper(II) pour former des complexes stables. [21]

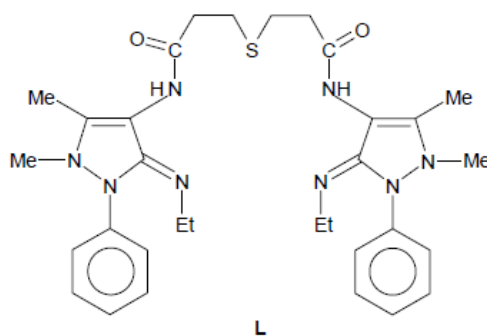


Figure 20 : Base de Schiff pentadentate (N4S donneurs)

1.2.6. Base de Schiff hexadentate

Les complexes de Cd(II) et Zn(II) de deux bases de Schiff hexadentate NNOOOO (N2O4) dérivent de différents types d'aldéhydes et d'éthanol amine, ont été synthétisés. [22]

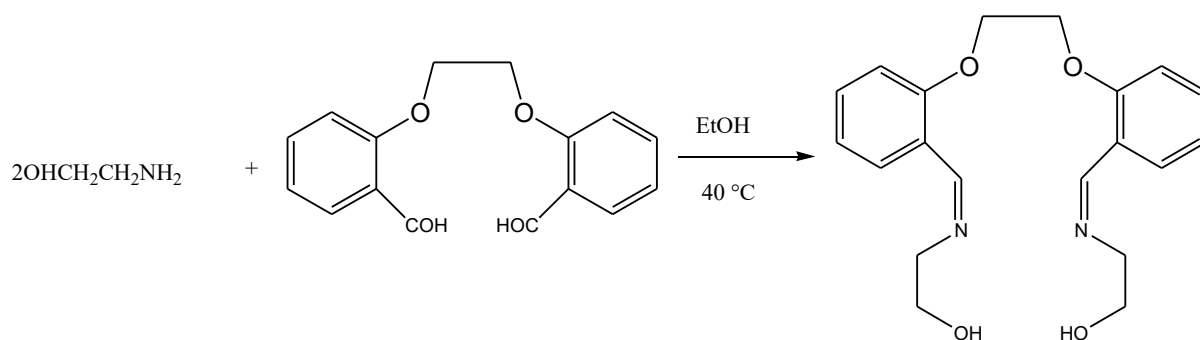


Figure 21 : Base de Schiff hexadentate (N2O4 donneurs).

Un ligand de type NNNNOO (N4O2), la N,N'-bis[(2-hydroxybenzylideneamino)-propyl]-pipérazine (H₂L), a été obtenu par synthèse et qui a conduit à des nouveaux matériaux [Co(L)]₃(ClO₄)₃·4H₂O et [Zn₂(L)(CH₃COO)₂]. [23]

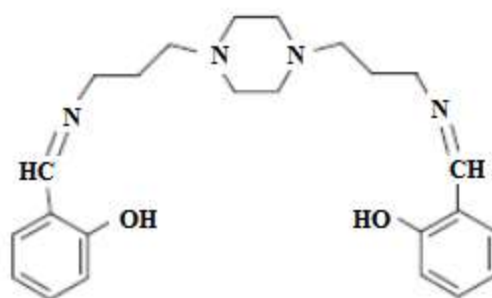


Figure 16 : La base de Schiff hexadentate N4O2 donneur.

Une nouvelle base de Schiff macrocyclique mixte thia-aza-oxo (N4S2 donneurs) : la 1,10-dithia-3, 8, 12, 17-tetraoxo-4,7,13,16-tetraazacyclooctadecane, est obtenue en condensant l'acide thiodiglycolique et l'éthylenediamine. Les complexes de Cu(II), Co(II), Ni(II) et Mn(II) ont été obtenus à partir de ce ligand. [24]

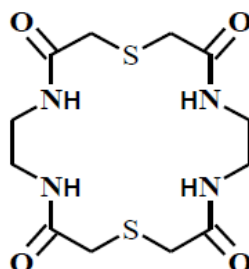


Figure 17: La base de Schiff hexadentate N4S2 donneur.

Un autre type de base de Schiff hexadentate mixte de type N₂O₂S₂, a été produit par Pinar Ekmekcioglu et al [25].

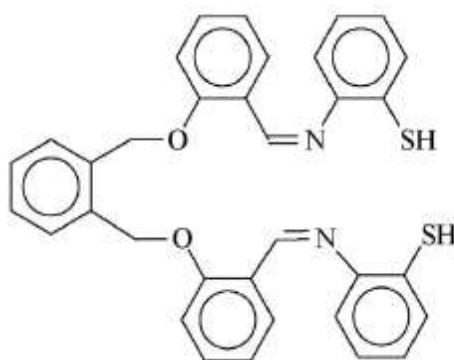


Figure 18 : La base de Schiff hexadentate N₂O₂S₂.

1.2.7. Base de Schiff heptadentate

Ce type de ligand peut être N₄O₃[26], N₄S₃ [27], N₆O [28] donneurs et autres.

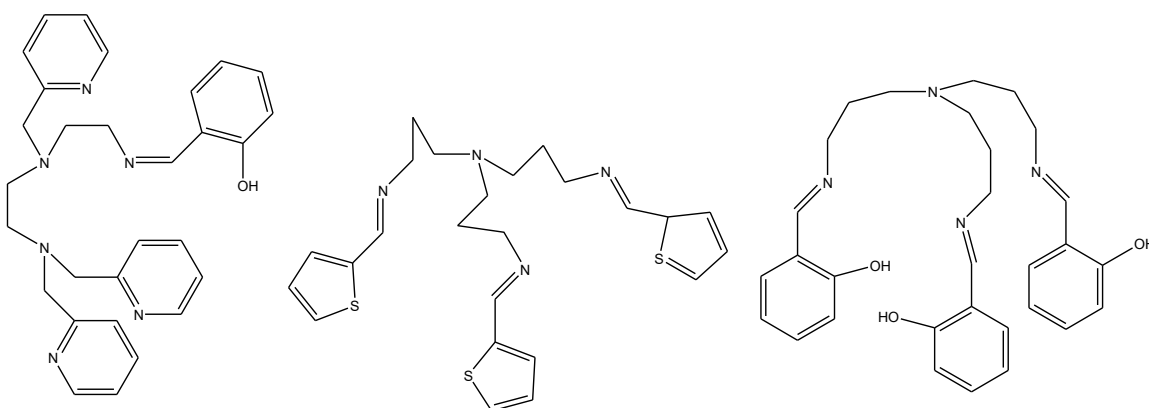


Figure 19 : Bases de Schiff heptadentate

1.3- Les propriétés des bases de Schiff

Si cette partie ne constitue pas l'objet majeur des travaux de cette thèse, nous ne pouvons décrire les bases de Schiff sans évoquer leur riche application dans les différents domaines scientifiques.

L'analyse de la littérature montre que, les bases de Schiff et leurs complexes, ont des propriétés intéressantes dans plusieurs domaines : électrochimique, catalytique, corrosion et inhibition, Biologique (dans la chimie bioinorganique et biomédicale), domaine des polymères, des colorants et des capteurs potentiométriques, ils sont aussi des

intermédiaires organiques qui sont souvent utilisées dans la synthèse chimique. Spécifiquement, on trouve un grand nombre de publications relatives à l'utilisation des bases de Schiff comme extractants dans le domaine d'extraction des ions métallique.

Une revue générale, sur les complexes métalliques des bases de Schiff dérivés de la Salicyaldehyde et leur application, a été publiée récemment par K. A. Maher, S. R. Mohammed [29]. Shalin Kumar et al [30] et C. Brodowska et al. [31] et Ahmed M. Abu-Dief et Ibrahim M.A. Mohamed[32] ont résumé les applications intéressantes des Bases de Schiff dans divers domaines de la science. De notre part, nous allons présenter, dans ce qui suit, les études réalisées dans les deux dernières années, concernant les propriétés des bases de Schiff et leurs complexes métalliques.

1.3.1- Les propriétés catalytiques

Les bases de Schiff et leurs complexes métalliques, sont surtout utilisés en chimie comme catalyseur de la réaction de transformation de divers composés, notamment :

- L'époxidation des oléfines.
- L'oxydation cyclohexane.
- Le transfère d'hydrogénation des cétones dans le 2-propanole.
- L'électroréduction de O_2 en H_2O .
- synthèse des dérivés de 1,4-dihydropyridine, et de la bis(indolyl)méthane.

La réaction du perchlorate de cobalt, avec la base de Schiff tetradentate HL (la 2-methoxy-6-[(2-diéthylaminoéthylimino)méthyl]phenol), a donné un complexe de type $[Co(L)(HL)(N_3)].ClO_4$, qui a été caractérisé par les différentes méthodes physicochimiques d'analyse [33]. L'activité catalytique de ce complexe, vis-à-vis la réaction d'époxidation des différents types d'alcènes (tel que le cyclooctène, cyclohexène, 1-hexène, 1-octène, et le styrène), a été étudiée dans un milieu homogène et sous l'air, puis comparée à celle d'un autre complexe, celui-ci a été étudié précédemment. Les résultats sont satisfaisants après seulement 6h de déroulement de la réaction.

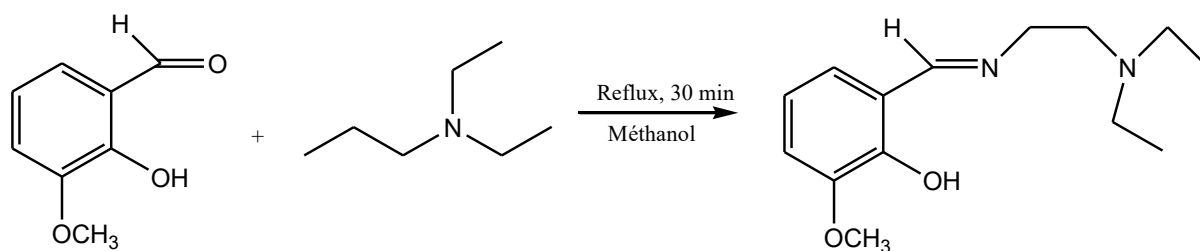


Figure 20 : Schéma synthétique de la base de Schiff HL

Le tableau 1, résume les rendements des réactions d'époxydations catalytique des oléfines et leurs dérivés. Les réactions d'époxydation de diverses oléfines diffèrent considérablement en raison de la différence d'activité de la double liaison de l'un par rapport à l'autre. Dans le cas du cyclooctène par exemple, la sélectivité de l'époxyde a été de 100 %, cela est dû à sa double liaison très active.

Tableau 1 : Epoxydation des oléfines catalysés par les complexes 1 et 2.

substance	Temps de la réaction (h)	Conversion (%)	Rendement du produit (%)		TOF ⁱⁱ (h ⁻¹)
			Epoxyde	Autres	
Cyclohexène	a) 6	a) 83	a) 49	a) 22 ⁱⁱⁱ , 12 ^{iv}	a) 660
	b) 6	b) 70	b) 38	b) 19 ⁱⁱⁱ , 13 ^{iv}	b) 544
Cyclooctène	a) 6	a) 79	a) 79	-	a) 628
	b) 6	b) 66	b) 66	-	b) 513
Hexène	a) 6	a) 72	a) 72	-	a) 573
	b) 6	b) 61	b) 61	-	b) 474
Octène	a) 6	a) 66	a) 66	-	a) 525
	b) 6	b) 54	b) 54	-	b) 420
Styrène	a) 6	a) 78	a) 43	a) 18^v, 17^{vi}	a) 621
	b) 6	b) 69	b) 37	b) 17^v, 15^{vi}	b) 537

(a), (b), correspondent aux performances catalytique des deux composés 1 et 2.

ii fréquence de rotation (TOF)

iii 2-Cyclohexen-1-ol.

iv 2-Cyclohexene-1-one.

v Benzaldehyde.

vi Benzoic acid.

Le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})\text{Cl}_2(\text{DMF})]\text{Cl}\cdot\text{DMF}$ a été synthétisé par une réaction de chlorure de fer (III) avec la base de Schiff, la (2-[(E)-{2-(piperazin-1-yl)éthyl}imino}méthyl]phénole noté HL, dissoute dans une solution de diméthylformamide [34]. Les études décrivent une activité catalytique marquée de ce complexe vis-à-vis la réaction d'oxydation de cyclohexane avec le peroxyde d'hydrogène, dans des conditions douces. L'étude cinétique et les paramètres de sélectivité, ont conclu que les radicaux hydroxyles

sont des espèces actives dans la réaction catalytique étudiée (attaque de la liaison C-H). Les données cinétiques et la spectrophotométrie UV-Vis, ont révélé une complexité des processus de la réaction catalytique, y compris la transformation de ce complexe en une espèce catalytique active.

Sujan Biswas et al [35] ont étudié la réaction catalytique d'hydrogénation des cétones dans le 2-propanole (où l'hydrogène est transféré d'une molécule à une autre) et la réaction d'oxydation des alcools en présence de NMO (N-méthylmorpholine-N-oxide) en utilisant l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène comme oxydant. Les auteurs ont synthétisé un nouveau complexe de rhodium(III)-triphenylphosphine[Rh(PPh₃)(L)Cl₂](PF₆), à partir d'un ligand de base de Schiff NNS donneur (L:la 2-(méthylthio)-N-((pyridine-2-yl)méthylène)benzenamine). Ce complexe a été utilisé comme un catalyseur dans les deux réactions.

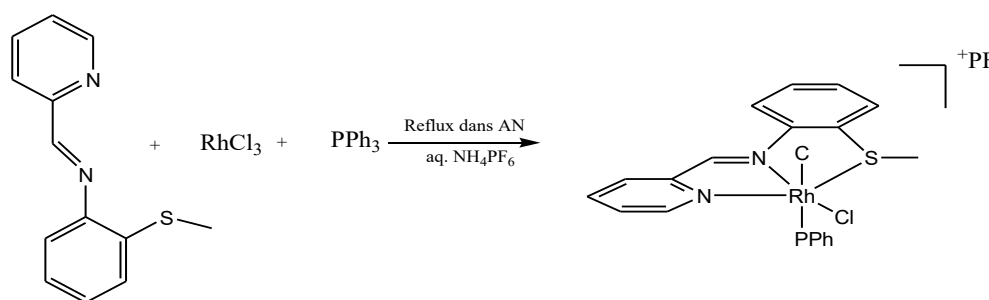


Figure 21 : Schéma synthétique du complexe Rh (III)-base de Schiff HL

Le tableau 2 présente l'efficacité (87- 92%) de la réduction des cétones vers leurs alcools correspondants avec le 2-propanole comme donneur d'hydrogène en présence de KOH, le meilleur résultat a été obtenu pour l'acétophenone (92%). Dans le cycle catalytique, l'apparition d'un complexe intermédiaire porteur d'hydrogène RhH, réduit les cétones vers leurs alcools correspondants.

Tableau 2: hydrogénation des cétones par le complexe Rh (III)-base de Schiff.

substrat	produit	Conversion (%)
cyclopentanone	cyclopentanol	91
cyclohexanone	cyclohexano	87
acétophenone	1-phenyléthanol	92
2-butanone	2-butanol	87

Dans le cas de la réaction d'oxydation des alcools, en utilisant le NMO comme un co-oxydant dans le CH₂Cl₂, le complexe Rh(III)-base de Schiff a été un catalyseur efficace.

Pour la réaction d'oxydation de 2-butanol vers 2-butanone, de phénol vers benzaldehyde, 1-phényléthanol vers acétophenone, de cyclopentanol vers cyclopentanone, de cyclohexanol vers cyclohexanone, de cycloheptanol vers cycloheptanone etde cycloctanol vers cycloctanone, l'utilisation de ce type de catalyseur à donner un pourcentage de conversation élevé (79 - 85%) et l'oxydation ne sera pas réalisée en absence de ce dernier. Le tableau 3 résume les résultats obtenus.

Tableau 3: L'oxydation catalytique des alcools par le complexe Rh(III)-base de Schiff.

substrat	produit	Conversion (%)
2-butanol	2-butanone	79
Alcool Benzylque	benzaldéhyde	79
1-phényéthanol	acétophénone	81
cyclopentanol	cyclopentanone	82
cyclohexanol	cyclohexanone	85
cycloheptanol	<i>cycloheptanone</i>	83
cycloctanol	cycloctanone	82

Une autre étude qui avait pour but de décrire l'application de deux nouveaux catalyseurs type base de Schiff dans la synthèse des dérivés de 1,4-dihydropyridine, a été réalisée par S.Y. Ebrahimipour et al [36]. Les deux complexes de vanadium (V), $[VO(L_1)(EtO)]$ (1) et $[VO(L_2)(2-BuO)]$ (2) ($[H_2L_1 = 2-\{(5\text{-chloro-}2\text{-hydroxyphenyl)iminomethyl}\}phenol$ et $H_2L_2 = 4\text{-bromo-}2-\{(2\text{-hydroxy-}5\text{-methylphenyl)iminométhyl}\}phenol$], ont été préparés par des réactions de $VO(acac)_2$ avec des bases de Schiff salicylidene tridentate ONO donneurs H2L1 and H2L2.

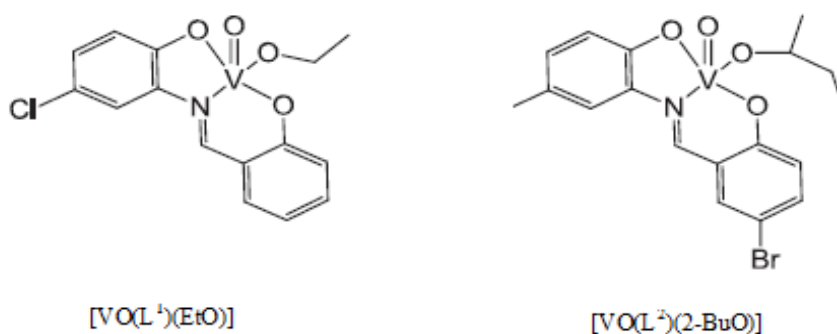


Figure 22 : Structure des complexe V-H2L2 et V-H2L1

Cette étude montre que les réactions catalytiques, d'énaminocétones cycliques, malononitriles et les aldéhydes aromatiques en présence d'une quantité de l'un des deux complexes comme catalyseur dans l'EtOH et sous reflux, donnent les dérivés de 1,4-dihydropyridine avec un très bon rendement (figure 23, tableau 4).

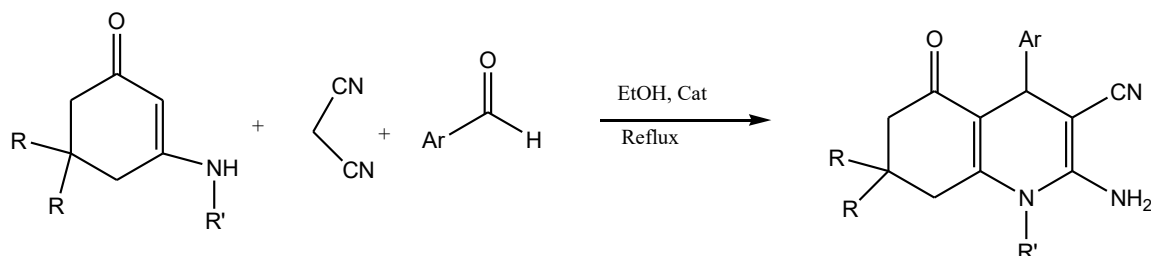


Figure 23 : Schéma de la synthèse des dérivés de 1,4-dihydropyridine.

Tableau 4 : Les réactions d'énaminocétones cyclique 1a-d, malononitrile 2 et d'aldéhyde aromatique 3a-e.

Composés	R	R'	Ar	VO(L ²)(2-BuO)		VO(L ¹)(EtO)		M.P. observé (°C)	M.P. rapporté (°C)
				Temps (min)	Rendement (%)	Temps (min)	Rendement (%)		
4a	Me	C ₂ H ₆	C ₂ H ₆	45	90	58	82	244-245	246-248
4b	Me	C ₂ H ₆	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	50	88	65	80	243-245	
4c	Me	C ₂ H ₆	4-Br-C ₆ H ₄	40	91	52	85	269-271	
4d	Me	H	C ₆ H ₅	48	89	62	80	262-264	265-267
4e	Me	H	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	55	87	70	76	279-281	
4f	Me	H	4-Br-C ₆ H ₄	43	91	58	82	210	
4g	H	C ₂ H ₆	C ₆ H ₅	47	89	60	81	110	
4h	H	C ₂ H ₆	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	52	87	68	77	235	
4i	H	C ₂ H ₆	4-Cl-C ₆ H ₄	43	90	58	84	228	
4j	H	H	C ₆ H ₅	52	88	65	79	254	
4k	H	H	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	55	85	75	74	269-271	
4l	H	H	4-Cl-C₆H₄	45	90	60	81	296-298	

La quantité en catalyseur a été optimisée, et le meilleur résultat a été obtenu pour des réactions réalisées en présence de 10 % seulement en [VO(L¹)(EtO)] ou [VO(L²)(2-BuO)] (figure 24).

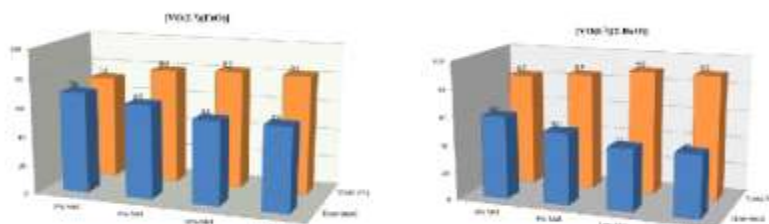


Figure 24 : La quantité optimale du complexe utilisée dans la synthèse de 4a

Dans une autre publication plus récente, le même auteur et d'autres collaborateurs, ont produit deux complexes de molybdenum(VI) à partir d'une base Schiff d'hydrazone tridentate ONO donneur, le $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$ (1), $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{Py})]$ (2) [L: (3-méthoxy-2-oxidobenzylidene)benzohydrizidato] [37].

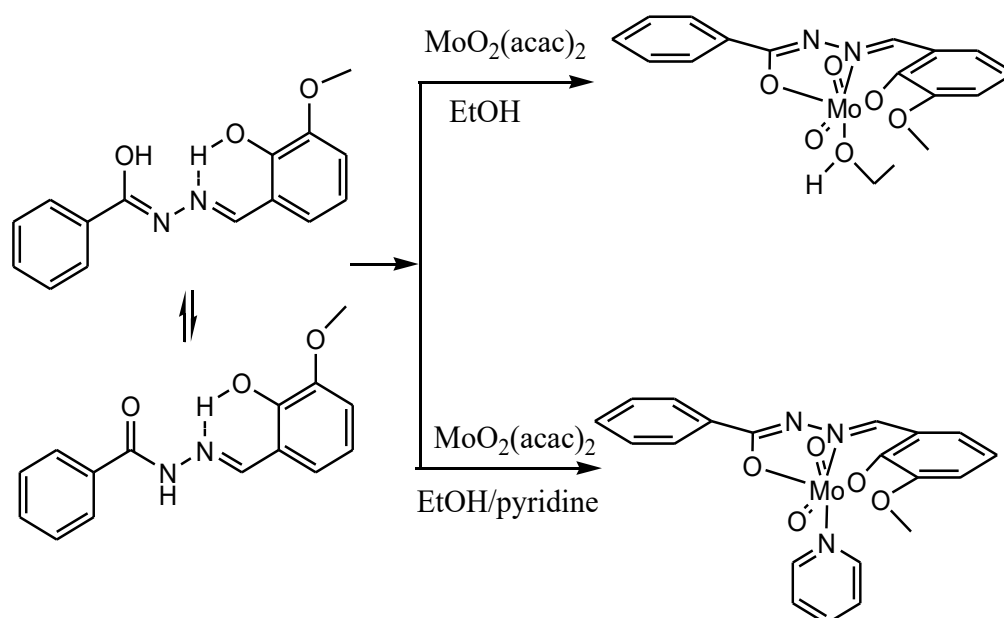


Figure 25 : Schéma du processus de complexation.

Tous les résultats obtenus ont confirmés une géométrie octaédrique autour de l'ion Mo(VI) centrale. L'activité catalytique de ces deux complexes, sur les réactions électrophiles de l'indole avec les aldéhydes pour obtenir des dérivés de bis(indolyl)méthane, a été rapportée dans cette revue. La présence du catalyseur a donné un bon rendement dans la plupart des cas, et dans les mêmes conditions les résultats obtenus en utilisant le catalyseur (1) ont été mieux que ceux obtenus dans le cas du catalyseur (2).

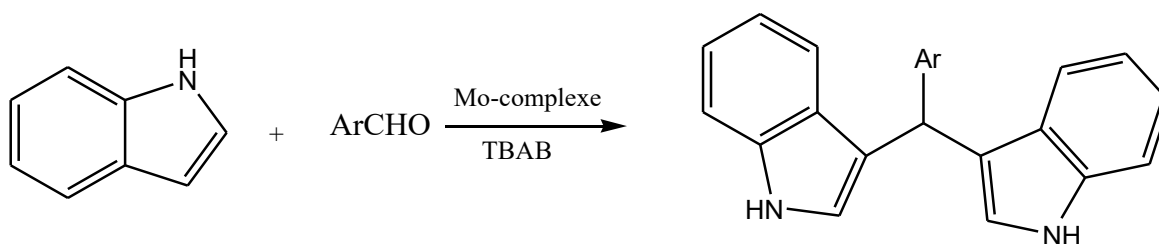


Figure 26 : Synthèse de bis(indolyl)méthane en utilisant les complexes MoO₂-base de Schiff.

Les mécanismes de la catalyse homogène des deux types de réaction ont été proposés par les auteurs, où ils ont expliqué la formation de plusieurs types d'intermédiaires réactionnels.

1.3.2- Les propriétés biologique

Les propriétés biologiques des bases de Schiff résident dans leur utilisation comme antibactérienne, anticancéreux, antifongique, antioxydant, anti-vasculaire, anti tuberculose, antiviral, anti-inflammatoire, herbicide, analgésique, et anti-convulsant. [38,39]

Dans la littérature, on trouve un nombre important de publication concernant l'étude des activités : antibactérienne, antifongique et antioxydant des bases de Schiff et leurs complexes métalliques. Parmi, on peut citer l'étude réalisée par Elena Pahonțu et al [40], qui a été portée sur l'activité biologique de l'éthyl-4-[(E)-(2-hydroxy-4-méthoxyphényl)méthylèneamino]benzoate (**HL**) et ses six complexes de cuivre (II) ($[\text{Cu}(\text{L})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{L})_2]$ (**2**), $[\text{Cu}(\text{L})(\text{OAc})]$ (**3**), $[\text{Cu}_2(\text{L})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**4**), $[\text{Cu}(\text{L})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ (**5**) et $[\text{Cu}_2(\text{L}_2\text{S})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**6**).

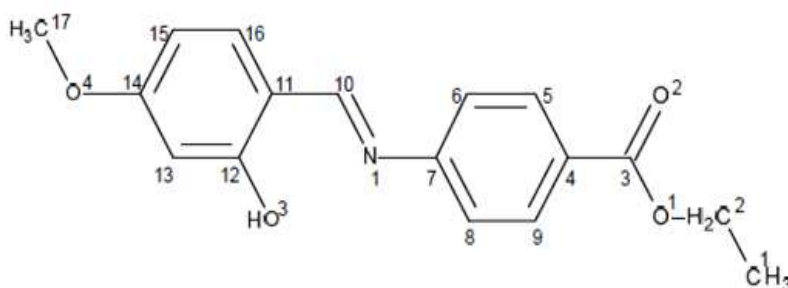


Figure 27 : Ligand base de Schiff (HL).

Les données expérimentales montrent que, le ligand HL et les complexes du cuivre (II), ont une activité bactériostatique réduite dans les limites de concentrations de 0.5–10.0 mg/mL. Les complexes 1, 2, 5 ont dévoilé une activité supérieure à celle du ligand base de Schiff libre.

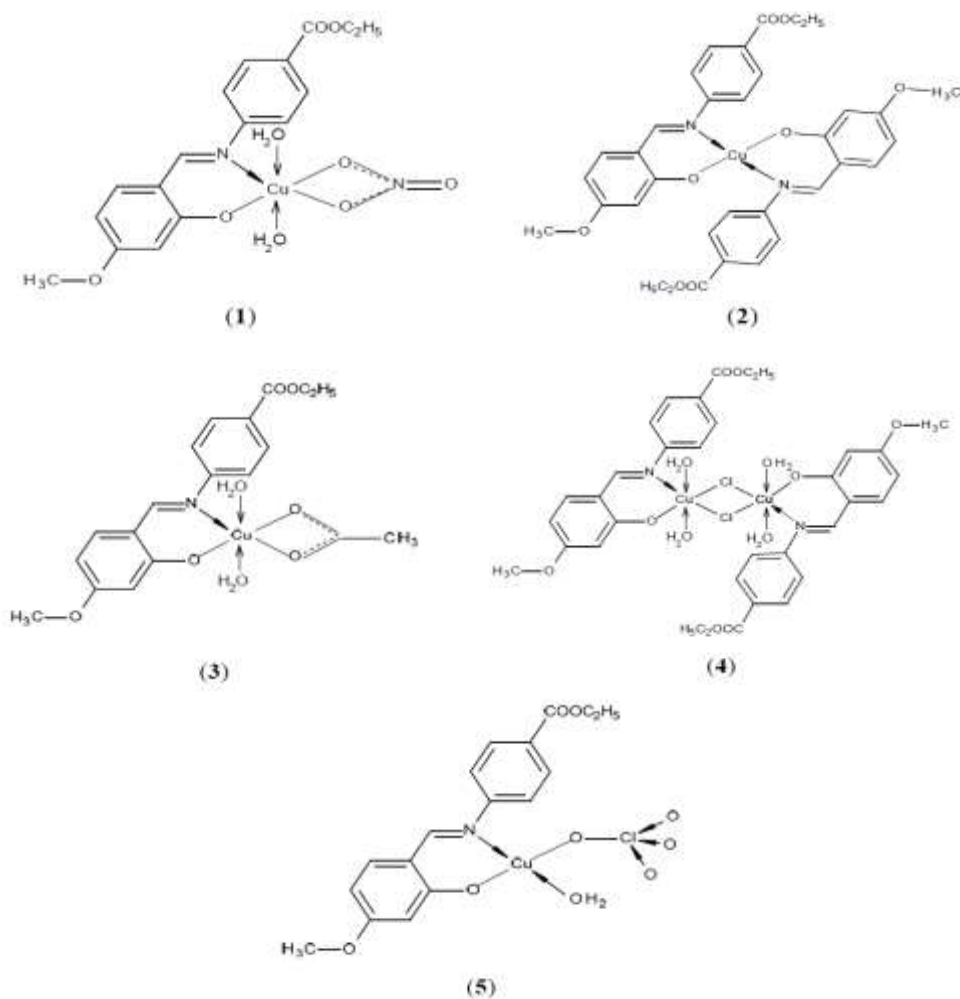


Figure 28 : Les structures du ligand et les complexes du cuivre (II) 1-5

Jai Devi et al [41] avaient synthétisé et caractérisé des complexes organosilicon (IV) (figure 29) : $R_2Si(L)$, où R = éthyl, butyl ou phenyl, et L = l'anion des ligands des bases de Schiff tridentate ONO donneur. Une géométrie trigonal bipyramidale autour de l'ion Si, a été proposé après l'analyse spectroscopique des complexes obtenus.

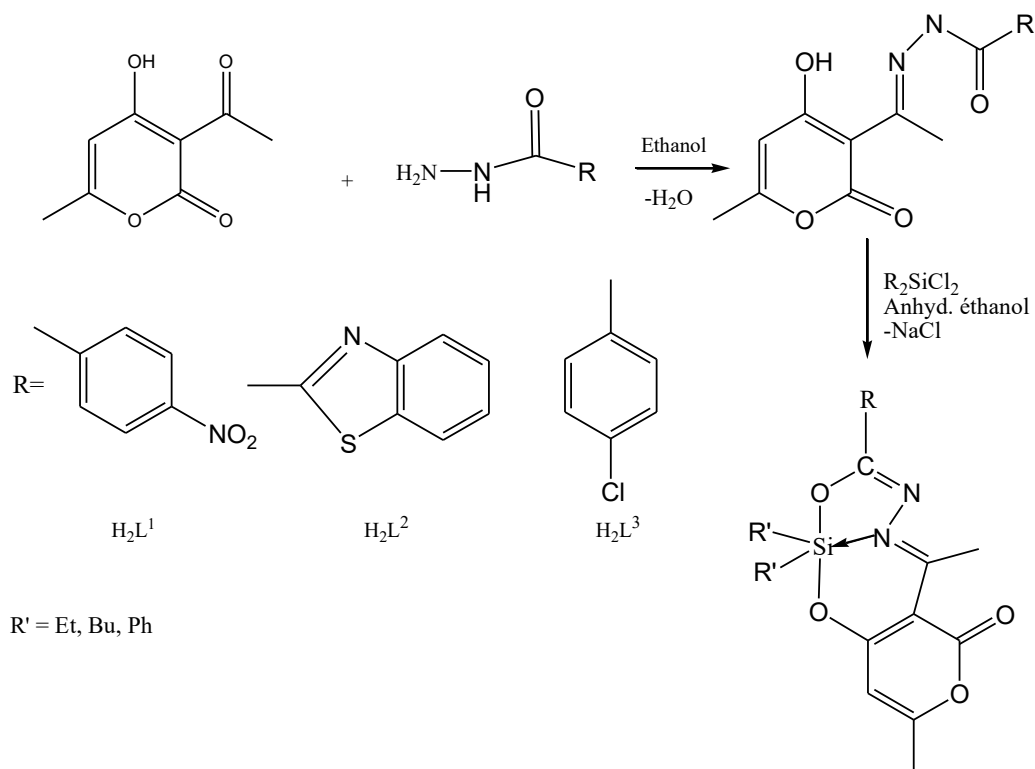


Figure 29 : Synthèse des ligands base de Schiff et leurs complexes $\text{R}_2\text{Si(L)}$.

L'activité Antimicrobienne, des ligands et leurs complexes, a été testée in vitro vis-à-vis plusieurs types de souches référentielles. Les résultats obtenus indiquent que tous les composés ont révélés un large spectre d'activité.

D'autre part, une série de complexes bichélates, de formule M(L)_2 et M(L)Cl où $\text{M} = \text{Ni(II), Cu(II), Co(II)}$ et Pd(II) et $\text{L} =$ ligand base de Schiff tridentate ONS donneur, a été préparée par la réaction de la 5-bromo N-[(2-benzylthio)-phenyl] salicylaldimine (HL, 1) avec le sel métallique correspondant dans le méthanol [42]. De plus les propriétés catalytiques de ces composés, cette revue présente une étude sur l'activité antibactérienne et antifongique du ligand et des complexes métalliques, qui a été considérable contre les bactéries de Gram positive et Gram négative.

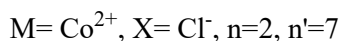
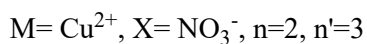
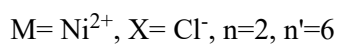
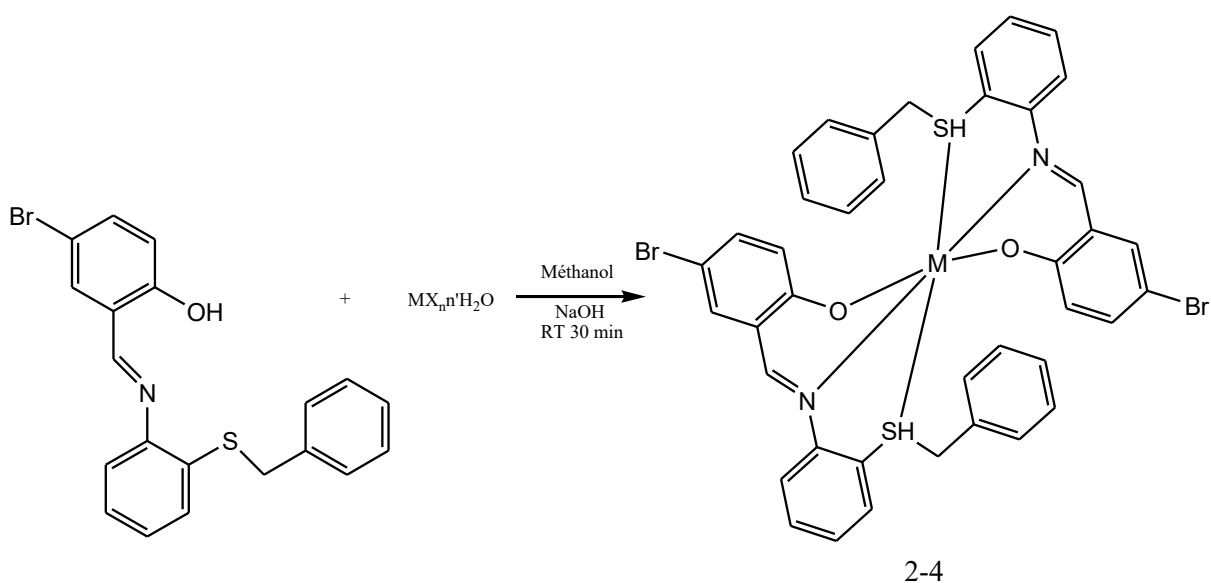


Figure 30 : Synthèse du complexe métallique.

Les bases de Schiff avaient aussi montrée des activités antioxydant remarquable. Les antioxydants, comme l'indole, le pyrozolopyrimidine, et le tetrazolopyrimidines, sont des composés qui protègent les cellules contre l'effet néfaste des espèces oxygénées réactives (l'oxygène singulet, le superoxyde, les radicaux peroxy, les radicaux des groupes hydroxyle et le peroxynitrite). Un déséquilibre entre les antioxydants et les espèces oxygénées réactives, provoque le cancer, le vieillissement, l'athérosclérose, la lésion ischémique, l'inflammation et les maladies neurodégénératives [43].

Des ligands bases de Schiff contiennent le groupe indole, tel que la N'-[(5-substituant-2-phenyl-1H-indol-3-yl)méthylène]-2-oxo-2H-chromen-3-arbohydrazide et leur produit de cyclocondensation, ont été étudiés pour leur activité antioxydant, antimicrobien et antifongique. [44]

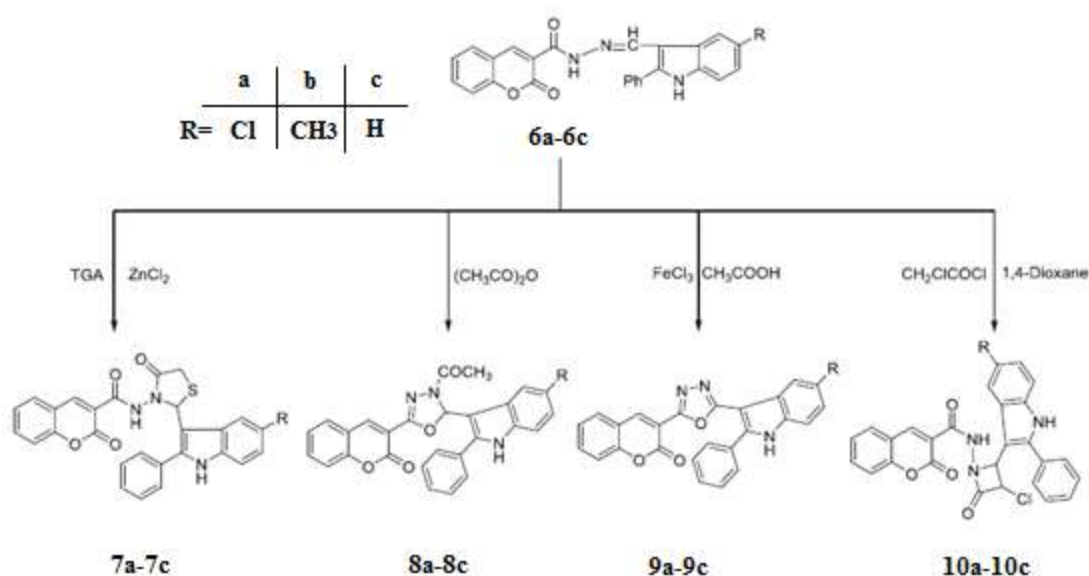


Figure 31 : Structure des bases de Schiff contenant le groupe indole et leurs analogues.

La majorité des produits synthétisés ont montré un résultat important. Notons que la méthode qui a été utilisée, pour évaluer l'activité antioxydant de ces produits, est la méthode RSA (Radical Scavenging Activity) qui est basée sur l'étude spectrophotométrique de l'activité de piégeage des radicaux de Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH). Ce dernier est réduit par un hydrogène ou un électron provient de l'antioxydant pour donner un non radical DPPH-H [45]. La diminution de l'absorbance des radicaux libres DPPH à 517 nm, indique l'activité efficace de l'antioxydant.

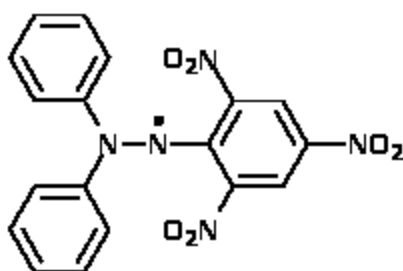


Figure 32 : Les radicaux de Diphenyle-2-picrylhydrazyl DPPH.

Le mécanisme de la réaction où la base de Schiff se comporte comme un antioxydant, implique le transfert d'atome d'hydrogène du groupe amino vers le radical DPPH [46]. Les bases de Schiff sont capables de former une liaison hydrogène intramoléculaire faible et

l'atome d'hydrogène est facilement libéré. Cela dépend de moments dipolaires, l'énergie de dissociation de la liaison N-H et les charges des atomes d'hydrogène et d'oxygène. Par conséquent, le potentiel antioxydant de la molécule augmente en diminuant l'énergie de dissociation de la liaison N-H. [47,48]

Actuellement, il y a un intérêt considérable à l'activité anticancéreuse des ligands bases de Schiff et leurs complexes où on a prouvé leur efficacité, mais ils ne sont pas passés en essais cliniques en raison du problème de la toxicité de la dose limitant, qui n'a pas été résolu et fait l'objectif de plusieurs recherches. Un nombre important des études s'est focalisé sur ce sujet, parmi les plus récentes, celle réalisée par Neelima et al [49] qui ont étudié les complexes de La(III) ($[La(L_1)_2Cl_3] \cdot 7H_2O$) basés sur le ligand base de Schiff: la 2,3-dihydro-indolo-[2,3-*b*]-phenazin-4(5*H*)-ylidene)benzothiazole-2-amine(L₁). Un nombre d'expérience ont été effectuée pour évaluer l'activité anti-tumorale de ces produits. Les résultats obtenus montrent l'efficacité du ligand et son complexe, mais le complexe $[La(L_1)_2Cl_3] \cdot 7H_2O$ est plus puissant que L₁ libre.

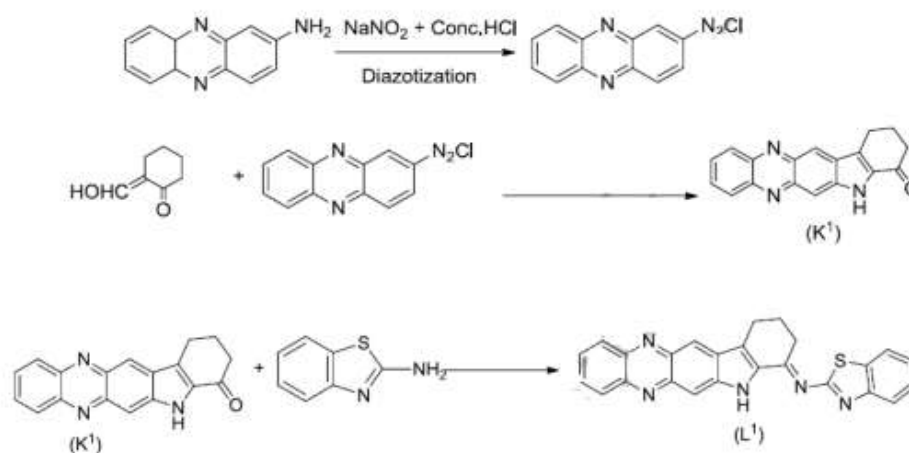


Figure 33 : Synthèse du ligand base de Schiff L.

Comme les cellules cancéreuses reposent sur le complexe métallique plus que le ligand, le contrôle de l'activité du complexe pourrait être une approche efficace pour résoudre le problème de la toxicité des médicaments anticancéreux. Par conséquent, ce genre de composés a le potentiel pour être une alternative prometteuse aux agents anticancéreux à base de platine et lancera de nouvelles études. [49]

Dans une autre revue, l'effet des complexes de Co(II), Ni(II) et Cu(II) et des deux ligand bases de Schiff biologiquement actifs L1, L2 dérivée du 4-amino-5-(pyridin-4-yl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol, sur la prolifération des cellules cancéreuses a été étudié [50]. Les résultats ont révélé que, tous les complexes métalliques présentent un pourcentage de cytotoxicité modéré à significatif. L'auteur interprète cette inhibition sur la prolifération cellulaire par la présence du groupement azométhine(-HC=N-) ou d'hétéro atome contenant dans ces composés.

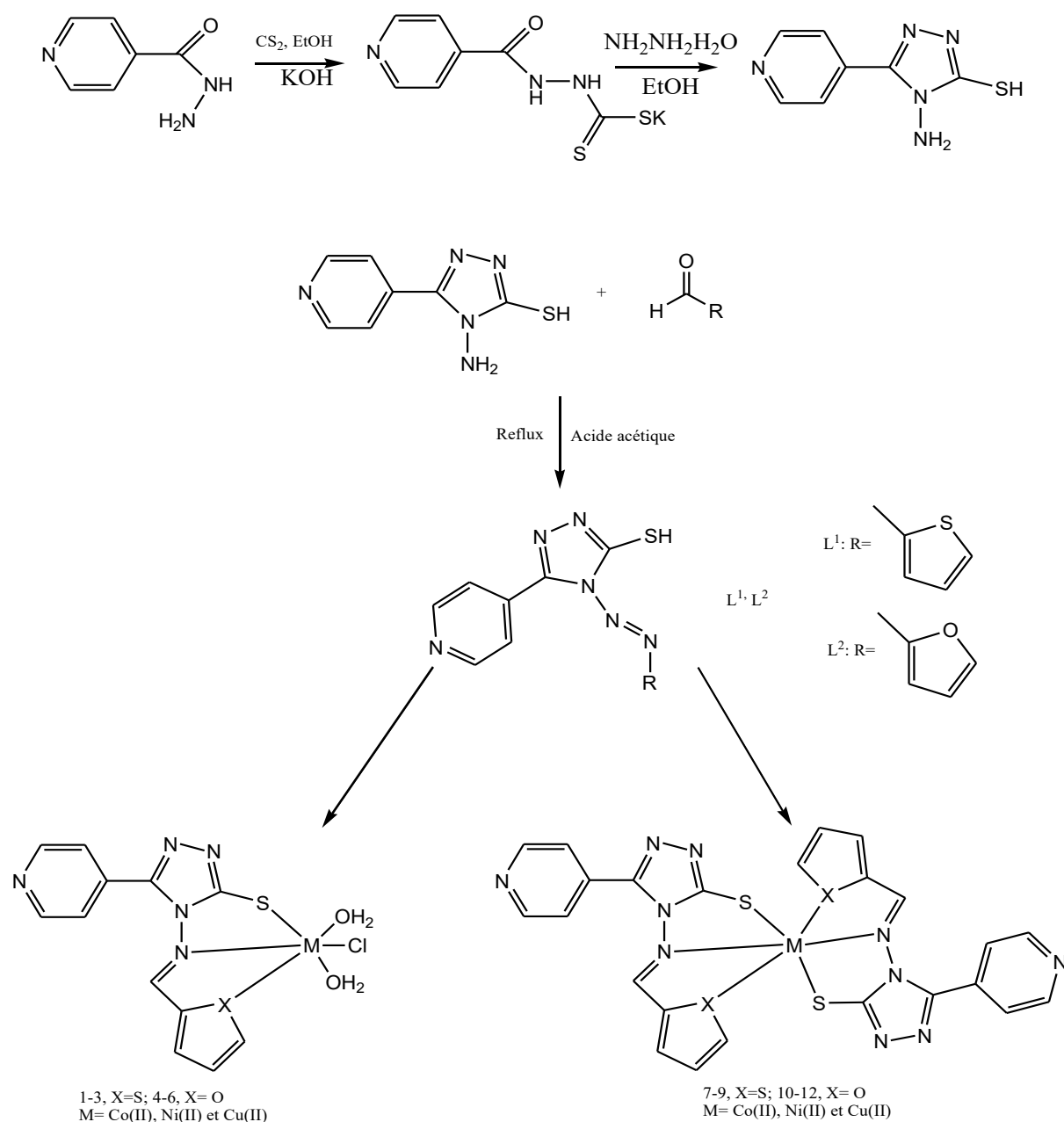


Figure 34 : Préparation de ligands L1 et L2 et leurs complexes.

Une première étude par la spectroscopie de résonance électronique paramagnétique (EPR) a caractérisé la base de Schiff, la N-isonicotinoyl-N'-(3-etoxy-2-hydroxybenzyl)hydrazone SH11, comme un antioxydant avec une bonne activité, à la fois tuberculostatique et hépatoprotectrices. Il pourrait être suggéré que le régime de dosage, comprenant une combinaison d'Isoniazid INH, le premier médicament utilisé pour traiter les infections causés par *Mycobacterium tuberculosis* [51], à des doses inférieures enSH11 diminuerait l'oxydation hépatotoxique, stress oxydatif induit par l'INH et serait une approche bénéfique pour le traitement de la tuberculose. [52]

1.3.3- Les propriétés photoluminescences et électrochimiques

La photoluminescence est un processus par lequel une substance absorbe puis réémet des photons qui est relié au changement réversible des propriétés physique de la molécule où il y aura un changement de sa couleur sous l'irradiation. Nous obtenons par suite deux formes de la même molécule possédant des spectres d'absorptions différents. Les propriétés Photo- et thermo-chromique des bases de Schiff les avaient rendu utilisable dans plusieurs domaines : ophtalmique, la microscopie de fluorescence haute résolution [53], l'ordinateurs optiques [54] et la science des matériaux [55]. Ils peuvent être des photostabilisateurs et des colorants pour les capteurs et les filtres solaires. Ils sont aussi utilisés dans la technologie d'enregistrement optique des sonores[56]. Les propriétés photoluminescences et électrochimiques des bases de Schiff ont été étudiées dans des différentes conditions. [57, 58]

1.3.4- Corrosion et inhibition

Les bases de Schiff jouent un rôle important dans la chimie analytique et industrielle. On trouve une large application dans le domaine d'inhiber la corrosion des métaux. La présence du groupement azométhine $HC=N-$ donne à ces composants organiques une efficacité d'inhibition mieux que celle des aldéhydes et des amines correspondant.

Dans le but d'étudier l'effet des bases de Schiff sur la corrosion d'acier doux dans l'acide chlorhydrique, Y. B. Zemedet et al [59] ont utilisé la méthode des mesures gravimétriques en absence et en présence des bases de Schiff synthétisés comme des inhibiteurs. Le pourcentage d'inhibition efficace IE et le taux de corrosion CR ont été mesurés par les équations suivantes :

$$CR = \frac{87.6 W}{D.A.t} \text{ (Eq. 1)}$$

$$IE = \frac{\Delta W_1 - \Delta W_2}{\Delta W_1} \text{ (Eq.2)}$$

Toutes les bases de Schiff utilisés dans cette étude, ont montré une bonne aptitude d'inhiber la corrosion d'acier doux dans un milieu acide. Cela a été interprété par la coordination entre le doublet électronique libre de l'atome donneur de la base de Schiff et le métal dans l'acier. [60, 61]

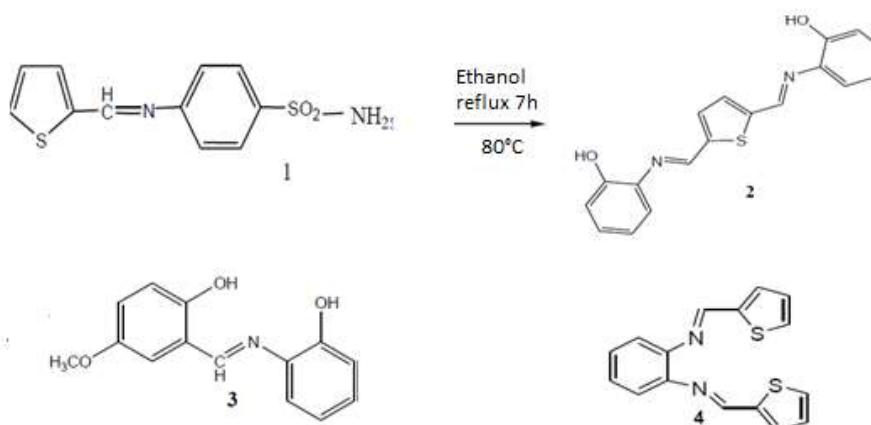


Figure 35 : Les bases de Schiff inhibitrices de corrosion d'acier doux.

La présence des groupements méthoxy et hydroxyle ont une influence positive sur le pouvoir d'inhibition des bases de Schiff. Ces groupes ont un effet mésomère donneur qui augmente la densité électronique et active le cycle aromatique, cela se traduit par une meilleure adsorption du type chemisorptions par le cycle aromatique et confère une meilleure protection. En outre, L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs. Ceci confirme que l'inhibition de la corrosion d'acier résulte de l'adsorption d'inhibiteur sur la surface métallique. [62]

La température et le temps d'immersion influent sur l'efficacité d'inhibition d'acier au carbone par les bases de Schiff asymétrique M1 [63]. D'après les résultats présentés dans le tableau 5, l'efficacité d'inhibition augmente avec le temps et prend une valeur maximale à 40 °C. Cela a été expliqué par la formation d'un film d'inhibiteur sur l'acier qui s'épaissit avec le temps et donne une meilleure protection, mais il se dégrade partiellement en augmentant la température et se sépare de la surface de l'acier. [64]

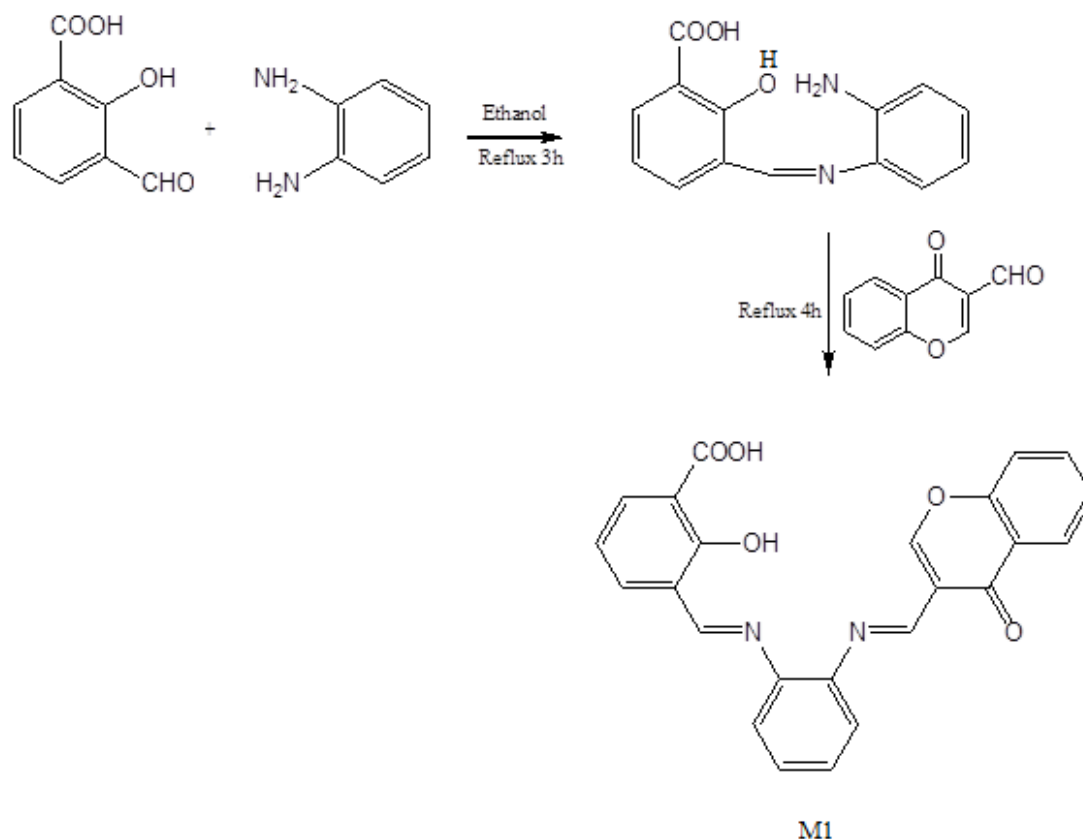


Figure 36 : Les bases de Schiff inhibitrices de corrosion d'acier doux.

Tableau 5 : Influence de la température et le temps d'immersion sur l'IE.

Température	Efficacité			
	Temps 1h	Temps 2h	Temps 3h	Temps 4h
30°C	63.75 %	67.11 %	73.53 %	81.96 %
40°C	65.20 %	70.87 %	78.37 %	85.47 %
50°C	60.02 %	65.32 %	72.77 %	80.13 %

L'IE de la base de Schiff M1 a été comparé avec l'inhibition des produits de départ de sa synthèse et un inhibiteur commerciale utilisé dans l'industrie des huiles : le dichromate de potassium (tableau 6). Les résultats montrent que M1 est plus efficace que les autres produits, cela est dû à l'augmentation du nombre des groupements fonctionnels (C=O, C=N, hétéro atomes et les noyaux benzéniques).[65]

Tableau 6 : Comparaison d'efficacité d'inhibition de la base de Schiff avec les produits de départ et un inhibiteur commerciale.

Objet	M1	1,2-phenylène diamine	3- chromo formyl	Acide 3-formylsalicylique	Dichromate de potassium
Efficacité	85.47 %	79.73 %	73.08	69.74 %	80.11 %

1.3.5- Les propriétés extractantes

L'utilisation des bases de Schiff comme extractant est l'objet d'une intense activité de recherche fondamentale. L'inspiration que suscitent ces produits, sortis de l'ombre depuis la fin des années 40 va plus loin que la simple curiosité scientifique.

Dans une revue assez récente, Wail Al Zoubi[66] a résumé d'une façon générale les travaux réalisés sur la famille des bases de Schiff et leur extraction de divers métaux de transition tels que Co, Cu, Cr, Fe, Ga, Hg, Mn, Mo et Ni, depuis la première publication effectuée par Kolthoff et Sandell en 1941 [67] sur ce sujet. Mais jusqu'alors, les recherches n'ont pas cessé de prouver l'efficacité de nouvelles molécules de ce type dans ce domaine.

Comme une nouvelle application de l'extraction liquide-liquide par les bases de Schiff, l'utilisation de cette technique pour déterminer la concentration du fer dans une huile comestible a été étudiée [68]. On a proposé une méthode, analytique simple, rapide, efficace, précis et moins coûteuse, basée sur l'extraction du fer par la base de Schiff la N,N'-bis(5-methoxy-salicylidene)-2-hydroxy-1,3-propanediamine (5MSHP).

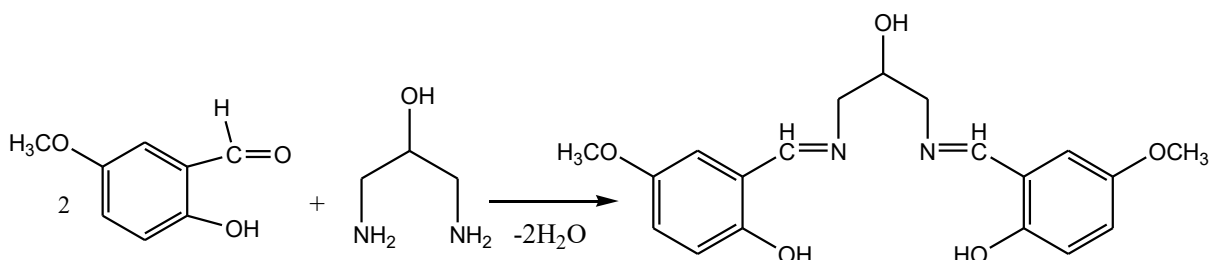


Figure 37 : Schéma de la synthèse du ligand 5MSHP.

Mohammed Hadj Youcef et al [70] ont étudié l'extraction par le point de trouble du nickel (II) [69] et du cuivre (II) à partir d'un milieu sulfate concentré en utilisant deux types de bases de Schiff la N,N'-bis(Salicylaldéhyde)Ethylènediimine (H₂SALEN) et lasalicylidèneaniline (SAN). Le processus d'extraction utilisé est basé sur la formation des complexes hydrophobes (base de Schiff-cuivre(II)) qui sont dissouts dans la phase micellaire d'un tensioactif non ionique comme le Triton X-100.

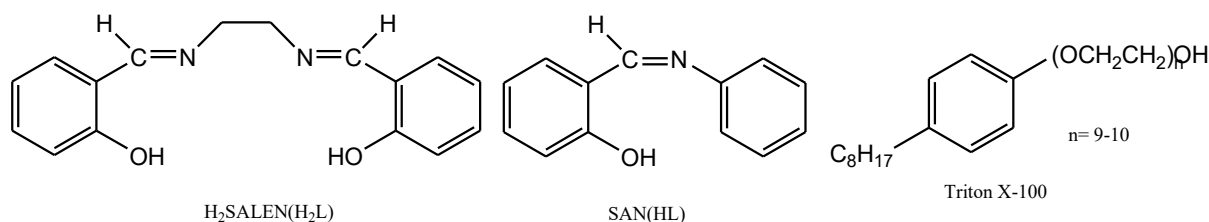


Figure 38 : Structure des extractants chelatant de type base de Schiff.

La température, à laquelle le phénomène du point de trouble, a été déterminé par la méthode rapportée par Carvalho et al. [71]. cette méthode est basée sur l'observation visuelle de la séparation des deux phases dans la solution micellaire. La solution aqueuse initiale a été chauffée dans un thermostat à une température spécifique qui était u-dessus de son point de trouble (solutiontrouble). Ensuite la solution a été refroidie progressivement, le point de trouble est considéré lorsque la solution devient claire. Pour vérifier le résultat obtenu, le processus inverse a été effectué en chauffant progressivement la solution claire jusqu'à ce que la turbidité soit apparue. La valeur déclarée est la moyenne de ces deux déterminations. Dans la plupart des cas, les deux valeurs de température étaient identiques.

Sous les mêmes conditions, une constant d'extraction plus élevée a été déterminée en utilisant cette méthode par rapport à celle obtenue en utilisant la méthode d'extraction classique, ce qui prouve l'utilité de cette technique pour la récupération des métaux. La stoechiométrie des complexes obtenus 1:1 (Cu:H₂L) et 1:2 (Ni:SAN), a été déterminée par la méthode des pentes et la méthode de Yoe-Jones.

Plus récemment, On peut extraire l'uranium (VI) en solution nitrique avec une série de Base de Schiff où U(VI) existe à l'état de complexes uranyle-nitrate comme [UO₂(H₂L)(NO₃)₂] [72]. L'étude montre que la plupart de ces ligands neutres se coordonne avec l'ion métallique, par un mode bidentate, uniquement par le groupement hydroxyle, et deux ions nitrates bidentates complètent la sphère de coordination du métal pour construire une géométrie hexagonal bipyramidal.

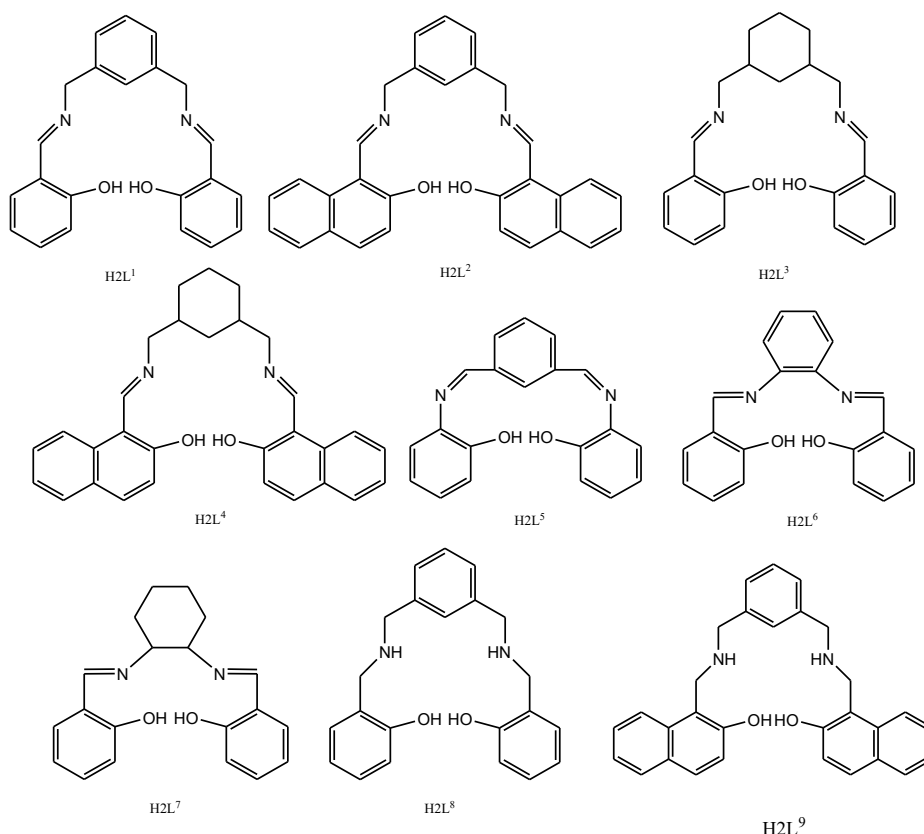


Figure 39: une série de base de Schiff utilisée en extraction du U (VI).

En comparant l'efficacité d'extraction de l'U(VI) avec les bases de Schiff H₂L¹ jusqu'à H₂L⁷, les deux bases H₂L⁶ (95%) et H₂L⁷ (43%) ont montré un meilleur rendement d'extraction par rapport aux autres ligands H₂L¹–H₂L⁵ (9 -29 %). Cela a été interprété par le fait que les deux ligands H₂L⁶ et H₂L⁷ sont des chélates tétradentates N₂O₂ donneurs, qui forment des complexes plus stables que les autres ligands bidentates O,O donneurs.

Une amélioration synergétique significative de l'extraction d'ion uranyle (VI) a été observée en présence de l'acide n-octanoïque. Le remplacement du ligand nitrate par l'anion carboxylate plus hydrophobe dans la sphère de coordination de l'ion métallique, a donné un complexe plus lipophile et par conséquent augmente l'efficacité de l'extraction. Ainsi, Un ensemble d'expériences effectuées sur l'extraction de l'euprémium(III) par les mêmes bases de Schiff H₂L¹-H₂L⁹, indique que tous les ligands favorisent l'extraction d'U (VI) sur celle de l'Eu(III); ce qui conduit à conclure que la séparation de l'ion uranyle des terres rares est un objectif important dans le traitement des minerais.

En générale, la plupart des études réalisées jusqu'alors consistent principalement en la détermination des conditions optimales de l'extraction liquide-liquide des ions métalliques par une nouvelle molécule extractante. Si nous ne respectons pas les conditions optimales de l'extraction du métal, nous risquons d'avoir la dégradation du complexe formé ou bien l'apparition de la 3^{ème} phase, ce qui diminue le rendement de l'extraction.

L'extraction du nickel (II) par une base de Schiff L ([2,2'-((1Z,1'E)-(3E,3'E)-3,3'((4-méthyl-1,2-phenylene)bis(azanylylidene))bis(1,5-diméthyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1Hpyrazole-4-yl-3-ylidene))bis(azanylylidene))bis(methanylylidene))diphenol]) a été étudié suivant plusieurs paramètres [73] : l'effet de la durée d'agitation, de la température, du pH, de la concentration en ions métalliques, et du solvant organique. Cette méthode a été utilisée pour l'extraction du nickel à partir d'une eau d'épuration de la rivière, et le pourcentage d'extraction a été de 82 %.

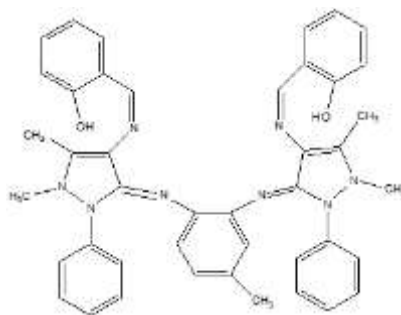
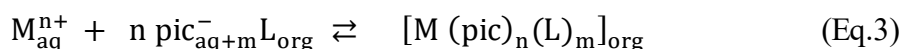


Figure 40 : Ligand L utilisé en extraction du nickel (II).

Les bases de Schiff macrocycliques ont reçu récemment un intérêt considérable dû au fait qu'ils contiennent un grand nombre d'atomes donneurs et à leur flexibilité [47], ils peuvent ainsi former des complexes très stables. L'extraction liquide-liquide des picrates métalliques tels que l'Ag⁺, le Cu²⁺ et le Ni²⁺ a été effectué en utilisant deux nouvelles bases de Schiff macrocycliques [75]. En générale, l'équilibre d'extraction est présenté par l'équation Eq. 3 suivantes :



La constante d'équilibre est donnée par l'expression suivante :

$$K_{ex} = \frac{[M (\text{pic})_n (L)_m]_{org}}{[M^{n+}]_{aq} [\text{pic}^{-}]_{aq}^n [L]_{org}^m} \quad (\text{Eq.4})$$

L'expression de log D est donné par :

$$\text{LogD} = n \log[\text{pic}] + \log K_{\text{ex}} + m \log [\text{L}] \quad (\text{Eq.5})$$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 7.

Tableau 7 : L'extraction des picrates métalliques par les bases de Schiff macrocycliques (II) et (III).

Ion métallique	Extrabilité (%) ^(a)		Extrabilité (%) ^(b)	
	(II)	(III)	(II)	(III)
Ag ⁺	72.0 ± 0.3	84.2 ± 0.1	22.4 ± 0.1	42.2 ± 0.3
Cu ²⁺	18.1 ± 0.2	30.1 ± 0.3	6.1 ± 0.3	24.4 ± 0.2
Ni ²⁺	14.3 ± 0.2	17.0 ± 0.3	5.4 ± 0.3	23.5 ± 0.5

a température 25 ± 0.1 °C, phase aqueuse (5ml) ; [picrate]= 1.25×10⁻⁵ M, phase organique (5ml) [L] =1.25×10⁻⁴M.

b phase organique : dichlorométhane.

c phase organique : chloroforme.

L'étude rapporte l'effet du chloroforme et du dichlorométhane comme solvants sur l'extraction de métal à 25°C. La composition des espèces extraites était pour le complexe d'Ag⁺de type (1:2) (L:M) et pour le complexe de Cu²⁺de type (1:1) (L:M).

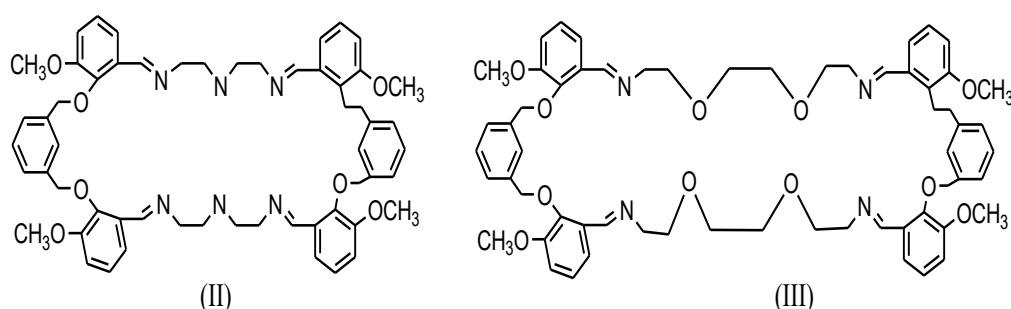


Figure 41 : Structure des bases de Schiff macrocyclique (II) et (III).

De plus les auteurs soulignent, qu'une meilleure extraction des ions Ag⁺ avec les deux ligands, a été obtenue lorsque le solvant utilisé est le dichlorométhane. Ces résultats pourraient dépendre du constant diélectrique des deux solvants qui est élevée pour le dichlorométhane par rapport au chloroforme (les constantes diélectriques sont de 9.1 et 4.8 pour le dichlorométhane et chloroforme, respectivement). En plus, la meilleure solvation provient sûrement du dichlorométhane que le chloroforme, ce qui favorise l'extraction de tous les ions métalliques. [76]

Les autres ions n'ont pas été extraits avec un bon rendement dans tous les cas étudiés. Les bases de Schiff macromolécules N₆O₄ donneurs et N₄O₈ donneurs présentent une grande sélectivité vis-à-vis l'ion d'Ag⁺.

*CONCLUSION GENERALE
ET PERSPECTIVES*

Conclusion générale et perspectives

Les bases de Schiff et spécifiquement celles dérivés de la salicylidèneaniline, ont connu une large application dans plusieurs domaines scientifiques, mais leur application comme étant des extractants, dans le domaine de l'extraction liquide-liquide des métaux, nécessite toujours des recherches plus approfondie. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette étude, l'objectif est de mettre en évidence les propriétés extractantes de la salicylidène ortho, méta et para-toluidine pour extraire le cuivre(II), le cobalt(II) et le nickel(II) en milieu sulfate en absence et en présence de 1-octanole et la méthyl isobutyl cétone (MIBK) comme des agents synergiques.

Dans ce travail, ces bases de Schiff ont été l'objet d'une étude structurale par spectroscopie IR, l'UV-Visible et par calcul théorique.

L'étude par spectroscopie IR confirme la formation des molécules base de Schiff par l'apparition de leurs bands caractéristiques sur leurs spectres. Le calcul théorique des fréquences de vibration de différentes molécule vient en accord avec les résultats expérimentaux.

L'analyse par spectroscopie électronique montre que les molécules étudiées peuvent exister sous deux formes : forme énolique et forme cétonique dans des domaines précis de longueur d'onde. Alors que dans les conditions normales nos molécules existent sous la forme énolique seulement. Les calculs théoriques en utilisant l'approche TD/DFT confirme ce résultat.

En générale, l'étude théorique de nos bases de Schiff a été réalisé afin de prédire leur comportement comme étant extractant vis-à-vis les métaux de transition. Le calcul à la base B3LYP/6-311G (d,p) confirme que ces molécule ont une structure non plane dans l'état fondamentale, correspondant à la forme énolique, stabilisé par une liaison hydrogène intramoléculaire.

De point de vu énergétique la réactivité des molécules étudiées suit l'ordre décroissant suivant : HSA < HSOT < HSMT < HSPT. Ce qui montre que la substitution d'un atome d'hydrogène de l'anneau d'aniline de la salicylidèneaniline par un groupement méthyle augmente la réactivité des molécules.

Notre travail se focalise, essentiellement, sur l'extraction de cuivre(II), le cobalt(II) et le nickel(II) en milieu sulfate par les bases de Schiff et sur l'amélioration du pouvoir

extractant de ce type de molécule par l'utilisation d'un agent synergique. L'extraction de ces trois métaux par les bases de Schiff seules a été étudiée en fonction des paramètres suivants :

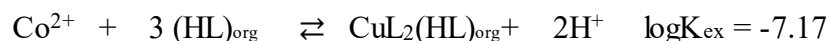
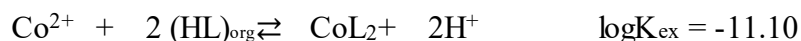
- Effet du pH du milieu : l'efficacité de l'extraction des trois métaux augmente en augmentant le pH du milieu d'extraction, l'extraction du cuivre (II) a été effectuée dans le domaine du pH 4-7, l'extraction du nickel (II) et du cobalt (II) a été effectuée dans le domaine du pH : 6-8 dans ce cas, l'extraction se distingue par l'apparition d'une 3^{ème} phase.
- Concentration en base de Schiff : l'efficacité de l'extraction augmente avec la concentration en extractant. Ce paramètre peut être une résolution du problème de 3^{ème} phase.
- L'introduction du groupement méthyle comme substituant : l'extraction varie selon l'ordre :

- Le cuivre (II) : HSOT ~ HSMT ~ HSPT > HSA ;
- Le nickel(II) et le cobalt (II) : HSMT > HSPT > HSOT > HSA ;

La substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement méthyl augmente le pouvoir extractant de ce type de molécules. Ce qui a été montré par l'étude théorique.

- Les stœchiométries des complexes extraits ont été déterminées par la méthode des pentes. Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type CuL_2HL et CuL_2 , CoL_2HL et CoL_2 et NiL_2 dans le chloroforme.

Les équilibres de l'extraction peuvent être décrits comme suit :



L'étude par spectroscopie électronique a montré que la géométrie des complexes extraits est comme suite :

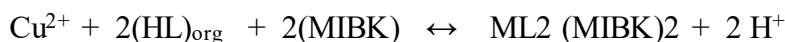
- pour le cuivre (II) et le nickel (II) à une géométrie octaédrique a été déterminé pour chaque métal.

➤ Pour le cobalt (II) un mélange de deux complexes de géométrie octaédrique et tétraédrique.

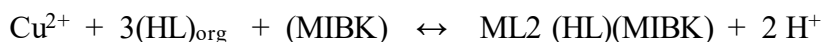
L'étude de l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par le mélange synergique base de Schiff/1-octanol et la base de Schiff/méthyl isobutylcétone dans le chloroforme a montré différentes situations :

La présence du MIBK dans le système chloroforme – eau(Na₂SO₄) donne les résultats suivants :

✓ L'extraction du cuivre (II) ; Pour les faibles concentrations en MIBK (< 0.04 M) une synergie positive est obtenue, alors qu'en concentrations élevées en MIBK (> 0.2 M) l'effet antagonisme est observé. Le complexe extrait dans la phase organique est de type CuL₂(MIBK)₂ et CuL₂(HL)(MIBK). Les équilibres d'extraction s'écrivent comme suite :

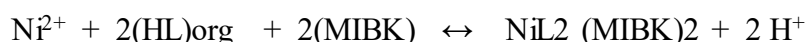


$$\log K_{\text{ex, MIBK}} = -2.81$$



$$\log K'_{\text{ex, MIBK}} = -2.71$$

✓ L'extraction du nickel (II) : l'effet synergique est observé à des concentrations en MIBK < 7.83. l'équilibre d'extraction s'écrit comme suite :

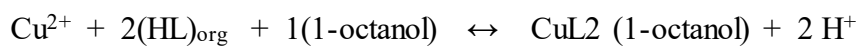


$$\log K_{\text{ex, MIBK}} = -14.31$$

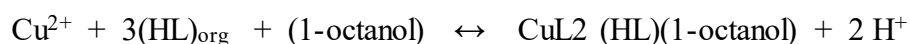
✓ L'extraction du cobalt (II) : l'antagonisme est observé pour chaque valeur de concentration en MIBK, dans ce cas l'agent a joué le rôle d'un modificateur seulement.

La présence du 1-octanol dans le système chloroforme–eau(Na₂SO₄) donne les résultats suivants :

✓ L'extraction du cuivre (II) ; une synergie positive est observée et les complexes extraits sont donc du type CuL₂(1-octanol) et CuL₂(HL)(1-octanol). Les équilibres d'extraction s'écrivent comme suite :

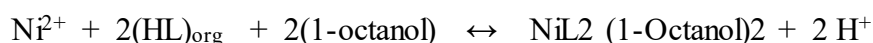


$$\log K_{\text{ex}, 1\text{-octanol}} = -5.78$$



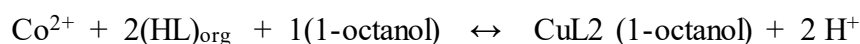
$$\log K'_{\text{ex}, 1\text{-octanol}} = -3.49$$

✓ L'extraction du nickel (II) ; l'effet synergique est observé pour les concentrations en 1-octanol < 6.19. Les complexes extraits sont donc du type NiL₂(1-octanol)₂. Et l'équilibre d'extraction est :

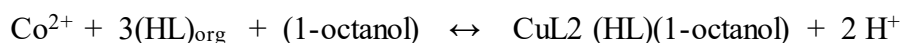


$$\log K_{\text{ex}, 1\text{-octanol}} = -13.88$$

✓ L'extraction du cobalt (II) ; en présence de l'agent synergique, l'effet synergique est observé et les complexes extraits sont donc du type CoL₂(1-octanol) et CoL₂(HL)(1-octanol). Et les équilibres d'extraction sont :



$$\log K_{\text{ex}, 1\text{-octanol}} = -13.17$$



$$\log K'_{\text{ex}, 1\text{-octanol}} = -12.77$$

En générale, l'extraction des trois métaux par les deux systèmes : base de Schiff/MIBK et base de Schiff/ 1-octanol, a été bien amélioré, la vitesse de l'extraction a été augmenté et le problème de la 3^{ème} phase a été résolu.

La perspective envisagée de ce travail est d'utiliser ces molécules pour extraire d'autres métaux tels que le Zn (II), Fe (II), Fe (III), Cd (II), Cr (III), Mg (II), Ag (I) etc. et d'améliorer le pouvoir extractant de la molécule base de Schiff en changeant le milieu d'extraction ou en ajoutant d'autres agents synergiques.