

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

FACULTE DES SCIENCES APPLIQUEES

Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE EN GENIE DES PROCEDES DE L'ENVIRONNEMENT

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Sciences et génie de l'environnement

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Présenté Par:

- KORICHI Chokri
- MEZAOUR Lila

Thème:

Extraction Liquide-Liquide des Métaux de Transition par la Base de Schiff Bidentée

Soutenu publiquement : 06/07/2019

Devant le jury composé de :

Dr. LATI Mokhetar	Président de jury	U K M Ouargla
Dr. BOUZIANE Khadidja	Examinatrice	U K M Ouargla
Dr. Dr BACHA Oussama	Encadreur	U K M Ouargla

Année universitaire 2018-2019

Remerciement

Je remercie Dieu le tout Puissant de nous avoir accordé la volonté et la Patience pour l'accomplissement de ce petit travail.

J'adresse toute ma gratitude et reconnaissance à Monsieur TABCHOUCHE Ahmed pour son inestimable aide, ses précieux conseils et orientations.

Mes vifs remerciements vont aussi pour mon encadreur Mr BACHA Oussama Sa compétence, sa rigueur scientifique et sa clairvoyance m'ont beaucoup appris.

Je tiens à remercier tous les enseignants que j'ai eu le plaisir d'avoir durant ma formation à la faculté des sciences appliquées.

Mes remerciements s'adressent aussi, à tous les membres de jury qui ont accepté de juger ce travail.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'épanouissement de ce travail, et à tous nos amis, qui nous ont toujours soutenu et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

Dédicace

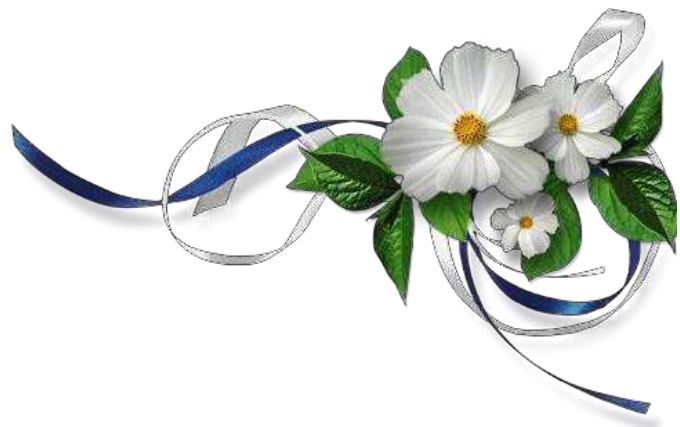


Table des matières

Table des matières	1
Liste des Tableaux	3
Introduction	7

Chapitre I.

Concepts Généraux sur la Chimie de Coordination-

I.1 Complexes de Coordination	10
I.2. Le Ligand	10
I.3. Liaison de coordination :	10
I.4. Structure d'un complexe :	10
I.5. Les chélates	11
I.6. Les métaux de Transition :	11
6.1. le Nickel	12
6.1.1 Historique	12
6.1.2 Description	12
6.1.3 Utilisations	13
6.2. Le Cobalt :	13
6.3. Le cuivre:	14
I.7. Aptitude des métaux à former des complexes :	15
I.8. Les Amines	16
I.9. les bases de Schiff :	16
I.9.1.Généralité :	16
I.9.2.Formation de la base de schiff :	17
I.9.3.Classification des bases de Schiff :	17
I.9.4. Application des ligands à base de schiff et de leurs complexes métalliques :	21

Chapitre II.-

Extraction liquide-liquide

II.1.Préface :	32
II.2. DEFINITIONS	32
II.2.1. Procédé d'extraction	32
II.2.2. Désextraction	32
II.2.3. L'extractant	33
II.2.4. Solvant (diluant)	34
II.2.5. Raffinat	34
II.2.6. Extrait	34
II.3. PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	35
II.4. Evaluation du pouvoir d'extraction	35

II.4.2. Coefficient de distribution	36
II.4.3. Rendement ou efficacité d'extraction	36
II.4.4. Facteur de séparation	36
II.5. Différents Types D'extraction Liquide- Liquide :	37
II.5.1. Extraction Simple équilibre	37
II.5.2.Extraction multiple	Error! Bookmark not defined. 7
II.6.Mécanismes d'extraction :	38
II.6.1.Extraction par solvation	Error! Bookmark not defined. 9
II.6.2.Extraction par Chélation	Error! Bookmark not defined. 9
II.6.3.Extraction par échange cationique	40
II.6.4.Extraction par échange d'anion	41
II.7. Classement des solvants :	42
II.7.1. Les solvants polaires	42
II.7.2.Les solvants apolaires	42
II.8. Critères de choix du solvant	42

Chapitre III.-

Partie Experimentale

III.1.Verreries et dispositifs utilisés :	44
III.1.1. Verreries et Outils:	44
III.1.2. dispositifs:	44
III.2.Produits utilisés :	44
III.3.Préparation des solutions.....	45
III.3.1.Préparation des solutions aqueuse:.....	46
III.3.2.Préparation des solutions organiques :	46
III.4.Synthèse de la base de Schiff HSPT :	46
III.4.1.Caractérisations de la HSPT :.....	47
III.5.Procédure analytique de l'extraction :	47
III.6.Discussion des résultats :	49
III.7.Extraction du métal par la HSPT dans chloroforme :	50
III.7.1.Principe :	49
III.7.2.A.L'extraction de cuivre par la HSPT :	50
III.8.3.A.L'extraction de cobalt par la HSPT:.....	52
III.8.4.A.L'extraction de nickel par la HSPT :	55
Conclusion.....	60
Bibliographie	61
Résumé	

Liste des Tableaux

Tableaux 01	Tableau récapitulatif résumant les différents types des sites chalatantes.....	18
Tableaux 02	la masse nécessaire pour préparer 500ml de la solution aqueuse de chaque métal a divers concentration en ppm.....	45
Tableaux 03	la masse nécessaire pour préparer 100 ml de la solution organique de la HSPT a divers concentration molaire.....	46
Tableaux 04	présente les caractérisations de la HSPT.....	48
Tableaux 05	[HSPT]=0.005 M.....	50
Tableaux 06	[HSPT]=0.01M.....	50
Tableaux 07	[HSPT]=0.02M.....	50
Tableaux 08	PH=5.52	51
Tableaux 09	PH=5.70	51
Tableaux 10	[HSPT]=0.4 M.....	53
Tableaux 11	[HSPT]=0.8M.....	53
Tableaux 12	[HSPT]=1.6M.....	53
Tableaux 13	PH=6.62	54
Tableaux 14	PH=6.68.....	54
Tableaux 15	[HSPT]=0.4M.....	56
Tableaux 16	[HSPT]=0.8M.....	56
Tableaux 17	[HSPT]=1.6M.....	56
Tableaux 18	PH=7.01.....	57
Tableaux 19	PH=7.18.....	57

Liste des Figures

Figure n° 1 : Réaction de Formation de la base de schiff.....	17
Figure n° 2 : Exemple d'une base de Schiff monodenté.....	18
Figure n°3 : Exemples de bases de Schiff bidentés.....	19
Figure n°4: Exemple de Base de Schiff tridenté (ONO donneurs).....	19
Figure n°5: Exemple d'une base de Schiff tétradenté (NNOO donneurs).....	20
Figure n°6 : Exemple de base de Schiff pentadenté (N2O3 donneurs).....	21
Figure n°7 : Exemple de base de Schiff pentadenté (N3O2 donneurs).....	21
Figure n°8: Exemple de base de Schiff hexadenté.....	21
Figure n° 9 : Structure du ligand base de Schiff avec un métal.....	22
Figure n°10 : Bases de Schiff utilisées par H. Ishii et coll e solvants M.....	23
Figure n° 11: Structure complexe de nickel à base de Schiff.....	24
Figure n°12: Structure des complexes de Cr(III), Ti(II) et Pb(IV).....	24
Figure 13 : Etapes de synthèse de la base de Schiff nommée :((E)-N-(1-(5-chloro-2-hydroxy-4-methylphenyl) ethylidene)-4-nitrobenzohydrazide).	25
Figure n° 14 : Bases de Schiff macrocycliques et acycliques utilisées par S. Abe et coll. 26	
Figure n°15 : Bases de Schiff issues des aminopyridines.....	27
Figure n°16 : Anilinesalicylidènes substituées élaborées dans notre laboratoire.....	28
Figure n°17 : Bases de Schiff étudiées par M. Hadj Youcef.....	29
Figure n°18: Base de Schiff pentadentée dérivée de l'aldéhyde naphtholique.....	30
Figure n°19 : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide.....	35
Figure n°20: Réaction de Formation de la Salicylidène p-toluidine.....	46

Figure n°21 : le montage de la synthèse de la Salicylidène p-toluidine.....	47
Figure n°22 : Montage de la procédure de l'extraction.....	48
Figure n° 23 : Le spectre d'absorbance de cuivre.....	50
Figure n°24 : l'effet de pH sur l'extraction de Cu(II) par Salicylidène p-toluidine (HSPT) dans Chloroforme.....	51
Figure n° 25 : l'effet de la concentration sur l'extraction de Cu(II) par Salicylidène p-toluidine(HSPT) dans chloroforme.....	52
Figure n° 26 : Le spectre d'absorbance de cobalt.....	53
Figure n°28 : l'effet de pH sur l'extraction de Co(II) par Salicylidène p-toluidine(HSPT) dans chloroforme.....	55
Figure n° 29 : l'effet de la concentration sur l'extraction de Co(II) par Salicylidène p-toluidine (HSPT) dans le chloroforme.	55
Figure n°30 : Le spectre d'absorbance de nickel.....	56
Figure n° 31 : l'effet de pH sur l'extraction de Ni(II) par Salicylidène p-toluidine(HSPT) dans chloroforme.....	57

Introduction

Introduction

La chimie des complexes a fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi elles, celle concernant la complexation des ions métalliques par des molécules organiques.

Plus récemment, une nouvelle classe de ligands organiques de type base de *Schiff* ont suscité l'attention des chercheurs, et a pris une place importante dans le domaine de la complexation associé à l'extraction de cations métalliques. Ces ligands, peuvent se présenter sous forme de différents types ayant des sites coordinats de nature variée et se définissent comme un ensemble de produits chimiques comportant un ou plusieurs groupements imines. Ils sont largement utilisés en médecine pour le traitement de plusieurs maladies et en industrie dans la lutte contre la corrosion. Ils peuvent aussi avoir une vaste application dans le domaine du traitement des eaux à cause de leur grande capacité de complexation des métaux de transition notamment dans la récupération des métaux lourds dans les effluents nocifs industriels ou des éléments radioactifs dans les déchets nucléaires.

La synthèses des produits d'extraction tels que la base de Schiff, a permis de résoudre beaucoup de problème d'analyse. Car ces ligands sont fortement utilisés grâce à leurs propriétés complexantes intéressantes dans la séparation et l'enrichissement des ions métalliques à travers des méthodes physico-chimiques tels que l'extraction liquide – liquide.

L'extraction liquide-liquide compte parmi les procédés séparatifs industriels les plus largement utilisés, permettant la séparation, la purification et la concentration d'ions métalliques divers.

Dans l'extraction d'ions métalliques, le choix de la molécule extractante est un élément clé du procédé d'extraction. En effet, Elle doit être dotée d'un pouvoir extractant élevé et d'être éventuellement sélectif vis-à-vis du soluté métallique ciblé.

Dans notre sujet, le choix a été porté sur l'utilisation de la Salicylidène p-toluidine (HSPT) pour extraire les trois métaux lourds ; le cobalt, le cuivre et le nickel toute en variant la concentration de l'extractant et le pH, afin d'estimer l'influence de ces paramètre sur le rendement d'extraction.

Ce travail est présenté sous forme de trois chapitres.

Le premier chapitre est un rappel bibliographique et des généralités sur les Bases de Schiff, leurs formations et leurs classements. D'autre part, on a décrit quelques métaux lourds et le domaine de leurs utilisations. Enfin, on a parlé des différentes applications récentes des ligands à base de schiff et de leurs complexes métalliques.

Le deuxième chapitre portera sur les appuis théoriques de l'extraction liquide-liquide, quelques définitions sont avérés utiles, suivi par le principe de ce procédé de l'extraction liquide-liquide, ainsi que ses deux types et les différents mécanismes d'extraction. Dans ce chapitre aussi on a fait appel à quelques notions sur les solvants et leurs classements.

Dans le troisième chapitre on présentera la partie expérimentale en deux sections, la première est consacrée à la synthèse de la base de Schiff : Salicylidène p-toluidine (HSPT), ainsi que, l'extraction liquide-liquide des métaux lourds (Co, Cu, Ni) par la base de Schiff résultante. La deuxième section est consacrée à la discussion des résultats obtenus.

Finalement, une conclusion générale viendra clore ce travail.

Chapitre I.-

Concepts Généraux sur la Chimie de Coordination

Chapitre I : Concepts Généraux sur la Chimie de Coordination

I.1 Complexes de Coordination

Un complexe de coordination peut être défini comme une entité composée d'un ou plusieurs atomes métalliques constituant un cœur entouré d'un certain nombre de molécules ou d'ions appelés ligands. Cette entité peut être électriquement neutre ou chargée positivement ou négativement; donc un ion métallique accepte une ou plusieurs paires d'électrons par les sites donneurs libres pour former une liaison de coordination [1].

I.2. Ligand

Le mot ligand vient du mot grec ligare (avoir l'intention de se lier). Ils sont des atomes ou des molécules qui, au moins formellement, peuvent être considérés comme des donneurs d'électrons envers un atome accepteur d'électrons. Si le ligand est lié à l'ion central (métal) par une seule liaison on dit qu'il est mono denté, s'il est lié par plus de 2 liaisons, il est dit poly denté (bidenté, tridenté, tétra denté...etc.) [2].

I.3. Liaison de coordination :

Les liaisons entre les ligands et l'ion central d'un complexe sont dites liaisons de coordinations, différentes des autres liaisons classiques, ioniques, covalentes.

En général, les ligands sont des donneurs d'électrons (base de LEWIS), ils présentent aux moins un doublet électronique libre, ce qui leur permet de transférer des électrons vers le métal, on obtient alors une liaison beaucoup plus forte que les liaisons classiques, il s'agit d'une liaison de coordination [3].

I.4. Structure d'un complexe :

La structure d'un complexe dépend de son nombre de coordination, qui correspond au nombre de liaisons entre les ligands et l'atome central. Le nombre de coordination d'un ligand est compris entre 2 et 9. Les nombres de coordination les plus fréquents sont 4 et 6. Le nombre dépend de :

- La taille de l'atome ou de l'ion central,
- Les interactions stériques entre les ligands,

- Les interactions électroniques.

La plupart des ions peuvent accepter plusieurs nombres de coordination, adoptant alors des géométries différentes.

Pour les métaux de transition de la série 3d, qui incluent les métaux d'intérêt biologique (et qui sont les plus abondants sur terre) tels que le fer, le manganèse, le zinc, le cuivre... le nombre de coordination est habituellement compris entre 4 et 6. De par leur grande taille, les lanthanides, les actinides et les métaux de transition des séries 4d et 5d pourront avoir des nombres de coordination plus grands (> 6) [2].

I.5. Chélates

La stabilité des complexes dépend de plusieurs facteurs. Les ligands les plus fortement complexant sont ceux qui sont multi dentates et qui forment ainsi des cycles avec l'ion métallique. Ce type de complexes est appelé chélates. Les plus actifs chélatants sont des molécules ou des anions contenant à la fois de l'oxygène et de l'azote comme atomes donneurs.

I.6. Métaux de Transition :

Les métaux de transition sont des éléments du bloc « d » du tableau périodique ou éléments de transition, elles tiennent ce nom grâce à leur situation dans le tableau périodique placé entre les éléments du bloc s et du bloc p. L'une des caractéristiques la plus frappante des éléments de transition est leur aptitude à posséder des valences variables; ces variations se manifestent soit dans un domaine de valence étendu, soit dans le passage d'une valeur à une autre. Les éléments de transition forment de nombreux composés de coordination contrairement aux éléments du bloc s et p.

En effet ces éléments possèdent des petits ions, très chargés avec des orbitales vides et les énergies de ces orbitales possèdent des valeurs qui sont capables de recevoir des doublets électroniques, apportés par d'autres groupes appelés ligands ou coordinats. [3]

Les métaux lourds sont au nombre de 41, ils sont présents naturellement à l'état de traces dans le sol. En effet, ils sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles. On dit que les métaux sont présents "en traces". Ils sont aussi

"la trace" du passé géologique et de l'activité de l'homme. Parmi les métaux lourds on peut citer les plus utilisés qui sont : l'Arsenic, Cadmium, Chrome, Cuivre, Mercure, Plomb, Sélénium, Zinc Nickel, et dans ce qui suit nous allons détailler d'avantage sur le nickel, le cobalt et le cuivre dont le choix de l'étude a été porté sur ces métaux. [4]

6.1. Nickel

6.1.1 Historique

Le nickel est connu dès la plus haute antiquité, et a été utilisé par l'Homme pour la fabrication des armes depuis 235 ans avant *J.C.* Ce métal n'est introduit dans l'industrie *XIXe* siècle, bien après sa découverte par le chimiste *Axel Cronstedt* dans des minerais qu'au

Suédois vers 1750. La dénomination de nickel a été donnée par des mineurs allemands, qui exploitaient du minerai de cuivre et qui parfois extrayaient du métal blanc au lieu du métal jaune qu'ils attendaient. À ce métal blanc, ils donnèrent le nom de *Kupfer-Nickel*, c'est-à-dire cuivre endiablé par le vieux *Nick*, un gnome des montagnes.[5]

6.1.2 Description

Le nickel, de symbole Ni, est un élément métallique de numéro atomique 28. Sa masse atomique moyenne est de 58,69 et occupe le huitième groupe de transition avec le fer et le cobalt. Il est représenté sur notre planète par 5 isotopes stables, dont les masses atomiques se situent entre 57,96 et 63,96. L'isotope le plus abondant est ^{58}Ni (68,25 % des atomes). Le nickel est le Vingt deuxième élément le plus courant dans la croûte terrestre. On le trouve associé au fer et dans un certain nombre de minéraux arséniés et sulfurés. C'est un métal de couleur blanc argenté, très brillant par polissage, dur, malléable et ductile. La chimie de coordination du nickel regroupe une grande variété de ligands mono et polydentés, susceptibles de former des complexes avec le métal oxydé.

Les états d'oxydation du nickel sont multiples et peuvent aller du degré 0 au degré IV. Il faut toutefois noter que les états d'oxydation I et II ont été cités dans la littérature. Cependant l'état d'oxydation le plus courant est le degré II. L'état d'oxydation II est pour le nickel, le degré pour lequel la couche d comporte 8 électrons (d8). Pour cet état, les coordinences 4, 5 et plus particulièrement 6 sont fréquemment

rencontrées. La coordinence 4 est relativement courante avec une géométrie tétraédrique ou plan carré.

Les complexes tétraédriques sont le plus souvent, fortement colorés, bleu ou vert. Pour des ligands halogénés tels que Cl⁻, Br⁻ et I⁻, les complexes de géométrie plane carrée sont, quant à eux, généralement de couleur jaune, rouge ou marron. La coordinence 5 se rencontre souvent avec des ligands azotés ou phosphorés, formant ainsi des polychélates. La coordinence 6 est la plus commune des géométries pour le nickel à l'état d'oxydation II.[6]

6.1.3 Utilisations

De par son importance et l'ampleur de ses bienfaits, il constitue nos jours, parmi les principaux éléments de base, utilisé pour différentes industries. En effet, il s'utilise dans des domaines aussi divers et variés que la métallurgie (fabrication de pièces de monnaie, adjuvant pour certains alliages), l'industrie chimique (élaboration de catalyseurs, fabrication des batteries...), la médecine (blindage électromagnétique des appareils médicaux) et l'électronique (constituants internes des téléphones mobiles).[7]

6.2. Cobalt :

La plupart du cobalt sur terre est répandu dans les roches. On le trouve également dans le charbon et des sols, et aux concentrations de trace chez les animaux et les plantes. C'est un élément essentiel pour des plantes et des animaux (comme vitamine B12). Son absence chez les animaux peut causer la croissance, l'anémie et la perte retardée d'appétit. L'élément a été détecté en météorites et dans les atmosphères du soleil et d'autres étoiles. Il est un métal argenté-blanc ; se produit dans deux modifications allotropiques au-dessus d'un large COBALTE 231 la gamme des températures de la forme fermée-emballer hexagonale cristalline est connue comme alpha forme et forme cubique face au centre est la bêta (ou gamma) forme. L'alpha forme prédomine aux températures jusqu'à 417°C et transforme à la bêta forme allotropique au-dessus de cette température ; densité 8.86 g/cm³ ; dureté de fonte (Brinell) 124 ; fontes à 1,493°C ; se vaporise à 2,927°C ; La température de curie 1,121°C ; résistivité électrique 5.6 microhm-cm à 0°C ; Module de Young 211 Gpa (3.06x10⁷psi) ; Le coefficient de Poisson 0.32 ; soluble en acides dilués.

L'utilisation importante du cobalt est dans la fabrication de divers résistants à l'usure et des superalliages. Ses alliages ont montré de haute résistance à la corrosion

et oxydation à températures élevées. Le Cobalt-60 radioactif est employé dans la radiographie et la stérilisation de la nourriture. Le Cobalt 9 Dans des complexes de Co (III) contenant moutarde-comme des ligands ont été décrits en tant qu'élément d'un programme pour concevoir les prodrogues hypoxie-activées pour le traitement contre le cancer. Les complexes sont conçus pour libérer les groupes actifs de moutarde d'azote lors de la réduction (sélectivement dans le tissu hypoxique) de la Co cinétiquement inerte (III) à Co labile (II).

6.3. Cuivre:

Le cuivre (symbole Cu, masse atomique 29) est un métal qui a une couleur rose très particulière, de structure électronique externe $3d^{10}4s^1$. Le cuivre est un très bon conducteur thermique et électrique ; il réagit très lentement avec HCl concentré. La plupart des composés de cuivre (II) se dissolvent facilement dans l'eau en donnant l'ion hydraté bleu ($Cu(H_2O)_6^{2+}$) et ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$).

Les propriétés déterminant les emplois du cuivre et de ses alliages sont par ordre d'importance : la conductivité électrique, la résistance à la corrosion, la conductivité thermique, la malléabilité, l'aptitude au soudage et au brasage, les propriétés fongicides.[8]

I.7. Aptitude des métaux à former des complexes : [1]

Les cations métalliques sont classés en trois groupes suivant leur tendance à se complexer.

a-Groupe A: Cation à configuration de gaz noble Les métaux alcalins et alcalinoterreux ainsi que l'aluminium appartiennent à ce groupe. Les phénomènes purement électrostatiques prédominent; les forces entre de petits ions de forte charge sont particulièrement importantes et conduisent à des complexes stables.

Le fluor et l'oxygène sont plus fortement liés à ces ions métalliques que les autres donneurs. La tendance à la formation des complexes est beaucoup plus marquée avec les métaux alcalinoterreux mais celle-ci décroît habituellement avec l'augmentation de la dimension de l'ion. Dans le troisième groupe du tableau périodique, le bore et l'aluminium donnent des complexes avec l'ion fluorure et l'ion hydroxyde.

b-Groupe B: Cations à sous couche d complète la tendance à la formation des complexes est entièrement différente de celle des ions du groupe A.

Ce ne sont plus la charge et le rayon de l'ion métallique qui sont les facteurs prédominants, mais la différence d'électronégativité de l'ion métallique et de l'ion donneur. Les complexes sont d'autant plus stables que le métal est plus noble et que l'atome donneur du coordinaat est moins électronégatif.

c-Groupe C: Métaux de transition à sous couche « d » incomplète.

On peut observer pour ces métaux les tendances caractéristiques des groupes A et B. La prédominance de l'une ou l'autre dépend essentiellement de trois facteurs: la charge, la dimension et le potentiel d'ionisation de l'ion. A partir de ces trois caractéristiques, il est souvent possible de prévoir qualitativement l'aptitude de ces différents ions à se complexer. La série des métaux divalents Mn, Fe, Co, Ni, Cu a été la plus étudiée; ici le rayon ionique décroît et le potentiel d'ionisation croit jusqu'au cuivre; il en résulte que la stabilité augmente progressivement et atteint un maximum pour le cuivre. Cette règle a été proposée par Irving et Williams et la série porte souvent les noms de ces deux auteurs.

I.8. Amines

Les amines proviennent de la molécule d'ammoniac, dans laquelle un, deux ou trois atomes d'hydrogène peuvent être substitués par un, deux ou trois groupes d'alkyles ou aryles. Les amines aromatiques sont moins basiques et plus stables que les amines aliphatiques à cause du doublet libre porté par l'atome d'azote qui est engagé dans un effet de délocalisation pour former une liaison entre le noyau aromatique et l'atome d'azote porteur d'une charge positive qui fragilise la liaison hydrogène azote en renforçant le caractère acide.

La présence d'un doublet libre sur l'atome d'azote confère à celui-ci un fort caractère nucléophile, il peut facilement attaquer des centres actifs de faible densité électronique tels que l'atome de carbone des groupes carbonyles et les ions des métaux de transition (Cd, Zn, Cu, Ni, Co...) [1].

I.9. Bases de Schiff :

I.9.1. Généralité : [3]

La condensation de composés carbonylés avec des amines primaires pour la formation des imines a été découverte en 1864 par Hugo Schiff. Depuis, cette famille de composés a reçu le nom de bases de Schiff. En raison de sa nature réversible et de ses conditions synthétiques simples, la condensation de base de Schiff, a suscité beaucoup d'intérêt dans plusieurs domaines de la chimie. Cependant, une structure plus commune rencontrée dans la littérature est celle du dérivé tétradentate synthétisé à partir de salicylaldéhyde et d'une diamine, connu sous le nom de dérivé de Salen.

En outre, le terme salen fait référence à des ligands préparés par la condensation de salicylaldéhyde et de 1,2-éthylènediamine, mais a fini par inclure des ligands ayant des substituants différents (électro-donneur / électro-attracteur) sur les groupements phényle ainsi que des squelettes variables des diamines « E ; espaceur ; chaîne connectant les deux cycles aromatiques de la charpente salen. De ce fait, ce terme désigne dans la littérature la description d'une classe dite générale de complexation de type N₂O₂.

I.9.2. Formation de la base de schiff :

Une base de Schiff est définie comme étant le produit d'une réaction d'amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde. Le produit obtenu suivant la séquence réactionnelle ci-dessous, renferme une fonction iminique:

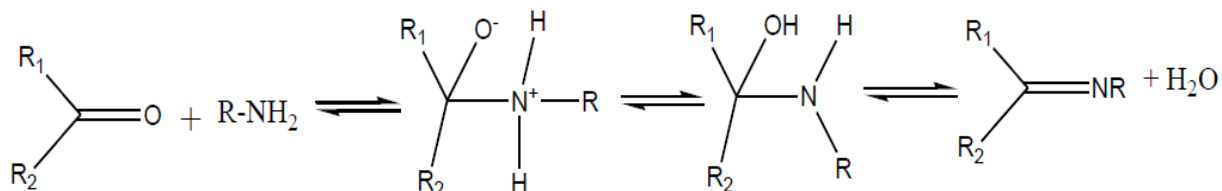


Figure n° 1 : Réaction de Formation de la base de schiff

On note que dans cette réaction, l'élimination de l'eau est nécessaire pour pouvoir déplacer l'équilibre vers la formation de la fonction iminiques ; qui est la base de *Schiff*. La mobilité des hydrogènes liés à l'azote permet également des condensations avec les aldéhydes aliphatiques : il se forme des imines stables « les bases de *Schiff* ».

Cette réaction s'appelle l'addition nucléophile des amines sur les aldéhydes ou cétones, où au cours de la première étape, le carbonyle est protoné (catalyse acide). [1]

I.9.3. Classification des bases de Schiff :

Compte tenu de l'aptitude de ces composés à former des liaisons de coordination avec les métaux de transition, ils peuvent être classés selon leur nombre de sites de coordination comme est montré dans le tableau suivant : [10]

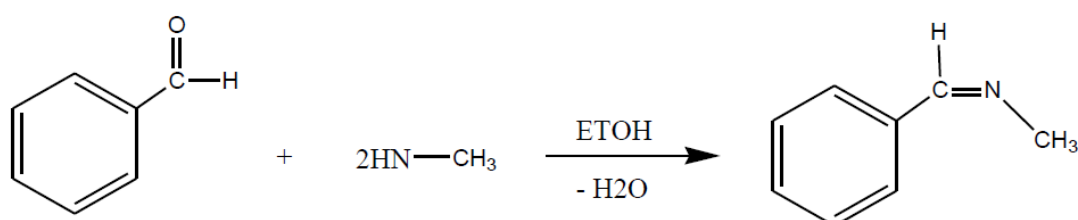
Tableau n°1 : Résume les Différents types des sites chelatants.

	TYPE	Nature du site de coordination
01	N	Site coordination monodentate 1N
02	NN	Sites coordinations bidentete 2N
03	NON	Sites coordinations mixte tridentete 2N 1O
04	NONO	Sites coordinations mixte tetratadentete 2N 2O
05	NONON	Sites coordinations mixte pentadentete 2N 3O
06	OONNNO	Sites coordinations mixtehexadentete 3N3O
07	NONONON	Sites coordinations mixte pentadentete 4N3O

Les différents types de la base de Schiff sont définis comme suit :

a-Base de Schiff monodenté : [1]

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. Cette base est illustrée par l'exemple qui suit à savoir la réaction de la méthyl-amine avec le benzaldéhyde suivie par une déshydratation:

**Figure n° 2** : Exemple d'une base de Schiff monodenté.

b-Base de Schiff bidenté

Ce genre de base de Schiff peut exister sous forme de plusieurs types. Les bidentés peuvent être O,O ou bien N,N tels que les composés suivants :

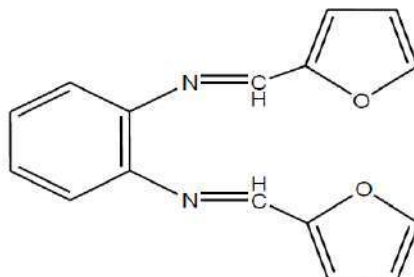


Figure n°3 : Exemples de bases de Schiff bidentés.

C-Base de Schiff tridenté

L'utilisation des ligands tridentés dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition et les éléments donneurs qui profitent de l'effet chélate. Les ligands tridentés qui ont un site (ONO) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des hétérocycles stables

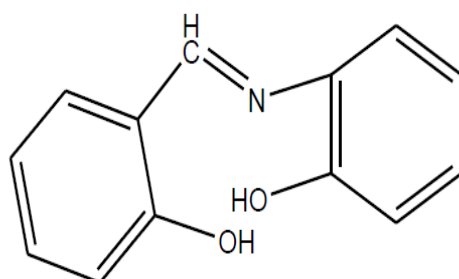


Figure n°4: Exemple de Base de Schiff tridenté (ONO donneurs).

c-Base de Schiff tétradenté :

Les bases de Schiff tétradentés sont les plus étudiées en vue de l'obtention des complexes car elles présentent une grande habilité à coordonner les ions métalliques. Les complexes ainsi formés s'avèrent être stabilisés par leur structures relatives. Un grand nombre de ces bases de Schiff dérive de l'acétophénone, de salicyaldéhyde ou autres Composé apparentés.

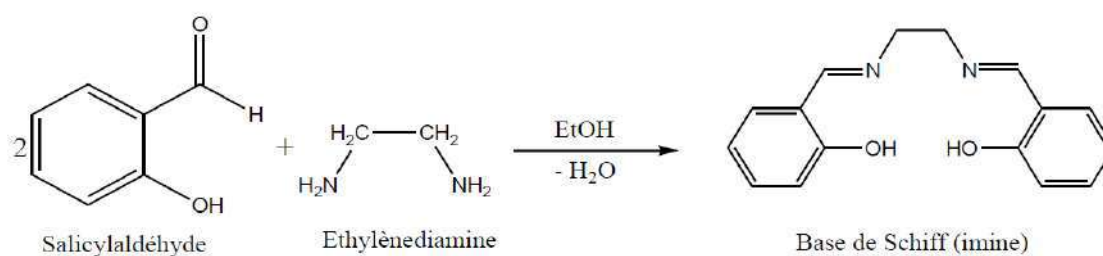


Figure n°5: Exemple d'une base de Schiff tétradenté (NNOO donneurs).

d-Base de Schiff pentadenté

- **Type NNOOO donneurs (N2O3)**

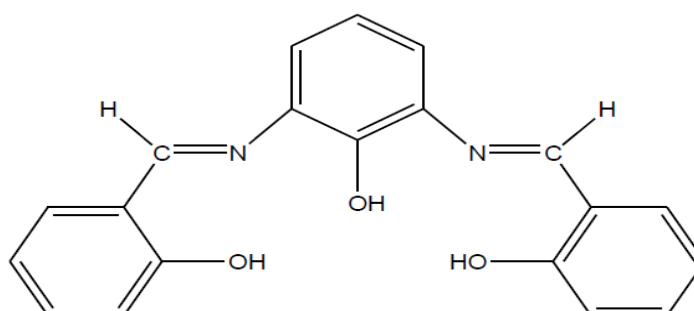


Figure n°6 : Exemple de base de Schiff pentadenté (N2O3 donneurs).

- Type N3O2 donneurs

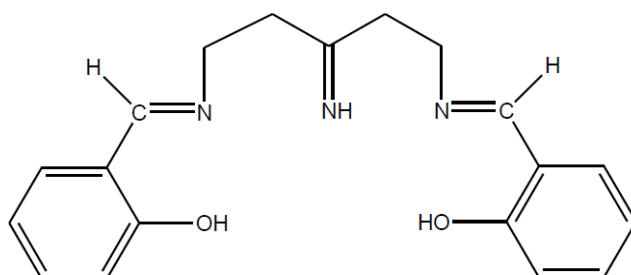


Figure n°7 : Exemple de base de Schiff pentadenté (N3O2 donneurs).

e-Base de Schiff hexadenté

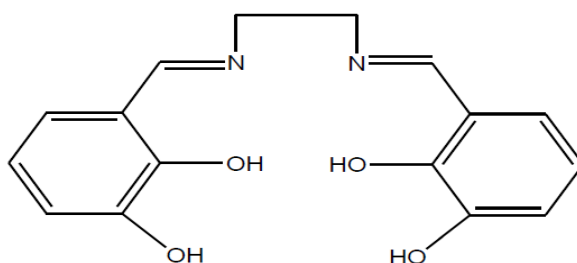


Figure n°8: Exemple de base de Schiff hexadenté.

I.9.4. Application des ligands à base de schiff et de leurs complexes métalliques :

Grâce à leurs importances dans la vie humaine, les complexes de bases de Schiff sont employés dans divers domaines, parmi lesquels on cite leurs utilisations dans: la catalyse, biologie, polymères et peintures. Elles sont également utilisées comme antifertilisants et

agents enzymatiques. En catalyse, les bases de Schiff ou leurs complexes avec des métaux sont employées dans plusieurs types de réactions, on cite par exemple: des réactions d'époxydation, d'hydrolyse et des réactions de décomposition. Des complexes de Co(II) à la base de Schiff sont utilisés dans l'époxydation d'oléfines. Certains complexes de cuivre, attachés à des acides aminés, augmentent le taux d'hydrolyse (de 10 à 50 fois) plus que l'ion de cuivre (II) seul. En biologie, ils possèdent plusieurs applications, parmi lesquelles, leur application comme antimicrobien; les bases de Schiff d'acide aminé et leurs complexes avec le Co et le Fe montrent une activité bactériostatique vers *B. Sublitis*, *E.Coli* et *S. Aureus*. Cependant, les complexes de Zn(II), Cd(II), Ni(II) et Cu(II) avec les bases de Schiff composés du furfural, semicarbazide et avec la diamine furfuralidene montrent une activité antibactérienne. D'autres applications biologiques peuvent être citées: anti fongique, anti viral, insecticide, anti inflammatoire, anti tumeur et cytotoxique. En polymère, utilisés notamment dans la dégradation de résines (gomme) naturelle, comme initiateur d'émulsion polymérique et la copolymérisation des monomères de diényl et vinyle. Osowole et coll; ont préparé et caractérisé par analyse élémentaire, conductance molaire, IR et RMN des complexes asymétriques de base de Schiff [(HOC₆H₃(OCH₃)C(C₆H₅):N(CH₂CH₂)N:C(CH₃)CH:C(C₆H₅)OH)]. Il a été montré que ce ligand réagit de manière tétra dentée et se coordonne à travers le N iminique et l'Oénolique. Les complexes obtenus ont la géométrie plane carrée suivante (Figure n°9). [1]

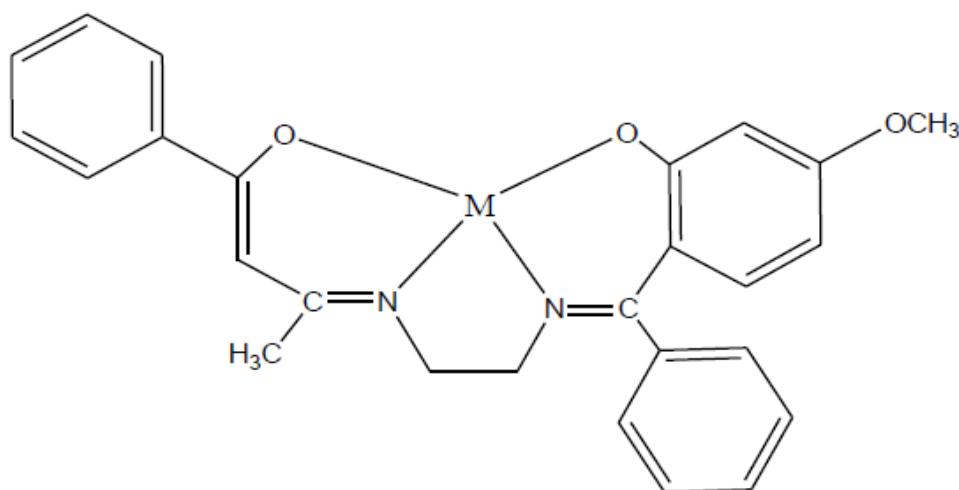
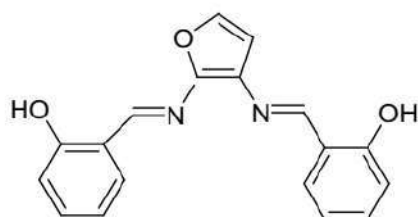
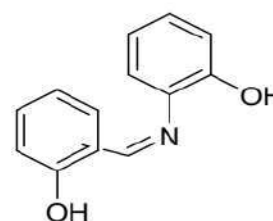


Figure n° 9 : Structure du ligand base de Schiff avec un métal M

H. Ishii et coll. furent les premiers en 1969 à utiliser les vertus extractantes des bases de *Schiff* dans l'extraction liquide-liquide du cuivre(II). Deux bases de *Schiff* ont été utilisées à cet effet à savoir, la *N,N'*-bis(salicylidène)-2,3 benzofurandiamine et la 2-salicylidèneaminophénol (figure n° 10). L'extraction de Cu(II) a ainsi été réalisée dans du benzène et dans de la méthylisobutylcétone (*MIBK*) comme solvant :[11]



N,N'-bis-(salicylidène)-2,3 benzofuradiamin



2-Salicylidèneaminophénol

Figure n°10 : Bases de Schiff utilisées par *H. Ishii et coll* e solvants

En 1970, *R.A. Richardson et coll.* ont par ailleurs extrait le cuivre(II) par utilisation d'une série de bases de *Schiff* tétradentées dont, la bis(acétylacétone)éthylènediimine (*Acac*)_{2en}, la bis(benzoylacétone)-propylènediimine (*Bzac*)_{2pn}, la bis(salicylaldéhyde)-éthylènediimine (*sal*)_{2en} et la bis(salicylaldéhyde)-*o*-phénylènediimine (*sal*)_{2phen}. L'extraction a été réalisée dans le chloroforme, le toluène, le benzène et la *MIBK*, ce qui leur a permis

D'établir les Ph de demi-extraction ($\text{pH}_{1/2}$) ainsi que les stoechiometries des especes extractibles.[11]

F. M. Morad et coll ont préparé un complexe de nickel à base de Schiff dérivée d'un salicylaldehyde avec l'acide o-aminobenzoïque. Différentes techniques d'analyses ont été employées afin de déterminer la structure du complexe résultant. L'analyse élémentaire a montré la formation du complexe (M : L, 1 : 1) de formule $[\text{NiLOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Les spectres IR et UV visible, ont suggéré une géométrie plane carrée où le ligand se coordonne à l'ion Ni (II) de manière tridentée (Figure 11). La valeur du moment magnétique a montré un caractère diamagnétique du complexe et les mesures de la conductance molaire ont révélé la nature non électrolytique du complexe formé. [1]

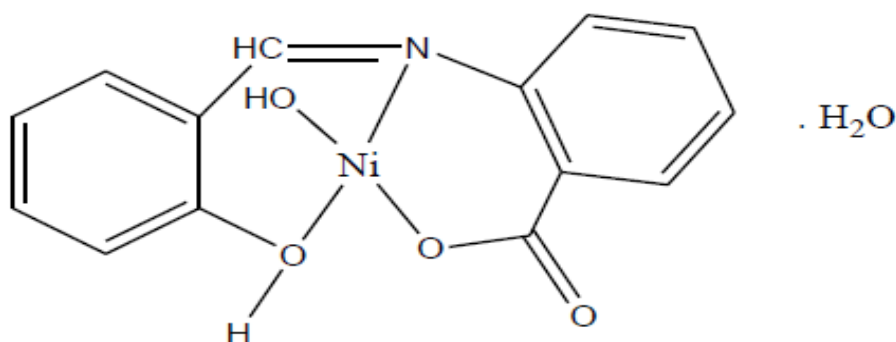


Figure n° 11: Structure complexe de nickel à base de Schiff

Des complexes de Cr(III), Ti(II) et Pb(IV) avec des ligands dérivés de salicylaldehyde et l'urée ont été préparés, caractérisés et étudiés par les différentes méthodes analytiques et spectroscopiques. L'étude a montré la nature non électrolytique des complexes préparés, la nature paramagnétique du complexe de Cr(III) et diamagnétique des deux complexes de Ti(II) et Pb(IV). Une géométrie octaédrique autour des ions métalliques a été proposée où le ligand se coordonne à travers les groupes C=N et -OH .

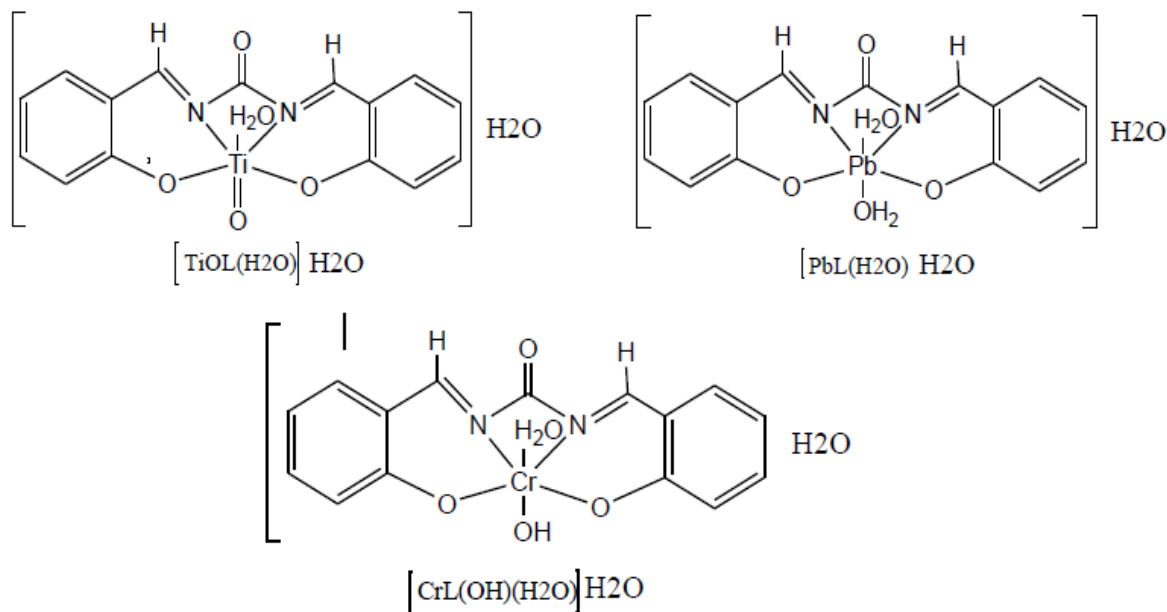


Figure n°12: Structure des complexes de Cr(III), Ti(II) et Pb(IV)

S. R. Yaul et coll [40] ont pu synthétiser un ligand base de schiff ((E)-N-(1-(5-chloro-2-hydroxy-4-méthylphényl)éthylidène)-4-nitrobenzohydrazide), par la condensation de l'hydrazide 4-nitrobenzoyl et 2-hydroxy-5-chloro-4-méthylacétophénone, suivant la réaction suivante (Figure 13) :

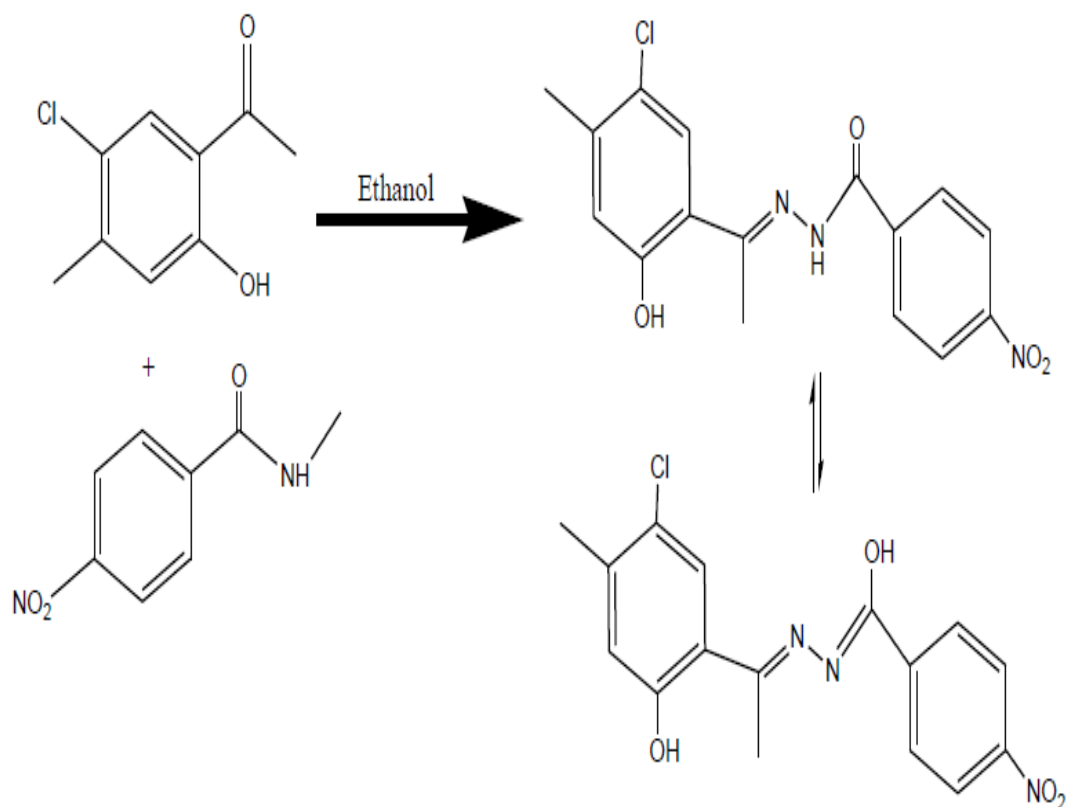


Figure 13 : Etapes de synthèse de la base de Schiff nommée : ((E)-N-(1-(5-chloro-2-hydroxy-4-methylphenyl) ethylidene)-4-nitrobenzohydrazide).

Ce ligand a été utilisé pour préparer des complexes avec les ions métalliques Ti(III), VO(IV), Cr(III), Zr(IV), Mn(III) et Fe(III). L'analyse élémentaire de ces complexes montre une stœchiométrie M : L de 1 : 1. [1]

En 1994, les mêmes auteurs ont préparé deux nouvelles bases de *Schiff* macrocycliques et acycliques contenant des groupements bis-phénol (figure 14). Ces systèmes ont également été utilisés en tant qu'extractants vis-à-vis du manganèse(II), cuivre(II) et zinc(II). La présence des groupements phénoliques dans ces ligands a engendré une nette amélioration de l'efficacité de l'extraction des trois métaux. La substitution des noyaux phénoliques par des groupements méthoxy dans ces mêmes extractants semble par ailleurs induire une diminution notable de l'extractibilité de ces ions. Par comparaison avec les bases de *Schiff* macrocycliques, leurs analogues acycliques possèdent en revanche une réactivité moyenne vis-à-vis des mêmes ions métalliques et une

meilleure solubilité dans les solvants organiques. Les complexes de cuivre(II) avec ces bases de *Schiff* acycliques ont été quantitativement extraits dans le nitrobenzène, sans la présence des paires d'ions volumineux.

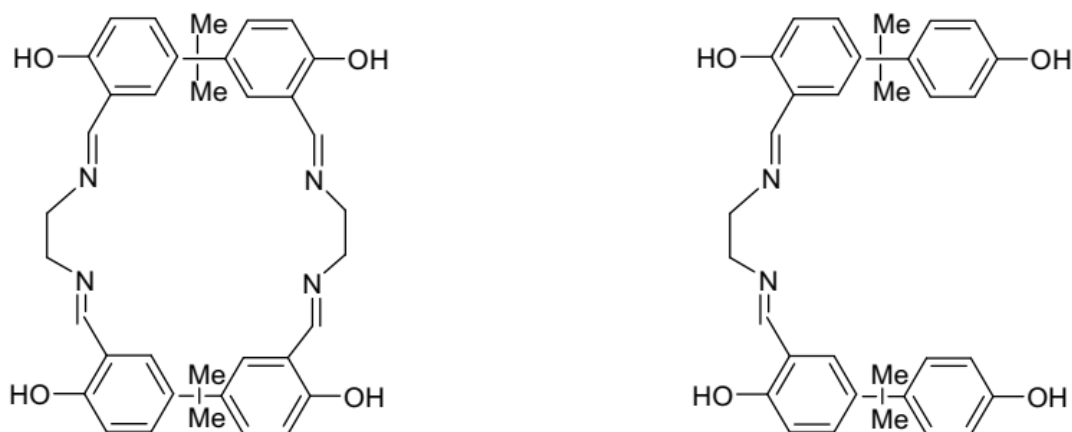


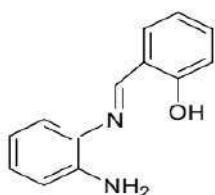
Figure n° 14 : Bases de Schiff macrocycliques et acycliques utilisées par S. Abe et coll.

D'autres ions trivalents ont aussi fait l'objet d'études extractives par les mêmes ligands cycliques et acycliques et la présence des noyaux phénolique dans ces systèmes s'est avérée exalter fortement leur extraction.

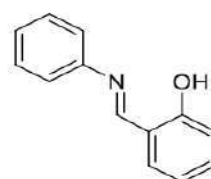
De même, la substitution des hydroxyles par des groupements méthoxy s'est avérée diminuer considérablement l'extraction des ions trivalents, au point de ne pouvoir extraire l'ion Fe(III) par exemple. Les complexes du fer(III) et du gallium(III) des systèmes macrocycliques et acycliques ont enfin été quantitativement extraits dans le nitrobenzène, en absence de contre-ions. Une bonne séparation du mélange fer(III)-fer(II), avec des proportions molaires variant entre 4:1 et 1:3 a été observée. La stœchiométrie des espèces organométalliques extraites a enfin été établie par la méthode des pentes, ce qui a révélé la coordination de Fe(III) et de Ga(III) par deux et trois ligands respectivement.

En 1997, Z. Cimmerman et coll. ont synthétisé une nouvelle série de bases de *Schiff* tri- et tétradentées dérivée du salicylaldéhyde et d'aminoalkylpyridines et les ont été utilisées dans l'extraction par solvant du cuivre(II) (figure 15). Les résultats issus des différentes

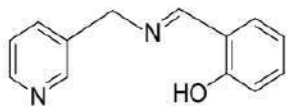
extractions ont indiqué que les pH de demi-extraction sont beaucoup plus influencés par les constantes de protonation que par le nombre de sites de coordination des extractants. Les mêmes auteurs ont enfin établi pour chaque base de *Schiff* utilisée, la concentration nécessaire dont dépendait l'extraction quantitative du cuivre(II). Ces auteurs ont enfin établi que pour une extraction quantitative, la concentration nécessaire en extractant dépendait de la structure de la base de *Schiff* utilisée.



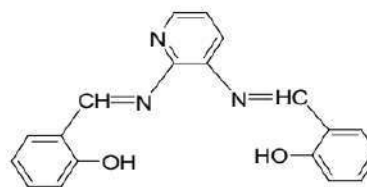
2-(2-amino-3-pyridyliminomethyl)phénol



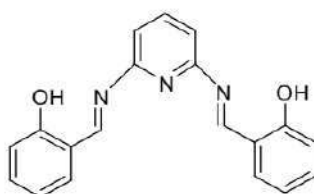
2-(2-pyridyliminomethyl)phénol



N,N'-bis(salicylidène)-2,3-pyridinediamine



2-(3-pyridylméthyliminométhyl)phénol



N,N'-bis(salicylidène)-2-pyridinediamine

Figure n°15 : Bases de Schiff issues des aminopyridines

En 2001, *D. BARKAT* a réussi dans notre laboratoire, l'extraction du cuivre(II), par utilisation d'une série de bases de *Schiff* de type anilinesalicylidènes substituées (figure16).

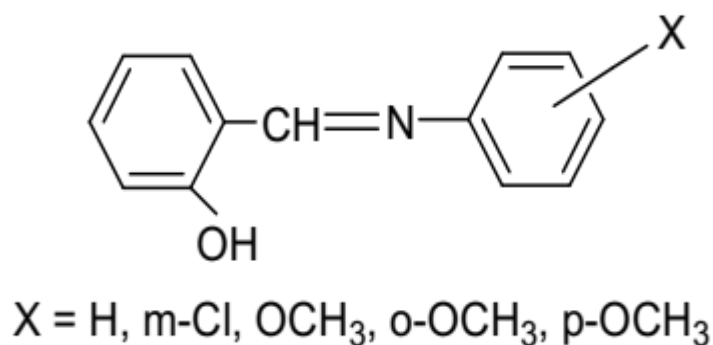


Figure n°16 : Anilinesalicylidènes substituées élaborées dans notre laboratoire.

R. A. Coxall *et coll.* ont enfin procédé en 2003, à la synthèse d'un nouvel extractant ditopique, dérivé du *H2salen*, de type salicylaldimine tétradentée, possédant des groupements amines tertiaires en guise de bras pendants. Ce ligand a été utilisé dans l'extraction liquideliquide et le transport membranaire de sels métalliques de transition divers. Les expériences de transport d'ions métalliques ont révélé une bonne sélectivité de cet extractant vis-à-vis du cuivre(II), comparé aux autres métaux, y compris le nickel(II) et le zinc(II). Le domaine de *pH* d'extraction du cuivre(II) et de l'anion sulfate associé a en outre été déterminé dans le chloroforme.

Durant la même année, N. Akkus *et coll.* ont élaboré des extractants tri-salicylaldimine hexadentées, ayant des substituants *N*-dialkylaminométhyle en position *ortho*, et les ont utilisés comme extractants ditopiques vis-à-vis de *NiSO4* et de *NiCl2*. L'extraction réalisée dans le kérosène a mis en exergue les vertus extractantes du tri-2,2',2''-{2-Hydroxy-3-(dihexylaminométhyle)-5-nonylbenzaldiminométhyle}amine vis-à-vis des sels de nickel et révélé sa sélectivité particulière pour *NiSO4* et *NiCl2*.

M. Hadj Youcef a étudié au sein de notre laboratoire durant l'année 2005, le comportement de quatre ligands bidentés de type *ortho*-hydroxy bases de Schiff, dans l'extraction du cuivre(II). Des paramètres régissant l'extraction ont été optimisés tels, le *pH*, la température, la concentration en extractant, le milieu, etc...

Les résultats obtenus ont révélé un effet notable de la nature du diluant sur l'efficacité d'extraction, se faisant dans la gamme de pH comprise entre 3,9 et 6,4. La stœchiométrie des espèces organométalliques extraites s'est avérée être de type $ML_2(HL)orgH_2O$ ou $ML_2org(H_2O)_2$, selon la structure de l'extractant utilisé.

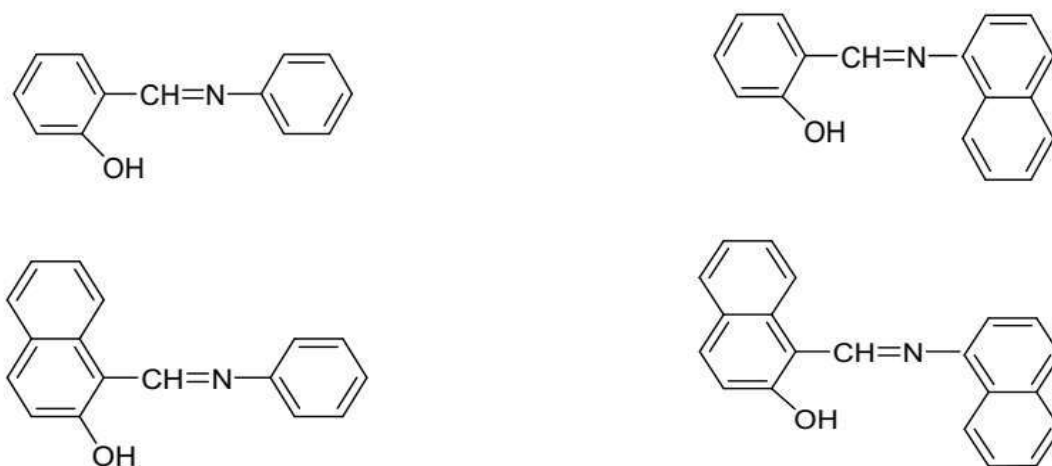


Figure n°17 : Bases de Schiff étudiées par M. Hadj Youcef

Une nouvelle base de *Schiff*, à savoir la *N, N'*-bis-(salicylaldéhyde)-1,4-bis-(paminophénoxy)butane, a par ailleurs été utilisée par *B. Ziyadanogullar et coll.* en 2007, dans l'extraction de cations $Co(II)$, $Ni(II)$ et $Cu(II)$. L'extractibilité et la sélectivité d'extraction de ces cations ont été explorées en étudiant leur distribution dans différents mélanges de solvants hétérogènes, en fonction du pH et de la concentration du ligand. Il a été établi une forte affinité extractive ainsi qu'une sélectivité particulière à l'égard du cuivre(II) notamment, à un pH égal à 7,8. Le nickel(II) et le cobalt(II) sont quant à eux extraits autour d'un pH égal à 9,2. L'ensemble des complexes extractibles se sont avérés être de stœchiométrie 1:1. *K. Saberyan et coll.* ont enfin réalisé en 2008, la synthèse et l'étude des propriétés extractantes d'une nouvelle base de *Schiff* pentadentée, dérivée de l'aldéhyde naphtholique, vis-à-vis d'une série d'actinides tétravalent ($Th(IV)$, $Zr(IV)$, $Hf(IV)$), en milieu chlorure (figure 18). Les coefficients stœchiométriques des espèces extraites ont été déterminés par la méthode des pentes. L'extraction de ces actinides dans le toluène, s'est avérée être régie par un mécanisme par échange de cations.

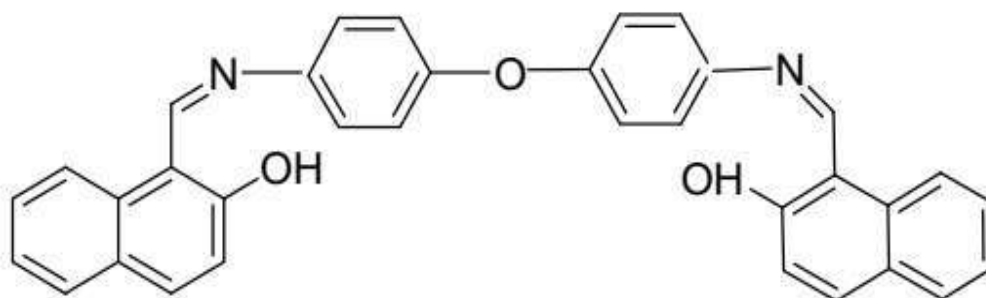


Figure n°18: Base de Schiff pentadentée dérivée de l'aldéhyde naphtholique

Une grande variété d'extractants de type bases de *Schiff* (salicylidèneanilines substituées, hexa-azatétraoxamacrocycles et salicylaldimine asymétriques, dérivées du 1-(2-aminoéthyl)pipérazine a été enfin utilisée en 2011 dans l'extraction de Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} et Ag^{2+} . La sélectivité des différents ligands vis-à-vis des cations métalliques ainsi que l'influence de leurs structures sur le mode d'extraction ont été explorées dans ces travaux.

W. Al Zoubi et coll. ont enfin procédé en 2012 à l'élaboration d'une nouvelle série de bases de *Schiff* macrocycliques à noyaux pyridiniques. L'effet du chloroforme et du dichlorométhane comme diluants a été mis en évidence lors des opérations d'extraction du cuivre(II) et du chrome(III). [11]

Chapitre II.-

Extraction liquide-liquide

Chapitre II : Extraction Liquide-Liquide

II.1. Préface :

Depuis les années 1960, l'extraction liquide-liquide est largement utilisée dans l'industrie au même titre que d'autres techniques de séparation dont la distillation, l'échange d'ions, la précipitation et plus récemment les techniques membranaires. Ce sont les industries nucléaire et pharmaceutique qui permirent ses premiers développements industriels au cours des années 1940-1950, puis l'industrie pétrolière et pétrochimique au cours des années 1955-1965.

C'est à partir de 1960 qu'elle a connu un réel essor dans le domaine de l'hydrométallurgie en permettant la récupération de métaux contenus dans des solutions aqueuses variées (cuivre, uranium, gallium, terres rares, etc.).

Actuellement, ce procédé de séparation des constituants d'un mélange et/ou de concentration est tout particulièrement utilisé lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables. [12]

II.2. DEFINITIONS

II.2.1. Procédé d'extraction

L'extraction liquide – liquide ou extraction par solvant est une technique de séparation qui permet de réaliser le transfert d'un ou plusieurs solutés initialement contenus dans une phase aqueuse liquide vers une phase organique non miscible. La phase organique est généralement constituée par un extractant dissous dans un solvant.

II.2.2. Désextraction

Opération consistant à faire ressortir le ou les solutés de l'extrait. Le plus souvent, il s'agit d'un transfert vers une 3^{ème} phase de même nature que la phase d'alimentation, sans pour autant lui être identique. [13]

II.2.3. L'extractant

L'extractant est un composé organique susceptible de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse, une espèce organométallique soluble dans la phase organique. [14]

Le choix de l'extractant pour un procédé d'extraction liquide - liquide constitue une étape cruciale pour réaliser une extraction efficace. Généralement il est déterminé suite à un compromis entre des considérations technico-économiques et propriétés physico-chimiques; cependant il est impératif que l'extractant présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquelles on peut citer [15-16]:

- Avoir un fort coefficient de distribution vis-à-vis du soluté à extraire,
- Une faible solubilité ou pratiquement une insolubilité dans l'eau, ceci dans le but de minimiser la perte en extractant dans la phase raffinat et éviter que l'opération se transforme en un simple transfert de pollution.
- Une différence de masses volumiques de l'ordre de 10% entre les phases en présence (organique et aqueuse) est requise. Ceci dans le but d'assurer une décantation aisée.

Souvent, un deuxième élément est introduit dans la phase organique (diluant) afin d'en modifier la masse volumique de l'extractant (en l'augmentant ou en l'abaissant suivant son rapport à la masse volumique de l'eau).

- Une viscosité faible moins que 3 mPa.s; la valeur de cette dernière conditionne la quantité d'énergie qu'il faudra fournir au système (agitation, pompes...) pour assurer une dispersion des phases favorable au transfert de matière, La tension interfaciale joue un rôle important puisqu'elle détermine l'efficacité de la dispersion, une tension interfaciale trop élevée est défavorable à la dispersion réciproque des phases et par conséquent à un contact moins efficace. Par contre une valeur trop basse de la tension interfaciale conduit à la formation d'émulsion stable: la décantation devient alors quasiment impossible.

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

- Pour la mise en oeuvre 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, seuls les extractants les moins volatils sont utilisés dans un appareillage ouvert.

II.2.4. Solvant (diluant)

Souvent, l'extractant est un liquide assez visqueux ou un solide. Le diluant a pour but de solubiliser l'extractant et de rendre la phase organique peu visqueuse. Il s'agit du composant prépondérant de la phase organique.

En extraction liquide-liquide, la phase organique extractante est caractérisée, outre sa capacité d'extraction, par :

- une différence de masse volumique avec l'eau permettant d'avoir une décantation aisée après contact des deux phases.
- une viscosité faible permettant d'éviter des difficultés de pompage et de faciliter le contact des deux phases et leur séparation.
- une très faible solubilité dans l'eau.
- une tension interfaciale pas trop élevée avec la phase aqueuse pour favoriser la dispersion des phases et augmenter la surface de contact mais pas trop faible pour avoir une coalescence rapide lors de la décantation ; un compromis doit être effectué.
- un coût faible et une grande disponibilité.
- de faibles dangers.

Le diluant doit dissoudre les composants de la phase extractante. Cependant, il n'a pas forcément le devoir d'extraire seul le soluté mais il doit solubiliser le complexe formé entre le soluté et l'extractant. [17]

II.2.5. Raffinat

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

II.2.6. Extrait

Phase séparé (souvent organique) qui contient le ou les solutés extraits à partir de L'autre phase (raffinat). [13]

II.3. PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

L'extraction liquide-liquide constitue une opération unitaire du génie chimique et du génie des procédés. Elle doit son origine à la chimie analytique dont les méthodes d'identification des espèces en solution sont fondées sur des techniques de séparation. Plus précisément, l'extraction liquide-liquide est un procédé qui permet la séparation de deux ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles.

Généralement, on met en contact intime une solution d'alimentation, contenant les constituants à séparer (solutés) avec une seconde phase liquide appelée solvant souvent composée d'un extractant et d'un diluant, voire d'un modificateur de phase, qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné sous le terme d'extrait, la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelée raffinat (Figure n°19). [12]

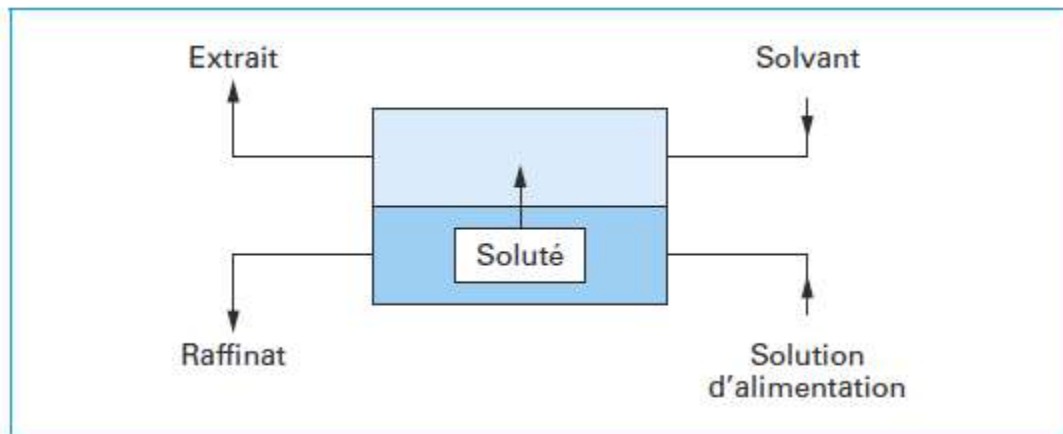


Figure n°19 : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide [12]

II.4. Evaluation du pouvoir d'extraction [18]

Pour évaluer le degré d'extraction d'une espèce pour un système d'extraction donné, on fait appel au coefficient de partition " P " ou de distribution " D ". Sur le plan pratique, la notion la plus utilisée est celle du rendement d'extraction " E ".

II.4.2. Coefficient de distribution

Le coefficient de distribution (D) se définit comme un paramètre expérimental. Il exprime le rapport des teneurs (massiques ou molaires) d'un soluté entre les deux phases lorsque l'équilibre est réalisé ; à une température donnée Il est donné par la relation:

$$D_M = \frac{[ML_n(HL)_m]_{org}}{[M^{2+}]_{aq}} \dots\dots\dots(1)$$

D'ou

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

Où

- n: le nombre de mole du métal M.
- m : la masse du métal M dans la phase aqueuse,

Cette grandeur mesure l'affinité du soluté pour les deux phases et dépend généralement de nombreux facteurs: nature et concentration du soluté, température, pH et composition du solvant.

II.4.3. Rendement ou efficacité d'extraction

L'extraction liquide-liquide d'une espèce peut être exprimée par son efficacité ou le taux de cette espèce extraite en phase organique et s'exprime en pourcentage (%). Le rendement d'une extraction (R%) est la fraction de la quantité totale d'un élément, initialement dans un volume de solution aqueuse, qui est passée dans un volume de solution organique.

$$R = 100 \frac{C_M(org)V_{org}}{[C_M(org)V_{org} + (C_M(aq)V_{aq})]} \dots\dots\dots(2)$$

Où

$$R = 100D / [D + (V_{aq}/ V_{org})] \dots\dots\dots(3)$$

La relation entre D et R est la suivante:

$$D = R / (100 - R) \cdot V_{aq} / V_{org} \dots \dots \dots (4)$$

II.4.4. Facteur de séparation

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

$$\alpha_{MN} = D_M / D_N \dots \dots \dots (5)$$

II.5. DIFFERENTS TYPES D'EXTRACTION LIQUIDE- LIQUIDE :

les types d'extraction liquide- liquide sont :

II.5.1. Extraction Simple équilibre

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

II.5.2.Extraction multiple

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

a. Extraction discontinue: on fait subir à la phase aqueuse des extractions successives en Utilisant à chaque fois une phase organique neuve.

b. Extraction continue: elle peut être réalisée par le passage continu du solvant organique à travers la solution aqueuse immobile.

c. Extraction chromatographique: la phase liquide mobile est une phase aqueuse. Elle est plus polaire que la phase stationnaire qui est une phase organique adsorbée par un support hydrophobe et poreux. [19]

II.6.Mécanismes d'extraction :

Dans un système à deux phases (aqueuse et organique), la distribution préférentielle d'un soluté minéral en faveur de la phase organique ne peut se faire que grâce à une interaction chimique forte entre Ligand en phase organique et soluté. Selon la nature des interactions mises en jeu par l'extractant, les phénomènes d'extraction ont classés en quatre catégories essentielles qui sont :

1. L'extraction par solvation
2. L'extraction par échange de cations
3. L'extraction par chélation
4. L'extraction par échange d'anions

Etant entendu que certains extractants appartenant à l'une de ces catégories peuvent, dans des conditions chimiques particulières, peuvent fonctionner exceptionnellement selon un processus propre à une autre catégorie.

II.6.1.Extraction par solvation

L'extraction par solvation est mise à profit lors de l'emploi d'extractants non acides, qui possèdent des groupements donneurs d'électron : O, N, S, P. L'extraction est réalisée par déshydratation de M_{n+} suite à la substitution, dans la première sphère d'hydratation, des molécules de H_2O par celles du solvant. L'entité extraite est une paire d'ions, électriquement neutre. Les solvatants les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools et les composés phosphorylés.

L'équilibre d'extraction du cation M_{n+} associé à l'anion A^- est régi par l'équation suivante :



Où

E: le composé organique (extractant) ou solvant,

M_{n+} : ion métallique,

X^- : contre ion ou anion associé à M_{n+} ,

Les espèces surlignées appartiennent à la phase organique.

Le coefficient stœchiométrique « l » est déterminé par la méthode des pentes qui consiste à étudier la variation logarithmique du coefficient de distribution « D » en fonction de la concentration à l'équilibre du ligand organique « $[E]$ ».

II.6.2.Extraction par Chélation

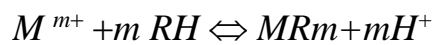
En général l'ion métallique (Mn^{+}) extrait en phase organique est solvatoé sous forme d'espèce neutre. La neutralité de la charge électrique des entités organiques et la coordination de l'élément extrait sont assurées respectivement par échange protonique et par solvatoé. Pour répondre à ces exigences lors du phénomène d'extraction par chélation, la molécule d'extractant fonctionne à la fois comme échangeur de cations et comme solvatoé. Elle doit donc renfermer, d'une part, un groupement fonctionnel acide faible $-OH$ ou $-SH$ et, d'autre part, un atome donneur d'électrons, le plus souvent un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique et d'établir avec le métal extrait une liaison chimique. C'est ce caractère de base de Lewis hydrophobe qui est à la base de la substitution des molécules d'eau de coordination par l'extractant. Dans ce cas de chélation (où l'extractant est un monoacide), le nombre de molécules chélatantes présentes dans le complexe extrait est égal à la charge du cation Mn^{+} . Il importe d'indiquer que lors de ce phénomène, l'échange ionique est combiné au processus de solvatoé. L'extraction des cations métalliques est très faible à partir des solutions aqueuses fortement acides. Néanmoins, ces solutions conviennent mieux à l'extraction en retour dite aussi réextraction ou non extraction. Les solvatoés les plus utilisés sont souvent des composés oxygénés, parmi lesquels on peut citer :

- Les alcools : éthanol, méthanol
- Les éthers : l'éther et les éthers de glycol
- Les esters : acétate d'éthyle
- Les cétones : acétone
- Les acides : acide acétique
- Diméthylformamide (DMF),
- Diméthylsulfoxyde (DMSO),
- et l'hexaméthylphosphorique triamide (HMPT)

II.6.3.Extraction par échange cationique

Les extractants appartiennent à la classe des acides et échangent leur hydrogène acide avec le cation métallique, formant ainsi un sel neutre dans la phase organique. Cependant leur efficacité d'extraction dépendra de leur pouvoir acide. Ainsi, les acides carboxyliques présentent une efficacité d'extraction plus faible que celle des acides sulfoniques et phosphoriques.

Dans le cas d'une extraction par échange de cations, la réaction entre l'acide HR^{\equiv} présent en phase organique avec le cation métallique (M^{m+}) de la phase aqueuse est la suivante :



La constante d'équilibre, K_m , est donnée par l'expression :

$$K_m = \frac{[MR_m][H^+]^m}{[M^{m+}][RH]^m}$$

Le coefficient de distribution D est donné par la relation :

$$D = \frac{M_T}{M_T} = \frac{[MR_m]}{[M^{m+}]}$$

Ce qui permet d'obtenir la relation logarithmique :

$$\log D = \log K_m + m \text{pH} + m \log [RH]$$

Lorsque le cation métallique est à l'échelle de traces, on peut négliger la consommation de l'agent extractant lors du phénomène de distribution du M^{m+} . Ceci permet d'écrire :

$$C_{RH} = [RH]$$

C_{RH} étant la concentration analytique de l'extractant. L'expression (...) devient :

$$\log D = \log K_m + m\text{pH} + m\log C_{RH}$$

Cette relation simplifiée n'est exploitable que lorsque le métal n'est extrait que sous la forme d'une seule espèce (m nombre entier) et lorsque l'extractant est en excès. Elle montre que D dépend de la constante de stabilité du complexe MR_m , de la concentration de l'extractant, de la charge du cation métallique et du pH de la solution aqueuse.

Le mécanisme d'extraction des métaux par des extractants acides, dépend souvent des propriétés du diluant utilisé. Pour les acides organophosphoriques ou carboxyliques, on assiste parfois à l'association de l'extractant en dimères ou polymères dans la phase organique. Une telle association résulte surtout de liaison hydrogène et modifie considérablement leurs propriétés extractives.

II.6.4. Extraction par échange d'anion

Les sels d'ammonium quaternaires de haut poids moléculaire tels les cations ammonium R_4N^+ dont le caractère basique est très marqué sont susceptibles d'extraire des anions de la phase aqueuse par échange avec leur contre ion (chlorure, sulfate, ...).[20]

II.7. Classement des solvants :

Il existe de nombreuses classifications des solvants : en fonction de la nature chimique du composé, de sa polarité, de ses propriétés physico-chimiques, de son secteur d'utilisation, de sa toxicité, de son origine (pétrolière ou agrosourcée),etc. On peut classer les solvants organiques selon le caractère polaire en deux catégories:

II.7.1. Solvants polaires

Sont des solvants portant des atomes porteurs de charges électriques différentes plus ou moins marquées au sein de leurs molécules tels que les liaisons OH. Ce partage inéquitable des charges transforme le couple atomique en dipôle. Ils peuvent grâce à cela se lier plus ou moins fortement à des produits eux-mêmes porteurs de charges, comme les sels minéraux, les acides, les bases, certains composés métalliques, certains sels organiques.

II.7.2. Solvants apolaires

Possèdent un moment dipolaire permanent nul. Sont des molécules qui présentent un partage égal d'électrons entre deux atomes ou en raison de la disposition symétrique des liaisons polaires. Par exemple, les hydrocarbures : benzène, alcanes linéaires, ramifiés ou cycliques, alcènes. [21]

II.8. Critères de choix du solvant

Les principaux critères requis pour un solvant sont:

- Une solubilité totale avec l'extractant.
- Être fortement hydrophobe pour que sa miscibilité avec les phases aqueuses soit la plus faible possible;
- Avoir une température d'ébullition élevée si possible supérieure à 170°C afin d'éviter son évaporation au cours du transport;
- Une faible viscosité et volatilité
- Une parfaite stabilité chimique et une absence de toxicité.
- Une tension interraciale avec l'eau supérieure à 10 mN/m.
- Avoir une constante diélectrique élevée pour permettre la dissociation et même la solubilisation des complexes non neutres formés;
- Une différence de masse volumique avec la solution aqueuse d'au moins 120kg/m³.

Les solvants les plus employés sont les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et les solvants chlorés. [21]

Chapitre III.-

Partie Expérimentale

III.1. Verreries et dispositifs utilisés :

III.1.1. Verreries et Outils:

- Ballon en verre mono col fond rond.
- Réfrigérant à boules en verre.
- Bécher 45cc.
- Cristalliseur en verre.
- Cellule en verre graduée.
- Deux tuyaux flexibles en Caoutchouc pour conduire l'eau dans le réfrigérant.
- Potence universel et deux pincettes pour maintenir le ballon et le réfrigérant.

III.1.2. dispositifs:

- Source de chaleur (chauffe ballon).
- Agitateur Magnétique.
- dessiccateur
- Thermomètre gradué.
- PH-mètre.
- Décanteur.
- Spectroscopie électronique (UV/Vis).

III.2. Produits utilisés :

- ◆ Chloroforme (CHCl_3): solvant nocif par inhalation.
- ◆ Sulfate de cuivre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: $M' = 281.09 \text{ g/mol}$.
- ◆ Sulfate de cobalt $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: $M' = 281.09 \text{ g/mol}$.
- ◆ Sulfate de nickel $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $M' = 281.09 \text{ g/mol}$.
- ◆ Sulfate de sodium (Na_2SO_4) : $M' = 142.04 \text{ g/mol}$, $C = 0.33 \text{ M}$
- ◆ Salicylidène p-toluidine (HSPT) ($\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}$): $M' = 211 \text{ g/mol}$.
- ◆ Hydroxyde de sodium (NaOH): $M' = 40 \text{ g/mol}$.

III.3. Préparation des solutions

III.3.1. Préparation des solutions aqueuse:

➤ Préparation d'une solution de concentration $C_{\text{métal}}(\text{ppm})$ de sulfate de métal de formule générale $M\text{SO}_4, x\text{H}_2\text{O}$:

- Calcule de la masse de $(M\text{SO}_4, x\text{H}_2\text{O})$ nécessaire pour préparer $C_{\text{métal}}$ de M(II) :

[M désigne le métal : Cu, Co ou Ni]

$$\begin{array}{ccc}
 & 1000 \text{ ppm} & \longrightarrow & 1 \text{ g/l} \\
 C_{\text{métal}} \text{ ppm} & m & \longrightarrow & \\
 m = (C_{\text{métal}} * 1) / 1000 & \Rightarrow & m(\text{g/l}) \text{ de } M^{2+} & \\
 & M\text{SO}_4, x\text{H}_2\text{O} & \longrightarrow & M^{+2} \\
 M'_{\text{sulfate du métal}} \text{ g/mol} & \longrightarrow & M_{\text{métal}} \text{ g/m} & \\
 m_{M\text{SO}_4, x\text{H}_2\text{O}} & \longrightarrow & m(\text{g}) &
 \end{array}$$

M' : désigne la masse molaire du constituant.

Tableau n° 2: La masse nécessaire pour préparer 500ml de la solution aqueuse de chaque métal a divers concentration en ppm.

Métal	La concentration de la solution aqueuse	La masse nécessaire pour préparer 500ml de la solution aqueuse
Cuivre	100 ppm	0.1964g
Cobalt	400 ppm	0.95g
Nickel	400 ppm	0.895g

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

On a:

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

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

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

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

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

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

- Calcule de la masse de NaOH de concentration 0.2M On a:

$$\begin{aligned} M &= 40 \text{ g/mol} \\ C &= 0.2\text{M} \\ V &= 100 \text{ ml} \\ C &= n/V \quad \text{et } n=m/M' \quad C = m/V*M' \quad m=C*V*M' \\ m_{\text{NaOH}} &= 0.2*0.1*40=0.8 \text{ g} \end{aligned}$$

$$m_{\text{NaOH}}=0.8\text{g}$$

III.3.2.Préparation des solutions organiques :

La masse molaire de laHSPT =211 g/mol

$$C=n/V \text{ et } n=m/M' \text{ et } m=n*M' \Rightarrow m = C*V*M'$$

Les masses nécessaires pour préparer les différentes concentrations d'extractant utilisées sont résumées dans le tableau 3:

Tableau n°3: La masse nécessaire pour préparer 100ml de la solution organique de la HSPT a divers concentration molaire.

Métal	Cuivre			Cobalt			Nickel		
	0.005	0.01	0.02	0.4	0.8	1.6	0.4	0.8	1.6
La concentration molaire de la HSPT dans 100 ml									
La masse (gr)	0.10	0.21	0.42	8.44	16.88	33.76	8.44	16.88	33.76

III.4.Synthèse de la base de Schiff HSPT :

La Salicylidène p-toluidine (HSPT) a été synthétisé selon le mode opératoire suivant[22] :

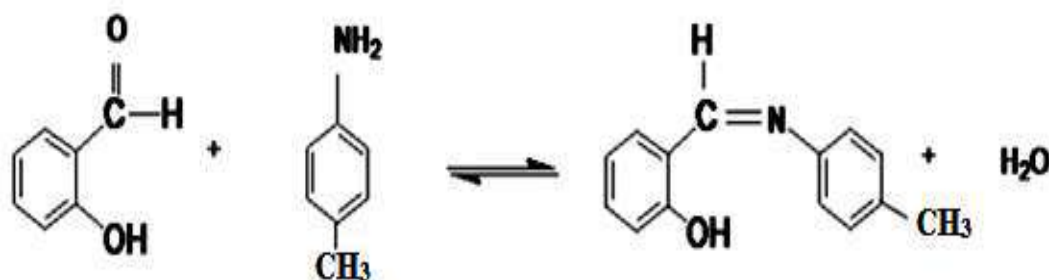


Figure n°20: Réaction de Formation de la Salicylidène p-toluidine

Des quantités équimolaires d'aldéhyde salicylique et de p-Toluidine sont dissoutes dans le minimum d'éthanol pur sont placées dans un ballon d'un col, muni d'un agitateur magnétique, d'un réfrigérant et d'un thermomètre gradué .L'ensemble est maintenu au reflux est sous agitation pendant environ deux heures(Figure n°21).

Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante, puis concentré par élimination du solvant à l'aide de l'évaporateur rotatif. Le produit solide obtenu est alors filtré puis recristallisé deux fois dans le minimum d'éthanol pur. Après, il est placé dans un dessiccateur à chlorure de calcium pendant une journée.



Figure n°21: le montage de la synthèse de laSalicylidène p-toluidine

III.4.1.Caractérisations de la HSPT :

le tableau suivantrésumé les caractérisations de la HSPT :

Tableau n°4: présente les caractérisations de la HSPT

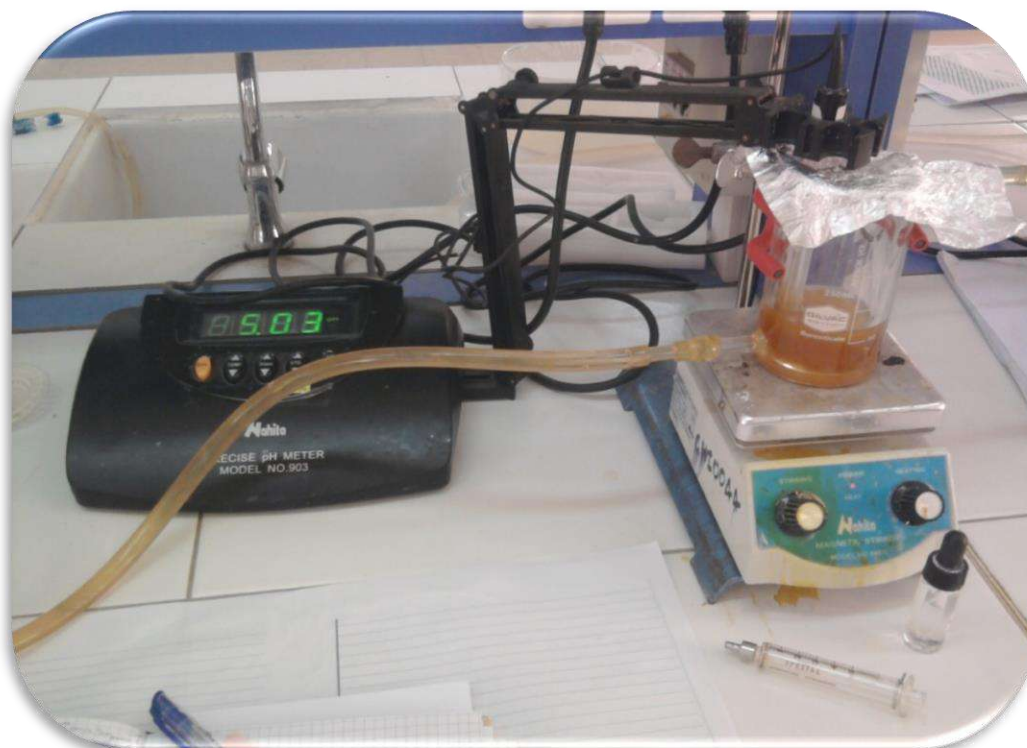
Bases de Schiff	Rendement %	Aspect et couleur	Tp de la fusion °C
HSPT	80	Cristaux jaunes	120-122

III.5.Procédure analytique de l'extraction :

Dans une cellule du verre thermo régulée à 25°C (Tableaux 22), 30ml d'une solution, aqueuse contenant à chaque fois le cuivre(II), le cobalt(II) ou le nickel (II) de concentration 100, 400 et 400 ppm, successivement, de force ionique $\mu=1$, a été agité avec 30ml de solution organique contenant différentes concentration d'extractant (HSPT).

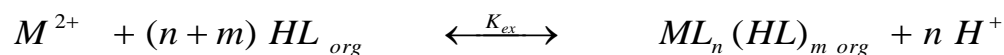
L'agitation des deux phases est assurée par un agitateur magnétique. De vitesse constante à 25°C. La variation de pH de la phase aqueuse se fait par l'ajoute de soude 0.1M pour le cuivre et 0.2M pour le cobalt et le nickel de même force ionique dans le système.

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

**Figure n°22 :** Montage de la procédure de l'extraction

III.6. Discussion des résultats :**III.7. Extraction du métal par la HSPT dans chloroforme :****III.7.1. Principe :**

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



Qui a pour constante :

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

Le coefficient de distribution du métal est définit par :

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

D'où :

$$\log D_M = \log K_{ex} + (n+m)\log [HL]_{org} + npH$$

III.7.2.A.L'extraction de cuivre par la HSPT :

Le spectre d'absorbance decuivre a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS. Ce spectre montre que lecuivre absorbe dans le domaine de visible, ou le λ_{max} est égal à 810 nm(Figure n° 23).

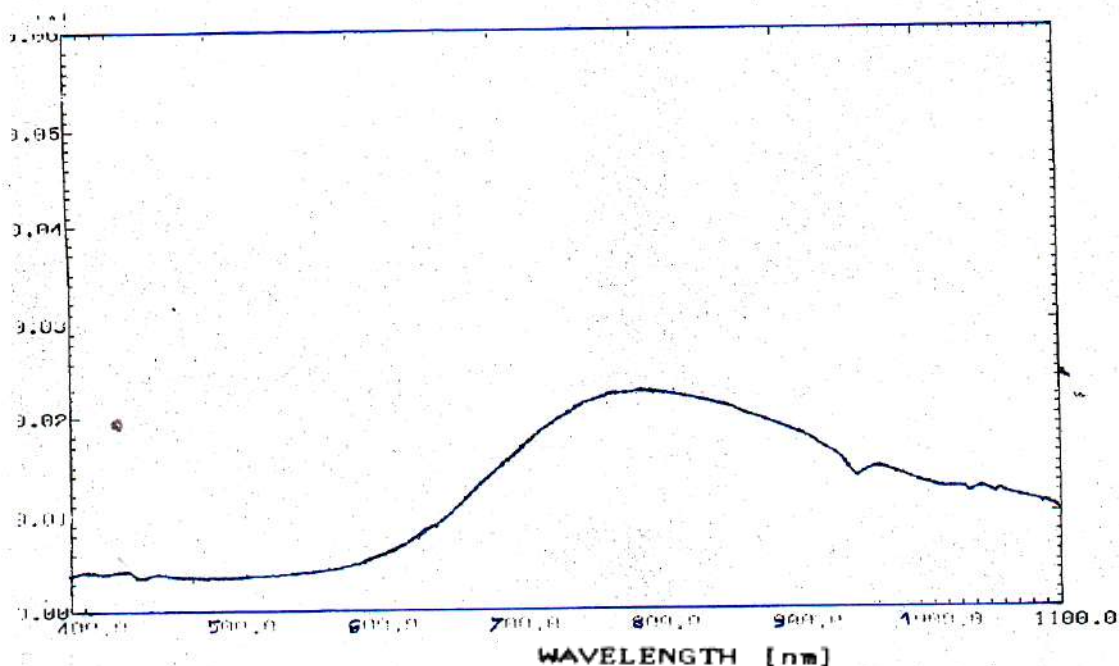


Figure n° 23: Le spectre d'absorbance de cuivre

***Effet de pH :**

L'étude de l'influence de pH sur l'extraction de cuivre (II) par la HSPT dans le chloroforme en milieu sulfate, a été réalisée par l'établissement des courbes $\log D = f(\text{pH})$ à 25°C, pour divers concentration d'extractant.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau n°5: [HSPT] = 0.005M

pH	5,57	5,69	5,85	5,98	6,11	6,29	6,5
logD	-0,54407	-0,19629	0	0,19629	0,41497	0,69897	1,23045

Tableau n°6: [HSPT]=0.01M

pH	5,19	5,39	5,52	5,7	5,88	5,98
logD	-0,69897	-0,19629	0	0,30103	0,69897	0,90309

Tableau n°7: [HSPT]=0.02M

pH	4,77	5,03	5,16	5,29	5,42	5,73
logD	-0,69897	-0,30103	0	0,19629	0,41497	1,23045

Nous avons représenté sur la Tableaux24 les courbes d'extraction $\log D = f(\text{pH})$ de Cu(II) pour divers concentrations de la HSPT dans le chloroforme.

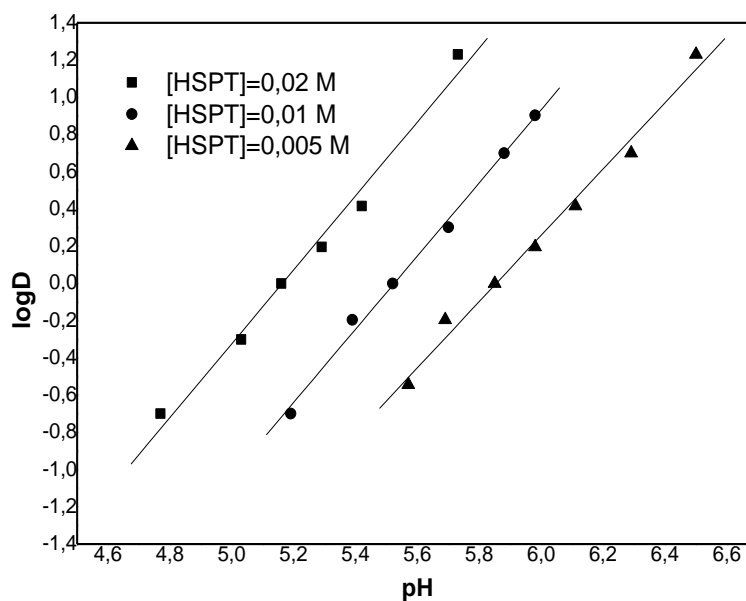


Figure n°24: l'effet de pH sur l'extraction de Cu(II) par Salicylidène p-toluidine (HSPT) dans chloroforme.

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

***Effet de la concentration de l'extractant :**

On a réalisé l'étude de la variation de $\log D = f(\log [HL]_{org})$ à pH= 5.52 et pH=5.70. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau n°8: pH= 5.52

$[HL]_{org}$ (M)	0.005	0.01	0.02
$\log [HL]_{org}$	-2.301	-2	-1.698
$\log D$	0.5818	0.0163	0.7296

Tableau n°9: pH= 5.70

$[HL]_{org}$ (M)	0.005	0.01	0.02
$\log [HL]_{org}$	-2.301	-2	-1.698
$\log D$	-0.2615	0.3712	1.0960

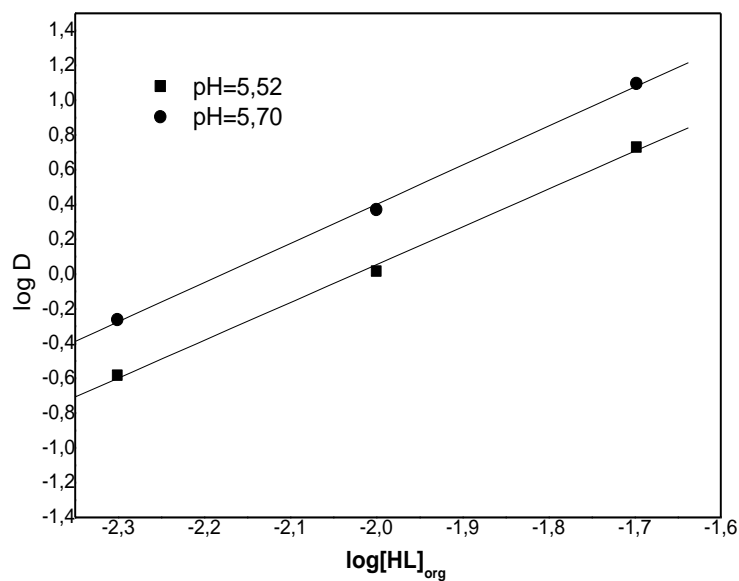


Figure n°25: l'effet de la concentration sur l'extraction de Cu(II) par Salicylidène p-toluidine(HSPT) dans chloroforme.

Les deux courbes obtenues s'avèrent des droites de pente 2.3, ce qui indique que deux espèces métallique sont extraites CuL_2 et $CuL_2(HL)$ (Figure 26).

III.8.3.A.L'extraction de cobalt par la HSPT:

Le spectre d'absorbance decobalt a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS. Ce spectre montre que le cobalt absorbe dans le domaine de visible, ou le λ_{max} est égal à 511nm(Figure n°26).

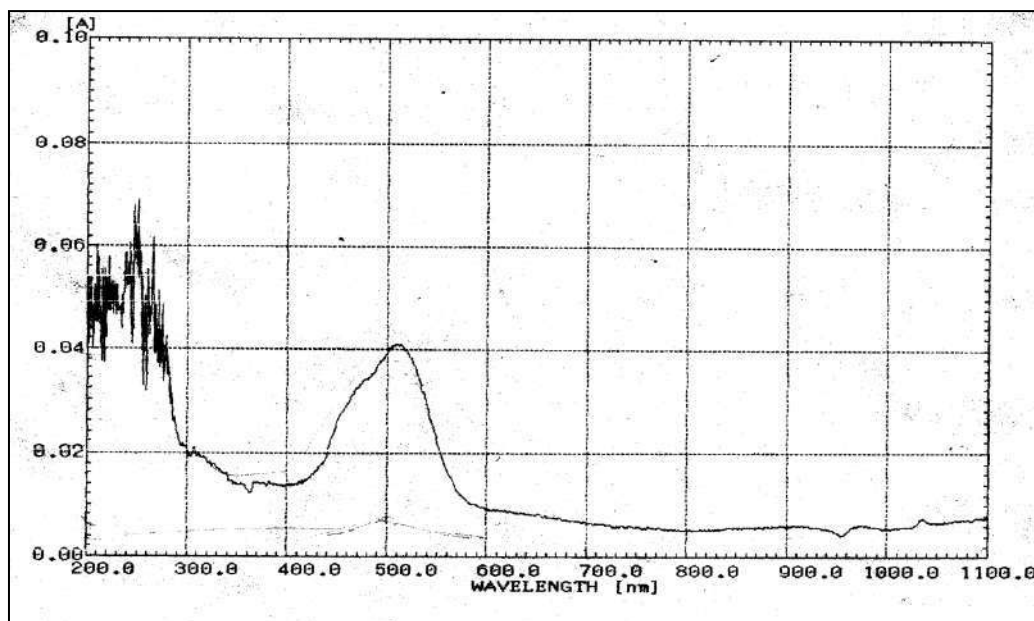


Figure n°26: Le spectre d'absorbance de cobalt.

**L'effet de pH* : L'étude de l'influence de pH sur l'extraction de cobalt(II), par la HSPT dans le chloroforme en milieu sulfate, a été réalisée par l'établissement des courbes $\log D = f(\text{pH})$ à 25°C, pour divers concentrations de l'extractant.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau n°10: [HSPT] = 0,4M

pH	6,66	6,98	7,05	7,15	7,21
logD	-1,17609	-0,63682	-0,47712	-0,28083	-0,10914

Tableau n° 11: [HSPT]=0,8M

pH	6,48	6,57	6,86	6,97	7,05
logD	-0,98528	-0,63682	-0,22185	0	0,16481

Tableau n°12: [HSPT]=1,6M

pH	6,03	6,27	6,43	6,56	6,66
log D	-1,17609	-0,73239	-0,73239	-0,10914	0,05436

Nous avons représenté sur la Figure 27, les courbes d'extraction $\log D = f(\text{pH})$ de Co(II) pour divers concentrations de la HSPT dans le chloroforme.

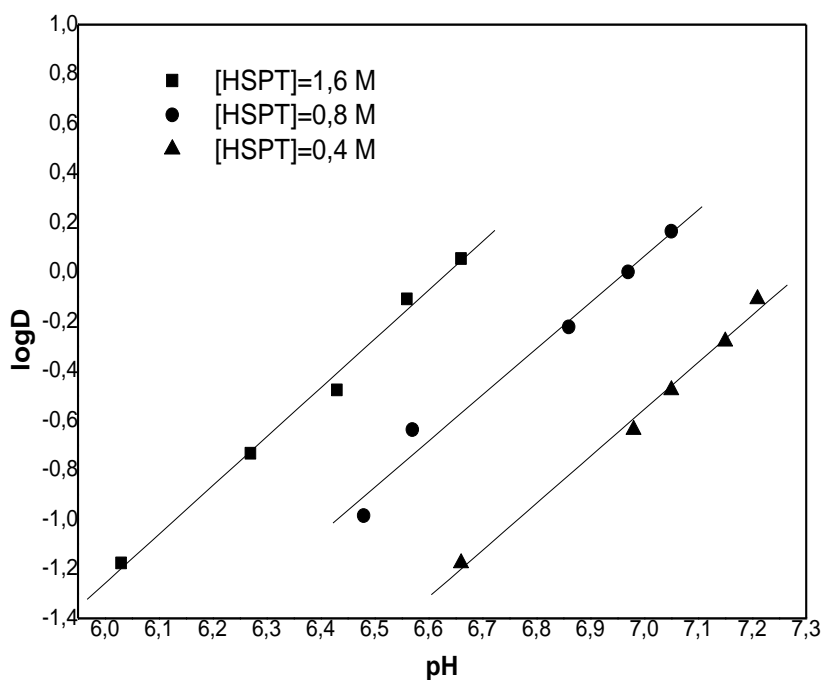


Figure n°27: l'effet de pH sur l'extraction de Co(II) par Salicylidène p-toluidine (HSPT) dans chloroforme.

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

***Effet de concentration du l'extractant :**

On a réalisé l'étude de variation de $\log D = f(\log [HL]_{org})$ à pH= 6.62 et à pH=6.68. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau n°13:pH= 6.62

[HL] _{org} (M)	0.4	0.8	1.6
log [HL] _{org}	-0,39794	-0,09691	0,20412
log D	-1.256	-0,6232	-0,0152

Tableau n°14:pH= 6.68

[HL] _{org} (M)	0.4	0.8	1.6
log [HL] _{org}	-0,39794	-0,09691	0,20412
log D	-1.1491	-0.5163	0.1040

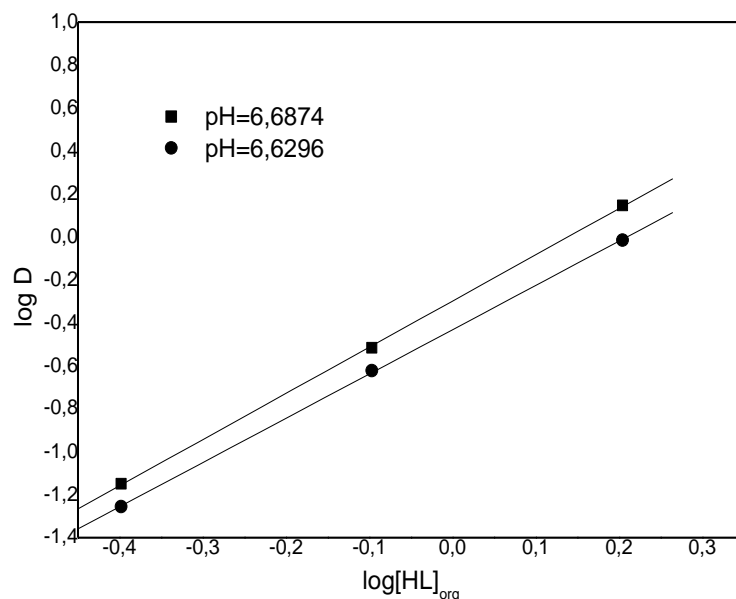


Figure n°28: l'effet de la concentration sur l'extraction de Co(II) par Salicylidène p-toluidine(HSPT) dans le chloroforme.

Les deux courbes obtenues s'avèrent des droites de pente 2.15, ce qui indique que deux espèces métallique sont extraites CoL_2 et $CoL_2(HL)$ (Figure n°30).

III.8.4.A.L'extraction de nickel par la HSPT :

Le spectre d'absorbance de nickel a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS. Ce spectre montre que lenickel absorbe dans le domaine de visible, ou le λ_{max} est égal à 720 nm(Figure n°29).

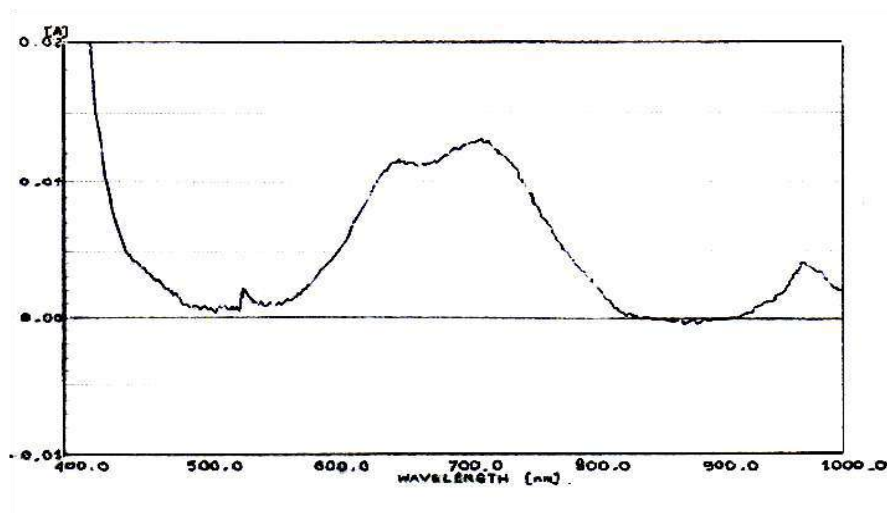


Figure n°29:Le spectre d'absorbance de nickel.

***Effet de pH :**

L'étude de l'influence de pH sur l'extraction de nickel (II), par la HSPT dans le chloroforme en milieu sulfate, a été réalisée par l'établissement des courbes $\log D=f(\text{pH})$ à 25°C, pour divers concentrations de l'extractant.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau n°15: [HSPT] = 0,4M

pH	7,05	7,22	7,34	7,5	7,63	7,76
logD	-1,20412	-0,87506	-0,66901	-0,38021	-0,1549	0,05115

Tableau n° 16: [HSPT]=0,8M

pH	6,81	7,08	7,2	7,36	7,48	7,6
logD	-1,20412	-0,66901	-0,38021	-0,1549	0,05115	0,26324

Tableau n°17: [HSPT]=1,6M

pH	6,57	6,74	6,86	7,01	7,14	7,23
logD	-0,87506	-0,51188	-0,26324	-0,05115	0,1549	0,38021

Nous avons représenté sur la Figure n°30 les courbes de la variation de $\log D=f(\text{pH})$ pour divers concentrations de la HSPT dans le chloroforme.

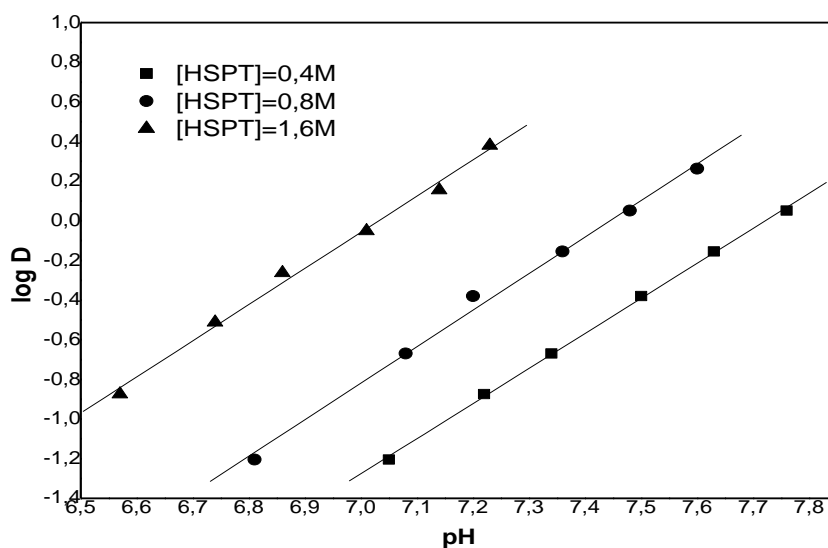


Figure n°30: l'effet de pH sur l'extraction de Ni(II) par Salicylidène p-toluidine (HSPT) dans chloroforme.

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

***Effet de la concentration de l'extractant :**

On a réalisé l'étude de la variation de $\log D = f(\log [HL]_{org})$ à $pH=7.01$ et $pH=7.18$. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau n°18: $pH= 7.01$

$[HL]_{org}$ (M)	0.4	0.8	1.6
$\log[HL]_{org}$	-0,3979	-0,0969	0,2041
$\log D$	-1.2567	-0.8022	-0.0427

Tableau n°19: $pH= 7.18$

$[HL]_{org}$ (M)	0.4	0.8	1.6
$\log[HL]_{org}$	-0,3979	-0,0969	0,2041
$\log D$	-0.9382	-0.465	0.2945

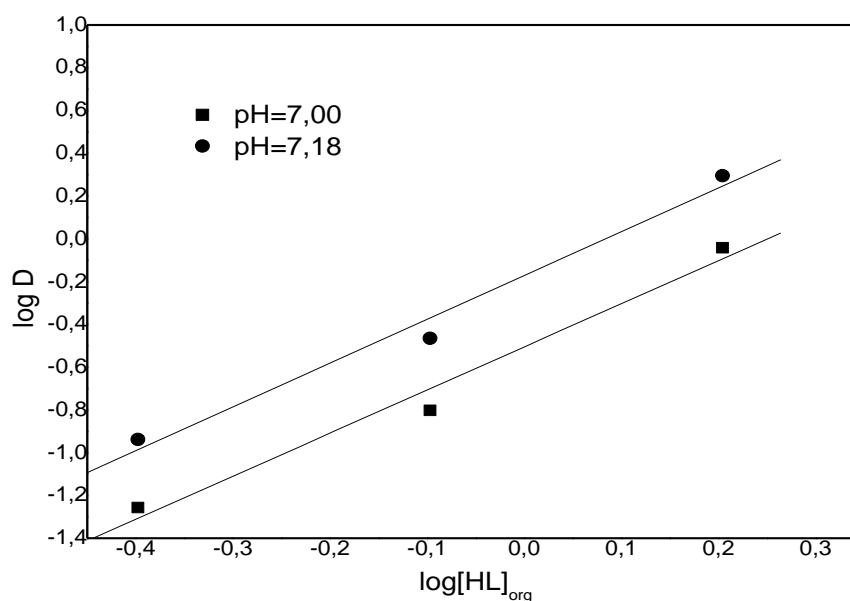
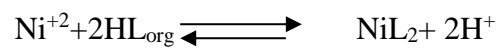


Figure n°31: l'effet de la concentration sur l'extraction de Ni(II) par Salicylidène p-toluidine(HSPT) dans chloroforme.

Les deux courbes obtenues s'avèrent des droites de pente voisine de 2, ce qui confirme la participation de deux molécules de l'extractant dans la formation de complexe métallique extrait conformément à l'équilibre :



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

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

L'écriture d'un tel équilibre joint aux résultats acquis de l'étude d'influence de pH sur l'extraction de nickel indique qu'il s'agit en réalité de l'extraction d'une espèce organométallique du type NiL_2 où l'ion Ni(II) central est entouré par deux molécules d'extractant .

Conclusion

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé la base de Schiff Salicylidene p-toluidine HSPT par condensation de l'aldéhyde salicylique et de p-Toluidine.

Après, nous avons réalisé une série d'extraction liquide-liquide des métaux lourds Cu(II), Ni(II) et Co(II) par cette base de Schiff résultante et on a obtenu des complexes binaires organométallique.

Ensuite, on a démontré l'effet de l'augmentation du pH et l'effet de variation de la concentration de la base de Schiff sur le pouvoir d'extraction.

En conséquence, les essais ont révélés que l'augmentation du pH à un impact significatif sur le procédé d'extraction et l'élévation de la concentration de la base de Schiff influence d'une manière très importante sur l'extraction des métaux de transition.

Bibliographie

Références Bibliographique :

- [1] HENNI Abd El Hak. (2013). Mémoire de Magister «Synthèses et Caractérisations des Ligands, Complexes de Zinc et Complexes de Zinc-Alcalino-terreux »–Faculté des sciences Département de Chimie- Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement, Université Abou Bekr-Be-Lkaid – TLEMCEM.
- [2] BOULEKROUNE Asma. (2013). Mémoire de Master en Chimie Spécialité : Analyse « Complexes de bases de Schiff avec Mn(II), Co(II), Ni(II) et Cu(II) : Synthèse, Caractérisation et Activité Antibactérienne », Faculté des Sciences Exactes- Département de Chimie, Université A. MIRA – BEJAIA.
- [3] Wail Al Zoubi. (2013). Article du journal scientifique « Solvent extraction of metal ions by use of Schiff bases », Yeungnam University.
- [4] <https://www.notre-planete.info>.
- [5] Y. BOUKRAA, D. BARKAT, T. BENABEDALLAH, A. TAYEB, M. KAMECH. (2006). Physical and Chemistry. Liquid.
- [6].S. IDE and M. TAKAGI.(1986).Anal. Science..
- [7] A. M. EYAL, A. M. BARIEL, K. HAJDU and J. MIZRAH. (1990). Solvent.Extractant and Ion Exchange.
- [8] FENANIR Fares. (2009). Mémoire Magister en génie pharmaceutique « Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules à effet thérapeutique contenant des ligands base de schiff » Université Ferhat Abbas de SETIF.
- [9] WALID Lamine. (2018). Thèse Doctorat en chimie « Étude théorique et expérimentale de la structure et de la réactivité de quelques complexes de coordination de zinc contenant des ligands base de Schiff », Opérée au sein de L'Université Claude Bernard Lyon 1- / UNIVERSITE DE TUNIS EL MANAR- Faculté des sciences mathématiques, physiques et naturelles de Tunis.
- [10] KADRI Mohammad Chaouki et LAKHEDARI Mohammed Amine. (2011). mémoire de master « Acylation d'une amine primaire en vue de l'obtention d'un précurseur de base de schiff »,–Faculté des sciences et de la technologie et science de la matière-Département de génie des procédés, Université Kasdi Merbah Ouargla.
- [11] BENFETTOUMA Zeyneb.(2015). Mémoire de magister « Synthèse et Caractérisation de Base de Schiff Tétradentées. Etude de leurs propriétés extractantes vis-a-vis du Nickel(II) »,Université Mohammed Boudiaf, Oran.
- [12] [:www.techniques-ingenieur.fr](http://www.techniques-ingenieur.fr).

- [13] : B. GUEZZEN. (2014). Thèse de doctorat en chimie analytique et environnement « Les liquides ioniques et le D2EHPA/TBP dans l'extraction liquide-liquide de Zn(II), Cd(II) & Hg(II) », Université de TLEMCEM.
- [14] : W. Mecibah, R. Delimi, M. Gabli, (2010). Elimination du plomb de l'acide phosphorique par électrodialyse, Communication Science & Technologie N° 8, Université d'Oran.
- [15]: E. Sabolova, S. Schlosser, J. Martak . (2001). Liquid-liquid equilibria of butyric acid in water plus solvent systems with trioctylamine as extractant, J. Chem. Eng.
- [16]: R W. Cusack, (1996). Apply liquid-liquid Extraction to today's Problems, Chem.
- [17] Ka Ho Yim. (2013). Thèse de Doctorat en Génie des Procédés « Comparaison de procédés d'extraction appliqués au domaine des biotechnologies blanches », Ecole centrale Paris.
- [18] I. Katsutoshi, B. Yashinari, Y. Kazuharu. (1988). Solvent extraction equilibrium of zinc with acidic organophosphorus compounds from aqueous solutions, *Solvent*
- [19] T. Sato, K.Sato. (1992). Liquid-liquid extraction of zinc from aqueous solutions by acid organophosphorus compounds, *Hydrometallurgy*.
- [20] Sanae BAKI SENHAJI. (2016).Thèse de Doctorat en Chimie option Matériaux et environnement « Extraction du Zinc et du Cadmium par 3-méthylquinoxaline-2-thione à partir de l'acide Mohammed V. Faculté sciences RABAT.
- [21] A. GUERDOUH. (2017).Thèse de Doctorat LMD en Chimie Industrielle ;Option Génie des Procédés et Environnement « Effet du Solvant sur L'extraction Liquide-Liquide du Cuivre(II) et du Chrome(III) par L'acide Laurique et La Salicylidèneaniline », Université de BISKRA.
- [22] H.LARBI. (2013). Mémoire magister ; « Synthèse de la poly aniline modifiée par greffage de Base de Schiff Etude de son comportement vis-à-vis des métaux bivalents » ; Université d'Oran.

Résumé

Dans ce travail, on a étudié l'extraction liquide- liquide des métaux de transition Cu, Co, Ni par le ligand base de schiff (HSPT), le travail est divisé en deux partie théorique qui renferme deux chapitres ; le premier parle de la description de la base de schiff, leur classement et leur utilisation ainsi que les métaux de transition et dans le deuxième est un rappel bibliographique sur l'extraction liquide- liquide.

La deuxième partie c'est la partie pratique ; ou on a entamer la synthèse de la base de schiff et de l'extraction des métaux lourds par le ligand base de schiff (HSPT).

Mots cle: base de schiff , extraction liquide-liquide ,métaux de transition , HSPT, Nickle NI ,Cobalt CO, Cuivre Cu.

abstract :

in this work we made the study of the liquid liquid extraction of the heavy metals by the ligand schiff base and we devided this work on two parts part theorical witch contine two chapters first centred of the descrption of the schiff base and thiers classement and thiers utilisation also the transition metals and in the second the extraction liquid liquid.in the second part is take the pratic of the extraction of the heavy metals by the the schiff base HSPT

key words : schiff base , extraction liquid liquid , transition metals ,hspt , nickle Ni , cobalt co ,cuivr cu.

ملخص:

في هذا العمل تعرضنا للاستخلاص السائل السائل للمعادن الثقيلة بالمركب قاعدة شيف حيث قسم العمل الى جزئين جزء نظري متكون من باب اول يختص بوصف قواعد شيف وتصنيفاتها واستعمالاتها ايضا المعادن الانتقالية وباب ثاني

للاستخلاص السائل السائل. في الجزء الثاني تخصص بالاستخلاص العملي للمعادن الثقيلة بالمركب قاعدة شيف HSPT

الكلمات الرئيسية : قاعدة شيف الاستخلاص سائل سائل المعادن الانتقالية HSPT النيكل NI الكوبالت CO النحاس

CU .