

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



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

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de
Doctorat en sciences en : Chimie Industrielle

Option : Génie Chimique

**Etude Thermodynamique de L'extraction des Métaux
de Transition par la Salicylidèneaniline.**

Présentée par :
AIDI AMEL

Soutenue publiquement le : 13- 01 -2013

Devant le jury composé de :

A. BOUTARFAIA	Professeur	Président	Université de Ouargla
D. BARKAT	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
A. H. MENIAI	Professeur	Examineur	Université de Constantine
M. BENCHEIKH ELHOCINE	Professeur	Examineur	Université de Constantine
M. OMARI	Professeur	Examineur	Université de Biskra
S. DJEKHABA	Maitre de Conférences `A`	Examineur	Université de Biskra

Remerciements

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

J'exprime ma profonde gratitude et mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur **D. Barkat**, chef d'équipe du laboratoire de chimie moléculaire et environnement à l'université de Biskra, pour avoir accepté de diriger cette étude, pour ses qualités humaines et pour son support scientifique, moral et matériel pendant toute la durée du travail.

Je suis très honoré de la présence de Monsieur **A. Boutarfaia**, Professeur et Recteur de l'université de Ouargla, et je le remercie d'avoir bien voulu accepter de présider ce jury malgré ses nombreuses occupations.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur **A. H. Meniai**, Professeur à l'université de Constantine, pour avoir accepté de juger ce travail et participer à ce jury de thèse.

Je remercie profondément Monsieur **M. Bencheikh Elhocine**, Professeur à l'université de Constantine, pour avoir accepté de juger ce travail et participer à ce jury de thèse.

Mes plus vifs remerciements à Monsieur **M. Omari**, Professeur et directeur du laboratoire de chimie moléculaire et environnement à l'université de Biskra, pour avoir accepté de juger ce travail.

J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur **S. Djekhaba**, Maître de conférences à l'université de Biskra, pour avoir accepté de juger ce travail et participer à ce jury de thèse.

Enfin, mes remerciements s'adressent aux enseignants et tous les personnels responsables du département de chimie industrielle.

RESUME:

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'extraction liquide-liquide du cuivre (II), cobalt(II) et nickel(II) par une base de Schiff type salicylidèneaniline en milieu sulfate, et cela afin de déterminer les meilleures paramètres d'extraction pour chaque métal.

L'extraction du cuivre (II), cobalt(II) et nickel(II) par la salicylidèneaniline a été étudié en fonction du pH, de la concentration de l'extractant et du diluant.

L'étude de l'effet du pH sur l'extraction liquide-liquide du cobalt(II), nickel(II) par salicylidèneaniline a mené à la formation d'une troisième phase dans différents solvants étudiés.

La stœchiométrie des complexes organométalliques extraits pour chaque métal a été déterminée par la méthode bi-logarithmique des pentes.

Les valeurs des constantes d'extraction pour chaque métal dans les différents solvants ont été diminuées selon l'ordre suivant:

Cyclohexane > toluène > chloroforme

Nous nous sommes intéressés par ailleurs à l'étude de l'effet de la température sur l'extraction liquide-liquide du cuivre (II), cobalt(II) et nickel(II) dans le cyclohexane.

Cette étude a montré que l'extraction de ces métaux augmente avec l'augmentation de la température.

Les paramètres thermodynamiques à savoir les enthalpies, les entropies et les énergies libres d'extraction de chaque métal ont été déterminés.

Mots clés: Extraction liquide- liquide; Cations métalliques divalents; Salicylidèneaniline; Séparation; Effet de température.

Abstract:

Solvent extraction of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) from sulfate medium with salicylideneaniline is studied with the following parameters: pH, concentration of the extractant, nature of diluent, and temperature.

The stoichiometry coefficients of the extracted complexes and their extraction constants were dependent on the nature of the diluents.

The extraction is better in the following order:

Cyclohexane > toluene > chloroform.

The temperature effect on the solvent extraction of copper(II) cobalt(II) and nickel(II) with salicylidèneaniline in cyclohexane is discussed.

Temperature dependency: the extraction increases with increasing temperature.

The equilibrium constants have been calculated as well as thermodynamic parameters extraction enthalpy, extraction entropy and free energy.

Keywords: Liquid-liquid extraction; Transition metal ions; Salicylideneaniline ; Separation; Temperature effect.

ملخص

تركز هذه الدراسة على استخلاص المعادن الإنتقالية الثنائية كالحاس، الكوبالت والنيكل بطريقة سائل- سائل في وسط كبريتي باستعمال مستخلص قاعدة شيف نوع سليسيلدان انيلين، وهذا من اجل تحديد أحسن العناصر لإستخلاص هذه المعادن. في هذا العمل تم دراسة استخلاص هذه المعادن بواسطة سليسيلدان انيلين بدلالة pH، وتركيز المستخلص و نوعية المذيب (سيكلوهكزان، طوليان، كلوروفورم).

خلال دراسة اثر pH على عملية استخلاص هذه المعادن أدى إلى ظهور طور ثالث.

إن نوع المركبات المستخلصة لكل معدن حددت بطريقة بيولوجارتمية.

في ما يخص قيم ثوابت استخلاص هذه المعادن في كل المذيبات تترتب وفق هذا الترتيب:

كلوروفورم > طوليان > سيكلوهكزان

بعد ذلك قمنا بدراسة اثر درجة الحرارة على استخلاص كل من النحاس (II)، الكوبالت (II) والنيكل (II) في سيكلوهكزان.

أظهرت هذه الدراسة أن استخلاص هذه المعادن يزداد بازدياد درجة الحرارة. قمنا بعد ذلك بحساب المتغيرات الترموديناميكية لكل معدن.

الكلمات المفتاحية:

استخلاص سائل- سائل، المعادن الإنتقالية الثنائية، سليسيلدان انيلين، المعادن الإنتقالية، تأثير درجة الحرارة.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE

02

CHAPITRE I

GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

I.1- CARACTERISTIQUES DU CUIVRE, COBALT ET NICKEL	05
I.1.1- Le cuivre	05
I.1.2- Le cobalt	05
I.1.3- Le nickel	06
I.1.4- Propriétés chimiques et physiques du cuivre, cobalt et nickel	06
I.2- GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX	07
I.2.1- Introduction	07
I.2.2- Principe de base de l'extraction liquide-liquide	07
I.2.3- Paramètres de l'extraction	08
I.2.3.1- Expression du partage	08
I.2.3.2- Efficacité d'une extraction	10
I.2.3.3- Facteur de séparation	11
I.2.4- Classification des différents systèmes d'extraction	11
I.2.4.1- Extraction par solvatation	11
I.2.4.2- Extraction par échange de cations	12
I.2.4.3- Extraction par chélation	13
I.2.4.4- Extraction par échange d'anions	13
I.2.5- Choix du diluant	13
I.2.6- Effet de la force ionique	15

I.2.7- Mélanges d'extractants et le synergisme	15
I.2.7.1- Définition	16
I.2.7.2- Système synergique	17
I.3- ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES	18
I.3.1- Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par les principaux extractants usuels	19
I.3.1.1- Rappels bibliographiques sur les bases de Schiff	26
I.3.2- Rappels Bibliographiques sur l'effet de la température sur l'extraction des métaux	36

CHAPITRE II

SYNTHESE, CARACTERISATION ET ETUDE STRUCTURALE DE LA SALICYLIDENEANILINE

II.1- PARTIE EXPERIMENTALE	47
II.1.1- Techniques et appareillages	47
II.1.2- Mode opératoire	47
II.1.2.1- Synthèse de la salicylidèneaniline	47
II.2- DISCUSSION DES RESULTATS	48
II.2.1- Synthèse et caractérisation de la salicylidèneaniline	48
II.2.2- Spectroscopie électronique et équilibre céto-énolique	50

CHAPITRE III

ETUDE DE L'EXTRACTION DU CUIVRE(II), COBALT(II) ET NICKEL(II) PAR LA SALICYLIDENEANILINE

III.1- PARTIE EXPERIMENTALE	54
III.1.1- Produits et solutions	54
III.1.2- Techniques et appareillages utilisés	54
III.1.3- Procédure analytique de l'extraction	54

III.2- DISCUSSION DES RESULTATS	55
III.2.1- EXTRACTION DU CUIVRE(II)	56
III.2.1.1- Effet du pH	56
III.2.1.2- Effet de la concentration de l'extractant	59
III.2.1.3- Effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II) par HSA	67
III.2.2- EXTRACTION DU COBALT(II)	69
III.2.2.1- Effet du pH	69
III.2.2.2- Effet de la concentration de l'extractant	73
III.2.2.3- Effet du diluant sur l'extraction du cobalt(II) par HSA	84
III.2.3- EXTRACTION DU NICKEL(II)	85
III.2.3.1- Effet du pH	85
III.2.3.2- Effet de la concentration de l'extractant	89
III.2.3.3- Effet du diluant sur l'extraction du nickel(II) par HSA	96

CHAPITRE IV

EFFET DE LA TEMPERATURE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU CUIVRE(II), COBALT(II) ET NICKEL(II) PAR LA SALICYLIDENEANILINE

IV.1- PARTIE EXPERIMENTAL	99
IV.1.1- Techniques et appareillages utilisés	99
IV.1.2- Procédure analytique de l'extraction	99
IV.2- DISCUSSION DES RESULTATS	99
IV.2.1- Effet de la température sur l'extraction de cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II)	99
IV.2.1.1- Paramètres thermodynamiques d'extraction de cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II)	104
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	111
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	114

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

Schéma 1: Isomère syn et anti d'une hydroxyoxime.	22
Schéma 2: Isomères syn et anti de l'oxime	22
Schéma 3: Condensation des amines primaires avec les composés carbonylés.	26
Schéma 4: Déshydratation des amino alcools.	26
Schéma 5: Différents types de ligands base de Schiff.	28
Schéma 6: Structure des bases de Schiff.	29
Schéma 7: Structure de l'extractant Salen.	30
Schéma 8: Structures des extractants bases de Schiff issues des aminophénols	31
Schéma 9: Structure des anilinesalicylidènes substituée.	31
Schéma 10: Structure des o-hydroxy bases de Schiff.	32
Schéma 11: Structure des complexes.	33
Schéma 12: Structure des complexes; M = Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II).	34
Schéma 13: Structure des complexes; M = Co(II), Ni(II), et Cu(II) ; R=CH ₃ , H.	34
Schéma 14: Structure des complexes; M = Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II).	35
Schéma 15: Structure de la N- isonicotinamido-4-chlorobenzalaldimine.	35
Schéma 16: Structure de la N,N'-p-phenylene bis (5-amino-2- methoxy-phenol).	36
Schéma 17: Structure de BEHPA et BPIE.	43
Schéma 18: Structure de la salicylidèneaniline (HSA).	45

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE II

SYNTHESE, CARACTERISATION ET ETUDE STRUCTURALE DE LA SALICYLIDENEANILINE

- Figure 1:** Spectre infrarouge de la salicylidèneaniline. 49
- Figure 2:** Spectroscopie électroniques. Effet de solvant sur l'équilibre céto-énolique dans la base de Schiff A 51
- Figure 3:** Spectres électroniques de la salicylidèneaniline dans différents solvants. 52

CHAPITRE III

ETUDE DE L'EXTRACTION DU CUIVRE(II), COBALT(II) ET NICKEL(II) PAR LA SALICYLIDENEANILINE

- Figure 4:** Influence du pH sur l'extraction du cuivre(II). 56
Phase organique: HSA dans le cyclohexane.
- Figure 5:** Influence du pH sur l'extraction du cuivre(II). 57
Phase organique: HSA dans le toluène.
- Figure 6:** Influence du pH sur l'extraction du cuivre(II). 58
Phase organique: HSA dans le chloroforme.
- Figure 7:** Influence de la concentration de HSA sur l'extraction du cuivre(II). 59
Phase organique: HSA dans cyclohexane.
- Figure 8:** Influence de la concentration de HSA sur l'extraction du cuivre(II). 60
Phase organique: HSA dans le toluène.
- Figure 9:** Influence de la concentration de HSA sur l'extraction du cuivre(II). 61
Phase organique: HSA dans le chloroforme.
- Figure 10:** Effet de la concentration de HSA sur l'équilibre d'extraction du cuivre(II) dans le chloroforme à 25°C. 63
- Figure 11:** Spectres électroniques du complexe de cuivre avec HSA dans: 65
A: cyclohexane B: toluène C: chloroforme

Figure 12: Effet du pH sur l'extraction du cuivre(II) par HSA dans différents solvants; [HSA]= 0,01 M à 25°C.	67
Figure 13: Influence du pH sur l'extraction du cobalt(II). Phase organique: HSA dans le cyclohexane.	70
Figure 14: Influence du pH sur l'extraction du cobalt(II). Phase organique: HSA dans le toluène.	71
Figure 15: Influence du pH sur l'extraction du cobalt(II). Phase organique: HSA dans le chloroforme.	72
Figure 16: Influence de la concentration de HSA sur l'extraction du cobalt(II). Phase organique: HSA dans le cyclohexane.	74
Figure 17: Influence de la concentration de HSA sur l'extraction du cobalt(II). Phase organique: HSA dans le toluène.	75
Figure 18: Influence de la concentration de HSA sur l'extraction du cobalt(II). Phase organique: HSA dans le chloroforme.	76
Figure 19: Effet de la concentration de HSA sur l'équilibre d'extraction du cobalt(II) dans le chloroforme à 25°C.	79
Figure 20: Spectres électroniques du complexe de cobalt avec HSA A: cyclohexane B: toluène C: chloroforme	81
Figure 21: Effet du pH sur l'extraction du cobalt(II) par HSA dans différents solvants; [HSA]=0,01 M à 25°C.	84
Figure 22: Influence du pH sur l'extraction du nickel(II). Phase organique: HSA dans le cyclohexane.	86
Figure 23: Influence du pH sur l'extraction du nickel(II). Phase organique: HSA dans le toluène.	87
Figure 24: Influence du pH sur l'extraction du nickel(II). Phase organique: HSA dans le chloroforme.	88
Figure 25: Influence de la concentration de HSA sur l'extraction du nickel(II). Phase organique: HSA dans le cyclohexane.	90
Figure 26: Influence de la concentration de HSA sur l'extraction du nickel(II). Phase organique: HSA dans le toluène.	91
Figure 27: Influence de la concentration de HSA sur l'extraction du nickel(II). Phase organique: HSA dans le chloroforme.	92

Figure 28: Spectres électroniques du complexe de nickel avec HSA dans: A: cyclohexane B: toluène C: chloroforme	94
Figure 29: Effet du pH sur l'extraction du nickel(II) par HSA dans différents solvants; [HSA]=0,01 M à 25°C.	96

CHAPITRE IV

EFFET DE LA TEMPERATURE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU CUIVRE(II), COBALT(II) ET NICKEL(II) PAR LA SALICYLIDENEANILIN

Figure 30: Extraction de cuivre(II) en milieu sulfate 0.33M par la HSA dans le cyclohexane [HSA]= 0.01M. Influence de la température.	100
Figure 31: Extraction de cobalt(II), milieu sulfate 0.33M par la HSA dans le cyclohexane [HSA]= 0.01M. Influence de la température.	101
Figure 32: Extraction de nickel(II) en milieu sulfate 0.33M par la HSA dans le cyclohexane [HSA]= 0.01M. Influence de la température.	102
Figure 33: Influence de la température sur la constante d'extraction du cuivre(II) par la HSA dans le cyclohexane.	105
Figure 34: Influence de la température sur la constante d'extraction du cobalt(II) par la HSA dans le cyclohexane.	106
Figure 35: Influence de la température sur la constante d'extraction du nickel(II) par la HSA dans le cyclohexane	107

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

Tableau 1: Principaux solvants organiques utilisés en extraction liquide-liquide.	14
Tableau 2: Les valeurs de $\log K_{ex}$ du zinc(II), du cadmium(II) et du cuivre(II) dans différents diluants.	25
Tableau 3: Valeurs des constantes d'extraction du cuivre(II).	32
Tableau 4: Valeurs de $\log K_{ex}$ d'extraction du Pr, Gd et Yb avec HTTA dans C_6H_6 , $CHCl_3$ et CCl_4 à différentes températures.	37
Tableau 5: Paramètres thermodynamiques d'extraction de Pr, Gd et Yb avec thenoyltrifluoroacetone (HTTA).	38
Tableau 6: Valeurs de la constante d'extraction (K_{ex}) du cuivre(II) par l'acide oléique dans le toluène.	39
Tableau 7: Effet de la température sur la constante d'équilibre du Co et Ni par CYANEX 272.	40
Tableau 8: Paramètres thermodynamiques d'extraction du Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , et Ni^{2+} par H2MEHP dans l'o-xylène.	42
Tableau 9: Paramètres thermodynamiques d'extraction du cuivre(II), par CYANEX 302 dans le kérosène à partir des différents milieux aqueux.	42
Tableau 10: Valeurs de la constante d'extraction(K_{ex}) du Zn(II), Cd(II) et Pb(II) par le DEHPA dans le cyclohexane à différentes températures.	44
Tableau 11: Paramètres thermodynamiques d'extraction du Zn(II), Cd(II) et Pb(II) par le DEHPA dans le cyclohexane à 298°K.	44
Tableau 12: Paramètres thermodynamiques d'extraction du Zn(II), Cd(II) et Pb(II) par le BPIE.	44

CHAPITRE II

SYNTHESE, CARACTERISATION ET ETUDE STRUCTURALE DE LA SALICYLIDENEANILINE

Tableau 13: Caractéristique physique et Spectroscopie infrarouge de la salicylidèneaniline.	48
--	----

CHAPITRE III

ETUDE DE L'EXTRACTION DU CUIVRE(II), COBALT(II) ET NICKEL(II) PAR LA SALICYLIDENEANILINE

Tableau 14: Valeurs de $\log K_{ex}$ d'extraction du cuivre(II) pour 0,01 M de HSA en milieu sulfate 0,33 M à 25°C.	68
Tableau 15: Valeurs de $\log K_{ex}$ d'extraction du cobalt(II) pour 0.01 M de HSA en milieu sulfate 0.33 M à 25°C.	85
Tableau 16: Valeurs de $\log K_{ex}$ d'extraction du nickel(II) pour 0,01 M de HSA en milieu sulfate 0,33 M à 25°C.	97

CHAPITRE IV

EFFET DE LA TEMPERATURE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU CUIVRE(II), COBALT(II) ET NICKEL(II) PAR LA SALICYLIDENEANILIN

Tableau 17: Valeurs de $\log K_{ex}$ d'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) avec $[HSA]= 0.01M$ à différentes températures.	103
Tableau 18: Paramètres thermodynamiques d'extraction de cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II).	108

INTRODUCTION GENERALE

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation qui demeure la plus fortement utilisée, recouvrant ainsi un champ d'applications industrielles et analytiques très importants telles que; le nucléaire (purification de l'uranium), la pétrochimie (séparation d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques), ou encore à la détoxification des effluents industriels pollués pour la protection de l'environnement (recyclage de métaux tels que le chrome à partir de déchets).

Elle permet de séparer une grande variété de solutés (métaux, acides, molécules organiques telles que le phénol ou les colorants) à partir de solutions aqueuses (effluents industriels,..). Elle repose sur la différence de solubilité du soluté entre deux phases non totalement miscibles, l'une aqueuse et l'autre organique. Celle-ci est généralement constituée d'un extractant approprié assurant le rôle chimique dans le processus d'extraction mélangé avec un diluant inerte, généralement un hydrocarbure aliphatique saturé.

Tout au long du développement de cette technique, différents types d'extractants organiques ont été utilisés. Il s'agit généralement de composés organiques dotés d'un fort pouvoir de coordination vis-à-vis des ions métalliques.

Les hydroxy bases de Schiff ont été utilisés comme extractants dans les procédés d'extraction liquide-liquide pour la séparation et la purification d'un certains nombres des métaux, grâce à leurs bonnes propriétés physico-chimiques.

Dans ce contexte, nous avons entrepris dans ce travail l'étude de l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) en milieu sulfate par la salicylidèneaniline. Le but consiste à déterminer pour chaque métal les principaux paramètres d'extraction.

La détermination et l'amélioration de ces paramètres se feront par la variation du pH, de la concentration de l'extractant, la variation de la nature du diluant et de la température d'extraction.

Nous nous sommes par ailleurs intéressés à l'étude de l'effet de la température sur l'extraction liquide-liquide pour chaque métal par la salicylidèneaniline, et cela afin de déterminer les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie et l'entropie et l'énergie libre d'extraction.

Sur la base de ces données, la présentation de notre travail est scindée en quatre chapitres principaux.

Le premier chapitre, concerne les généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux ainsi que les rappels bibliographiques concernant les différents extractants utilisés en générale et les bases de Schiff en particulier.

Le deuxième chapitre, est consacré à la synthèse et la caractérisation ainsi qu'à l'étude structurale des bases de Schiff du type salicylidèneaniline.

Dans le troisième chapitre, nous exposerons les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par la salicylidèneaniline en fonction des paramètres pH, concentration de l'extractant, et le diluant.

Le dernier chapitre est réservé a la présentation des résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'effet de la température sur l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par la salicylidèneaniline.

Nous terminons enfin cette présente thèse par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

CHAPITRE I

GENERALITES ET ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

I.1- CARACTERISTIQUES DU CUIVRE, COBALT ET NICKEL

I.1.1-Le cuivre

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

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

Le sulfate de cuivre et ses formes hydratées font partie des sels de cuivre les plus courant. C'est un composé formé par la combinaison d'un ion cuivre (Cu^{2+}) et d'un ion sulfate (SO_4^{2-}). Les formes les plus commercialisé du sulfate de cuivre sont ses formes soit hydratées; pentahydraté de formule $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et avec une ou trois molécules d'eau d'hydratation. Soit anhydre de formule CuSO_4 [1,2].

I.1.2- Le cobalt

Le cobalt (Co) a été découvert par Georg Brandt vers 1735, est un élément chimique de la série des métaux de transition. C'est un métal dur, gris, brillant et ferromagnétique. Il ne réagit ni avec l'eau, ni avec l'air à température ambiante.

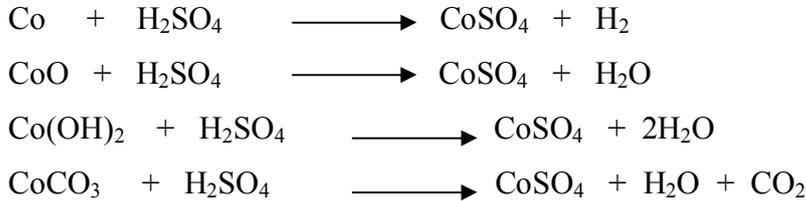
Le cobalt est un élément utilisé dans les batteries, dans les alliages résistants à l'usure.

En solution, le cobalt peut exister aux états d'oxydation +II et +III, l'état +II (Co^{2+}) étant considéré comme le plus stable dans la plupart des conditions environnementales.

Le sulfate de cobalt et ses formes hydratées font partie des sels de cobalt les plus courant.

C'est un composé inorganique de formule CoSO_4 , c'est le sel de cobalt bivalent de l'acide sulfurique. Les formes de ce composé les plus commercialisé sont ses formes hydratées $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, et $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Le sulfate de cobalt peut être obtenu à partir de plusieurs réactifs : le cobalt métallique, l'oxyde de cobalt(II) l'hydroxyde de cobalt(II) et le carbonate de cobalt(II) [1,3].



I.1.3- Le nickel

Le nickel(Ni) a été découvert par Axel Fredrik Cronstedt en 1751, est un métal blanc argenté, brillant, dur, malléable et ductile. Résiste à la corrosion, soluble dans les acides, excepté HNO₃, ne réagit pas avec les alcalin. Il a des propriétés mécaniques voisines de celles du fer et sert à la préparation de nombreux alliages, en particulier des aciers au nickel.

Grâce à sa résistance à l'oxydation et à la corrosion, il est utilisé dans les pièces de monnaie, pour le plaquage du fer, du cuivre.

A l'état naturel, le nickel est un mélange de 5 isotopes stables ⁵⁸Ni(68.25%), ⁶⁰Ni(26.10%), ⁶¹Ni(1.15%), ⁶²Ni(3.60%) et ⁶⁴Ni(0.90%) et de 6 autres instables [1].

I.1.4- Propriétés chimiques et physiques du cuivre, cobalt et nickel [4]

Symbole chimique	Cu	Co	Ni
Numéro atomique	29	27	28
Masse atomique g.mol ⁻¹	63.546	58,9332	58,71
Masse volumique g.cm ⁻³ à 20°C	8,96	8,9	8,902
Température de Fusion °C	1084.62	1495	1452
Température d'ébullition °C	2562	2927	2732
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁹ 4s ²	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Isotopes	de 63 à 67	de 56 à 60	de 56 à 66
Conductivité électrique (S/m)	59.6*10 ⁶	17.2*10 ⁶	14.3*10 ⁶
Conductivité thermique à 0-100°C W/(m.K)	401	100	90,7

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

I.2.1- Introduction

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

Une phase aqueuse de cations métalliques, et une phase organique appelée solvant, contenant un ou plusieurs extractants en solution dans un diluant organique.

L'extraction par solvant s'effectue en deux étapes:

- La première consiste à mettre en contact intime des deux phases par brassage (agitation) durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre et à réaliser le passage de soluté métallique (M) d'une phase à une autre.
- Au cours de la seconde, on sépare les deux phases par décantation naturelle sous l'effet de la gravité naturelle à laquelle peut s'ajouter, dans certains cas, la mise en œuvre d'autres forces (force centrifuge).

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

L'extraction liquide-liquide présente de nombreux avantages: c'est une méthode de mise en œuvre relativement facile et elle s'applique à de très nombreuses substances [5-7].

I.2.2- Principe de base de l'extraction liquide - liquide

Le principe de l'extraction liquide –liquide est fondé sur la distribution de soluté métallique M entre les deux phases aqueuse et organique immiscibles. Durant ce transport, le potentiel chimique du soluté en phase organique augmente tandis que celui de la phase aqueuse diminue. A l'équilibre, les potentiels chimiques du soluté M sont égaux dans les deux phases; on peut donc écrire [7,8]:

$$\mu_{aqu} = \mu_{org}$$

μ : Potentiel chimique.

org: Désigne les espèces chimiques dans la phase organique.

aq: Désigne les espèces chimiques dans la phase aqueuse.

$$\mu_{aqu} = \mu_{aqu}^{\circ} + RT \ln a_{aqu}$$

$$\mu_{org} = \mu_{org}^{\circ} + RT \ln a_{org}$$

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

a : Activité chimique de M.

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

T : Température en °C.

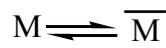
R : Constante des gaz parfaits.

P : Constante de partition.

I.2.3- Paramètres de l'extraction

I.2.3-1- Expression du partage

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



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

$$K = \frac{a_{\overline{M}}}{a_M} \quad (1')$$

Avec:

a_M : Activité de M dans la phase aqueuse

$a_{\overline{M}}$: Activité de M dans la phase organique.

L'activité chimique " a " est liée à la concentration $[M]$ par la loi Nernst (dans l'échelle des molarités):

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

$$a_M = \frac{[M] \gamma_M}{C_o}$$

Avec

γ_M : Coefficient d'activité de l'espèce M.

[M] : Concentration molaire de l'espèce M.

C_o : Concentration de référence, qui par convention est égale à 1 mol.L⁻¹.

L'expression (1') devient alors:

$$K = \frac{[\overline{M}]}{[M]} \frac{\gamma_{\overline{M}}}{\gamma_M} \quad (2')$$

En fonction de la concentration du milieu aqueux, trois cas peuvent se présenter:

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

$$\lim_{C \rightarrow 0} \frac{a_{org}}{a_{aqu}} = \frac{C_{org}}{C_{aqu}}$$

L'expression de la constante d'équilibre devient alors:

$$K = \frac{[\overline{M}]}{[M]}$$

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

$$K = \frac{[\overline{M}]}{[M]} .cte$$

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

$$K' = \frac{[\overline{M}]}{[M]}$$

- 3) La force ionique ne peut pas être considérée comme constante dans ce cas, la constante d'équilibre s'exprime suivant l'expression (2').

Pour évaluer le degré d'extraction, on utilise le coefficient de distribution D, qui ne tient compte que de la concentration globale de l'élément M dans chaque phase.

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

$$D = \frac{[\overline{M}]}{[M]}$$

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

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

Une extraction dite faible, si le coefficient de distribution est inférieur à 1 ($D < 1$).

Une forte extraction, si le coefficient de distribution est supérieur à 1 ($D \gg 1$) [9].

I.2.3.2- Efficacité d'une extraction

L'efficacité dans l'extraction liquide-liquide peut être exprimée par l'expression suivante:

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

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

Quand les volumes des deux phases sont égaux $V_{aqu} = V_{org}$.

$$E\% = 100 \frac{D}{D + 1}$$

I.2.3.3- Facteur de séparation

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

$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N}$$

D_M : Coefficient de distribution de l'espèce M.

D_N : Coefficient de distribution de l'espèce N.

I.2.4- Classification des différents systèmes d'extraction

La classification est basée sur la nature des interactions entre les espèces métalliques extraites et les extractants. On distingue principalement quatre types d'extraction [6]:

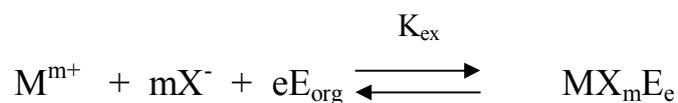
- ✓ Extraction par solvation;
- ✓ Extraction par échange de cations;
- ✓ Extraction par chélation;
- ✓ Extraction par échange d'anions.

I.2.4.1- Extraction par solvation

Un composé organique extractant est dit solvant s'il possède un atome (d'oxygène, de soufre, d'azote ou de phosphore) susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison de coordination avec certains atomes métalliques.

Un tel composé possède en général des propriétés extractives vis-à-vis des sels métalliques neutres.

Si on note E le composé organique extractant, M^{m+} cation métallique à extraire et X^- l'anion qui lui est associé en phase aqueuse, l'équilibre d'extraction s'écrit de la façon suivante:



Dont la constante d'extraction est:

$$K_{ex} = \frac{[MX_m E_e]_{org}}{[M^{m+}][X^-]^m [E_{org}]^e}$$

Le coefficient de distribution du métal s'écrit:

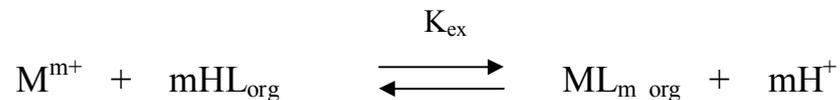
$$D_M = \frac{[MX_m E_e]_{org}}{M^{m+}} = K_{ex} [X^-]^m [E_{org}]^e$$

Donc : $\log D_M = \log K_{ex} + m \log [X^-] + e \log [E_{org}]$

L'utilisation expérimentale de cette relation permet de déterminer les coefficients stœchiométriques de l'équilibre en faisant varier un seul paramètre. L'extraction sera plus forte si la concentration en extractant E sera élevée.

1.2.4.2- Extraction par échange de cations

L'extractant est un acide organique HL, doté d'une acidité suffisante. Il peut ainsi échanger les cations métalliques avec ses propres portons selon la réaction d'équilibre suivante:



De constante d'équilibre d'extraction:

$$K_{ex} = \frac{[ML_m]_{org} [H^+]^m}{[M^{m+}][HL]_{org}^m}$$

Et de coefficient de distribution:

$$D_M = \frac{[ML_m]_{org}}{[M^{m+}]}$$

D'où la relation:

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

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

I.2.4.3- Extraction par chélation

Dans ce cas, la molécule d'extractant fonctionne comme échangeur de cations et comme solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part. L'hydrogène acide est échangé avec le cation métallique, ce qui neutralise ses charges. Le groupement donneur solvate le cation et sature ses sites de coordination. La formation du complexe crée ainsi un cycle qui sera d'autant plus stable qu'il comporte cinq à six liaisons. C'est le cas, par exemple, des acides organophosphorés, les hydroxyoximes et les hydroxy bases de Schiff.

I.2.4.4- Extraction par échange d'anions

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. Ce type d'extraction est régi par l'équilibre:



Les espèces anioniques formées ne sont extraites qu'en présence d'un extractant possédant un anion pouvant être échangé contre l'anion métallique. L'équilibre d'extraction s'écrit:



I.2.5- Choix du diluant

L'extractant est dissous dans un hydrocarbure de haute inertie chimique, peu inflammables et de propriétés physiques favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation des émulsions.

Les caractéristiques physico-chimiques généralement souhaitables d'un solvant, permettant de former une phase organique non miscible à la phase aqueuse, on peut citer:

- Une différence de masses volumiques de l'ordre de 10% entre la phase organique et la phase aqueuse.
- Le bon pouvoir solvant vis-à-vis de l'extractant et des complexes extraits.

- La faible volatilité.
- La faible viscosité.
- Le point éclair élevé

Le solvant est alors non seulement utilisé comme porteur de l'extractant et de complexe organométallique extrait, mais participe aussi au processus d'extraction dans quelque cas [6,7].

Dans le tableau 1, on donne les principaux solvants organiques utilisés dans les opérations d'extraction liquide-liquide des métaux.

Tableau 1 : Principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide [5,10]

		Masse volumique (g.cm ⁻¹)	Constante diélectrique ϵ	Solubilité dans l'eau (g/l d'eau)
Hydrocarbure	n- hexane	0.66	1.9	0.15
	n- heptane	0.68	1.9	0.05
	Cyclohexane	0.78	2.0	0.1
	Benzène	0.89	2.3	1.8
	Toluène	0.86	2.4	0.5
	Mésitylène	0.86	2.0	<0.1
Hydrocarbures substitué	Dichlorométhane	1.33	9.1	20
	Chloroforme	1.50	4.8	10
	Tétrachlorure de carbone	1.60	2.2	0.8
	Dichloroéthane 1,2	1.26	10.4	9
	Nétraméthane	1.14	36	10
Alcools	Hexanol-1	0.82	13.3	7
	Cyclohexanol	0.97	15.0	5.7
Ether	Diéthylique	0.72	4.2	75
	di-isopropyle éther	0.73	3.88	4.7
Cétones	Diéthylecétone	0.81	17	47
	Méthylisobutycétone	0.8	13.11	16
	Cyclohexanone	0.95	18.5	50

Les solvants les plus couramment employés sont généralement les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et les solvants chlorés.

Selon les interactions spécifiques avec le soluté, on peut classer les solvants en:

- **solvants protiques** (hydrogène mobile): eau, acides, ammoniac, alcools, phénols, amides non substitués;
- **solvants aprotiques dipolaires** (ne peuvent pas donner de protons mais sont fortement polaires): cétones, nitriles, sulfones;
- **solvants aprotiques apolaires** particulièrement les hydrocarbures et leurs dérivés halogénés.

I.2.6- Effet de la force ionique

Il est connu dans la littérature que la concentration des anions constituant le milieu aqueux exerce un effet important sur l'extraction des ions métalliques. Comme cette concentration est liée à la force ionique du milieu aqueux par la relation ci-dessous [7].

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

μ : Etant la force ionique du milieu aqueux.

Z_i : Nombre de charge de l'espèce i.

C_i : Concentration molaire l'espèce i.

I.2.7- Mélanges d'extractants et le synergisme

L'extraction liquide-liquide utilise généralement un système extractif composé d'un seul extractant. L'ajout d'une seconde espèce en phase organique a pour but d'améliorer le procédé. Les phénomènes induits par l'ajout d'un second composé peuvent être de nature chimique ou/et physique.

❖ Ils seront physiques si l'espèce ajoutée implique de forts changements de viscosité, tension interfaciale ou simplement des modifications liées à la polarité de la solution.

- Un changement de viscosité ou de tension interfaciale peut permettre d'augmenter la surface d'échange et conduire ainsi à une modification de la vitesse globale d'extraction.
- Un changement de polarité de la phase organique peut parfois éviter l'apparition d'une "troisième phase".

- ❖ Ils seront chimiques si extractant additionné est impliqué dans le mécanisme d'extraction.
 - Le changement est de type thermodynamique si le complexe extrait a une structure différente de celle obtenue avec un seul extractant. Nous parlerons alors de synergisme thermodynamique.
 - Le changement est de type cinétique si le second extractant est effectivement impliqué dans le schéma réactionnel, sans toutefois induire un changement de la structure chimique du complexe extrait. Ce phénomène est à la base de la catalyse chimique.

I.2.7.1- Définition

La synergie est l'augmentation du coefficient de distribution d'un métal, et l'effet inverse est appelé synergie négative ou antagonisme [11].

On quantifié le phénomène en déterminant le coefficient de synergie SC:

$$SC = \frac{D_{12}}{D_1 + D_2}$$

Avec:

D_1 : Coefficient de distribution de l'espèce extraite par l'extractant 1.

D_2 : Coefficient de distribution de l'espèce extraite par l'extractant 2.

D_{12} : Coefficient de distribution de l'espèce extraite par le mélange d'extractants 1 et 2.

$SC > 0$: Synergie positive.

$SC < 0$: Synergie négative ou antagonisme.

$SC = 0$: Pas d'effet (synergie nulle).

En chimie analytique, pour un système d'extraction basé sur une réaction dépendante du pH, comme dans le cas des extractants acides, la valeur de SC a été estimée par l'équation suivante [10,12]:

$$SC = n \Delta pH_{\frac{1}{2}}$$

Où n : La charge de métal.

$\Delta pH_{1/2}$: La différence du pH correspondance à l'extraction de 50% quand la concentration totale du système d'extraction est le même pour le système simple et pour les mélanges.

I.2.7.2- Système synergique

T.V. Healy [13], en s'appuyant sur les trois grandes classes d'extractants acide, neutre et anionique, a établi une liste comprenant 6 couples d'extractants susceptibles d'engendrer un synergisme :

1. Extractant échangeur de cations/ Extractant neutre.
2. Extractant échangeur de cations/ Extractant échangeur d'anion.
3. Extractant échangeur d'anion/ Extractant solvant.
4. Deux extractants échangeurs de cations.
5. Deux extractants neutres.
6. Deux extractants échangeurs d'anions.

Les équilibres qui décrivent l'extraction d'un métal M dans le système synergique sont les suivants [13]:

- L'équilibre d'extraction de M^{n+} par HL seul:



K_{ex} : Constante d'équilibre d'extraction.

- L'équilibre d'extraction de M^{n+} par le mélange HL et S:



K_{exS} : Constante d'équilibre d'extraction synergique.

- De ces deux équilibres déroule l'équilibre synergique suivant:



K_S : Constante de synergie.

I.3- ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

Dans le but d'extraire le cuivre(II), le cobalt(II) et le nickel(II) et d'étudier l'effet du pH, de la concentration de l'extractant, du diluant ainsi que l'effet de la température sur l'extraction liquide-liquide par la salicylidèneaniline; nous avons fait une recherche bibliographie sur l'extraction des métaux par les principaux extractants usuels et les bases de Schiff en particulier.

Les extractants les plus connus peuvent être classés comme suit [15-21]:

- **Extractants acides:** On cite les acides phosphoniques, les acides phosphiniques et les acides mono- et dialkylphosphoriques.
- **Extractants basiques:** Les amines primaires, secondaires et tertiaires et les sels d'ammonium quaternaires.
- **Extractants par solvatation:** On cite les tri-alkylphosphates, les oxydes tri-alkyl phosphonique.
- **Extractants par chélation:** On cite les bases de Schiff, les oximes et les pyrazolones.

Les agents extractants diffèrent par leurs mécanismes d'action dans l'extraction mais aussi par d'autres caractéristiques par lesquelles les bons agents extractants se distinguent, et pour lesquelles ils sont généralement utilisés à l'échelle industrielle; ces caractéristiques sont:

- Une stabilité physico-chimique, l'extractant ne devra pas se dégrader sous l'effet d'une augmentation de la température ou du pH.
- Un fort pouvoir d'extraction;
- Etre ininflammable, non volatil et non toxique;
- Une très faible solubilité dans les phases aqueuses;
- Un faible prix de revient;
- Une très forte solubilité dans les diluants couramment utilisés;
- Doit permettre une réextraction facile;
- Avoir une bonne cinétique d'extraction.

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

Au cours du développement de cette technique, différents types d'extractants organiques ont été utilisés. Il s'agit généralement de composés organiques dotés d'un fort pouvoir de coordination vis-à-vis des ions métalliques. La littérature, particulièrement prolixe dans ce domaine, comporte un nombre considérable de publication, de mise au point et d'ouvrages.

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

L'étude de l'extraction liquide-liquide des cations métalliques par différents acides carboxyliques a été évoquée par de nombreux auteurs [22,23].

J. L. Rocca et M. Porthault [24] ont étudié l'extraction liquide-liquide de Cu(II) par l'oxyde de (carboxy-2-éthyl)diphénylphosphine en solution dans le chloroforme. Pour des concentrations en phase organique de $4 \cdot 10^{-6} \text{M}$ à $4 \cdot 10^{-4} \text{M}$, le cuivre(II) se trouve sous une forme $(\text{CuA}_2 \cdot \text{HA})_2$. La constante d'extraction est $\log K = -8.2 \pm 0.2$.

J.S. Preston [25] a étudié l'extraction de nombreux ions métalliques par différents acides, tels que les acides versatique¹⁰, 2-bromodécanoïque et di-isopropylsalicylique, dans le xylène. Il a montré que le nickel(II) est extrait par l'acide 2-bromodécanoïque à un $\text{pH}_{1/2}$ de 4,49. Avec d'autres composés, le $\text{pH}_{1/2}$ est supérieur à 5,26 et atteint 6,34 dans le cas de l'acide versatique.

Une étude de la sélectivité d'extraction des métaux divalents à partir de milieu sulfate par un mélange d'acides versatique¹⁰ et 4-(5-nonyl) pyridine a été réalisée. L'ordre d'extraction est le suivant: $\text{Cu} (\text{pH}_{1/2} = 3.16) > \text{Ni} (\text{pH}_{1/2} = 4.73) > \text{Zn} (\text{pH}_{1/2} = 4.94) > \text{Co} (\text{pH}_{1/2} = 5.41) > \text{Fe} (\text{pH}_{1/2} = 5.65) > \text{Mn} (\text{pH}_{1/2} = 6.45) > \text{Ca} (\text{pH}_{1/2} = 7.96) > \text{Mg} (\text{pH}_{1/2} = 8.43)$ [26].

S. Przeszlakowski et coll. [27] sont intéressés à l'extraction du cobalt, du zinc, du cuivre, du fer et du nickel en milieu ammoniacal (NH_4SO_4) avec Hostarex. Ces auteurs ont montré que le fer(II) était le mieux extrait pour un $\text{pH}_{1/2}$ de 1,55, suivi du cobalt(II) pour un $\text{pH}_{1/2}$ de 4,0. Le cuivre(II), le zinc(II) et le nickel(II) ont approximativement le même $\text{pH}_{1/2}$ d'extraction ($\text{pH}_{1/2} = 6,6$). A partir d'un pH de 8, l'extraction diminue fortement, en raison de l'apparition de complexes ammoniacés non extractibles.

- ❖ Les acides organophosphorés soufrés et organophosphorés oxygénés sont utilisés à l'échelle industrielle dans l'extraction des radioéléments des métaux lourds, et des terres rares. Grâce à leurs bonnes propriétés physico-chimiques, ces agents extractants se classent parmi les plus performants dans les procédés de traitement des minerais [28-30].

K. Tait Brian [31] a étudié en 1993 l'extraction du cobalt(II) et du nickel(II) par les Cyanex 301 [di-(2,4,4-tri-méthylpentyl) thiophosphinique] et les Cyanex 302 [di-2,4,4-tri-méthylpentyl monothiophosphinique] dans le toluène en présence de sulfate d'ammonium. Il a montré que le Cyanex 301 est l'extractant le plus puissant vis-à-vis du nickel et du cobalt.

L'étude de l'extraction liquide-liquide du nickel(II) par di-(2-ethylhexyl)phosphonique a été faite par de nombreux auteurs[32,33]. Ils ont constaté que la stoechiométrie des complexes extraits a été déterminée suivant la concentration de l'extractant.

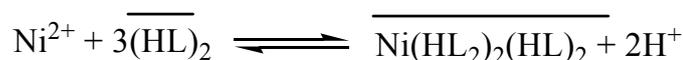
Si la concentration de l'extractant entre:

* 0.25 mol.L^{-1} et 0.30 mol.L^{-1} , $n = 2$;

* 0.38 mol.L^{-1} et $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$, $n = 3$;

* 1.00 mol.L^{-1} et 2.00 mol.L^{-1} , $n = 4$.

Pour $n=3$ l'équilibre est donné par la forme suivante:



En 1988, G.P. Giganov et coll. [34] ont étudié l'extraction du Ni(II), Co(II), Cu(II) et Zn(II) par l'acide dioctylphenylphosphonique (DOPPH) et l'acide dialkylphosphonique (DAPH) dans le kérosène. Ces auteurs ont montré que l'ordre de l'extraction est le suivant: Ni(II) < Co(II) < Cu(II) < Zn(II), et que l'extractant le plus efficace c'est le DOPPH, puis le DAPH.

En 1970, le laboratoire ORNL (Oak Ridg National Laboratory), a développé un procédé de récupération de l'uranium à partir du mélange D2EHPA-TOPO. Ce même procédé s'est développé rapidement et a vu son application s'accroître davantage durant les années 1980 [35-38].

R. Govind et N. Itoh [39] sont intéressés à l'extraction du nickel(II) (0.5M) par bis(2-ethylhexyl) phosphorique (HR) dans le kérosène à partir du milieu sulfate à 25°C. La stœchiométrie de l'espèce organométallique extraite a été déterminée par la méthode des pentes, il s'agit d'un mélange de deux types de complexes NiR₂(HR)₃ et NiR₂(HR)₄.

D'où l'expression du coefficient de distribution du métal est défini par:

$$D = \frac{[\text{NiR}_2(\text{HR})_3] + [\text{NiR}_2(\text{HR})_4]}{[\text{Ni}^{2+}]}$$

Les études a montrer que le D2EHPA dans les solvants non polaires, peut exister sous forme d'un dimère, et dans le cas des solvants organiques polaires, le D2EHPA existe sous forme monomérique [40,41].

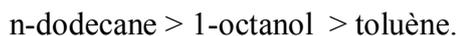
E. Horwitz et G. Vandegrift [42] ont montré que les espèces sous forme monomères de D2EHPA sont plus actives à interface que les espèces présentent sous la forme dimère.

L'étude de l'extraction liquide-liquide des cations métallique divalents tels que le Zn(II), Cu(II), Co(II), Cd(II) et Ni(II) dans des milieux aqueux différents, 1M (Na, H)NO₃ et 1M (Na, H)Cl par le D2EHPA dans le dodécane. Les stœchiométries des espèces extraites

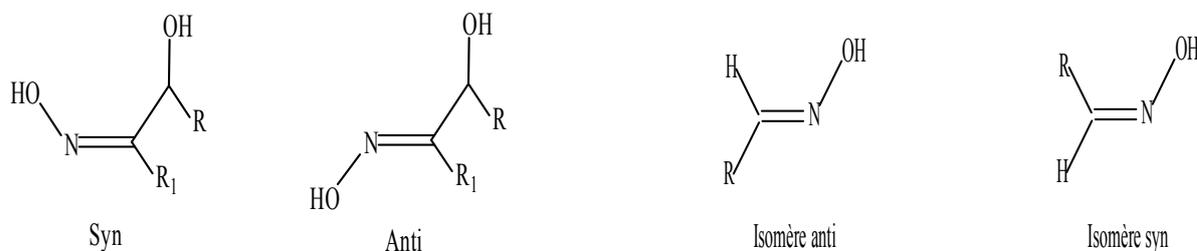
sont: ZnL_2HL , ZnL_22HL , CuL_22HL , CoL_22HL , CdL_23HL et NiL_24HL dans les deux milieux aqueux [43].

Le complexe du cuivre(II) à une structure plane carrée dans l'hexane et une structure tétraédrique dans le 1-décanol avec l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique. Par contre le complexe du cobalt(II) à une structure octaédrique dans le 1-decanol et une structure tétraédrique dans l'hexane [44].

En 2003 T. Wang et coll. [45] ont montré que l'extraction du Cu(II) en milieu perchlorate l'acide di-(2-ethylhexyl)phosphorique dans différents diluants (n-dodecane, toluène, 1-octanol), donne des complexes extraits de types $CuL_2(HL)_2$ dans le toluène et le n-dodecane, et CuL_2 dans le 1-octanol, la constante d'extraction a diminué dans l'ordre:



- ❖ Lorsque l'extraction de l'ion métallique est réalisée par formation de liaison N-métal, l'extractant agit généralement en tant que solvant. Cependant, d'autres atomes donneurs présents dans la molécule, tels que l'oxygène ou le soufre, sont susceptibles d'induire également une liaison avec le métal à extraire. Dans ce groupe, on trouve les hydroxyoximes, les oximes, les pyrazols et les hydroxy bases de Schiff.
- Les hydroxyoximes et les oximes (schéma 1,2) se sont avérées aussi plus utilisés comme extractants dans l'extraction liquide – liquide vis-à-vis du cuivre(II), cobalt(II), nickel(II), zinc(II) et les lanthanides.



Avec: $R > R_1$ et R ou R_1 et un groupement hydroxyle.

Schéma 1: Isomère syn et anti d'une hydroxyoxime.

Schéma 2: Isomères syn et anti de l'oxime

En 1992, une étude sur l'extraction du Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) et Mn(II) dans un milieu sulfate par la N-phénylhydroxamique dans le toluène. A montré que seul le cuivre(II) est extrait à de faible pH ($pH_{1/2} \text{ Cu(II)} = 2,3$). Tous les autres métaux sont extraits pour des $pH_{1/2}$ supérieurs ou égaux à 5.

L'extraction des ions métalliques peut être décrite par la réaction générale suivante [46]:



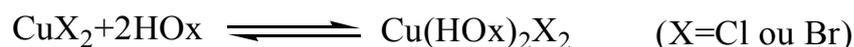
Avec: HL = N-phénylhydroxamique.

M. Nishida et coll. [47] ont trouvé des complexes de stœchiométrie ML_2 pour le cuivre, le cobalt (CuL_2 , CoL_2) et $ML_2(HL)$ pour le nickel ($NiL_2(HL)$) lors de l'extraction des ces métaux par l'acide N-phénylhydroxamique.

L'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) dans un milieu chlorure par la 5-8-diéthyl-7-hydroxydodecan-6-oxime (LIX 63) dans le kérosène a été étudiée par M. Ito et ses collaborateurs [48].

Les résultats obtenus ont montré que le cuivre est mieux extrait que le nickel et le cobalt(II). L'équilibre est atteint en 2 heures pour le nickel et 20 minutes pour le cuivre et le cobalt. Le coefficient de distribution du Cu(II), Ni(II) et Co(II) augmente lorsque la concentration de l'acide chlorhydrique augmente, jusqu'à 5 mol.L^{-1} .

En 1986 le cuivre(II) a été extrait à l'aide de la 2-éthylhexanal oxime (EHO) à partir d'un milieu chlorure ou bromure. Cependant la cinétique de cette extraction est relativement lente, entre 2 et 6 heures pour atteindre l'équilibre [49].



Où;

HOx: oxime.

V. G. Lamberv a étudié en 1970 l'extraction du Zn(II) par la 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) à partir du milieu perchlorate, ce qui lui a permis d'établir la constante d'extraction de ce même système [50].

A. Tayeb [51] et B. Diantouba [52] ont étudié l'extraction du Cu(II), Zn(II), Co(II) et In(III) en milieu perchlorate par la 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) et par les bis acyl-4-pyrazolones-5 de structure HL-n-LH. Les résultats obtenus ont montré que les meilleurs extractions sont obtenues avec le HL-8-LH comparé à la HPMBP.

L'extraction du cuivre(II), du cobalt(II), du nickel(II) et du fer(III) en milieu sulfate par la 1-phényl-3-méthyl-4-(p-nitrobenzoyl)-5-pyrazolone (HNPz) dans le chloroforme ou dans un mélange de 80% de chloroforme et 20% d'alcool benzylique, a été largement explorée par M.C. Ogwuegbu et coll. [53].



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

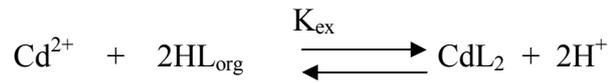
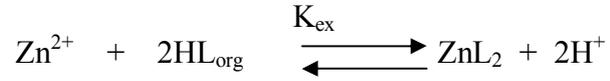
Pour le fer(III) on a:



Les résultats obtenus ont montré que le Cu(II), le Co(II) et le fer(III) sont quantitativement extraits par HNPz, par contre l'extraction du nickel est faible. Par exemple avec le chloroforme seul, moins de 40% du nickel sont extraits. Cependant, un mélange de chloroforme (80%) et d'alcool benzylique (20%) permet d'extraire 100% du nickel.

D. Barkat et coll. [54,55] se sont intéressés à l'extraction des métaux de transition tels que le zinc(II), le cadmium(II) et le cuivre(II) en milieu sulfate par la 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) en fonction de la concentration de l'extractant, la nature de diluant et la concentration de la phase aqueuse.

Les équilibres globaux de l'extraction de ces métaux dans les différents diluants. peuvent être formulés comme suit:



Les valeurs des constantes d'extraction du zinc(II), du cadmium(II) et du cuivre(II) sont résumées dans le tableau 2.

Tableau 2: Valeurs de $\log K_{\text{ex}}$ du zinc(II), du cadmium(II) et du cuivre(II) dans différents diluants.

Diluant	Toluène	Chloroforme	MIBK
Zinc	-6.16	-6.17	-3.76
Cadmium	-9.01	-9.06	-6.11
Cuivre	-0.12	-0.55	0.84

Pour chaque métal, la meilleure extraction suit l'ordre suivant:



I.3.1.1- Rappels bibliographiques sur les bases de Schiff

Les produits de la condensation des amines primaires avec les aldéhydes ou les cétones sont appelés bases de Schiff ou imines.

Ces composés ont été synthétisés pour la première fois en 1864 par Ugo Schiff. Ils sont obtenus par action d'une amine primaire sur un groupement carbonyle (aldéhyde ou cétone) en donnant des amino alcools selon le mécanisme réactionnel suivant [56]:

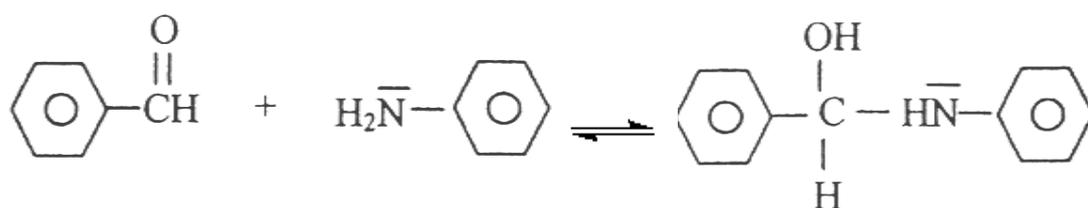


Schéma 3: Condensation des amines primaires avec les composés carbonyles.

Les amino alcools se déshydratent en milieu acide pour donner des imines encore appelées bases de Schiff en souvenir de Ugo Schiff, ce chimiste d'origine allemande qui a effectué une grande partie de sa carrière en Italie, c'est le premier chimiste qui a étudié ces produits (schéma 4).

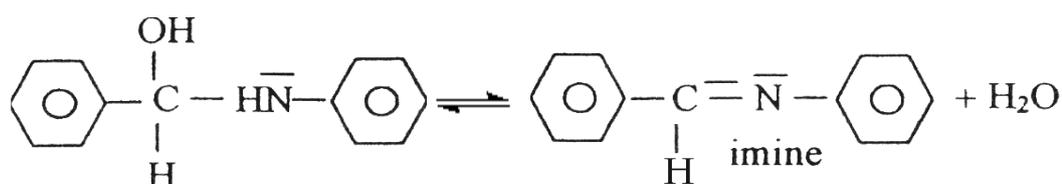


Schéma 4: Déshydratation des amino alcools.

L'attention accordée à ce type d'extractants depuis quelques années et particulièrement depuis la mise en relief de leurs propriétés complexantes vis-à-vis d'ions métalliques divers [57,58].

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

Les principaux avantages de ces composés selon certains auteurs sont:

- ✓ Leur mode de synthèse relativement facile et leur stabilité assez grande.
- ✓ Un bon pouvoir extractif.
- ✓ Leur rigidité structurale.
- ✓ Extraction sélective vis à vis d'un grand nombre de cation métallique variés.

Ils peuvent se présenter des liaisons de coordination avec les métaux sous forme de différents types ayant des sites coordinants de nature variée à savoir (schéma 5) [59].

- ✓ Type N (site coordinants monodentate): un seul atome d'azote.
- ✓ Type NN (site coordinants bidentates): deux atomes d'azote.
- ✓ Type NON (sites coordinants mixtes tridentates): deux atomes d'azotes et un seul atome d'oxygène.
- ✓ Type NONO (sites de coordinants mixtes tetradentates): deux atomes d'azotes et deux atomes d'oxygénés.
- ✓ Type ONNNO (sites de coordinants mixtes pentadentates): trois atomes d'azote et deux atomes d'oxygène.

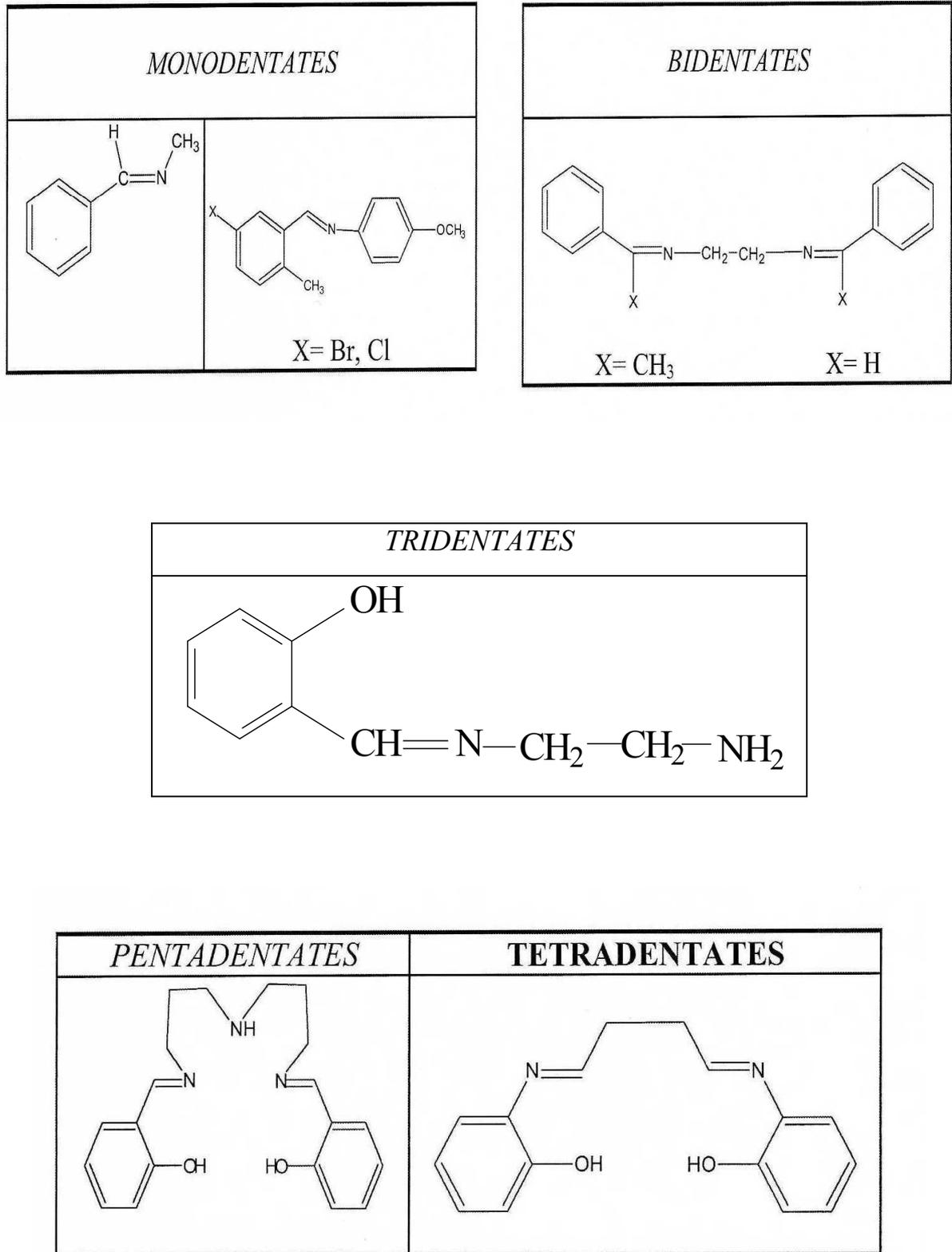


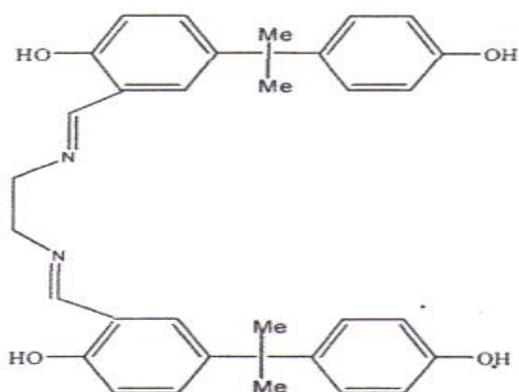
Schéma 5: Différents types de ligands base de Schiff.

En 1981, J. Aggett et R.A. Richardson [60] ont extrait l'ion métallique de cuivre(II) en utilisant une série de bases de Schiff tétradentées. Parmi ces derniers, on peut citer : la bis(acétylacétone)-éthylenediimine, la bis(salicylaldehyde)-éthylenediimine, la bis(benzoylacétone)-propylenediimine et la bis(salicylaldehyde)-o-phenylenediimine.

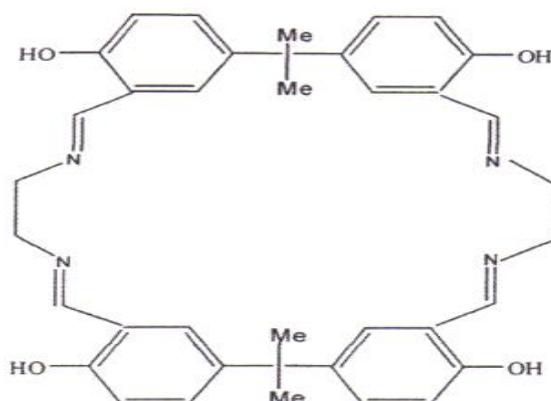
L'extraction a été réalisée dans différents solvants tels: le chloroforme, le toluène et le MIBK, ce qui leur a permis d'établir les pH de demi-extraction et la stœchiométrie des espèces extraites. Ces mêmes auteurs ont utilisé ses bases de Schiff dans l'extraction liquide-liquide des cations métalliques tels que le Fe(III), Co(II) et Ni(II).

En 1993, S. Abe et coll. [61] ont étudié l'extraction liquide-liquide des ions métalliques tel que le cuivre(II), le manganese (II), le cobalt (II), le nickel (II) et le zinc (II) par deux type de bases de Schiff; acyclique et macrocyclique(schéma 6), contenant des groupements phénoliques. Les groupements phénoliques dans le macrocycle ont conduit à une grande augmentation de l'extraction de ces ions.

Ce même auteur et ses collaborateurs en 1996 ont étudié l'extraction quantitative de fer (III) et le gallium (III) par la base de Schiff macrocyclique contenant du bisphénol. Les groupes de phénol dans la partie base de Schiff a conduit à une forte augmentation de l'extraction pour ces ions métalliques trivalents.



A: acyclique

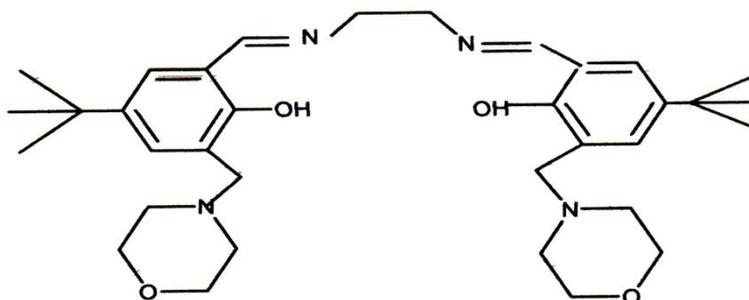


B: macrocyclique

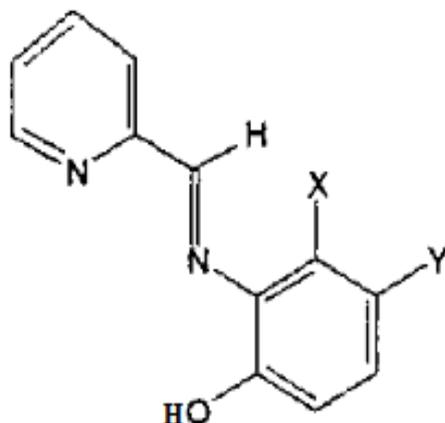
Schéma 6: Structure des bases de Schiff.

En 1997 Z. Cimmerman et coll. [62] ont synthétisé une nouvelle série des bases de Schiff tridentées dérivée de salicylaldéhyde et des amino alkylpyridines, 2 - (3-pyridylmethyliminomethyl) phénol (composé 1), 2 - (2-pyridyliminomethyl) phénol (composé 2), 2 - (2-amino-3-pyridyliminomethyl) phénol (composé 3) , N, N'-bis (salicylidène) -2,3-pyridinediamine (composé 4), N, N'-bis (salicylidène) -2,6-pyridinediamine (composé 5) et 2 - (2-amino-4- méthoxy-ymethyl-6-méthyl-3-pyridylmethyliminomethyl) phénol (composé 6). Ces bases de Schiff ont été appliquées dans l'extraction par solvant du cuivre(II).

Les effets nuisibles de quelques espèces anioniques, tels que les ions phosphates et sulfate et aussi leur impact sur la pollution de l'environnement, ont poussé en 1999, D. J. White et ses collaborateurs [63] à la synthèse d'une nouvelle classe d'extractants type "bases des Schiff" dérivées du bis-(salicylidène) éthylènediamine (salen) (schéma 7). Ce dernier modèle d'extractant a été utilisé dans l'extraction liquide-liquide des cations métalliques de transition (Cu^{+2} , Ni^{+2}).

**Schéma 7:** Structure de l'extractant Salen.

En 2001, les bases de Schiff issues de la condensation de différents aminophénols avec la 2-pyridinecarboxaldehyde ont été explorées par D.M. Epstein et coll. [64] dans l'extraction du zinc(II) et du cadmium(II) (Schéma 8).

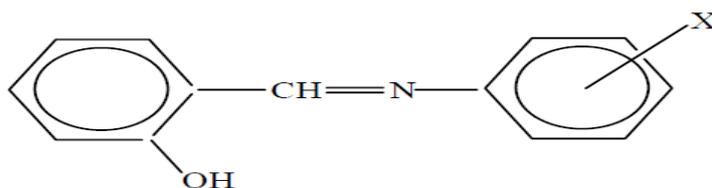


BS1 : X = Y = H
 BS2 : X = CH₃, Y = H
 BS3 : X = H, Y = CH₃

Schéma 8: Structures des extractants bases de Schiff issues des aminophénols.

G.M. Ritcey [65], était le premier à étudier l'effet de diluant sur l'extraction des métaux. Il a constaté qu'une augmentation de la polarité ou de la constante diélectrique du diluant a causé une réduction de l'efficacité de l'extraction.

L'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate dans le chloroforme par des nouvelles molécules extractantes à savoir les hydroxy bases de Schiff substituées (schéma 9) a été étudiée en fonction du pH, de la concentration de l'extractant et de la force ionique. La stœchiométrie des complexes extraits est de type CuL₂(HL) et les constantes d'extraction dépendent de la position de substituant sur la partie aniline (tableau 3) [66].



X = H, oCH₃, oOCH₃, pOCH₃, mCl

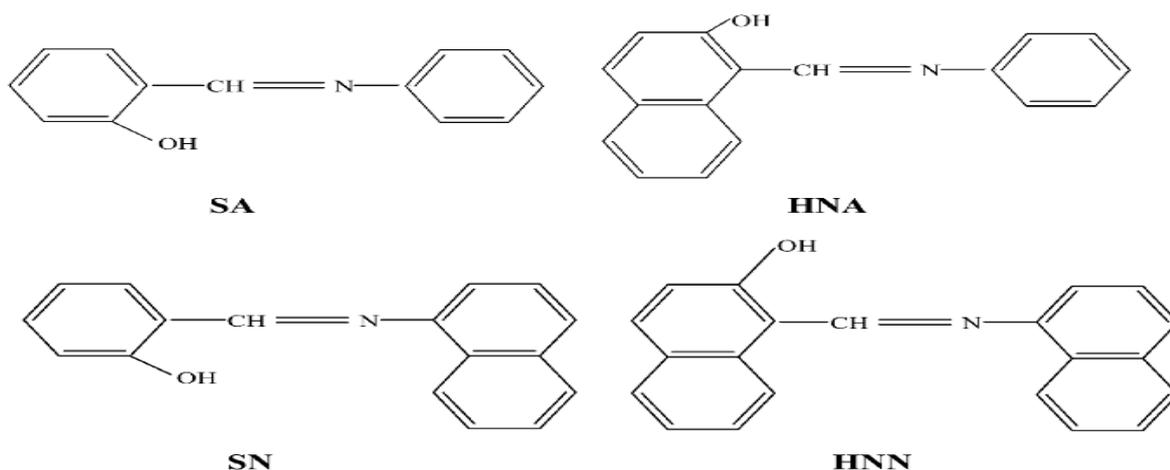
Schéma 9: Structure des anilinesalicylidènes substituée.

Tableau 3: Valeurs des constantes d'extraction du cuivre(II).

Extractant	AS	para-méthoxy AS	méta-chloro AS
$\log K_{ex} \pm 0.05$	-5.08	-5.22	-5.42

La meilleure extraction du cuivre(II) a été obtenue avec l'anilinesalicylidène non substituée, viennent ensuite la para-méthoxy et la méta-chloroanilinesalicylidènes. Ainsi que l'absence d'extraction observée avec l'ortho-méthyl et l'ortho-méthoxyanilinesalicylidènes serait due à un problème d'encombrement stérique engendré par cette même position.

M.Hadj Youcef [67] a étudié les effets structuraux des o-hydroxy bases de Schiff bidentées suivants : la N-salicylidéneaniline (SA), la N-(2-hydroxy-1-naphthalidène) aniline (HNA), la N-salicylidène-1-naphtylamine (SN), et la N-(2-hydroxy-1-naphthalidène)-1-naphtylamine(HNN) (schéma 10), dans l'extraction liquide-liquide de cuivre(II). La stœchiométrie de l'espèce organométallique extraite a été déterminée par la méthode des pentes, il s'agit d'un complexe du type $CuL_2HL_2H_2O_{(org)}$ pour la (SA) et la (HNA), et un complexe du type $CuL_2(H_2O)_2_{(org)}$ pour la (SN) et la (HNN).

**Schéma 10:** Structure des o-hydroxy bases de Schiff.

Les valeurs des constantes d'extraction pour les quatre différents extractants utilisés ont été calculées dans les diluants tels que; chloroforme, toluène et cyclohexane, ce qui a permis d'établir l'ordre d'extractibilité suivant:

(SA) > (HNA) > (SN) > (HNN) dans le chloroforme.

(HNA) > (HNN) > (SA) > (SN) dans le toluène.

(HNA) > (SA) > (SN) dans le cyclohexane.

En 1999, Z. H. Chohan [68] a observé l'entourage octaédrique lors de la complexation des métaux de transition; Ni(II), Cu(II) et Zn(II) par quelque dérivés de thiazole bases de Schiff (schéma 11).

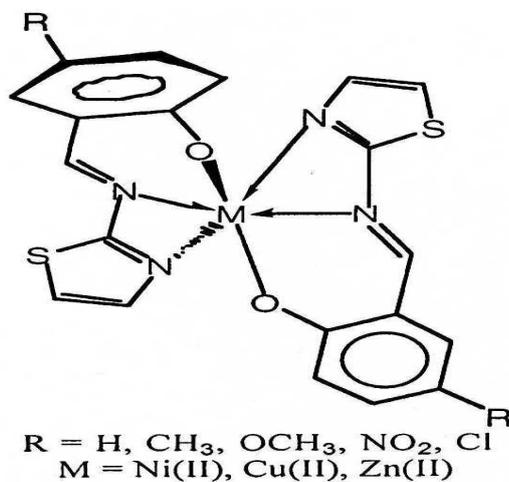


Schéma 11: Structure des complexes.

En 2011, K. A. Mapari et coll.[69] ont observées l'entourage octaédrique lors de l'étude de la structure des complexes extraits du Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) par un mélange de deux ligands de bases de Schiff N-(2-hydroxy-1-naphthylidene)-2,6-diisopropylaniline (HL)¹ et N-(2-hydroxybenzylidene)-2,3-dimethylaniline (HL)² (schéma 12).

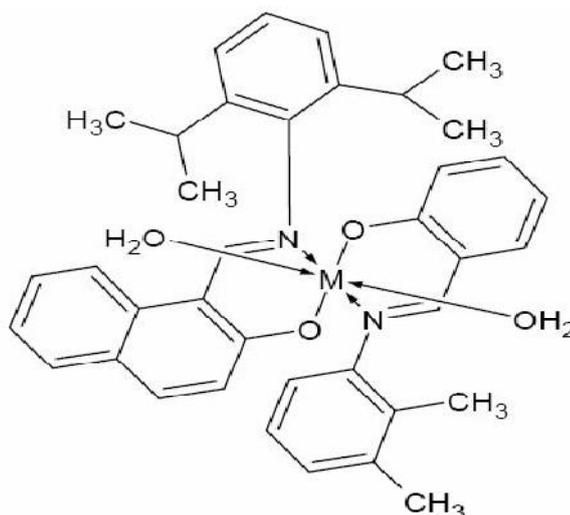


Schéma 12: Structure des complexes; M = Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II).

A. Kriza et coll. [70] se sont intéressés à la complexation des bases de Schiff bidentate telle que le N-[2-thienylmethylidene]-1-propanamine (C₈H₁₁NS) (TNAP), ou bien, N-[2-thienylmethylidene] ethanamine (C₇H₉NS) (TNAE) avec le cuivre (II), nickel(II), et cobalt(II). Ces auteurs ont trouvé que la structure des complexes est octaédrique pour chaque métal (schéma 13).

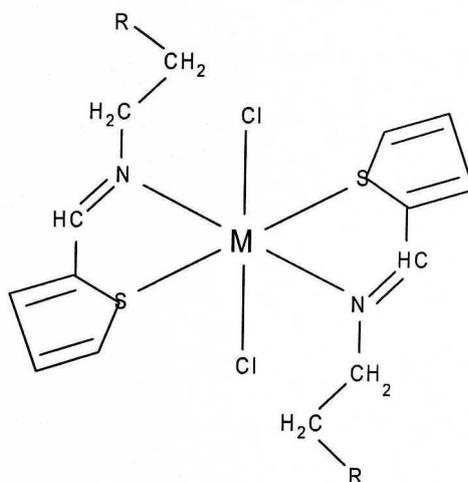


Schéma 13: Structure des complexes; M = Co(II), Ni(II), et Cu(II) ; R=CH₃, H.

Les mêmes constatations ont été faites par H. Icbudak et coll. [71] lors de l'étude de la structure des complexes extraits du Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) par un mélange de deux ligands 1,10-phenanthroline et salicylato. Pour chaque métal la structure des complexes est octaédrique (schéma 14).

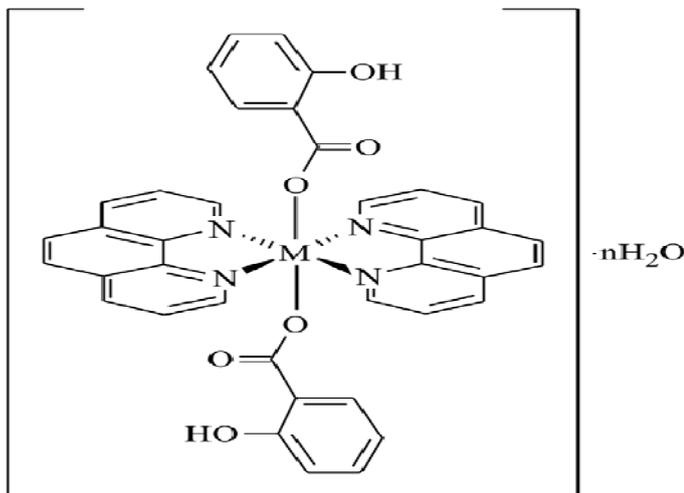


Schéma 14: Structure des complexes; M = Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II).

L. V. Ababei et col. [72] ont utilisé une base de Schiff type N-isonicotinamido-4-chlorobenzaldimine (schéma 15) pour réaliser des nouveaux complexes avec les métaux de transition tels que; Cu(II), Co(II) et Cd(II).

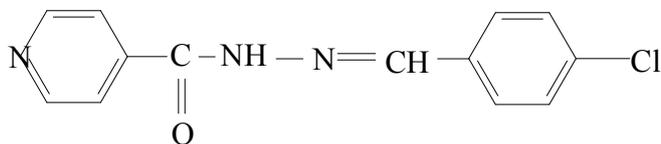


Schéma 15: Structure de la N-isonicotinamido-4-chlorobenzaldimine.

En 2011, l'étude de W. Al Zoubi et coll. [73] portent essentiellement sur la synthèse d'un nouveau extractant de base de Schiff dérivée de terephthaldialdéhyde et 5-amino-2-méthoxy-phénol. Ce extractant [N,N'-p-phenylene bis (5-amino-2-méthoxy-phénol)] (schéma16) a été appliqué dans l'extraction par solvant du Cu(II) et Cr(III) dans le chloroforme et nitrobenzène à 25°C.

Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité de l'extraction suit l'ordre $\text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$. Les profils de l'extractibilité et la sélectivité en fonction du pH de ces métaux ont été déterminés dans le chloroforme et nitrobenzène.

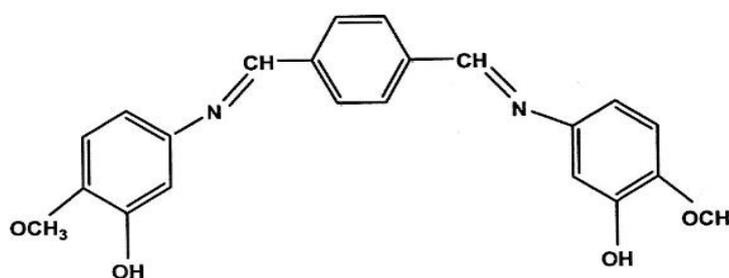


Schéma 16: Structure de la N,N'-p-phenylene bis (5-amino-2-méthoxy-phénol).

I.3.2- Rappels Bibliographiques sur l'effet de la température sur l'extraction des métaux

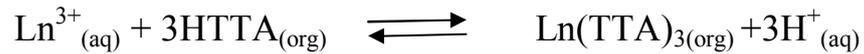
L'extraction des métaux à différentes températures a été probablement étudiée pour la première fois par Dyre et Schweitzer [74], qui ont suivi l'extraction du dithizonate argenté. Ils ont constaté que la constante d'extraction diminue avec l'augmentation de la température.

Bankovskii et coll. [74] ont trouvé que le rapport de distribution de la 8-mercaptoquinoline entre l'isooctane et l'eau ($\text{pH}_{1/2}=5.2$) augmente avec l'augmentation de la température.

La thermodynamique de l'extraction de In(III) avec de l'acide mono thiophosphorique de diethylhexyl comme extractant dans l'acide sulfurique a été étudiée et les paramètres thermodynamiques pour ce processus d'extraction ont été calculées [75].

En 1985, Ivan L. Dukov et coll. [76] ont étudiés l'extraction par solvants de quelques lanthanides (Pr, Gd et Yb) avec thenoyltrifluoroacetone (HTTA) dans C₆H₆, CHCl₃ et CCl₄ à 288 °K, 298 °K, 308 °K et 318 °K.

L'extraction des lanthanides avec HTTA peut être exprimée par l'équilibre suivant:



Avec : Ln = Pr, Gd, Yb.

Les valeurs de log K_{ex} sont déterminées à partir de l'équation suivante qui lie le pH avec log D:

$$\log K_{\text{ex}} = \log D - 3 \text{pH} - 3 \log [\text{HTTA}]_{\text{org}}$$

Les valeurs de log K_{ex} pour Pr, Gd, Yb à différentes températures ont été calculées et regroupées dans le tableau 4.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH°, ΔS° et ΔG° ont été calculées et regroupées dans le tableau 5. Ces auteurs trouvent que les valeurs de ΔH° sont positives et pratiquement égales pour tous les métaux donc le processus d'extraction de Pr, Gd et Yb est endothermique, les valeurs de ΔS° sont négatives pour le Pr et le Gd et positif pour le Yb.

Tableau 4: Valeurs de log K_{ex} d'extraction du Pr, Gd et Yb avec HTTA dans C₆H₆, CHCl₃ et CCl₄ à différentes températures.

Métal	Diluant	log K _{ex}			
		288°K	298°K	308°K	318°K
Pr	C ₆ H ₆	-9.28 ± 0.08	-9.02 ± 0.03	-8.83 ± 0.02	-8.52 ± 0.02
	CHCl ₃	-9.81 ± 0.06	-9.61 ± 0.06	-9.31 ± 0.06	-9.06 ± 0.07
	CCl ₄	-10.04 ± 0.06	-9.81 ± 0.03	-9.59 ± 0.05	-9.30 ± 0.03
Gd	C ₆ H ₆	-7.96 ± 0.06	-7.72 ± 0.03	-7.43 ± 0.08	-7.23 ± 0.06

	CHCl ₃	-8.60 ± 0.03	-8.35 ± 0.06	-8.07 ± 0.03	-7.87 ± 0.06
	CCl ₄	-8.88 ± 0.06	-8.64 ± 0.06	-8.35 ± 0.03	8.15 ± 0.06
Yb	C ₆ H ₆	-6.98 ± 0.03	-6.70 ± 0.03	-6.46 ± 0.03	-6.20 ± 0.06
	CHCl ₃	-7.54 ± 0.06	-7.30 ± 0.04	-7.03 ± 0.03	-6.18 ± 0.03
	CCl ₄	-7.70 ± 0.04	-7.45 ± 0.07	-7.16 ± 0.03	-6.96 ± 0.06

Tableau 5: Paramètres thermodynamiques d'extraction de Pr, Gd et Yb avec thenoyltrifluoroacetone (HTTA).

Métal	Diluant	ΔH° (kJmol ⁻¹)	ΔS° (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG° (kJmol ⁻¹)
Pr	C ₆ H ₆	43.6	-26.6	51.5
	CHCl ₃	45.0	-31.9	54.6
	CCl ₄	43.0	-43.4	55.9
Gd	C ₆ H ₆	43.8	-0.5	44.0
	CHCl ₃	43.6	-13.2	47.6
	CCl ₄	43.7	-18.3	49.2
Yb	C ₆ H ₆	45.4	24.2	38.2
	CHCl ₃	43.4	6.2	41.5
	CCl ₄	44.2	5.9	42.3

L'extraction du nickel(II) par les acides organophosphorés donne des complexes octaédriques quelle que soit la température. Cette dernière n'a aucune influence sur l'extraction de ce métal. La seule façon d'améliorer l'extraction du nickel(II) est alors d'augmenter la concentration de l'extractant [77].

L'effet de la température sur l'extraction du Cu(II) par l'acide oléique dans le toluène à différentes températures 283, 293, 303, et 323 °K a été étudié par O. Fatibello-filho et coll en 1986 [78]. A pH= 5 le pourcentage d'extraction $\geq 99\%$ pour les quatre valeurs de température. La constante d'extraction (K_{ex}) pour les différentes valeurs de températures est donnée sous la forme:

$$\ln K_{ext} = -2.46 + 4352.21 \left(-\frac{1}{T}\right)$$

Les valeurs de la constante d'extraction (K_{ex}) obtenues dans les différentes valeurs de températures sont regroupées dans le tableau 6.

Tableau 6: Valeurs de la constante d'extraction(K_{ex}) du cuivre(II) par l'acide oléique dans le toluène.

T/K	-1/T ($10^{-3} K^{-1}$)	$K_{ext}/10^{-8}$
283	-3.53	1.84 ± 0.09
293	-3.41	3.32 ± 0.17
303	-3.30	4.58 ± 0.23
313	-3.19	6.96 ± 0.35
323	-3.09	14.02 ± 0.7

Ces auteurs ont montré que l'extraction augmente avec l'élévation de la température, et que le processus d'extraction du cuivre(II) par l'acide oléique dans le toluène est endothermique ($\Delta H^\circ=36.2\text{kJ/mol}$), ainsi que la valeurs positive de ΔG° ($\Delta G^\circ=42.3\text{kJ/mol}$) implique que la réaction de l'extraction n'est pas spontanée.

J.S. Preston [79] a aussi étudié l'effet de la température entre deux acides organophosphorés dans le xylène PC88A [di-(2-éthylhexyl)phosphonique] et PIA 8 [di-(2-éthylhexyl)phosphinique] vis-à-vis de l'extraction du nickel et du cobalt.

Il a constaté que l'augmentation de la température de 20°C à 50°C permettait d'extraire le cobalt(II) mieux pour l'extractant PIA-8 que pour l'extractant PC88A. Par contre, pour le nickel (II), le déplacement n'est pas significatif.

L'influence de la température a un effet remarquable sur l'extraction du Co(II) par l'acide bis-(2,4,4-triméthylpentyl) phosphinique (CYANEX 272) par contre il n'ya aucun effet sur l'extraction de Ni(II) [80].

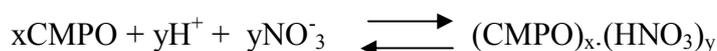
Les valeurs de la constante d'extraction (K_{ex}) obtenues dans les différentes valeurs de températures sont regroupées dans le tableau 7.

Tableau 7: Effet de la température sur la constante d'équilibre du Co et Ni par CYANEX 272.

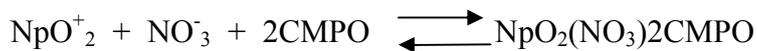
Température	$(1/T) \times 1000$	K_{Co}	K_{Ni}
25°C	3.356	2.63×10^{-8}	1.9×10^{-10}
35°C	3.247	5.50×10^{-8}	2.45×10^{-10}
45°C	3.147	9.77×10^{-8}	2.51×10^{-10}
60°C	3.003	2.34×10^{-7}	2.95×10^{-10}

$$\Delta H^{\circ}_{(Co)} = 51.18 \text{ kJ/mol} ; \Delta H^{\circ}_{(Ni)} = 9.58 \text{ kJ/mol.}$$

En 1993, D. S. Wisnubroto et coll. [81] ont étudiés l'extraction liquide-liquide de Np(V) dans un milieu aqueux d'acide nitrique HNO_3 par n-Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylméthylphosphine oxide (CMPO) à différentes températures entre 11-45°C. Ces auteurs trouvent que lors de l'augmentation de la température, et que HNO_3 est extrait par CMPO selon l'équilibre suivant:



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



Le comportement d'extraction de cobalt(II) octaédriques et tétraédriques à partir du milieu aqueux de nitrate par 8-hydroxyquinoline (HOX) et / ou dibenzylamine (DBA) dans le chloroforme à différentes températures (entre 5 et 45°C) a été étudié par F. A. Shehata et ses collaborateurs en 1998 [82]. Ces derniers ont montré que l'extraction des chélates des géométries octaédriques et tétraédriques du cobalt augmente avec l'augmentation de la température et que la constante d'extraction du Co (II) de la structure octaédrique est plus élevée que celui de la structure tétraédrique. Ceci a été interprété pour la forte stabilité de la structure octaédrique que de la structure tétraédrique.

En 2001, A. Buch [83] a fait une étude thermodynamique sur l'extraction du nickel par la 2-ethylhexanal oxime seule ou mélangée avec de l'acide organophosphoré D₂EHPA pour les différents milieux aqueux: NH₄NO₃, NaNO₃ ou NaCl.

M.Yaftian et coll. [84] ont étudié l'influence de la température sur l'extraction du thorium(IV) et europium(III) du milieu nitrate par l'oxyde diphenyl-*N,N*dimethyl carbamoylmethylphosphine dans le 1,2 dichloroéthane, en fonction de la température dans la gamme 20-40°C. Ces auteurs ont montré que les rapports de la distribution des ions de l'euporium diminuent avec l'augmentation de la température, alors qu'avec les ions de thorium le phénomène inverse était observé.

En 2004, E. O. Otu et coll. [85] ont étudié l'extraction de Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, et Ni²⁺ à partir du milieu aqueux d'acide nitrique par mono-2-éthylhexyle phosphorique acide (H₂MEHP) dissous dans l'o-xylène. L'agrégation de l'extractant a été étudiée aussi en fonction de la température entre 25 et 60 °C. Ces auteures ont montré que l'extraction de ces métaux est en fonction de la concentration de la acide nitrique du milieu aqueux, ainsi que la concentration de extractant H₂MEHP dans le milieu organique. Ils ont montré aussi que la température n'a aucun effet sur l'équilibre global de l'extraction (la stœchiométrie des complexes) de ces métaux par H₂MEHP.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH° , ΔS° et ΔG° ont été calculées et regroupées dans le tableau 8.

Tableau 8: Paramètres thermodynamiques d'extraction du Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , et Ni^{2+} par H2MEHP dans l'o-xylène.

Ion métallique	$\Delta H^\circ(kJmol^{-1})$	$\Delta S^\circ(JK^{-1}mol^{-1})$	$\Delta G^\circ(kJmol^{-1})$
Pb^{2+}	-6.74 ± 0.98	8.3 ± 3.1	-9.3 ± 0.5
Cd^{2+}	-12.52 ± 0.99	-35.5 ± 3.2	-2.0 ± 0.2
Cu^{2+}	-11.91 ± 0.96	-35.9 ± 3.0	-1.3 ± 0.1
Co^{2+}	-19.87 ± 1.37	-65.8 ± 4.4	-0.2 ± 0.2
Ni^{2+}	21.71 ± 1.59	-75.4 ± 5.1	0.2 ± 0.2

N. E. El-Hefny et J. A. Daoud [86] ont procédé en 2007, à l'extraction par solvants du Cu (II) par CYANEX 302 (bis(2,4,4-triméthylpentyl)monothiophosphinique acide) dans le kérosène à partir des différents milieux aqueux. Les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°), et l'entropie (ΔS°), ont été calculés et regroupés dans le tableau 9.

Tableau 9: Paramètres thermodynamiques d'extraction du cuivre(II), par CYANEX 302 dans le kérosène à partir des différents milieux aqueux.

	Milieu sulfate	Milieu chlorure	Milieu nitrate
$\Delta H^\circ, kJ mol^{-1}$	21.6 ± 1.6	28.9 ± 2.2	25.4 ± 2.0
$\Delta G^\circ, kJ mol^{-1}$	39.38 ± 0.12	31.20 ± 0.12	34.50 ± 0.10
$\Delta S^\circ, JK^{-1}mol^{-1}$	-59 ± 1.6	-8 ± 2.2	-30 ± 2.0

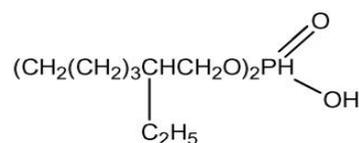
Les valeurs de ΔH° calculées dans chaque milieu suit l'ordre décroissant suivant:

$$\Delta H^\circ_{\text{chlorure}} < \Delta H^\circ_{\text{nitrate}} < \Delta H^\circ_{\text{sulfate}}$$

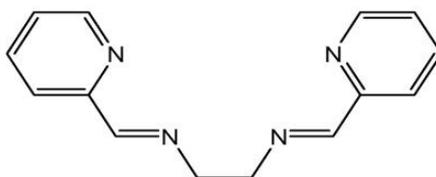
M. D. Al-Sabti [74] a étudié l'effet de la température sur l'extraction liquide-liquide du cuivre(II), nickel (II) et cobalt (II) par *o*-diphénylamino benzoïque acide dans le chloroforme en fonction de la température. Les valeurs de $pH_{1/2}$ et de $\log K_{ex}$ aussi bien que les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° , et ΔS° ont été calculés. Il a constaté que le système d'extraction de cuivre(II) en fonction de la température est indépendante, c'est à dire il n'ya aucun variation dans les valeurs des constantes d'extraction lorsque la température est inférieure à 318 °K. Par contre il est possible d'extraire les ions de cobalt et de nickel lorsque la température est inférieure à 318 °K car les valeurs de la constante d'extraction sont plus élevées.

La séparation des ions de zinc, de cadmium et de plomb par le bis (2-éthylhexyl) phosphorique (DEHPA) dissous dans le cyclohexane a été améliorée par la présence d'une solution aqueuse de *N,N'*-bis (2-pyridylmethylidene) -1,2 - diiminoethane (BPIE) (schéma 17).

L'influence de la température sur l'extraction des ions métalliques a été étudiée en l'absence et la présence de BPIE. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 10, 11, 12 [87].



Bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (**DEHPA**)



N,N'-bis(2-pyridylmethylidene)-1,2diiminoethane (**BPIE**)

Schéma 17: Structure de BEHPA et BPIE.

Tableau 10: Valeurs de la constante d'extraction (K_{ex}) du Zn(II), Cd(II) et Pb(II) par le DEHPA dans le cyclohexane à différentes températures.

Ion métallique	288°K	293°K	298°K	303°K
Zn ²⁺	-1.23	-0.76	-0.32	0.12
Cd ²⁺	-3.32	-2.74	-2.28	-2.00
Pb ²⁺	-2.24	-2.05	-1.96	-1.67

Tableau 11: Paramètres thermodynamiques d'extraction du Zn(II), Cd(II) et Pb(II) par le DEHPA dans le cyclohexane à 298°K.

Ion métallique	ΔG° (kJmol ⁻¹)	ΔH° (kJmol ⁻¹)	$T\Delta S^\circ$ (kJmol ⁻¹)
Zn ²⁺	1.8	150.3	148.5
Cd ²⁺	13.5	148.3	134.6
Pb ²⁺	10.6	64.0	53.4

Tableau 12: Paramètres thermodynamiques d'extraction du Zn(II), Cd(II) et Pb(II) par le BPIE à 298°K.

Ion métallique	ΔG° (kJmol ⁻¹)	ΔH° (kJmol ⁻¹)	$T\Delta S^\circ$ (kJmol ⁻¹)
Zn ²⁺	-11.5	384.7	396.2
Cd ²⁺	-19.8	96.4	116.2
Pb ²⁺	-15.7	224.1	239.8

Enfin cette étude bibliographique, permet en outre à la lumière des résultats de la littérature de situer le sujet traité dans ce travail et de mettre en exergue à la fois son importance ainsi que les originalités que nous avons apportées.

En effet, dans notre travail on a choisi la salicylidèneaniline (schéma 18) comme une nouvelle molécule extractante vis-à-vis d'ions métalliques de la première série de transition tels que le cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II).

Les extractions seront réalisées à partir d'un milieu sulfate de force ionique = 1, dans différents solvants; le cyclohexane, le toluène et le chloroforme. La stœchiométrie des espèces organométalliques extraites sera établie par la méthode bi-logarithmique des pentes et les constantes d'extraction seront déterminées. Les structures des complexes extraits seront ainsi étudiées par analyses spectroscopiques.

Ensuite, nous nous proposons dans ce travail à étudier l'extraction des mêmes cations métalliques à différentes températures 10°C, 20°C, 30°C, 40°C et 50°C. Les constantes d'extraction à différentes températures ainsi que les paramètres thermodynamiques à savoir les enthalpies, les entropies et l'énergies libres d'extraction de chaque métal ont été déterminés.

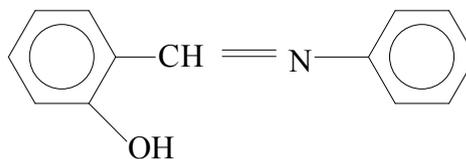


Schéma 18: Structure de la salicylidèneaniline (HSA).

CHAPITRE II

SYNTHESE, CARACTERISATION ET ETUDE STRUCTURALE DE LA SALICYLIDENEANILINE

La condensation de l'aniline sur l'aldéhyde salicylique nous a permis d'élaborer la base de Schiff de type salicylidèneaniline.

Le but consiste à la caractérisation et l'étude structurale de la salicylidèneaniline utilisant la technique de spectroscopie infrarouge et ultra-violet ainsi que le point de fusion.

II.1- PARTIE EXPERIMENTALE

II.1.1- Techniques et appareillages utilisés

- Température de fusion: le point de fusion a été déterminé par un bain d'huile BUCHI 530.
- Spectroscopie infra-rouge: le spectre IR a été enregistré sur un spectrophotomètre SHIMADZU FTIR-8400S entre 400-4000cm⁻¹.
- Spectroscopie ultra-violet: le spectre UV a été enregistré dans le cyclohexane, le toluène et le chloroforme avec une concentration de 10⁻⁵M de HSA sur spectrophotomètre SHIMADZU UV mini 1240 en utilisant des cuves de quartz de 1cm d'épaisseur entre 500 et 200nm.

II.1.2- Mode opératoire

II.1.2.1- Synthèse de la salicylidèneaniline

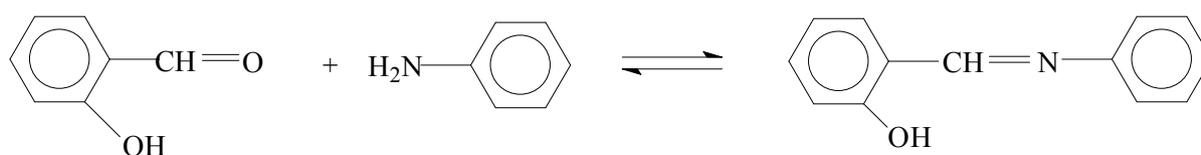


Schéma 19: Synthèse de la salicylidèneaniline.

La salicylidèneaniline a été synthétisé selon le mode opératoire suivant [88]:

Des quantités équimolaires d'aldéhyde salicylique et d'aniline sont dissoutes dans le minimum d'éthanol pur est placées dans un ballon bicol muni, d'un réfrigérant et d'un thermomètre gradué.

L'ensemble est maintenu au reflux est sous agitation pendant environ deux heures.

Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante puis concentré par élimination du solvant à l'aide de l'évaporation. Le produit solide obtenu est alors filtré puis recristallisé dans le minimum d'éthanol pur.

II.2- DISCUSSION DES RESULTATS

II.2.1- Synthèse et caractérisation de la salicylidèneaniline

La salicylidèneaniline est obtenue avec un bon rendement 80%.

Le point de fusion obtenu est en accord avec ceux publiés pour certaines bases de Schiff telles l'anilinesalicylidène, l'ortho et para- méthoxyanilinesalicylidènes.

Les caractéristiques de la salicylidèneaniline sont résumées dans le tableau 13.

Tableau 13: Caractéristique physique et spectroscopie infrarouge de la salicylidèneaniline.

Aspect et couleur	T° de fusion (°C)	Spectroscopie IR. ν (cm ⁻¹)	
Cristaux jaunes	50	C=N	OH
		1618	3440

Parmi les bandes les plus importantes caractérisant notre extractant, celle correspondant hydroxyle phénolique et azomethine $>C=N-$.

La bande au voisinage de 3440cm⁻¹ correspond au OH phénoliques.

La vibration de valence de la double liaison $>C=N-$ est caractérisée par une bande au voisinage de 1618cm⁻¹.

Outre ces deux fonction principales, les bandes observées dans la région 1500-1600cm⁻¹ sont causées par les vibrations des squelettes $>C=C-$ dans le plan et caractérisent généralement les structures aromatiques.

Les vibrations des liaisons C-H des noyaux aromatique sont caractérisées par deux bandes relativement intenses à 750–686 cm⁻¹ respectivement (figure1).

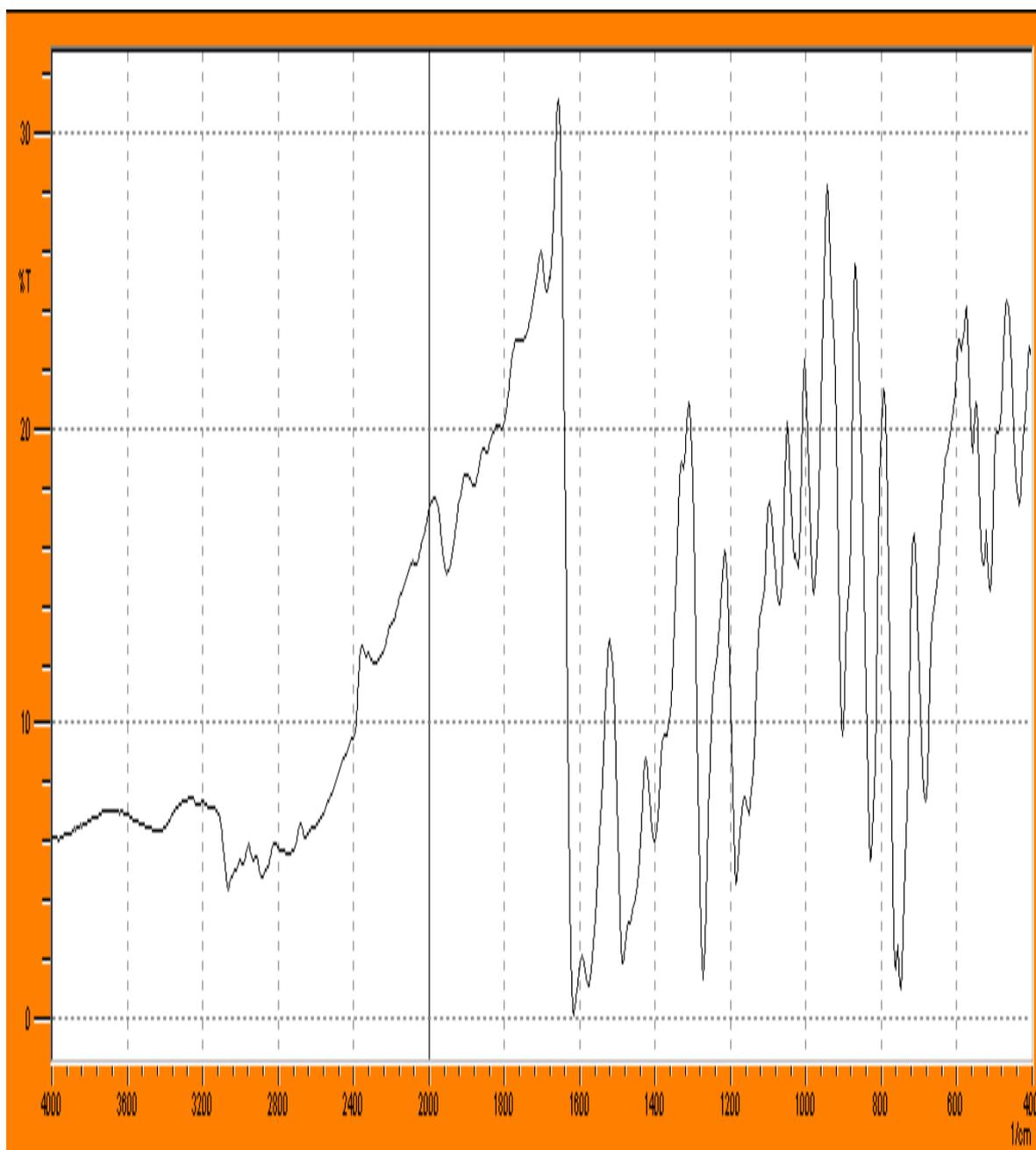


Figure 1: Spectre infrarouge de la salicylidèneaniline.

II.2.2- Spectroscopie électronique et équilibre céto-énolique

La salicylidèneaniline, de par leur groupement hydroxyle en α de la fonction imine sont capables dans certaines condition d'établir un équilibre entre deux formes tautomères, une forme énolique et une forme cétonique (schéma 20).

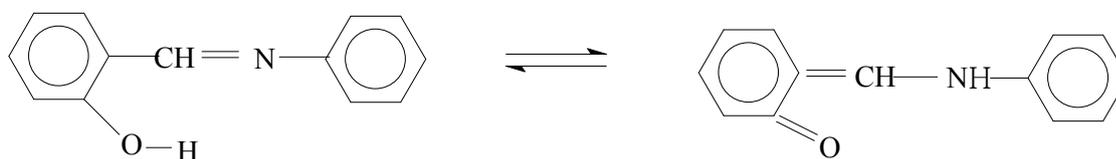


Schéma 20: Equilibre céto-énolique dans la salicylidèneaniline.

La présence de l'équilibre entre les deux formes structurales a été mise en évidence par S.R. Selman, à travers l'absorption de certaines bases de Schiff dans le domaine UV-Visible entre 250 et 500nm [89].

Il a été démontré empiriquement pour les bases de Schiff à structure purement énolique des bandes en deçà de 400 nm, alors que celles adoptant la forme cétonique (en équilibre avec la structure énolique) absorbent entre 450 et 500 nm.

La figure 2 reflète pour la base de Schiff A, dichlorée en ortho et para du groupement hydroxyle, son mode d'absorption entre 250 et 500 nm dans des solvants différents. On remarque en effet, l'apparition dans l'éthanol et le DMSO des bandes entre 450 et 500 nm, caractérisant la forme cétonique, alors que le cyclohexane et le chloroforme excluent cette forme et conduisent à des adsorptions en deçà de 400 nm.

A l'issue de ses travaux, S.R. Selman a établi un certain nombre de facteurs empiriques régissant cet équilibre et le déplaçant vers la forme cétonique. Il s'agit en l'occurrence de:

- La substitution de l'aldéhyde salicylique par des atomes de chlore en ortho et en para de l'hydroxyle;
- La nature des solvants (les solvants protiques et ceux à forte polarité favorisent la formation de la forme cétonique).

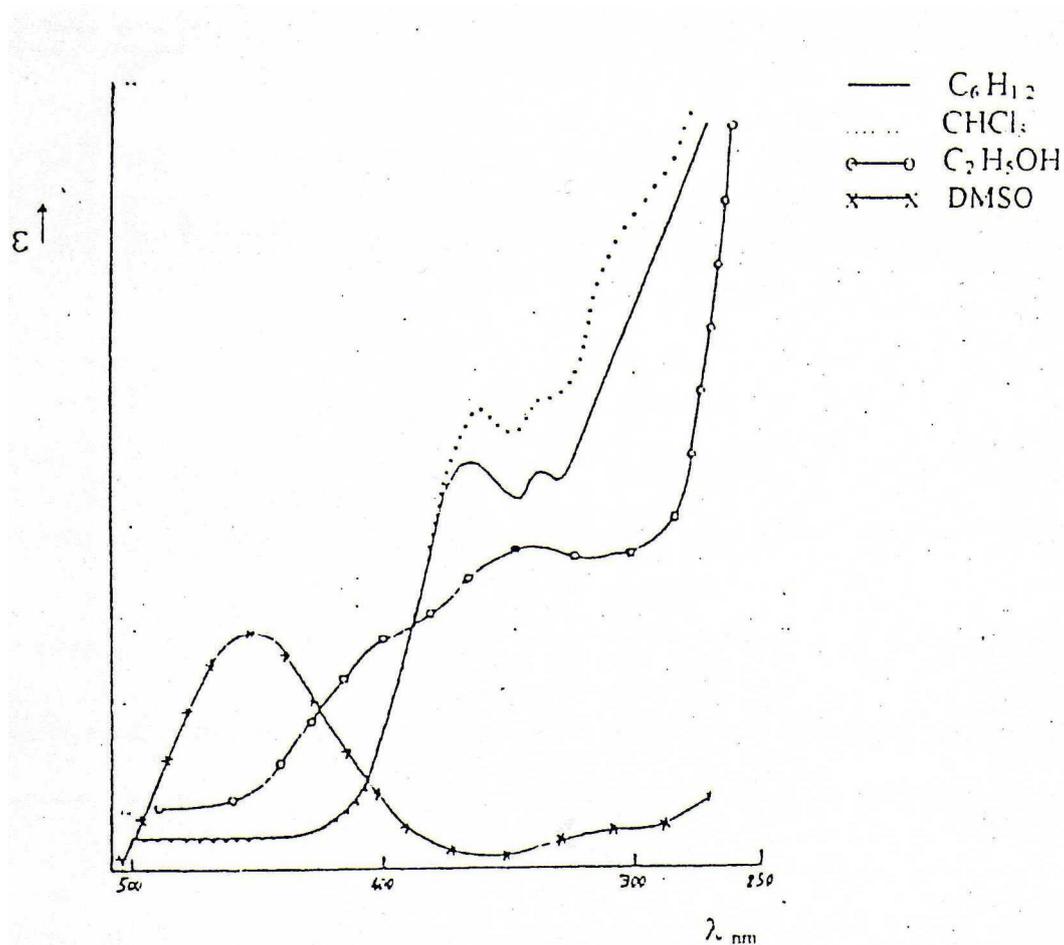
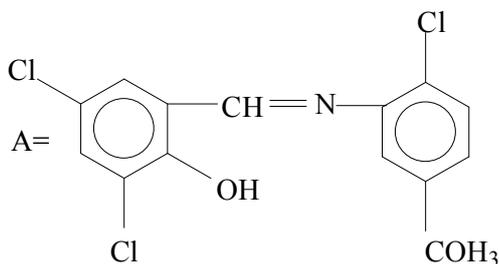


Figure 2: Spectroscopie électronique. Effet de solvant sur l'équilibre céto-énolique dans la base de Schiff A [89].



En s'inspirant de ce travail, nous avons entrepris l'étude d'un tel équilibre par spectroscopie électronique de la salicylidèneaniline afin de mettre en évidence la forme

structurale qui réagira lors des réaction d'équilibres d'extraction liquide-liquide du cuivre(II), nickel(II) et le cobalt(II).

Les spectres électroniques de la salicylidèneaniline ont été réalisés entre 500 et 200 nm dans le cyclohexane, le toluène et le chloroforme (figure 3).

D'après la figure 3 on voit clairement que le même mode d'absorption en deçà de 400 nm, se qui montre que notre extractant présente une seule forme énolique dans ces solvants.

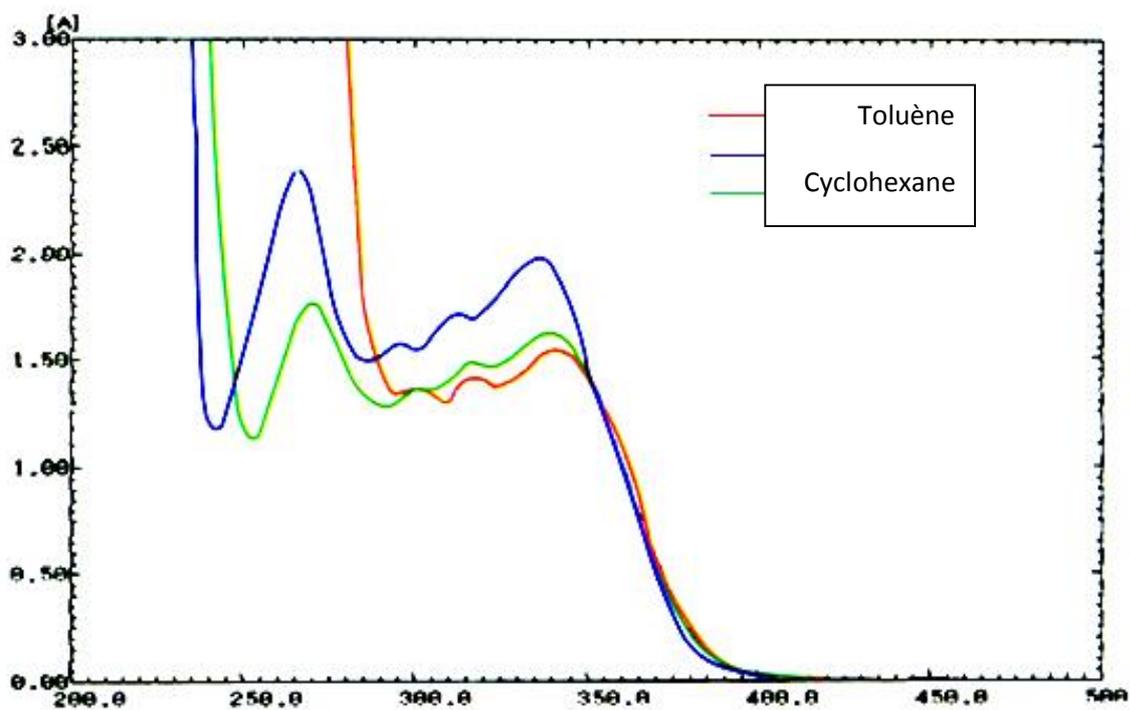


Figure 3: Spectres électroniques de la salicylidèneaniline dans différents solvants.

CHAPITRE III

***ETUDE DE L'EXTRACTION DU
CUIVRE(II), COBALT(II) ET NICKEL(II)
PAR LA SALICYLIDENEANILINE***

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) en milieu sulfate par salicylidèneaniline, nous avons procédé respectivement à l'étude de l'influence du pH, de la concentration de l'extractant et de l'effet de diluant.

Le but de ces études vise en même temps l'optimisation des paramètres d'extraction ainsi que la recherche des stœchiométries des espèces extraites et la détermination des constantes conditionnelles d'extraction pour chaque diluant.

III.1- PARTIE EXPERIMENTALE

III.1.1- Produits et solutions

- La solution de cuivre a été préparée à partir de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) (Fluka) et sulfate de sodium (Na_2SO_4) (Fluka) utilisé comme milieu ionique.
- La solution de cobalt a été préparée à partir de sulfate de cobalt ($\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) (Fluka) et sulfate de sodium (Na_2SO_4) (Fluka) utilisé comme milieu ionique.
- La solution de nickel a été préparée à partir de sulfate de nickel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) (Fluka) et sulfate de sodium (Na_2SO_4) (Fluka) utilisé comme milieu ionique.
- Les diluants organiques: cyclohexane, toluène et le chloroforme.

III.1.2- Techniques et appareillages utilisés

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

La variation du pH de la phase aqueuse a été suivie à l'aide d'un pH-mètre de type PHS-3E.

III.1.3- Procédure analytique de l'extraction

Dans une cellule de verre thermorégulée à 25°C , 30 ml d'une solution aqueuse contenant le cuivre de concentration $1,57 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, le cobalt de concentration $6,78 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ et le nickel de concentration $6,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ agités avec 30 ml de solvant organique contenant 0,01 ; 0,02 et 0,04M de HSA. L'agitation des phases est assurée par un agitateur magnétique de vitesse constante et une température de 25°C . La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude 0.1 M de même force ionique dans le système.

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

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

Le cuivre(II), le cobalt(II) et le nickel(II) absorbe respectivement à $\lambda_{\max} = 810\text{nm}$, $\lambda_{\max} = 511\text{nm}$ et $\lambda_{\max} = 720\text{nm}$.

III.2- DISCUSSION DES RESULTATS

L'étude de l'extraction d'une espèce métallique M^{n+} à partir d'un milieu sulfate par HSA dans les solvants moins polaire (cyclohexane, toluène, chloroforme) est décrite par l'équilibre suivant:

K_{ex}



Qui a pour constante:

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

Le coefficient de distribution du métal est défini par:

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

D'où l'expression logarithmique du coefficient de distribution est:

$$\log D = \log K_{ex} + (n + m) \log [HL]_{org} + npH \quad (3)$$

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

III.2.2- EXTRACTION DU CUIVRE(II)

III.2.2.1- Effet du pH

Une étude de la variation de $\log D$ en fonction du pH à $[HL]_{org}$ constant a été effectuée dans le cyclohexane, le toluène et le chloroforme.

Nous avons représenté sur les figures 4-6, les courbes d'extraction $\log D = f(\text{pH})$ à 25°C du cuivre(II) à partir du milieu sulfate de force ionique = 1, pour diverses concentrations de HL dans ces différents diluants.

Dans tous les cas, on constate que lorsque la concentration augmente, l'extraction du cuivre(II) augmente.

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2, donc $n = 2$. Ceci indique que deux protons sont échangés entre le cation métallique et l'extractant.

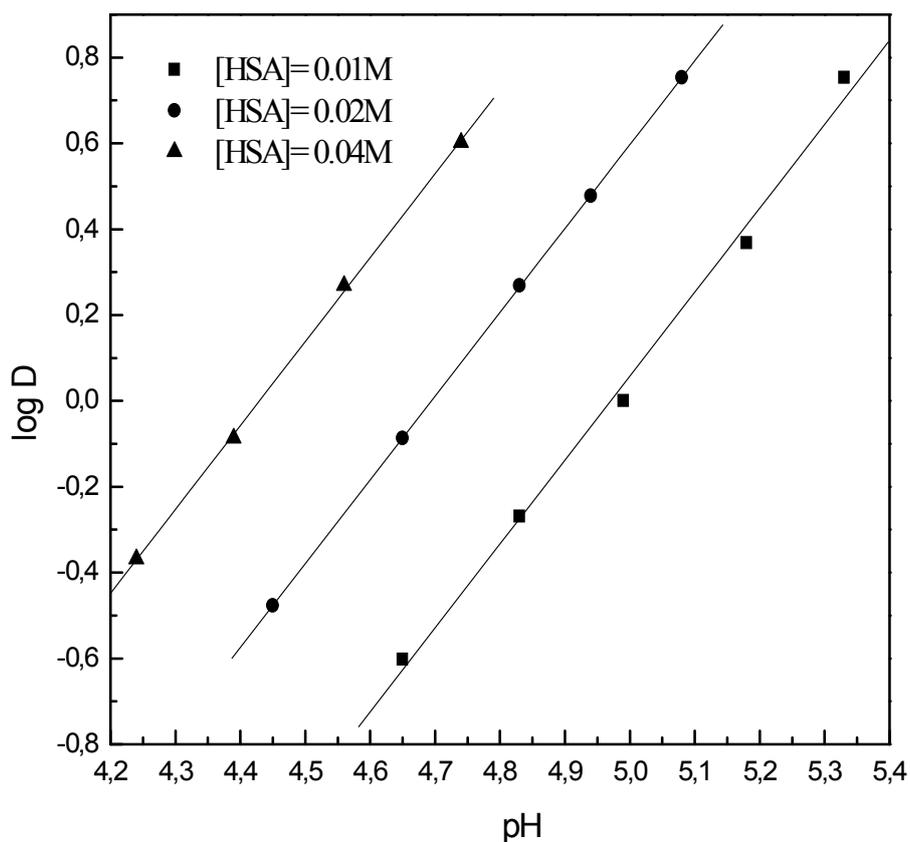


Figure 4: Influence du pH sur l'extraction du cuivre(II).

Phase organique: HSA dans le cyclohexane.

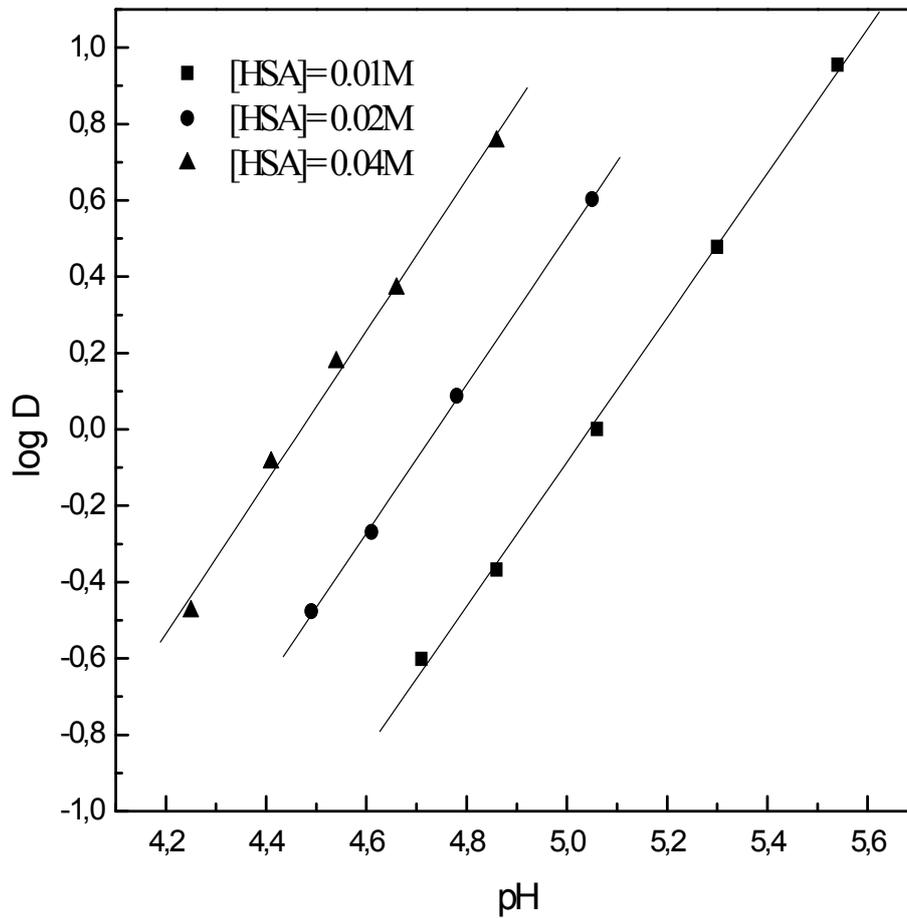


Figure 5: Influence du pH sur l'extraction du cuivre(II).

Phase organique: HSA dans le toluène.

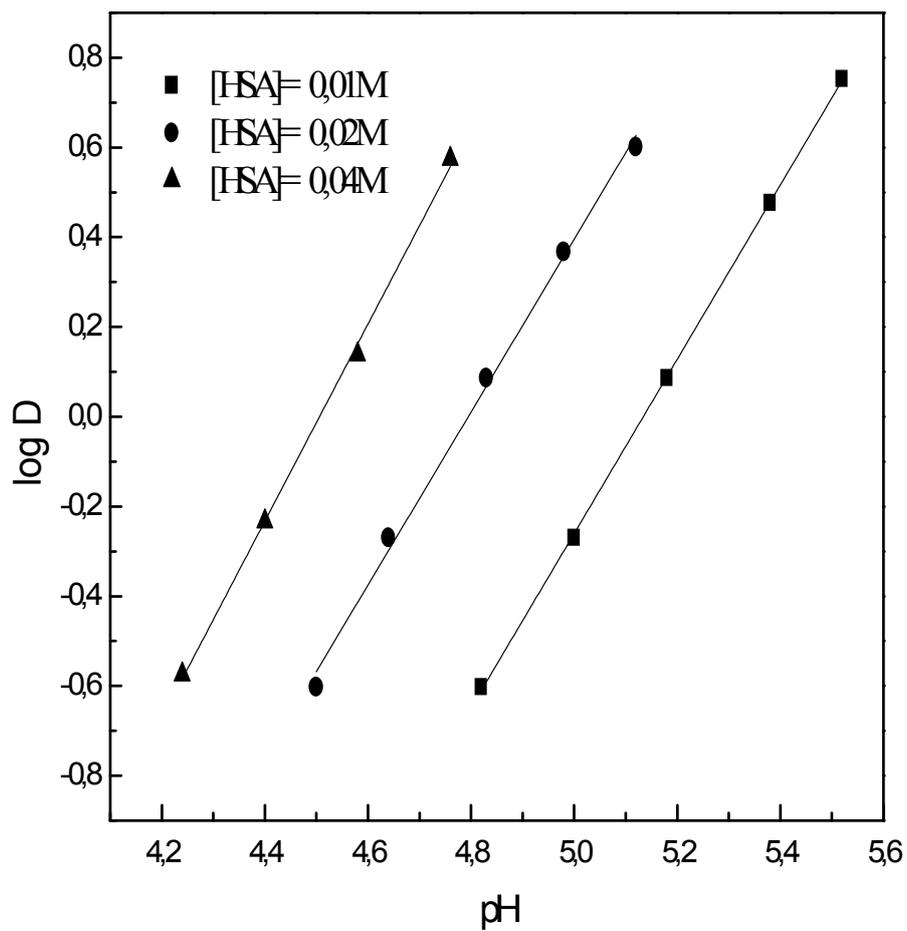


Figure 6: Influence du pH sur l'extraction du cuivre(II).

Phase organique: HSA dans le chloroforme.

III.2.2.2- Effet de la concentration de l'extractant

Pour étudier l'influence de la concentration en HL, nous avons suivi les variations de $\log D$ en fonction de $\log [HL]_{org}$ à $pH= 4,7$ et $pH= 4,8$ lors de l'extraction du cuivre(II) par HL en milieu sulfate (force ionique = 1) dans le cyclohexane, le toluène et le chloroforme (figures 7-9).

Les courbes obtenues pour le cyclohexane et le toluène sont des droites de pente voisine de 2 donc $n+m = 2$ (c à d $m= 0$). Ceci confirme la participation de deux molécules de HL à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stœchiométrie CuL_2 . Dans le cas du chloroforme, les courbes obtenues sont des droites de pente 2,30 ; ce qui confirme la présence de deux espèces organométallique extraites CuL_2 HL et CuL_2 .

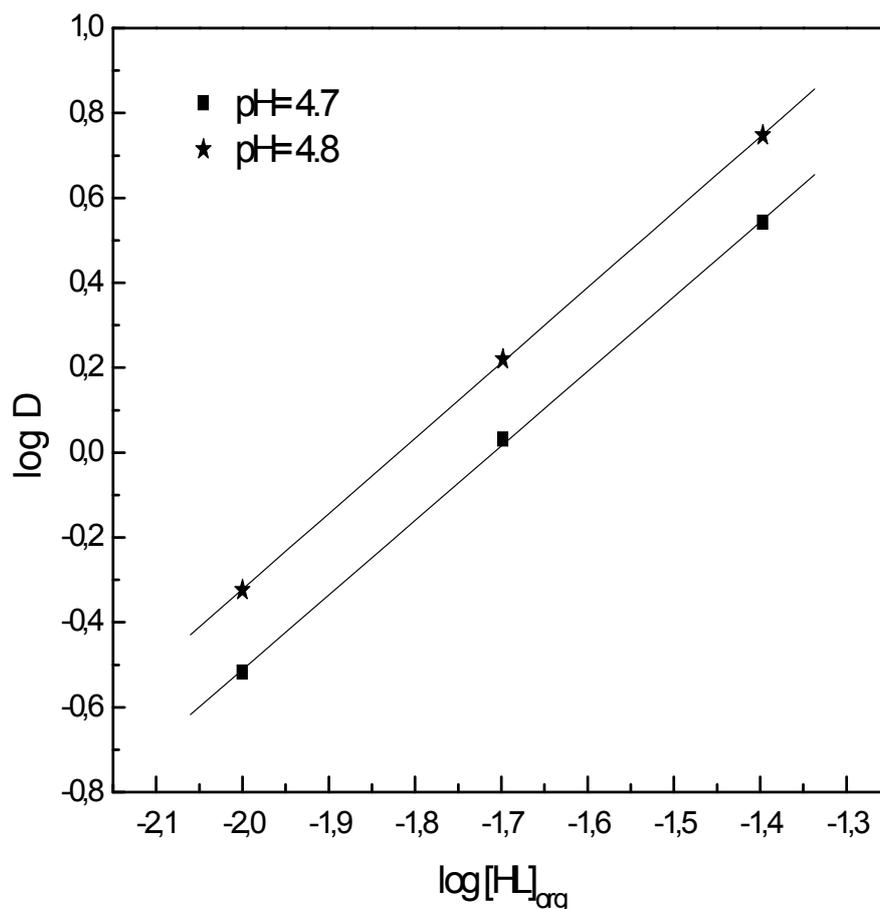


Figure 7: Influence de la concentration de HSA sur l'extraction du cuivre(II).

Phase organique: HSA dans cyclohexane.

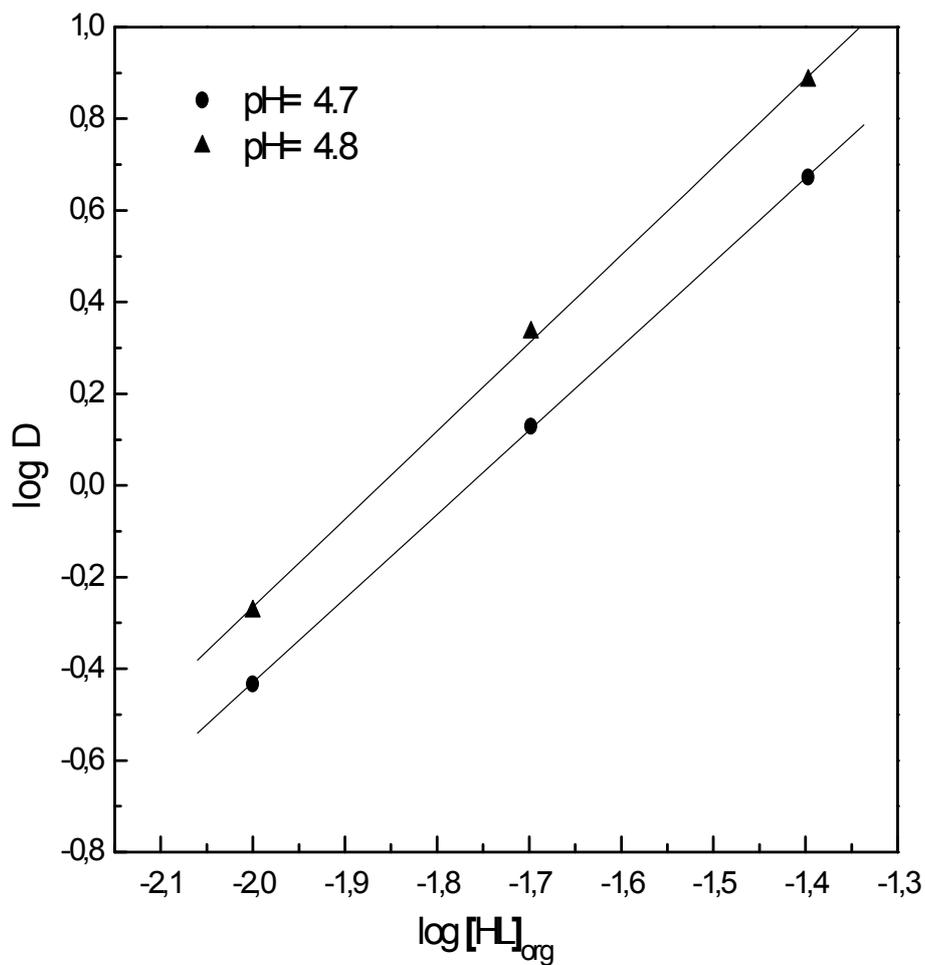


Figure 8: Influence de la concentration de HSA sur l'extraction du cuivre(II).

Phase organique: HSA dans le toluène.

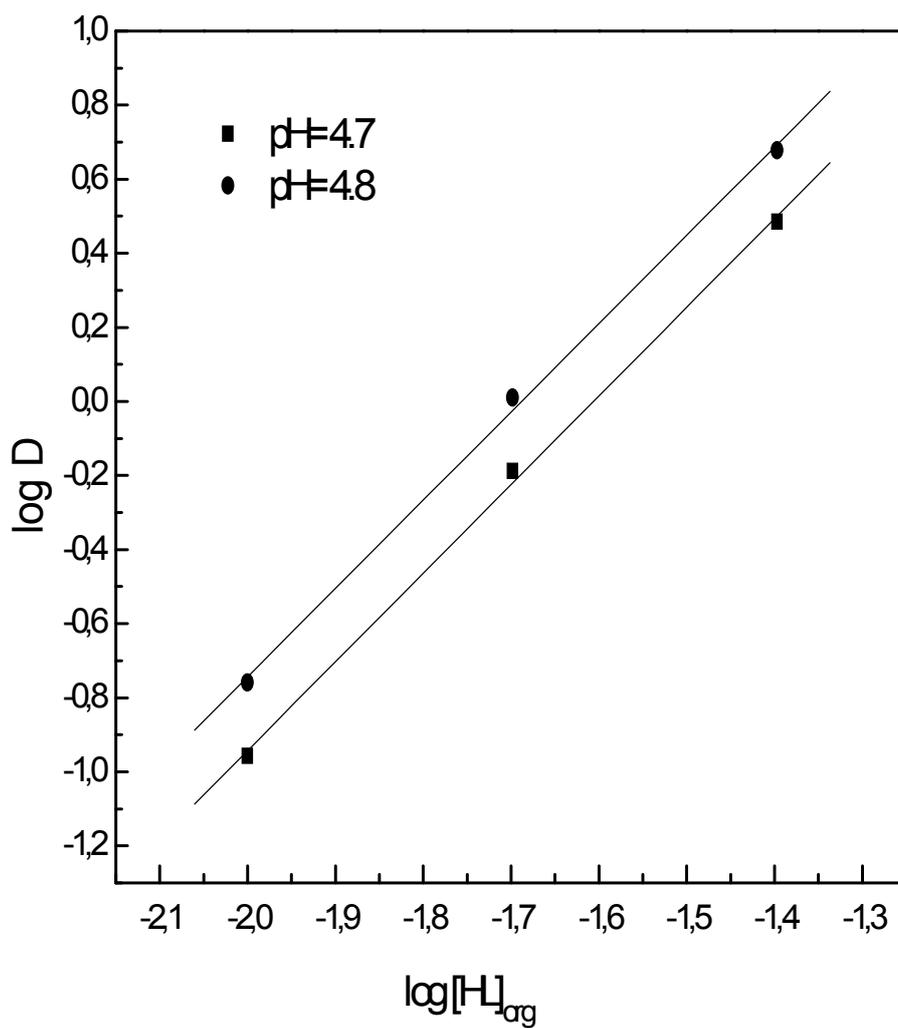
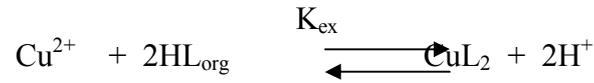


Figure 9: Influence de la concentration de HSA sur l'extraction du cuivre(II).
Phase organique: HSA dans le chloroforme.

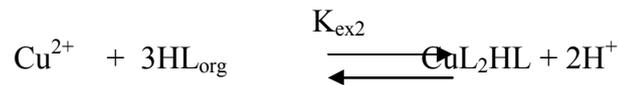
L'équilibre global de l'extraction du cuivre(II) dans le cyclohexane et le toluène peut être formulé comme suit:



La constante d'équilibre d'extraction $\log K_{\text{ex}}$ calculée à partir de la relation suivante:

$$\log K_{\text{ex}} = \log D - 2 \text{pH} - 2 \log [\text{HL}]_{\text{org}} \quad (4)$$

Les équilibres globaux de l'extraction du cuivre(II) dans le chloroforme peuvent être formulés comme suit:



Avec:

$$K_{\text{ex1}} = \frac{[\text{CuL}_2][\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}][\text{HL}]^2} \quad (5)$$

$$K_{\text{ex2}} = \frac{[\text{CuL}_2\text{HL}][\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}][\text{HL}]^3} \quad (6)$$

D'où l'expression du coefficient de distribution du métal est défini par:

$$D = \frac{[\text{CuL}_2] + [\text{CuL}_2(\text{HL})]}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad (7)$$

Pour calculer les constantes d'équilibres d'extraction $\log K_{\text{ex1}}$ et $\log K_{\text{ex2}}$ on utilisant l'équation 5, 6 et 7 et après simplification, on obtient la relation suivante:

$$\frac{D[\text{H}^+]^2}{[\text{HL}]^2} = K_{\text{ex1}} + K_{\text{ex2}}[\text{HL}] \quad (8)$$

La variation de $\frac{D[H^+]^2}{[HL]^2}$ en fonction de $[HL]$ donne une droite de pente K_{ex2} , et

l'intersection de la droite avec l'axe des $\frac{D[H^+]^2}{[HL]^2}$ donne K_{ex1} (figure 10).

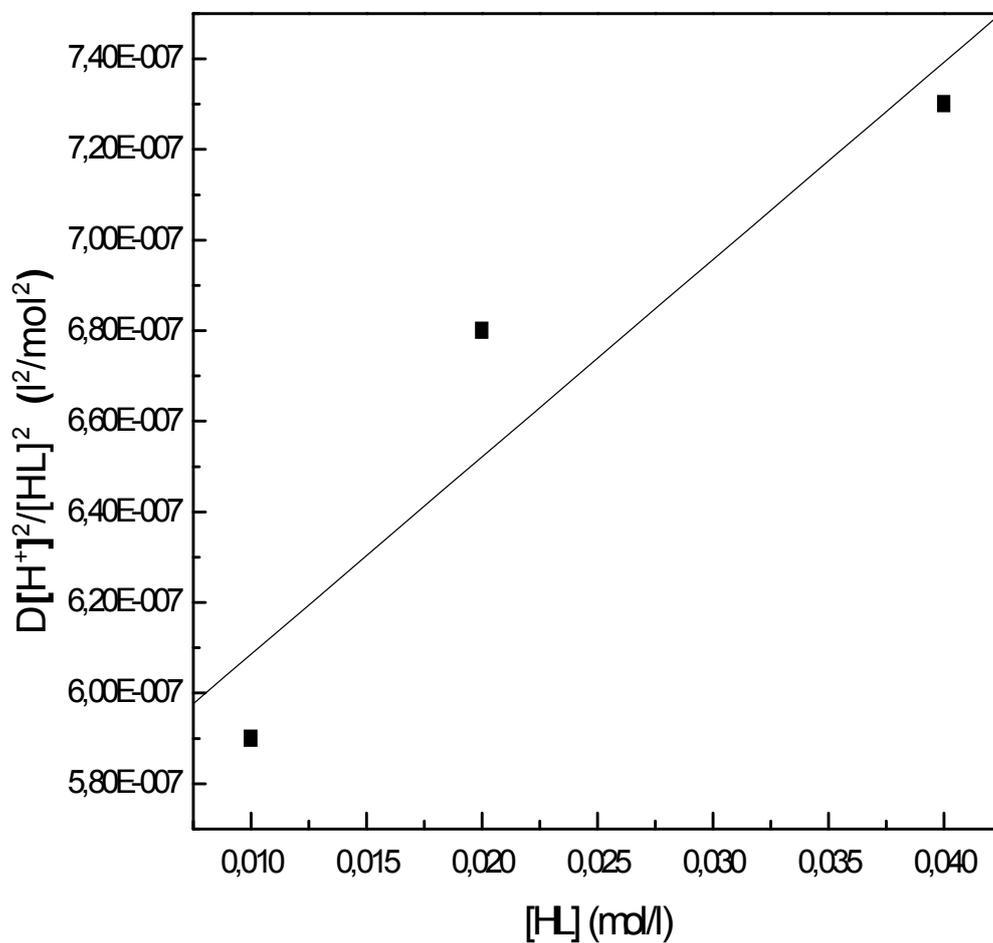


Figure 10: Effet de la concentration de HSA sur l'équilibre d'extraction du cuivre(II) dans le chloroforme à 25°C et pH=4,9.

L'établissement de la stœchiométrie finale des espèces organométalliques extraites a été confirmé par la réalisation du spectre électronique de la phase organique lors de l'opération d'extraction du cuivre(II).

Le spectre électronique du complexe de cuivre(II) obtenu dans le chloroforme est représenté dans la figure 11(C). Le spectre présente une bande d'absorption centré à $\lambda_{\max} = 680\text{nm}$, correspondant à la transition ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ qui caractérise la géométrie octaédrique où les deux ligands HL sont dans un plan et les deux positions axial sont occupées par deux molécules d'eau dans le cas du complexe CuL_2 ; et par une molécule d'eau et une troisième molécule de HL dans le cas du complexe CuL_2HL (schéma 19, 20).

Les spectres électroniques du complexe de cuivre(II) obtenu dans le cyclohexane et le toluène (figure 11(A-B)) sont caractérisés par un large épaulement à $\lambda_{\max} = 680 \text{ nm}$. Ces spectres sont en faveur d'une géométrie octaédrique, dont les deux ligands HL occupent le plan, où les ligands axiaux seraient des molécules d'eau (schéma 19).

Ces résultats sont analogues à celle déjà réalisés lors de l'étude de la structure des complexes extraits du Cu(II) avec la benzoyl-pyrazolone (HPMBP) en absence et présence de MIBK [7], et par les bases de Schiff telle que le *N*-[2-thienylmethylidene]-1-propanamine ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NS}$) (TNAP), ou bien, *N*-[2-thienylmethylidene] ethanamine ($\text{C}_7\text{H}_9\text{NS}$) (TNAE) avec le cuivre (II) [70].

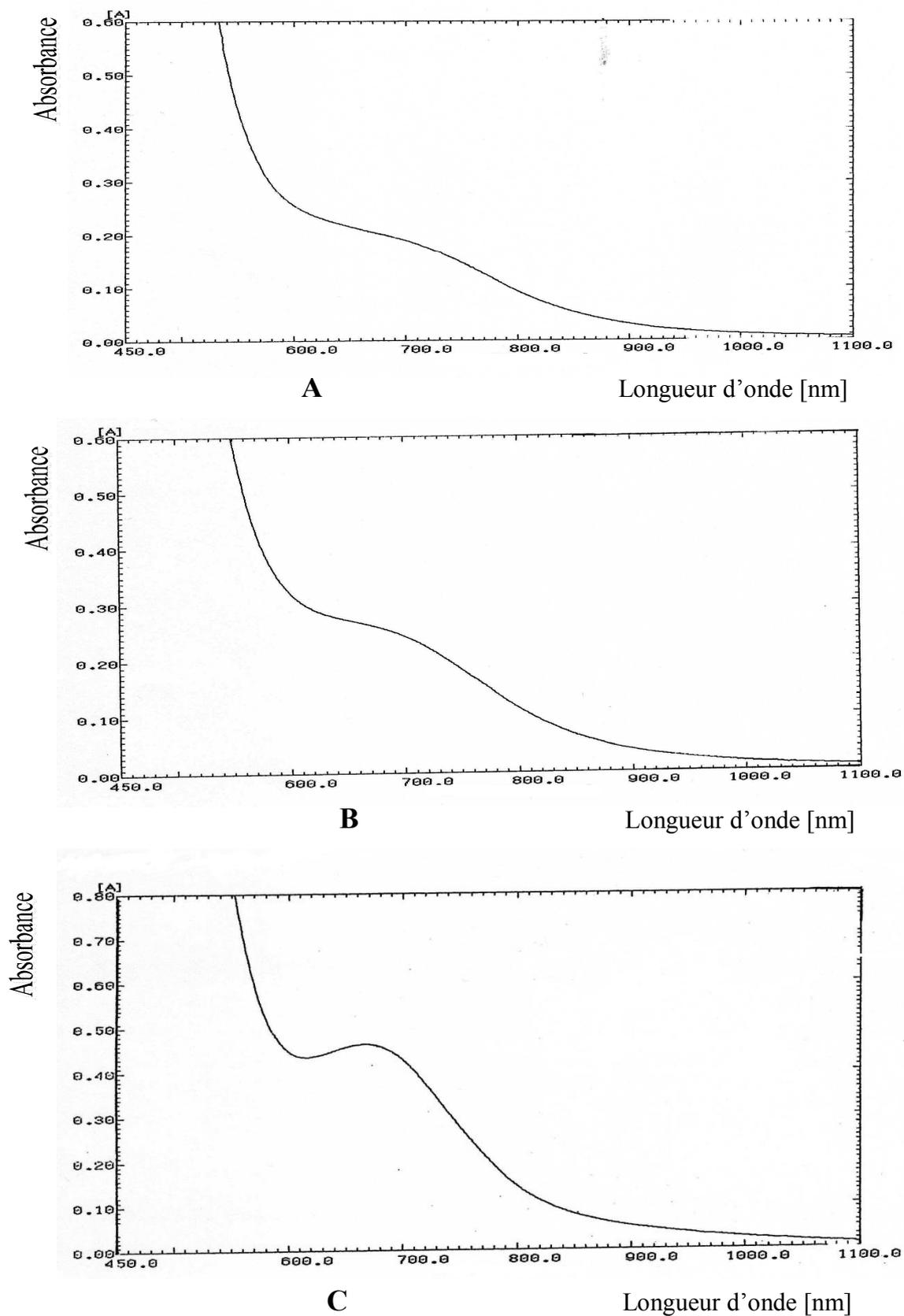


Figure 11: Spectres électroniques du complexe de cuivre avec HSA dans:

A: cyclohexane

B: toluène

C: chloroforme

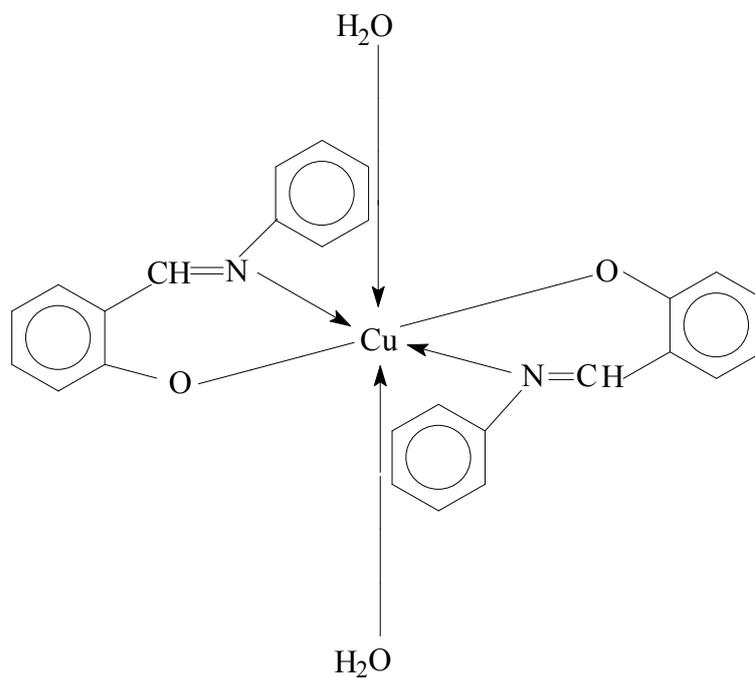


Schéma 19: Structure proposée du complexe CuL_2 .

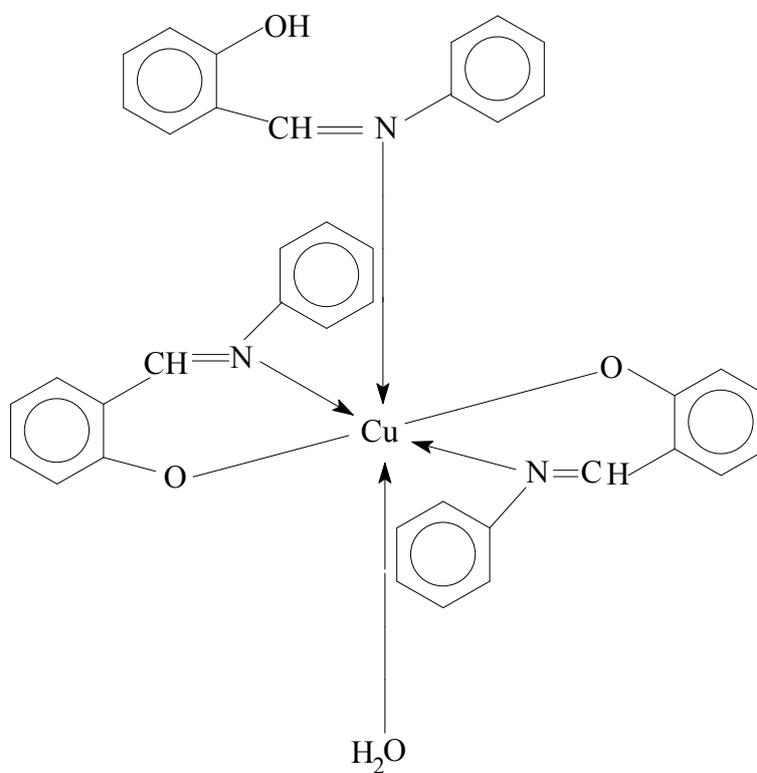


Schéma 20: Structure proposée du complexe CuL_2HL .

III.2.2.3- Effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II) par HSA

Nous avons étudié l'effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II) par la salicylidèneaniline en utilisant le chloroforme, le toluène et le cyclohexane comme diluants.

Sur la figure 12, on représente les variations de $\log D$ en fonction du pH lors de l'extraction du cuivre(II) par HSA dans les diluants cité ci dessus.

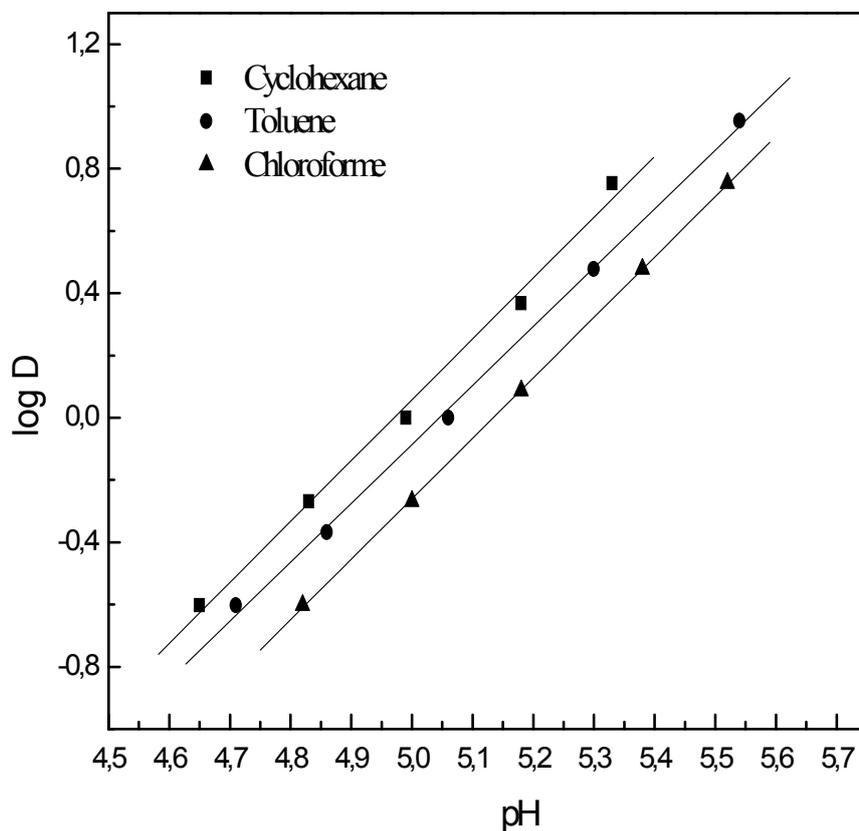


Figure 12: Effet du pH sur l'extraction du cuivre(II) par HSA dans différents solvants;

[HSA]= 0,01 M à 25°C.

Les valeurs logarithmiques des constantes d'extraction ($\log K_{ex}$) obtenues dans les différents solvants sont calculées à partir des relations 4, 8 et ils sont regroupées dans le tableau 14:

Tableau 14: Valeurs de $\log K_{ex}$ d'extraction du cuivre(II) pour 0,01 M de HSA en milieu sulfate 0,33 M à 25°C.

Diluant	$\log K_{ex}$	Espèces extraites
Cyclohexane	-5,94	CuL_2
Toluène	-6,09	CuL_2
Chloroforme	-6.27	CuL_2
	-5.36	CuL_2HL

On remarque que la constante d'extraction a diminué suivant l'ordre:



Quand on prend le cyclohexane comme solvant l'extraction se trouve nettement améliorée. En effet, le cyclohexane qui a un moment dipolaire nul et une constante diélectrique plus faible que les deux autres solvants (lui conférera une certaine inertie chimique vis-à-vis de l'extractant) est plus favorable à la formation du complexe extrait CuL_2 .

F. Ghebghoub et D. Barkat [90] ont étudié l'effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II) par l'acide Di-(2-ethylhexyl) phosphorique. Ils ont montré qu'il existe une influence très importante sur l'extraction de ce métal.

Une étude plus détaillée sur l'effet de diluant a été effectuée par J. P. Brunette [91] et I. Komasa [92,93] qui ont constaté que les diluants polaires ou non polaires pourraient considérablement affecter l'extraction des cations métalliques.

Pour le chloroforme, on observe que l'extraction du cuivre(II) est la plus faible. Ceci est probablement dû à l'entraînement des molécules d'eau en phase organique plus important dans le chloroforme que dans le toluène et le cyclohexane [7].

III.2.3- EXTRACTION DU COBALT(II)

III.2.3.1- Effet du pH

Nous avons représenté sur les figures 13-15, les courbes d'extraction $\log D = f(\text{pH})$ à 25° C du cobalt(II) à partir du milieu sulfate de force ionique = 1, pour diverses concentrations de HSA dans le cyclohexane, le toluène et le chloroforme.

Dans tous les cas, on constate aussi que lorsque la concentration augmente, l'extraction du cobalt(II) augmente.

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2, donc $n = 2$. Ceci indique que deux protons sont échangés entre le cation métallique et l'extractant.

L'étude de l'effet du pH sur l'extraction liquide-liquide du cobalt(II) a mené à la formation d'une troisième phase lorsque la concentration de Co(II) dépasse $4,58 \cdot 10^{-3}$ M pour le cyclohexane ; $5,13 \cdot 10^{-3}$ M pour le toluène et $4,58 \cdot 10^{-3}$ M pour le chloroforme dans la phase organique.

L'affinité des complexes métalliques extraits vis-à-vis des molécules d'eau de la phase aqueuse conduit à la formation de la troisième phase, caractérisée expérimentalement par un film se situant à l'interface, et qui rend impossible l'étude quantitative du système [7].

L'apparition du phénomène de troisième phase a déjà été évoquée pour le nickel(II), le cobalt(II) [90] et le cadmium(II) [7] lors de l'extraction par la benzol-pyrazolone dans le toluène, lorsque la concentration en métal dans la phase organique dépasse $0,2 \cdot 10^{-3}$ M.

Z. Lakkis a observé la disparition du phénomène de troisième phase, lors de l'utilisation du 1-octanol comme diluant. L'extraction s'est trouvée nettement améliorée. Ceci a été expliqué par le fait que les molécules d'eau qui accompagnent le complexe métallique en phase organique sont remplacées par des molécules du 1-octanol [94].

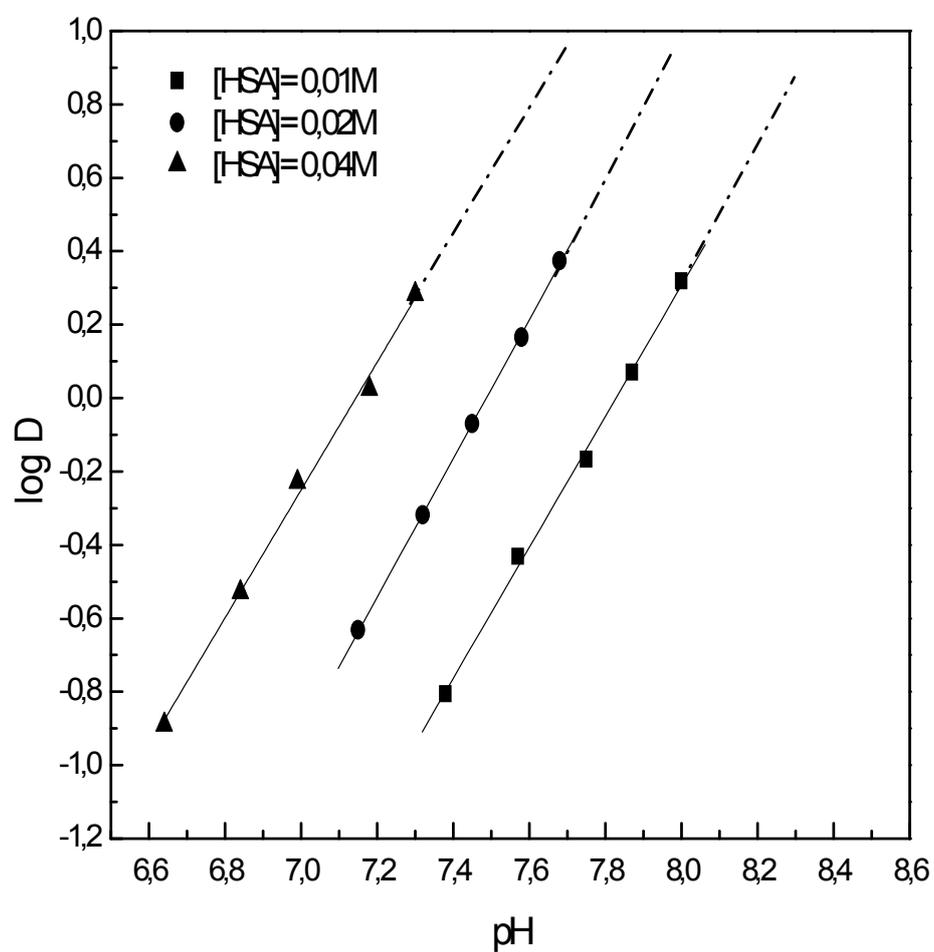


Figure 13: Influence du pH sur l'extraction du cobalt(II).

Phase organique: HSA dans le cyclohexane.

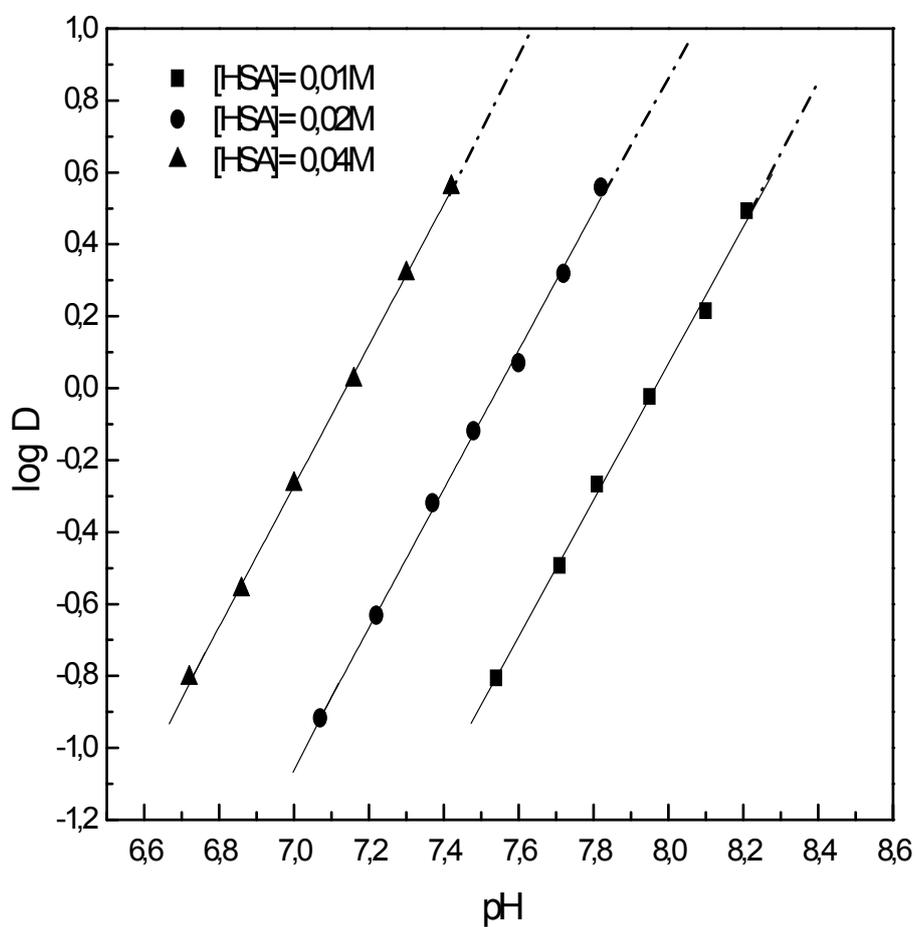


Figure 14: Influence du pH sur l'extraction du cobalt(II).

Phase organique: HSA dans le toluène.

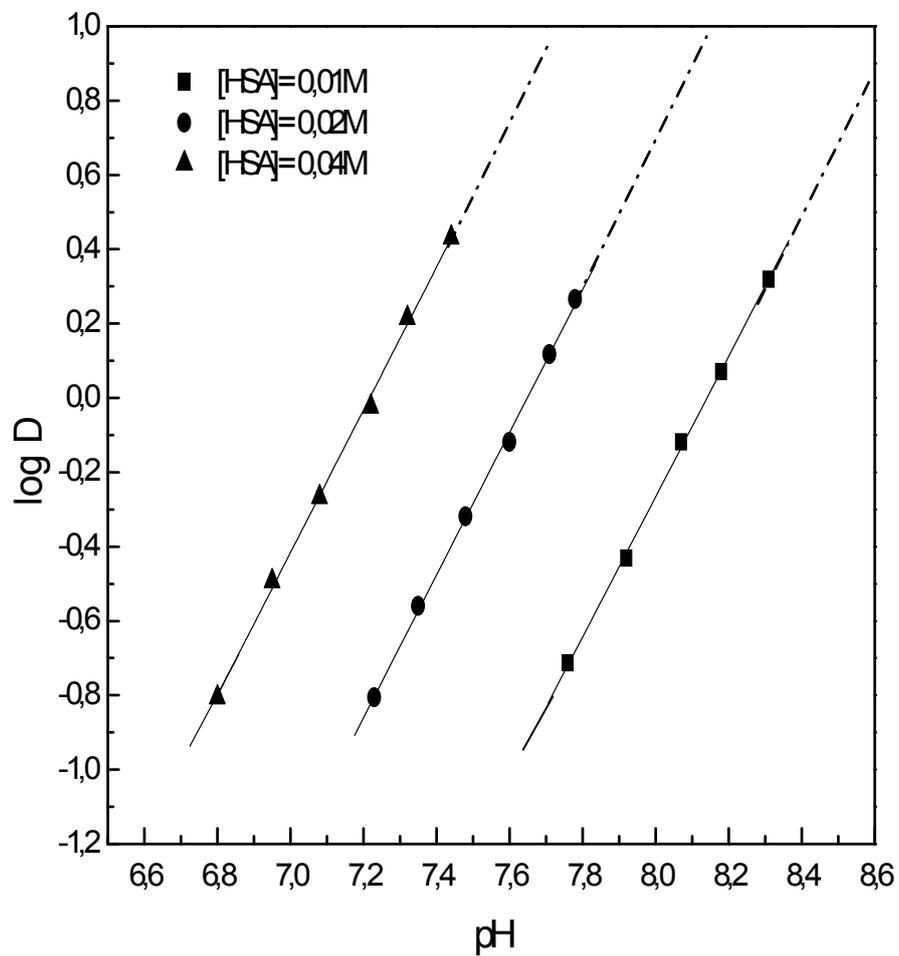


Figure 15: Influence du pH sur l'extraction du cobalt(II).

Phase organique: HSA dans le chloroforme.

III.2.3.2- Effet de la concentration de l'extractant

Afin de déterminer le nombre des molécules de HSA qui participent à l'extraction du cobalt(II) dans le cyclohexane, le toluène et le chloroforme, nous avons fait une étude de $\log D$ en fonction de $\log [HL]_{org}$ à pH constant.

Sur les figures 16-18, nous représentons les variations de $\log D = f(\log [HL]_{org})$ à différentes valeurs de pH sur l'extraction du cobalt(II) par HL dans le cyclohexane, le toluène et le chloroforme.

Les courbes obtenues pour le cyclohexane sont des droites de pente voisine de 2 donc $n+m=2$ (c à d $m=0$). Ceci confirme la participation de deux molécules de HL à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stœchiométrie CoL_2 .

Pour le toluène, les courbes obtenues sont des droites de pente de 2.7; ceci confirme la présence d'un mélange de deux types de complexes organométallique CoL_2 et $CoL_2 HL$.

Dans le cas du chloroforme, les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 3 donc $n+m=3$ (c à d $m=1$), ceci confirme que trois molécules de HSA participent à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stœchiométrie $CoL_2 HL$.

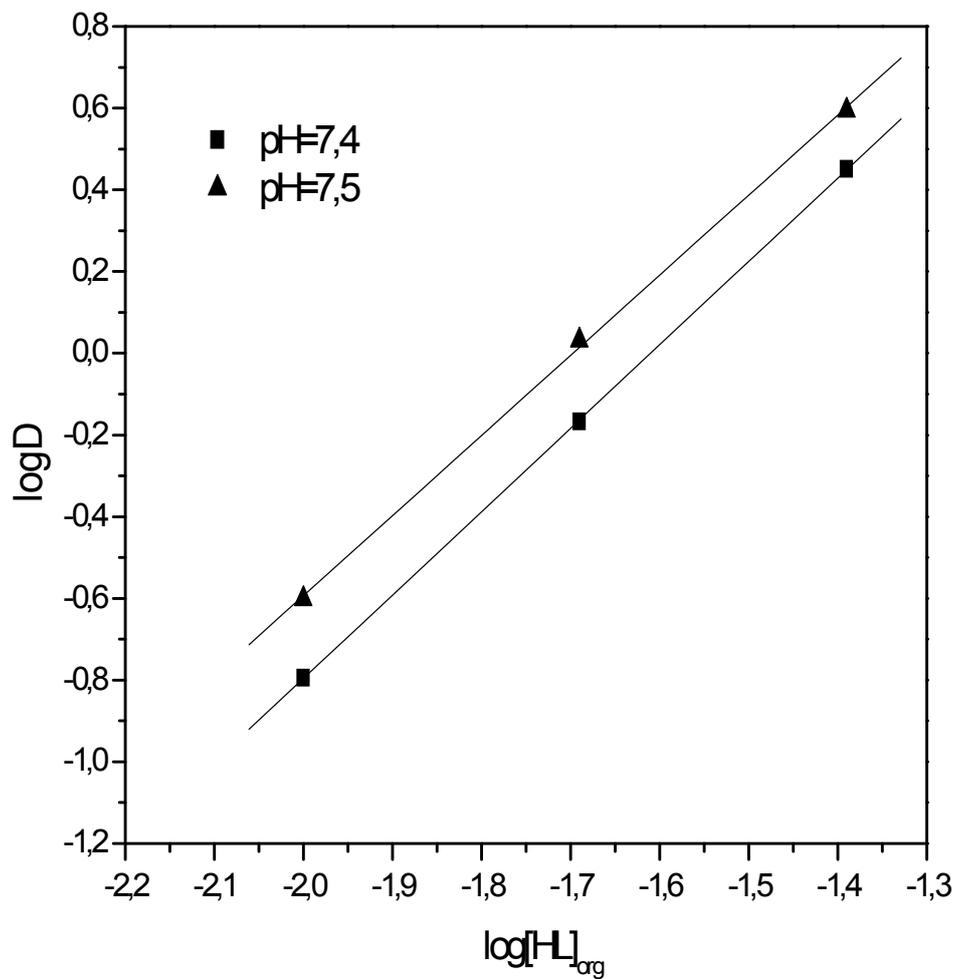


Figure 16: Influence de la concentration de HSA sur l'extraction du cobalt(II).

Phase organique: HSA dans le cyclohexane.

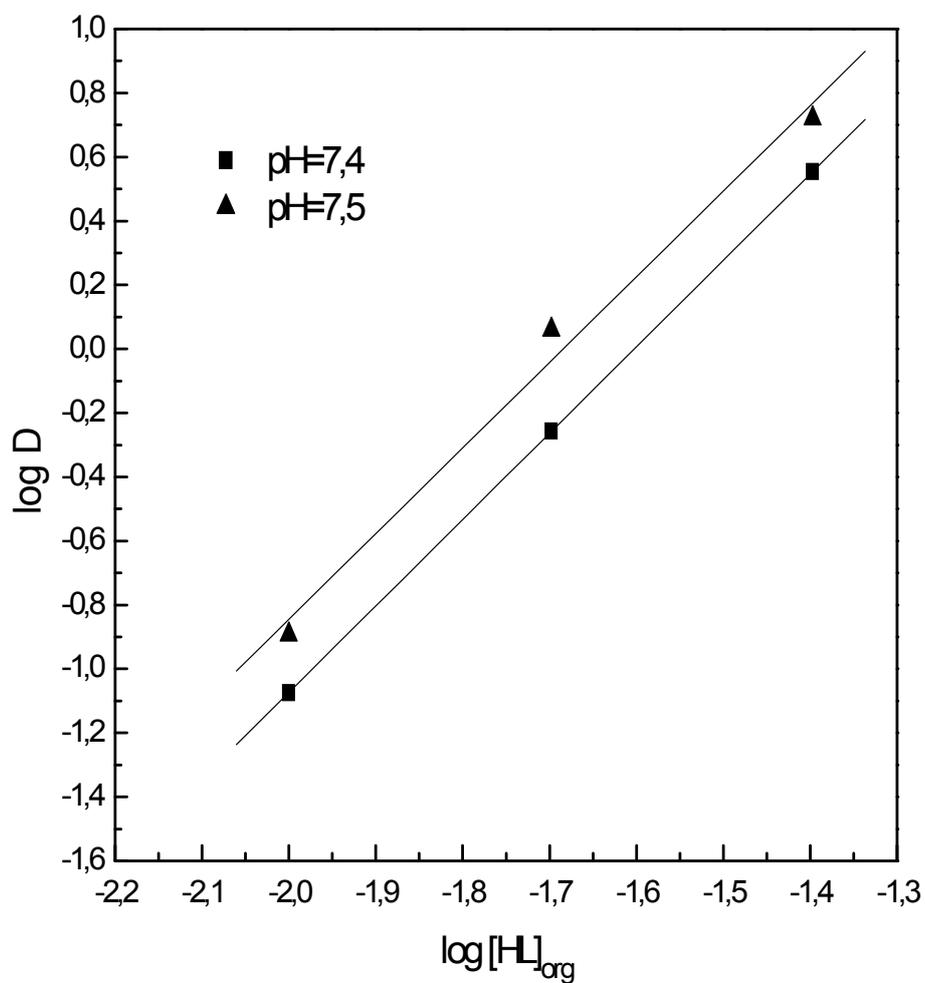


Figure 17: Influence de la concentration de HSA sur l'extraction du cobalt(II).

Phase organique: HSA dans le toluène.

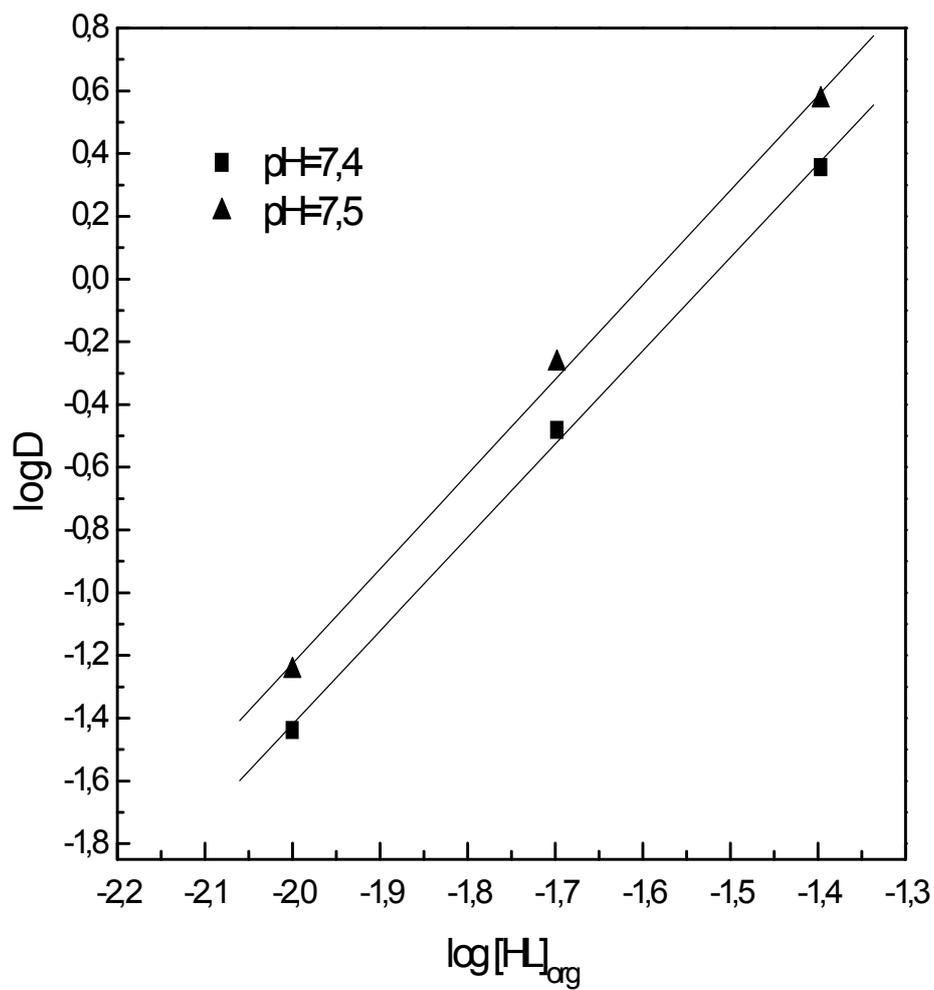
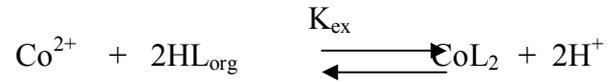


Figure 18: Influence de la concentration de HSA sur l'extraction du cobalt(II).

Phase organique: HSA dans le chloroforme.

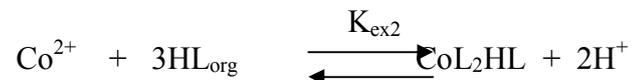
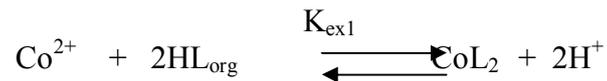
- L'équilibre global de l'extraction du cobalt(II) dans le cyclohexane peut être formulé comme suit:



La constante d'équilibre d'extraction $\log K_{\text{ex}}$ calculée à partir de la relation suivante:

$$\log K_{\text{ex}} = \log D - 2 \text{pH} - 2 \log [\text{HL}]_{\text{org}} \quad (9)$$

- Pour les équilibres globaux de l'extraction du cobalt(II) dans le toluène peuvent être formulés comme suit:



Avec:

$$K_{\text{ex1}} = \frac{[\text{CoL}_2][\text{H}^+]^2}{[\text{Co}^{2+}][\text{HL}]^2} \quad (10)$$

$$K_{\text{ex2}} = \frac{[\text{CoL}_2\text{HL}][\text{H}^+]^2}{[\text{Co}^{2+}][\text{HL}]^3} \quad (11)$$

D'où l'expression du coefficient de distribution du métal est défini par:

$$D = \frac{[\text{CoL}_2] + [\text{CoL}_2(\text{HL})]}{[\text{Co}^{2+}]} \quad (12)$$

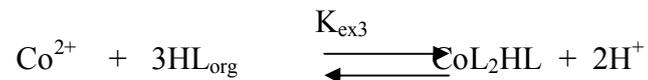
Pour calculer les constantes d'équilibres d'extraction $\log K_{ex1}$ et $\log K_{ex2}$ on utilisant l'équation 10, 11 et 12 et après simplification, on obtient la relation suivante:

$$\frac{D[H^+]^2}{[HL]^2} = K_{ex1} + K_{ex2}[HL] \quad (13)$$

La variation de $\frac{D[H^+]^2}{[HL]^2}$ en fonction de $[HL]$ donne une droite de pente K_{ex2} , et

l'intersection de la droite avec l'axe des $\frac{D[H^+]^2}{[HL]^2}$ donne K_{ex1} (figure 19).

- Dans le cas du chloroforme l'équilibre global de l'extraction du cobalt(II) peut être formulé comme suit:



La constante d'équilibre d'extraction $\log K_{ex3}$ calculée à partir de la relation suivante:

$$\log K_{ex3} = \log D - 2 \text{pH} - 3 \log [HL]_{org} \quad (14)$$

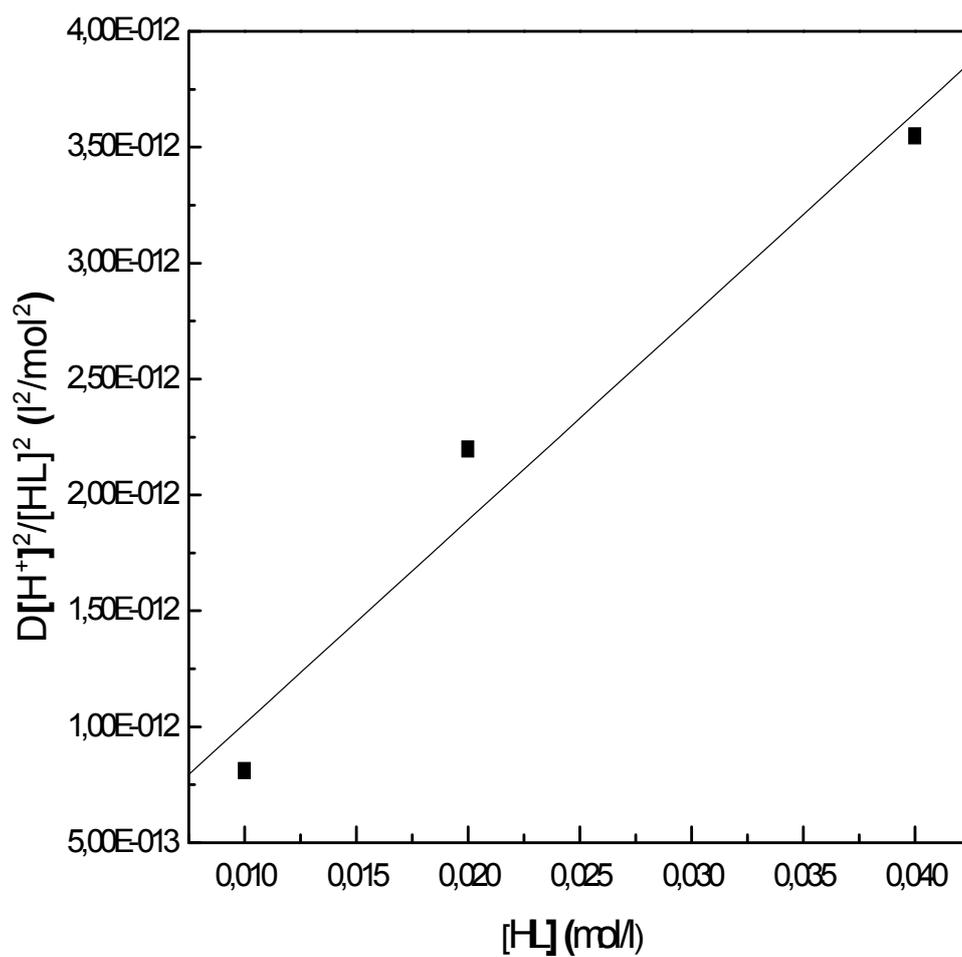


Figure 19: Effet de la concentration de HSA sur l'équilibre d'extraction du cobalt(II) dans le toluène à 25°C et pH=7,4.

La stœchiométrie finale des espèces organométalliques extraites a été confirmée par la réalisation du spectre électronique de la phase organique lors de l'extraction du cobalt(II) par HSA.

Les spectres électroniques du complexe de cobalt(II) avec le ligand HSA ont été effectués dans le cyclohexane, toluène et le chloroforme (figure 20).

Les bandes et les épaulements d'absorptions observées dans ces différents solvants sont toutes analogues et en accord avec un entourage octaédrique et tétraédrique autour du cobalt(II).

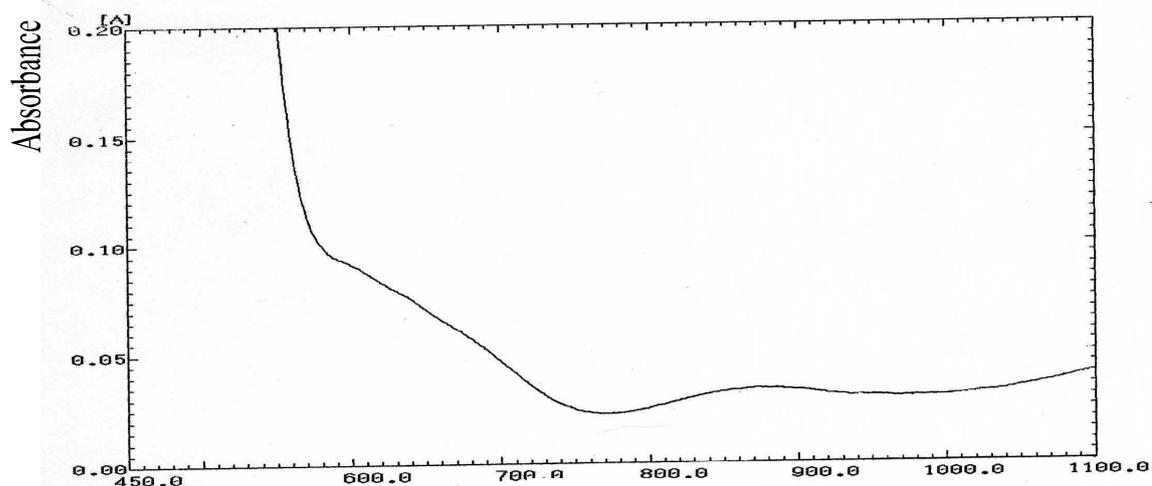
Les absorptions observées dans la région 800-900nm correspondent à la transition ${}^4T_{1g}(F) \longrightarrow {}^4T_{2g}(F)$ est en faveur d'un entourage octaédrique. Ce même type d'entourage octaédrique a été déjà observé autour du cobalt(II) lors de la complexation de ce métal avec la salicylidene -2-aminobenzimidazole [95].

La géométrie octaédrique dans le cas du complexe CoL_2 ; les deux ligands HSA sont dans un plan et les deux positions axial sont occupées par deux molécules d'eau (schéma 21). Pour le complexe CoL_2HL les deux ligands HSA sont dans un plan et les deux positions axiales sont occupées par une molécule d'eau et une troisième molécule de HSA (schéma 22).

L'absence d'absorption caractérisant les complexes octaédrique dans la région 580-480nm, pourrait être due au phénomène de transfert de charge trop intense dans les régions moyennes.

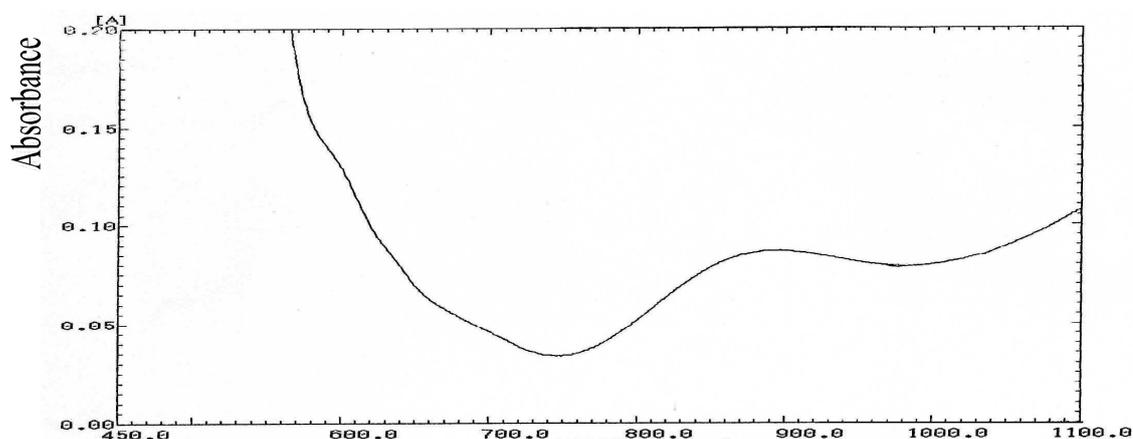
Les absorptions observées à 620nm correspondent à la transition ${}^4A_2 \longrightarrow {}^4T_1(p)$ est en faveur d'un entourage tétraédrique autour du cobalt(II). Ce même type d'entourage tétraédrique a été déjà observé autour du cobalt(II) lors de la complexation de ce métal avec la benzoyl-pyrazolone (HPMBP) en absence et présence de MIBK [7] et avec la 4-hydroxysalicylidene-p-minoacetophenoneoxime [96].

Pour la géométrie tétraédrique dans le cas du complexe CoL_2 ; les deux ligands HSA sont dans un plan et la position axiale est occupée par une molécule d'eau (schéma 23). Pour le complexe CoL_2HL les deux ligands HSA sont dans un plan et la position axiale est occupée par une troisième molécule de HSA (schéma 24).



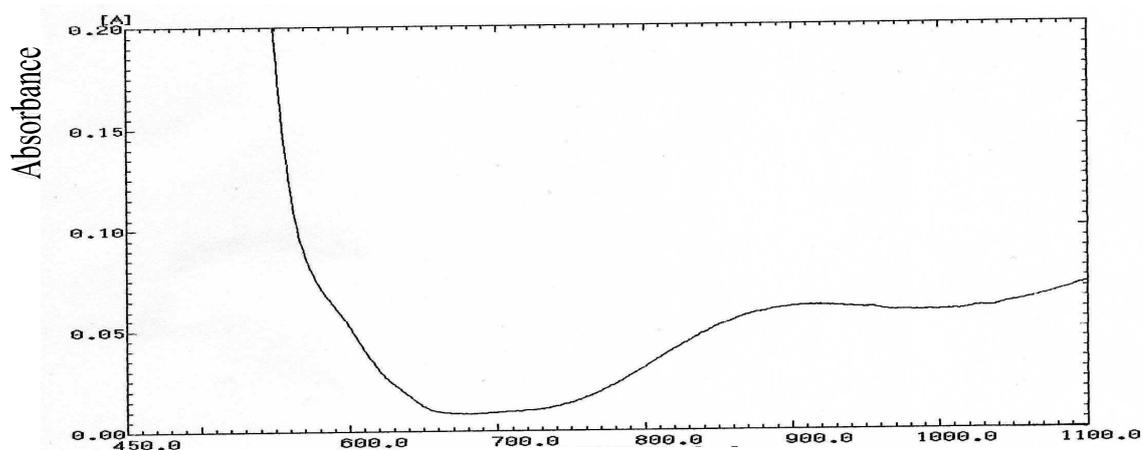
A

Longueur d'onde [nm]



B

Longueur d'onde [nm]



C

Longueur d'onde [nm]

Figure 20: Spectres électroniques du complexe de cobalt avec HSA dans:

A: cyclohexane

B: toluène

C: chloroforme

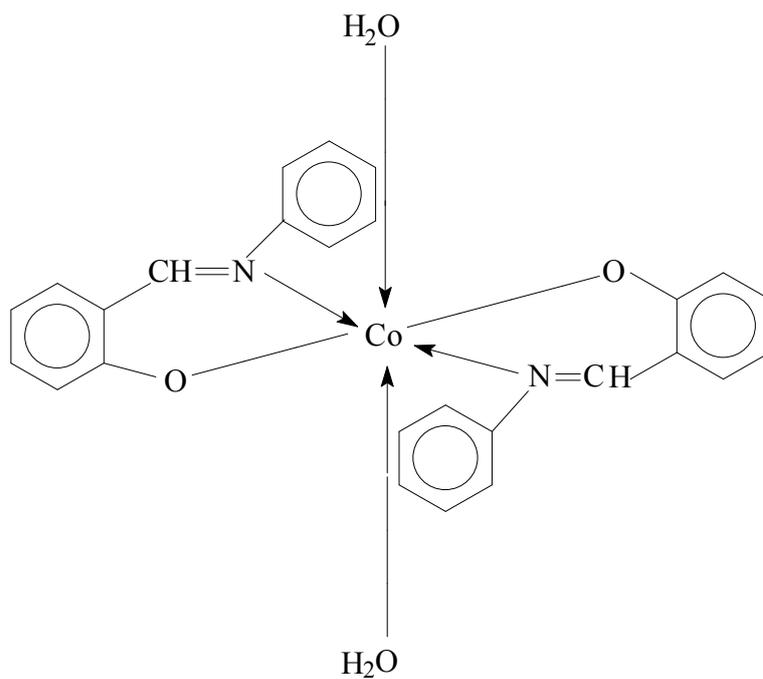


Schéma 21: Géométrie octaédrique proposée du complexe CoL_2 .

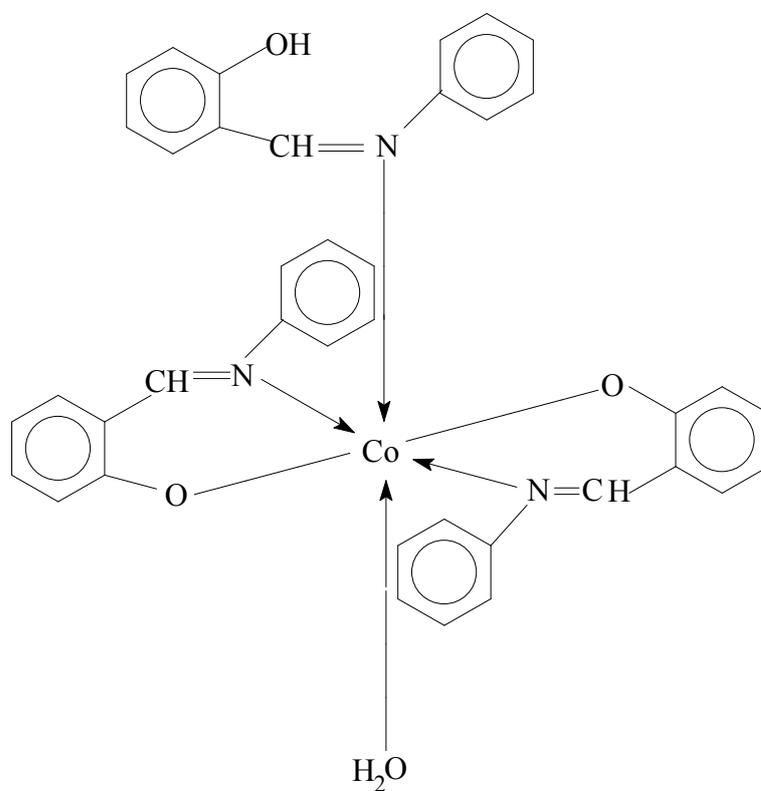


Schéma 22: Géométrie octaédrique proposée du complexe CoL_2HL .

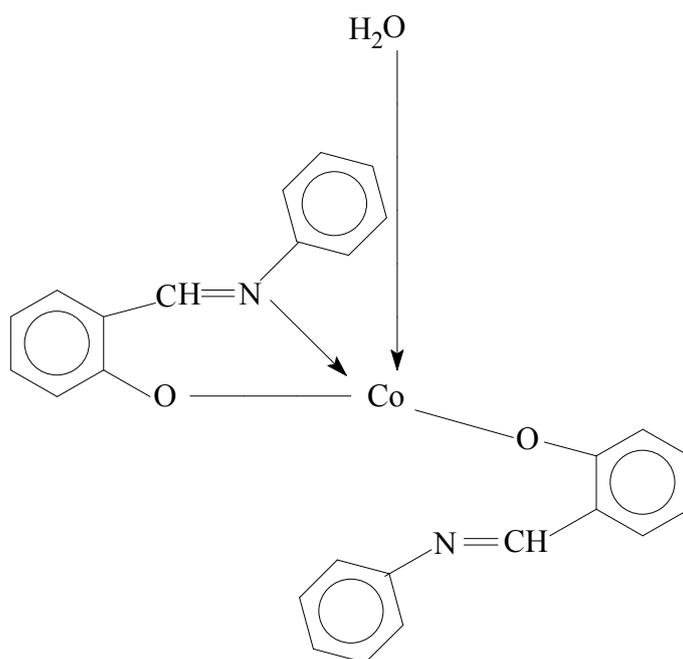


Schéma 23: Géométrie tétraédrique proposée du complexe CoL_2 .

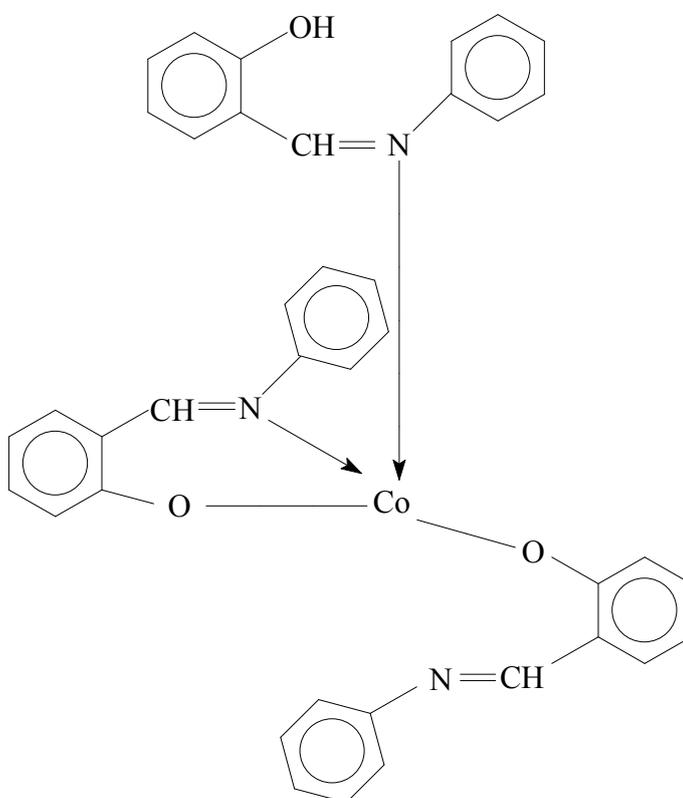


Schéma 24: Géométrie tétraédrique proposée du complexe CoL_2HL .

III.2.3.3- Effet du diluant sur l'extraction du cobalt(II) par HSA

Nous avons étudié l'effet du solvant sur l'extraction du cobalt(II) par la salicylidèneaniline en utilisant le chloroforme, le toluène et le cyclohexane comme diluants.

Sur la figure 21, on représente les variations de $\log D$ en fonction du pH lors de l'extraction du cobalt(II) par HSA dans les diluants cité ci dessus.

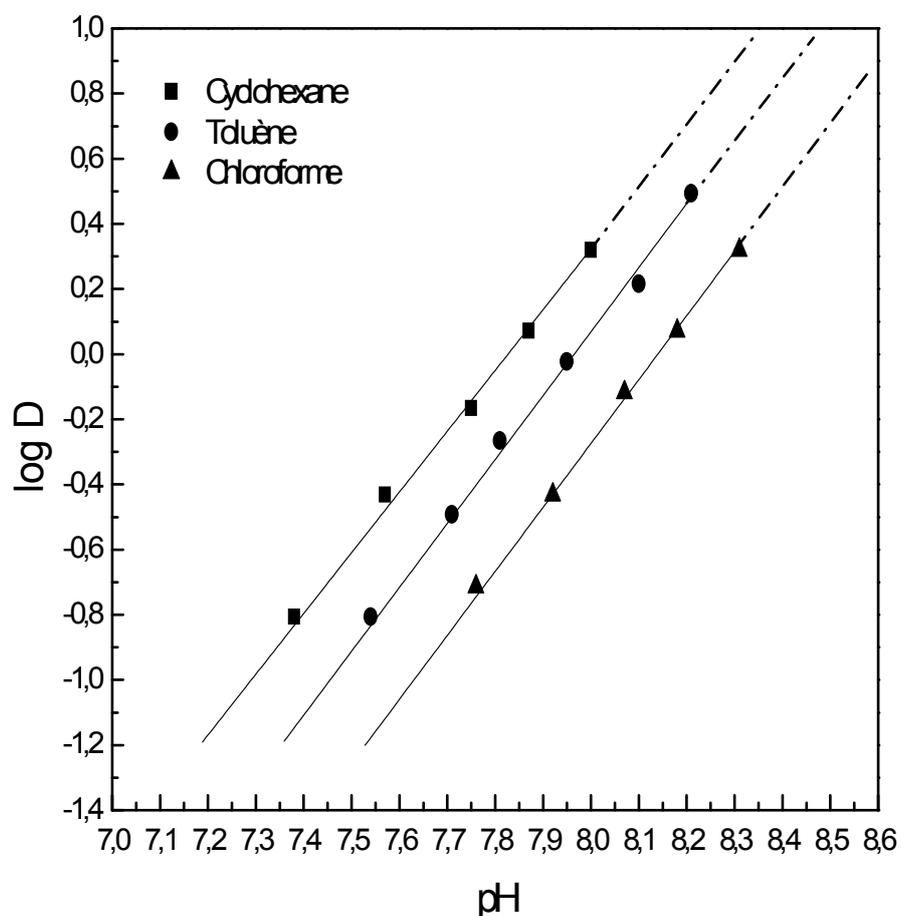


Figure 21: Effet du pH sur l'extraction du cobalt(II) par HSA dans différents solvants;
[HSA]=0,01 M à 25°C.

Les valeurs logarithmiques des constantes d'extraction ($\log K_{ex}$) obtenues dans les différents solvants sont calculées à partir des relations 9, 13, 14 et ils sont regroupées dans le tableau 15.

Tableau 15: Valeurs de $\log K_{ex}$ d'extraction du cobalt(II) pour 0.01 M de HSA en milieu sulfate 0.33 M à 25°C.

Diluant	$\log K_{ex}$	Espèces extraites
Cyclohexane	-11,62	CoL ₂
Toluène	-12.87	CoL ₂
	-10.05	CoL ₂ HL
Chloroforme	-10,27	CoL ₂ HL

Tout comme le cuivre(II) l'effet du diluant sur l'extraction liquide-liquide du cobalt(II) suit l'ordre suivant:

Cyclohexane > toluène > chloroforme.

III.2.4- EXTRACTION DU NICKEL(II)

III.2.4.1- Effet du pH

Les courbes d'extraction $\log D = f(\text{pH})$ à 25°C du nickel en milieu sulfate (force ionique I=1), pour diverses concentrations de HSA dans le cyclohexane, le toluène et le chloroforme sont représentées sur les figures 22-24.

Dans tous les cas, on constate que lorsque la concentration augmente, l'extraction du nickel(II) augmente.

L'étude de l'effet du pH sur l'extraction liquide-liquide du nickel(II) a mené à la formation d'une troisième phase lorsque la concentration de Ni(II) dépasse $3,4 \cdot 10^{-3}$ M pour le cyclohexane ; $2,4 \cdot 10^{-3}$ M pour le toluène et $2,0 \cdot 10^{-3}$ M pour le chloroforme dans la phase organique.

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2, donc $n = 2$. Ceci indique que deux protons sont échangés entre le cation métallique et l'extractant.

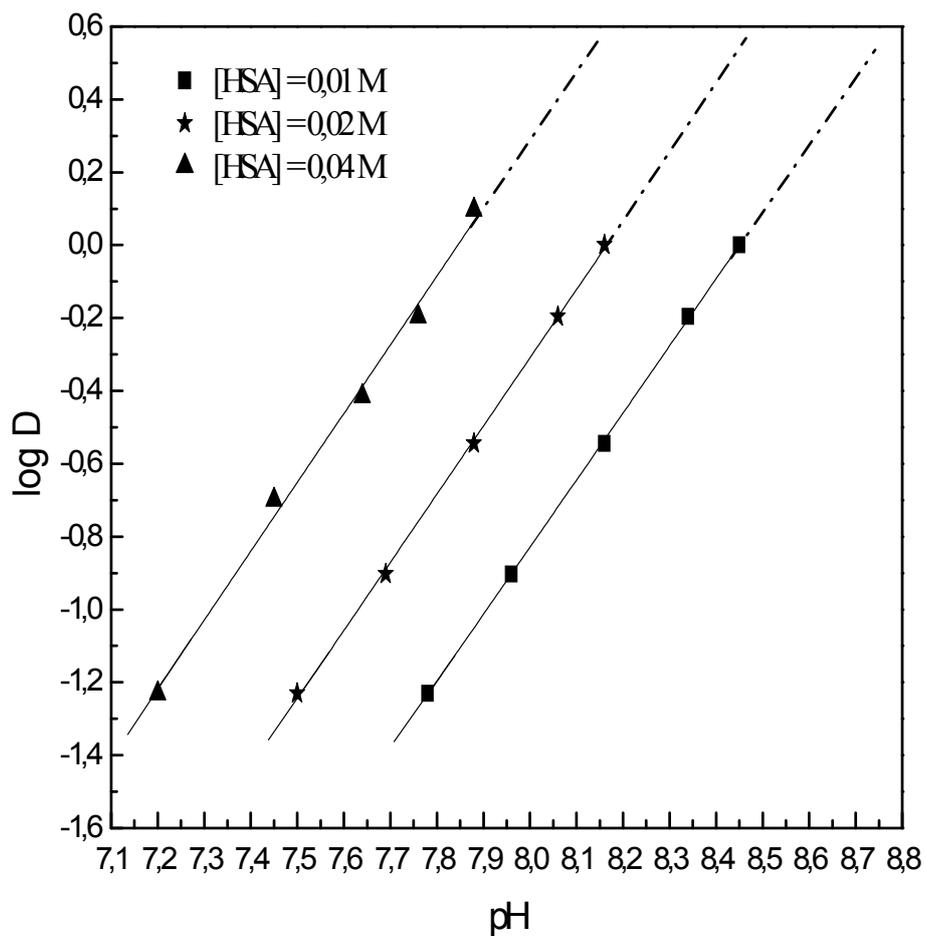


Figure 22: Influence du pH sur l'extraction du nickel(II).

Phase organique: HSA dans le cyclohexane.

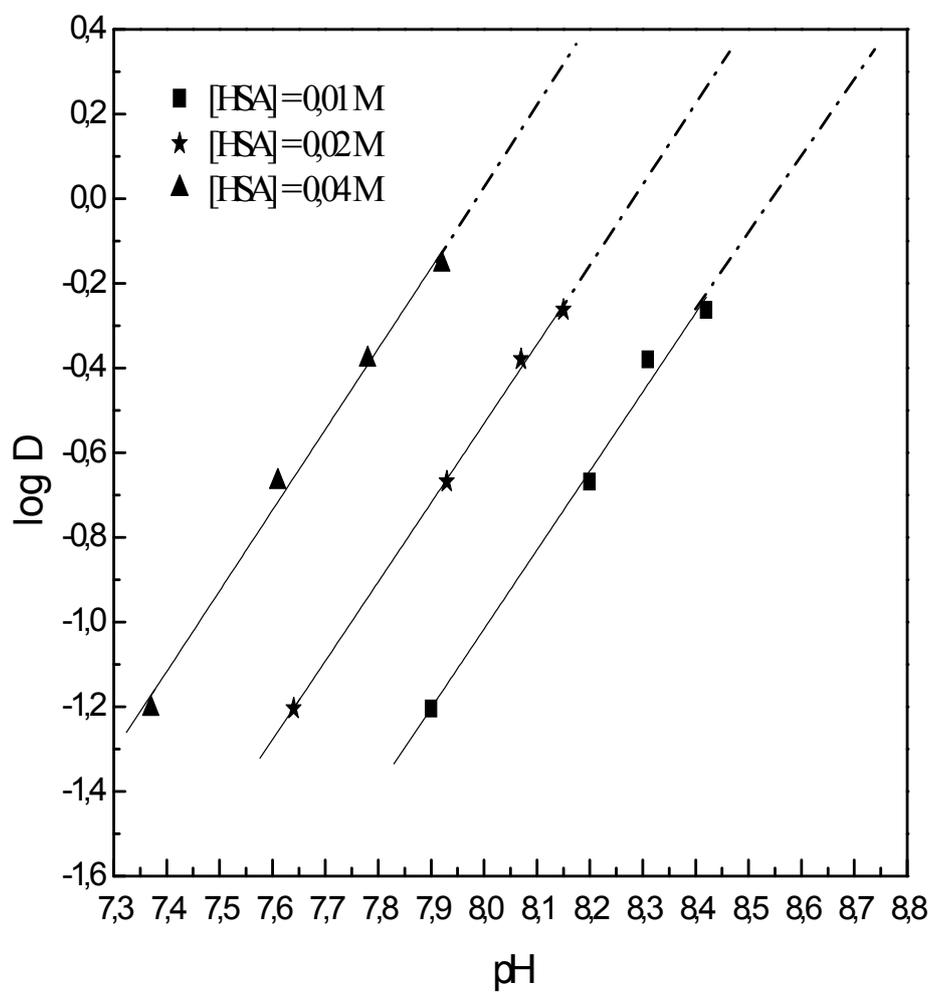


Figure 23: Influence du pH sur l'extraction du nickel(II).

Phase organique: HSA dans le toluène.

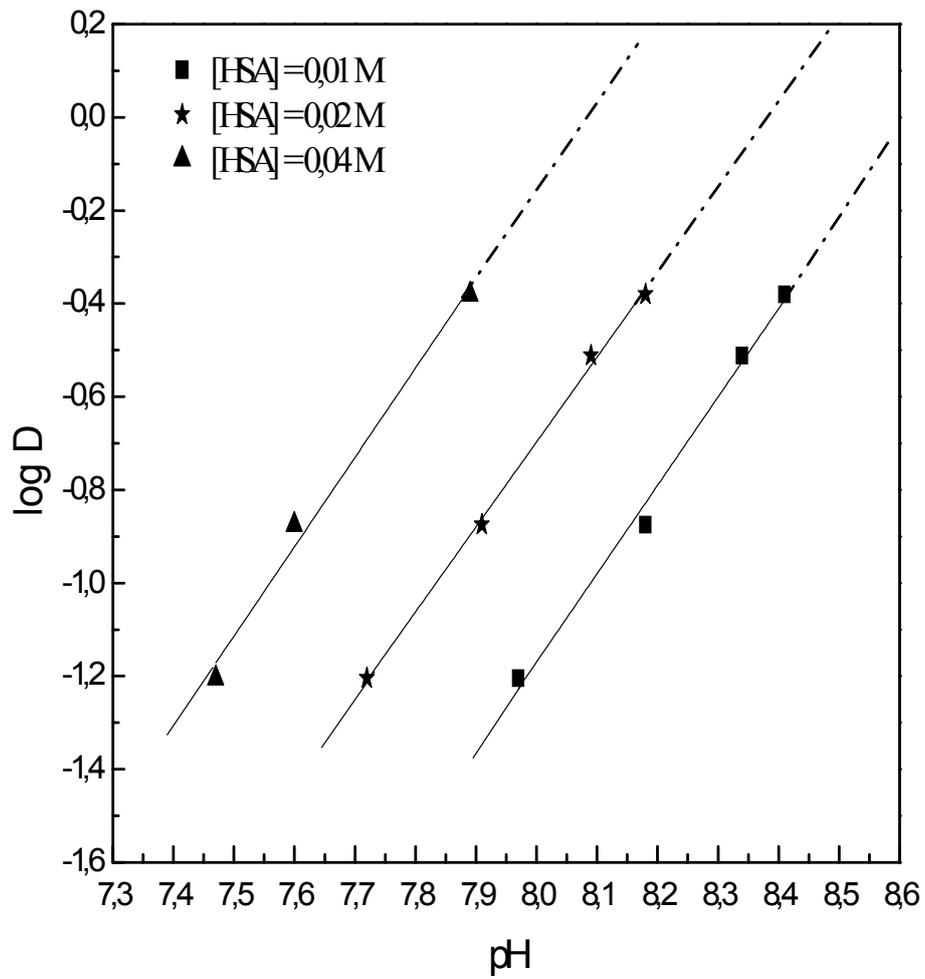


Figure 24: Influence du pH sur l'extraction du nickel(II).

Phase organique: HSA dans le chloroforme.

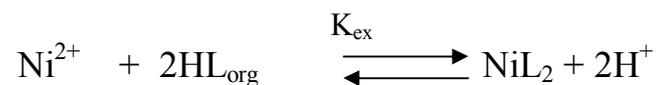
III.2.4.2- Effet de la concentration de l'extractant

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

Sur les figures 25-27, nous représentons les variations de $\log D = f(\log [HL]_{org})$ à différentes valeurs de pH sur l'extraction du nickel(II) par HSA dans le cyclohexane, le toluène et le chloroforme.

Les courbes obtenues pour les trois solvants sont des droites de pente voisine de 2 donc $n+m=2$ (c à d $m=0$), ceci confirme que deux molécules de HL participant à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stœchiométrie NiL_2 .

L'équilibre global de l'extraction peut être formulé comme suit:



La constante d'équilibre d'extraction $\log K_{ex}$ calculée à partir de la relation suivante:

$$\log K_{ex} = \log D - 2 \text{pH} - 2 \log [HL]_{org} \quad (15)$$

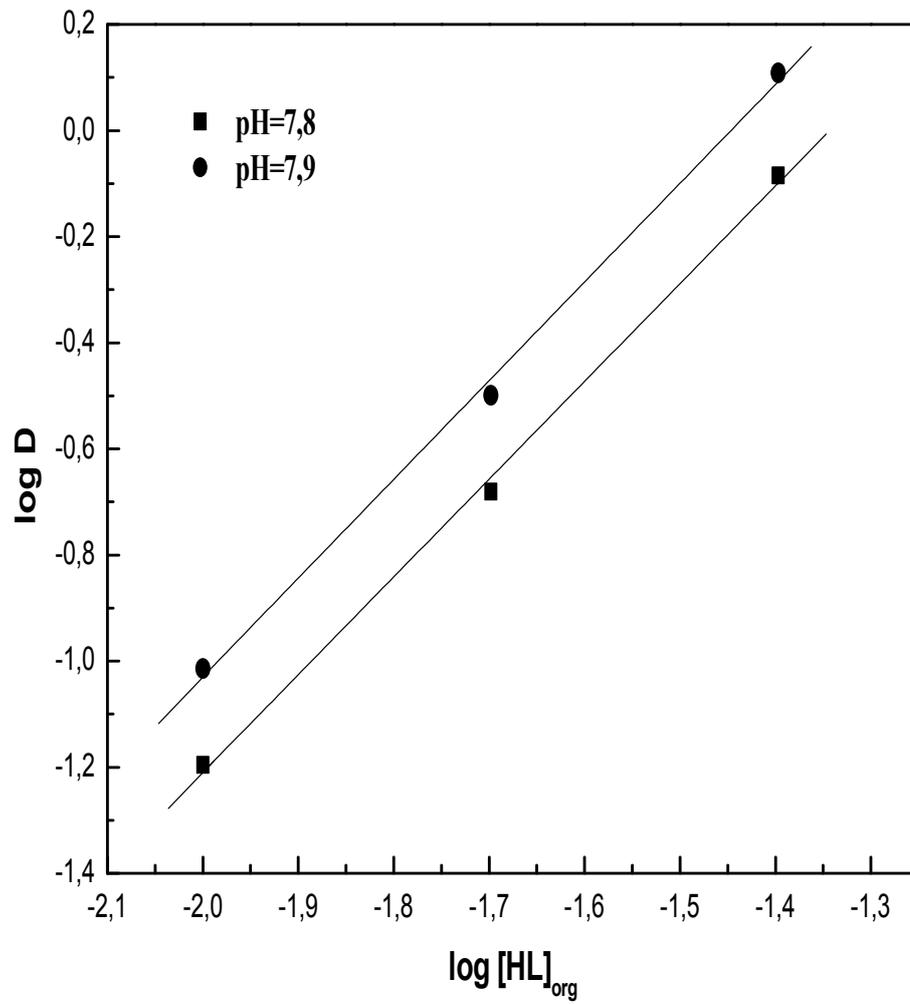


Figure 25: Influence de la concentration de HSA sur l'extraction du nickel(II).

Phase organique: HSA dans le cyclohexane.

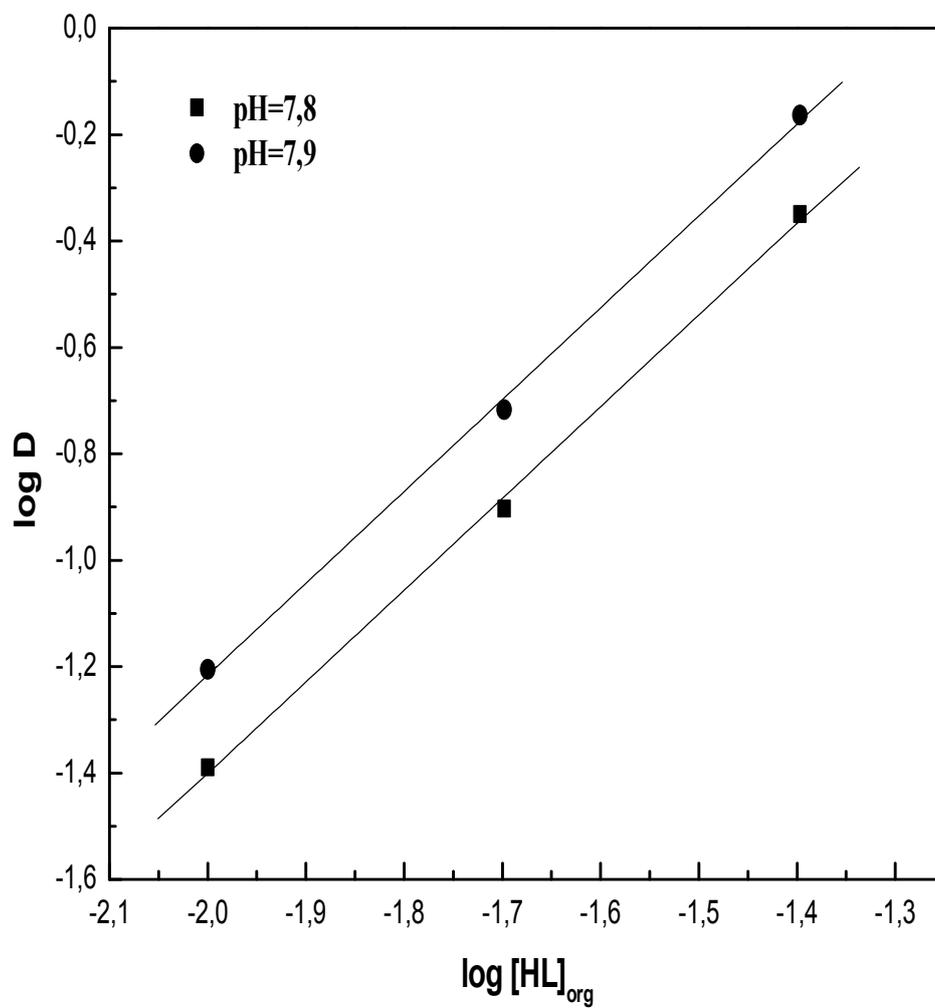


Figure 26: Influence de la concentration de HSA sur l'extraction du nickel(II).

Phase organique: HSA dans le toluène.

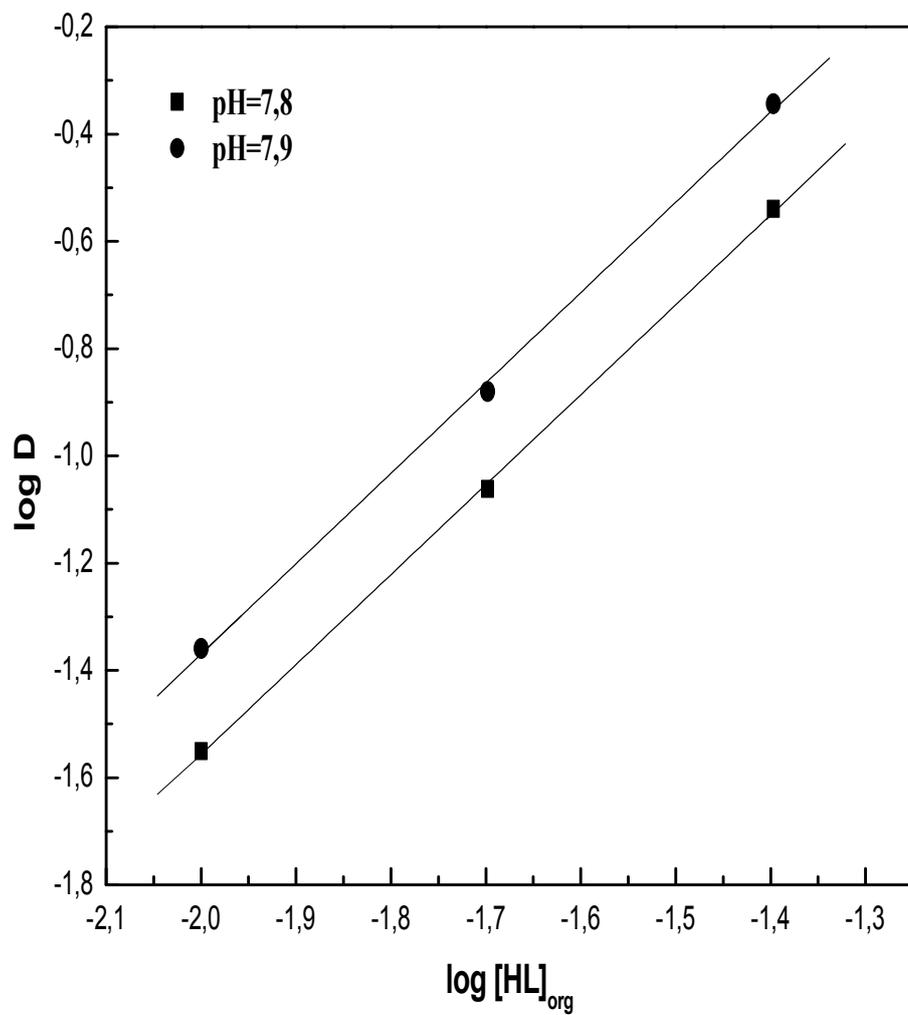


Figure 27: Influence de la concentration de HSA sur l'extraction du nickel(II).

Phase organique: HSA dans le chloroforme.

L'établissement de la stœchiométrie finale de cette espèce organométallique a été confirmé par la réalisation du spectre électronique de la phase organique lors de l'opération d'extraction du nickel(II) par HSA.

Les spectres électroniques du complexe de nickel (II) avec le ligand HSA ont été effectués dans le cyclohexane, toluène et le chloroforme (figure 28).

Les bandes d'absorption observées sont toutes analogues et en accord avec un entourage octaédrique autour du nickel(II).

Une large bande observé à $\lambda_{\max}=975$ nm, correspond à la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ et une faible bande observé dans la région 760 – 810 nm correspond à la transition théoriquement interdite ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$. La troisième bande centré à $\lambda_{\max}=620$ nm correspond probablement à la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (F). La transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (P) non observée dans ce complexe serait masquée par l'intensité trop élevée des bandes de transfert de charge dans les régions moyennes en UV.

La structure octaédrique du complexe extrait NiL_2 serait constituée par les deux molécules de ligand organique coordinaient le métal en position équatoriales alors que les positions axiales sont occupées par deux molécules d'eau (schéma 25).

Ces résultats sont analogues à ceux déjà réalisés lors de l'étude de la structure des complexes extraits du Ni(II) par un mélange de bases de Schiff N-(2-hydroxy-1-naphthylidene)-2,6-diisopropylaniline (HL₁) et N-(2-hydroxybenzylidene)-2,3-dimethylaniline (HL₂) [69]. Ce même type d'entourage octaédrique a été déjà observé autour du nickel(II) lors de la complexation par des bases de Schiff substituées [97].

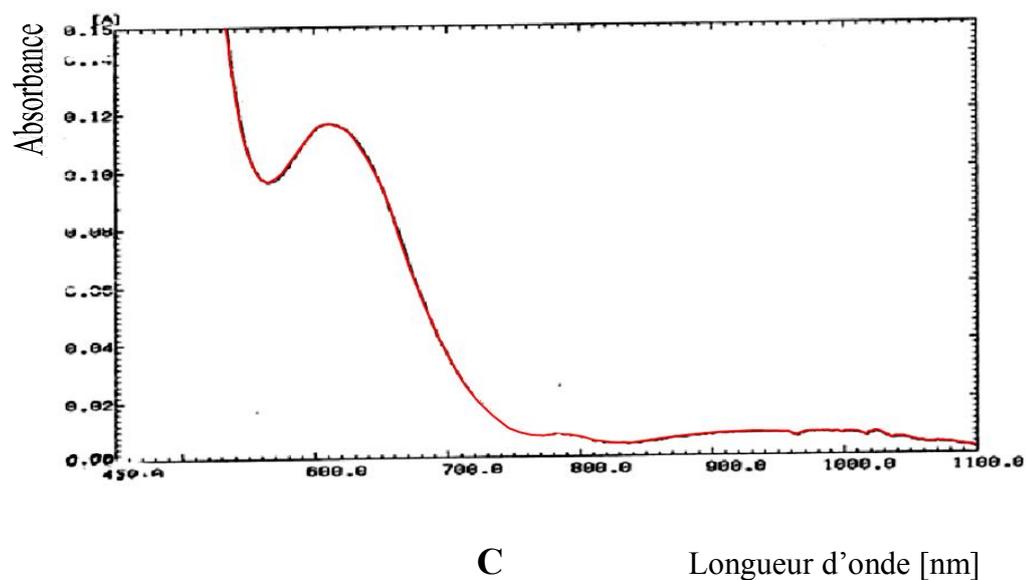
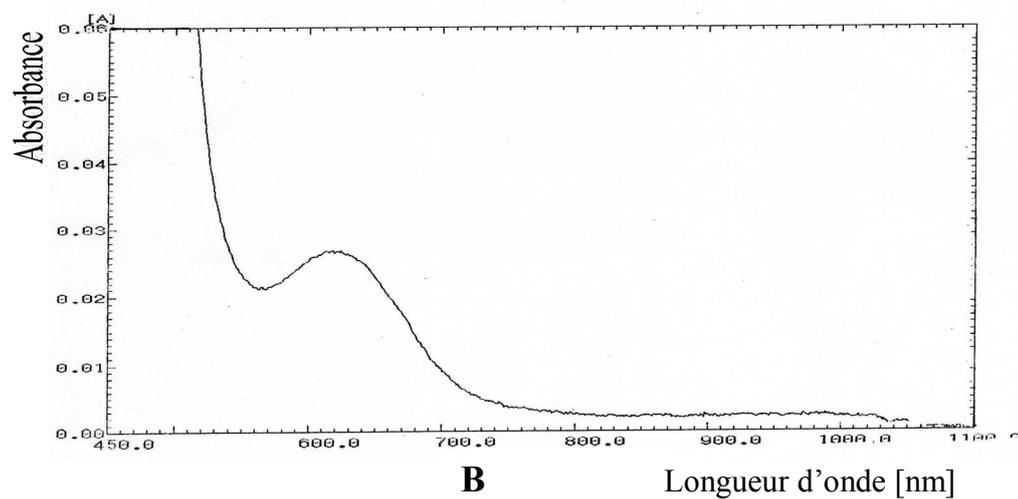
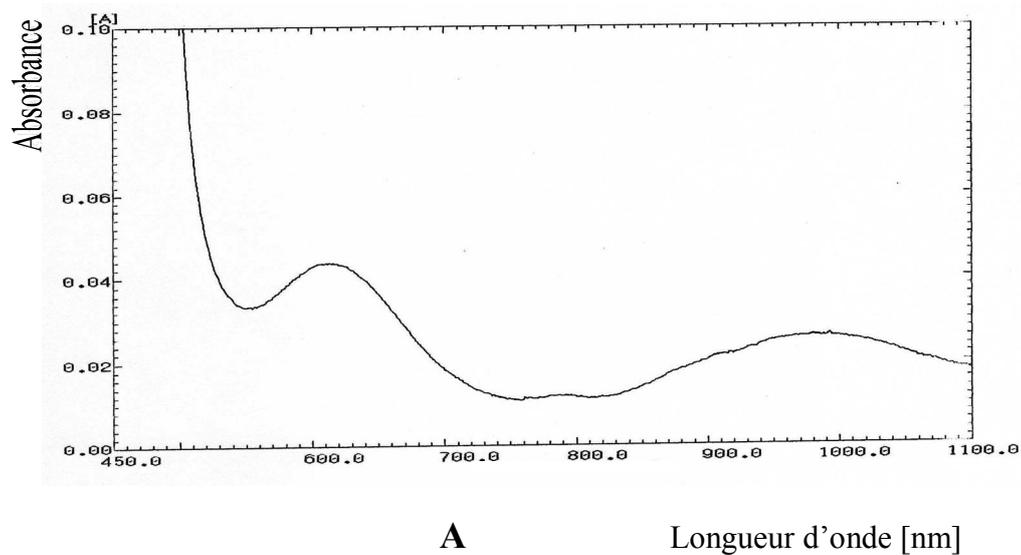


Figure 28: Spectres électroniques du complexe de nickel avec HSA dans:
A: cyclohexane B: toluène C: chloroforme

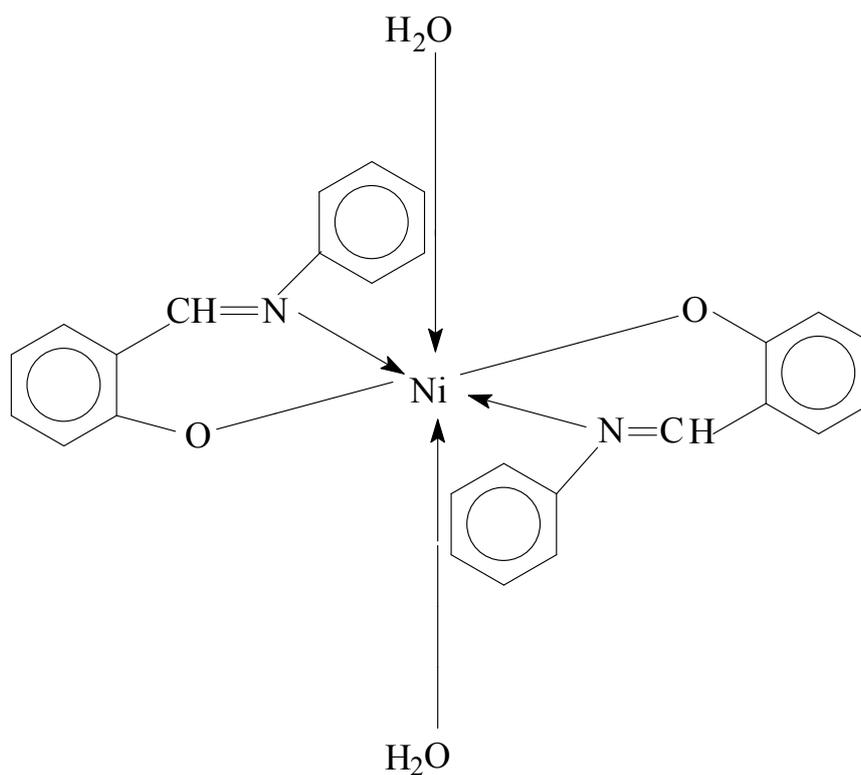


Schéma 25: Structure proposée du complexe NiL₂.

III.2.4.3- Effet du diluant sur l'extraction du nickel(II) par HSA

L'effet de diluant sur l'extraction du nickel(II) par la salicylidèneaniline est étudié en utilisant le chloroforme, le toluène et le cyclohexane comme diluants.

Sur la figure 29, on représente les variations de log D en fonction du pH lors de l'extraction du nickel(II) par HSA dans les diluants cité ci dessus.

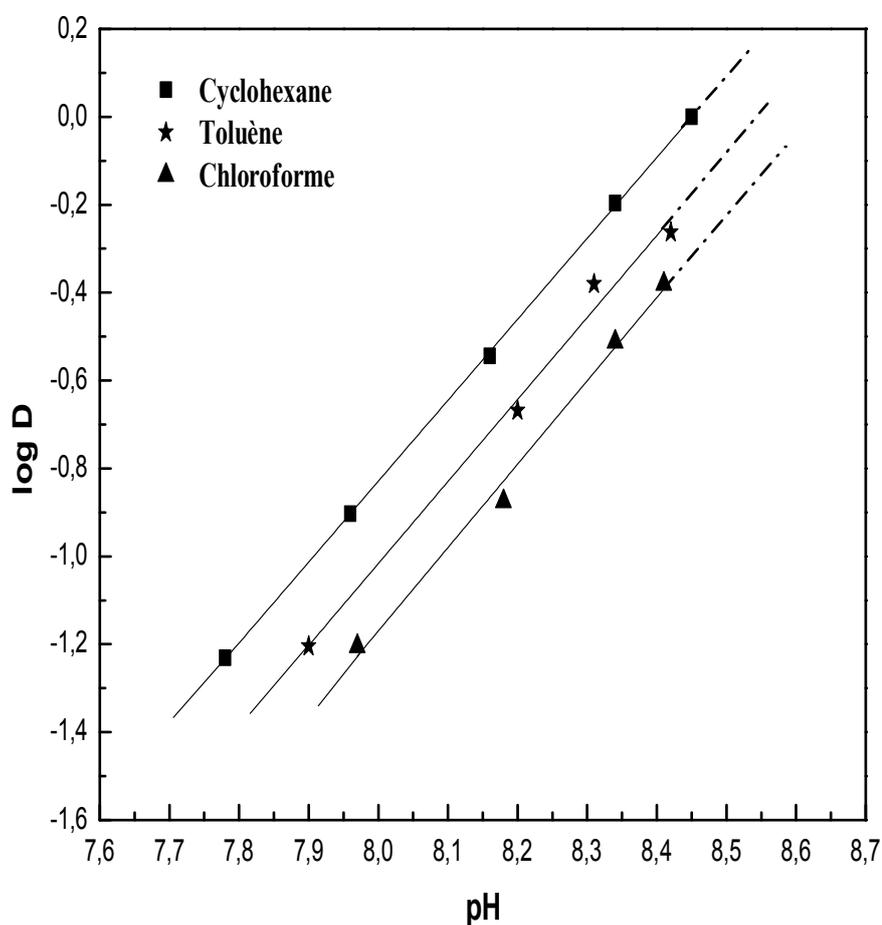


Figure 29: Effet du pH sur l'extraction du nickel(II) par HSA dans différents solvants;
[HSA]= 0,01 M à 25°C.

Les valeurs logarithmiques des constantes d'extraction ($\log K_{ex}$) obtenues dans les différents solvants sont regroupées dans le tableau 16.

Tableau 16: Valeurs de $\log K_{ex}$ d'extraction du nickel(II) pour 0,01 M de HSA en milieu sulfate 0,33 M à 25°C

Diluant	$\log K_{ex}$	Espèces extraites
Cyclohexane	-12,85	NiL ₂
Toluène	-13,04	NiL ₂
Chloroforme	-13,19	NiL ₂

Tout comme le cuivre(II) et le cobalt(II) l'effet du diluant sur l'extraction liquide-liquide du nickel(II) suit l'ordre suivant:

Cyclohexane > toluène > chloroforme.

Quand on prend le cyclohexane comme solvant l'extraction se trouve nettement améliorée. Notons à cet effet la valeur particulièrement élevée de la constante d'extraction du nickel(II) dans le cyclohexane, ceci s'explique que le complexe formé est moins hydraté et cela conduit à la réduction de la formation d'un film qui constitue une troisième phase interfaciale riche en métal, un phénomène qui rend l'extraction difficile à réaliser.

CHAPITRE IV

***EFFET DE LA TEMPERATURE SUR
L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU
CUIVRE(II), COBALT(II) ET NICKEL(II) PAR
LA SALICYLIDENEANILINE***

Après l'étude de l'extraction du Cu(II), Co(II) et Ni(II) par la salicylidèneaniline dans différents solvants à température constante 25 °C, nous nous proposons dans ce chapitre l'étude de l'extraction des mêmes cations métalliques à différentes températures.

Les constantes d'extraction à différentes températures ainsi que les enthalpies, les entropies et les énergies libres d'extraction pour chaque métal seront aussi déterminés dans ce chapitre.

IV.1- PARTIE EXPERIMENTAL

IV.1.1- Techniques et appareillages utilisés

Les techniques et appareillages que ceux cités dans le chapitre III ont été utilisés.

IV.1.2- Procédure analytique de l'extraction

L'extraction du Cu(II), Co(II) et Ni(II) par la salicylidèneaniline à 10°C, 20°C, 30°C, 40°C et 50°C ont été effectuées selon la même procédure analytique évoquée dans le chapitre III en considérons un seul diluant qui est le cyclohexane.

IV.2- DISCUSSION DES RESULTATS

IV.2.1- Effet de la température sur l'extraction de cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II)

Une étude de la variation de log D en fonction de pH à $[HSA]_{org}$ constante dans le cyclohexane a été effectuée à différentes températures 10°C, 20°C, 30°C, 40°C et 50°C.

Sur les figures 30-32 nous représentons les variations de $\log D = f(\text{pH})$ à $[HSA]_{org} = 0.01M$ du cuivre(II), cobalt(II) et nickel (II) à différentes températures.

D'après ces figures, on remarque que les courbes sont des droites de pentes 2, et que la variation de la température n'a pas d'influence sur la pente des ces courbes d'extraction.

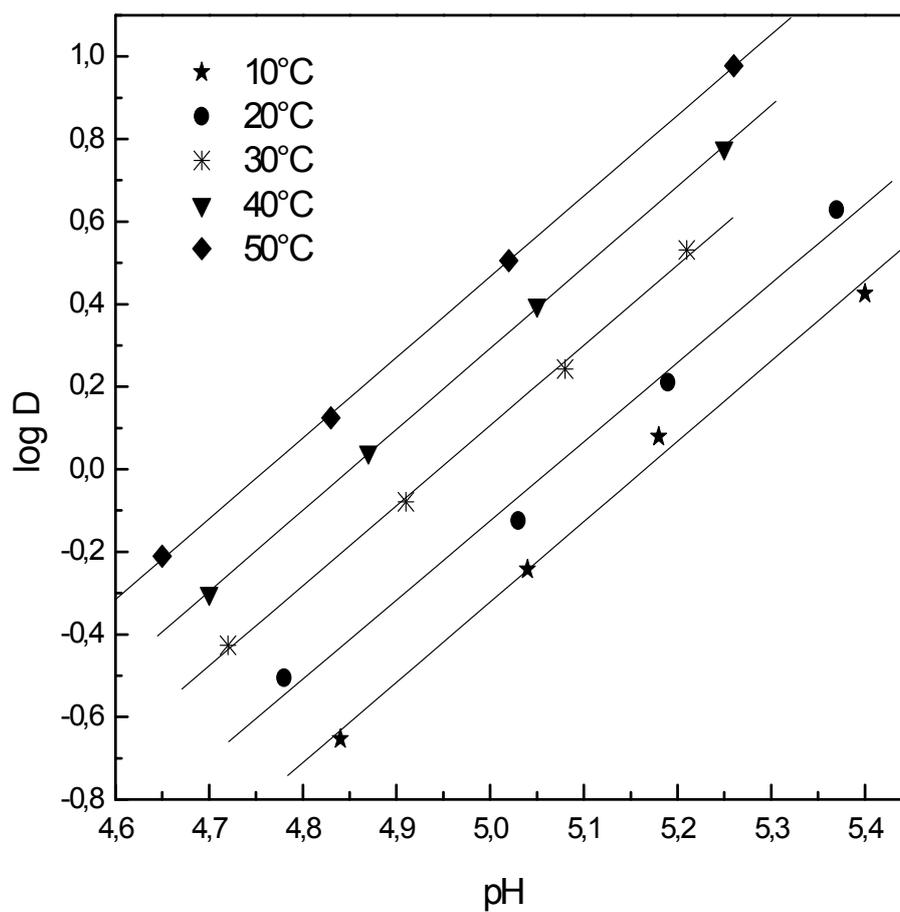


Figure 30: Extraction de cuivre(II) en milieu sulfate 0.33M par la HSA dans le cyclohexane [HSA]= 0.01M. Influence de la température.

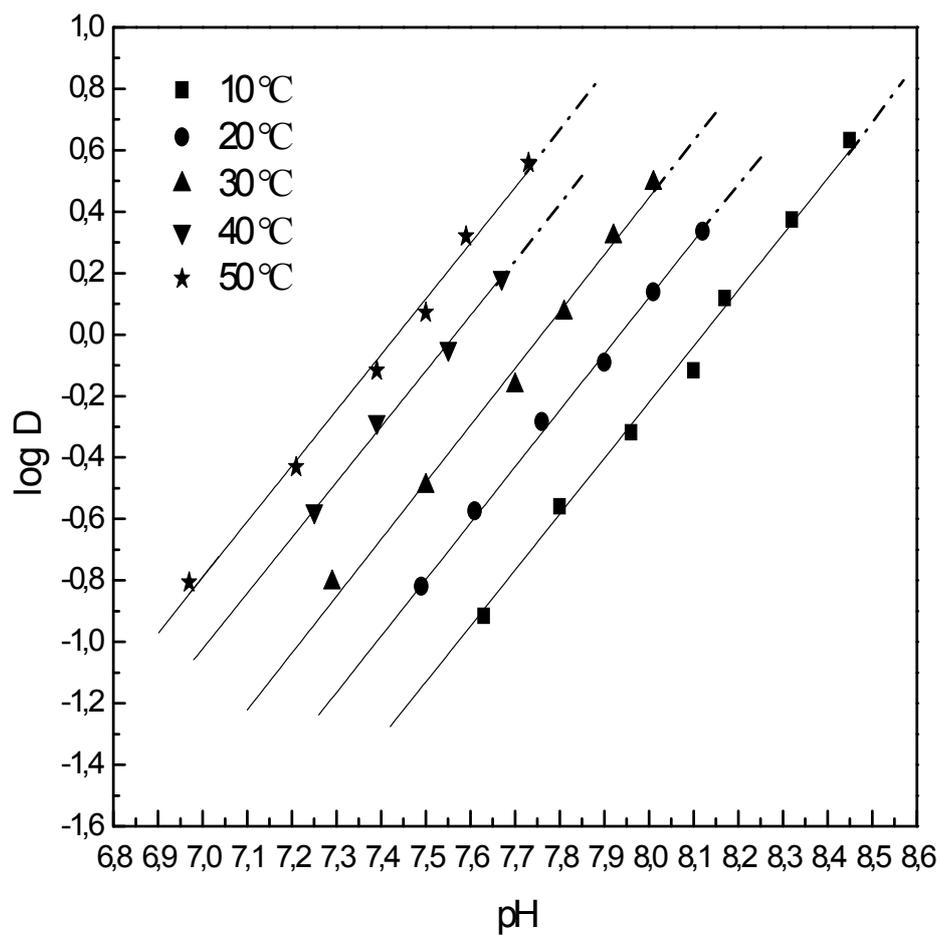


Figure 31: Extraction de cobalt(II), milieu sulfate 0.33M par la HSA dans le cyclohexane [HSA]= 0.01M.
Influence de la température.

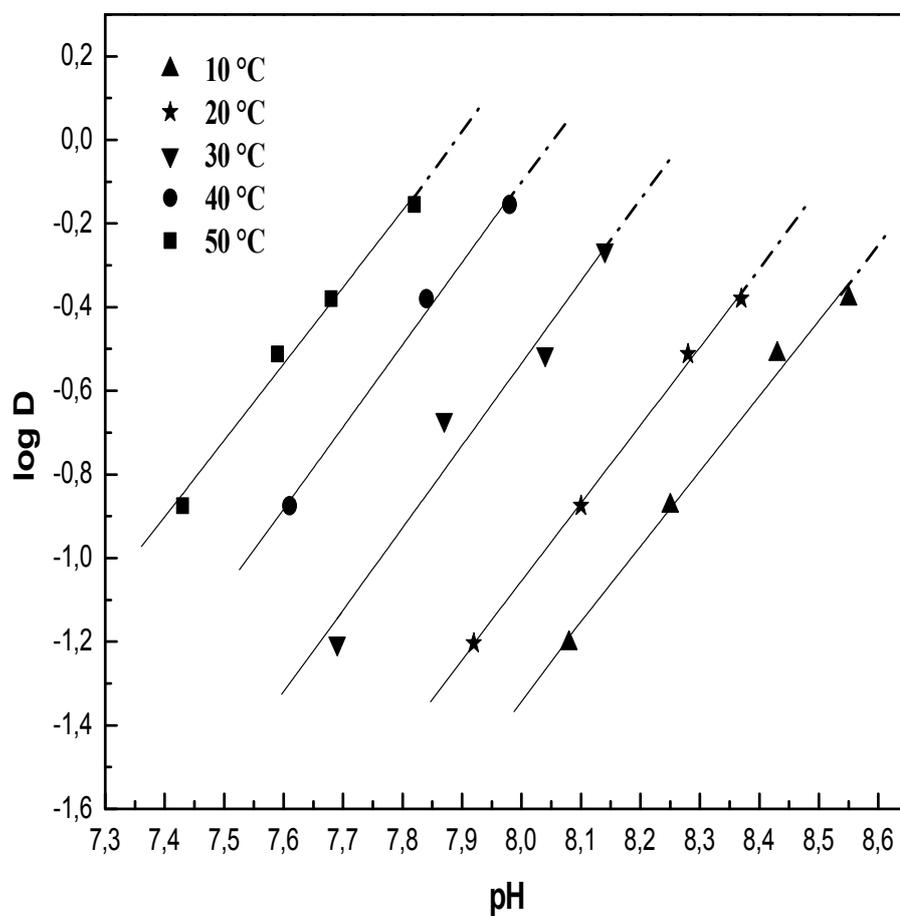
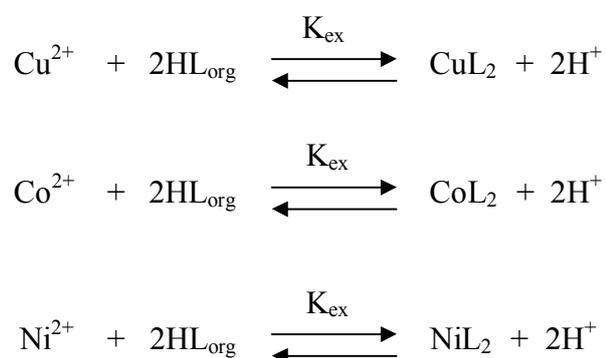


Figure 32: Extraction de nickel(II) en milieu sulfate 0.33M par la HSA dans le cyclohexane [HSA]= 0.01M. Influence de la température.

En outre les courbes indiquent que l'extraction de cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) augmente avec l'augmentation de la température.

Les équilibres globaux de l'extraction du cuivre (II), cobalt (II) et nickel (II) dans le cyclohexane peuvent être formulés comme suit:



Les valeurs de $\log K_{\text{ex}}$ sont déterminées à partir de l'équation qui lie le pH avec $\log D$ (relation 16):

$$\log K_{\text{ex}} = \log D - 2 \text{pH} - 2 \log [\text{HL}]_{\text{org}} \quad (16)$$

Les valeurs de $\log K_{\text{ex}}$ du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) à différentes températures sont regroupées dans le tableau 17.

Tableau 17: Valeurs de $\log K_{\text{ex}}$ d'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) avec $[\text{HSA}]=0.01\text{M}$ à différentes températures.

T (°K)	283	293	303	313	323
$\log K_{\text{ex}[\text{Cu(II)]}$	-6.37	-6.24	-5.91	-5.74	-5.58
$\log K_{\text{ex}[\text{Co(II)]}$	-12.21	-11.83	-11.49	-11.09	-10.86
$\log K_{\text{ex}[\text{Ni(II)]}$	-13,39	-13,07	-12,53	-12,09	-11,74

Pour chaque métal, on remarque que les valeurs des constants d'extraction augmentent avec l'élévation de la température.

IV.2.1.1- Paramètres thermodynamiques d'extraction de cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II)

Pour calculer les valeurs de l'enthalpie et l'entropie d'extraction de cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) nous avons utilisé la relation qui lie $1/T$ et ces paramètres thermodynamique, selon l'équation de Gibbs Helmholtz [85]:

$$\log k_{ex} = -\frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} \quad (17)$$

ΔS° : Entropie d'extraction du métal.

ΔH° : Enthalpie d'extraction du métal.

T: Température en °K.

R= 8.314Jmol⁻¹.K⁻¹.

La variation de $\log K_{ex}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ donne une droite de pente $-\frac{\Delta H^\circ}{2.303R}$,

et l'intersection de la droite avec l'axe de $\log K_{ex}$ donne $\frac{\Delta S^\circ}{2.303R}$ (figures 33-35)

La valeur de l'énergie libre (ΔG°), est calculée à partir de l'expression suivante:

$$\Delta G^\circ = -2.303 RT \log K_{ex} \quad (18)$$

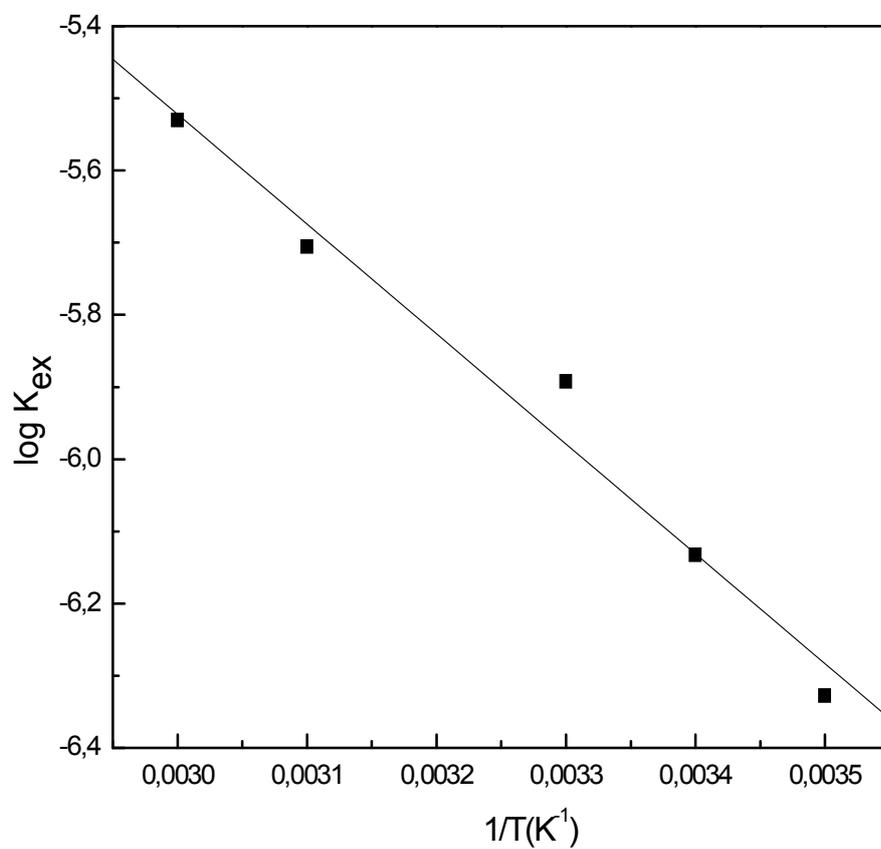


Figure 33: Influence de la température sur la constante d'extraction du cuivre(II) par la HSA dans le cyclohexane.

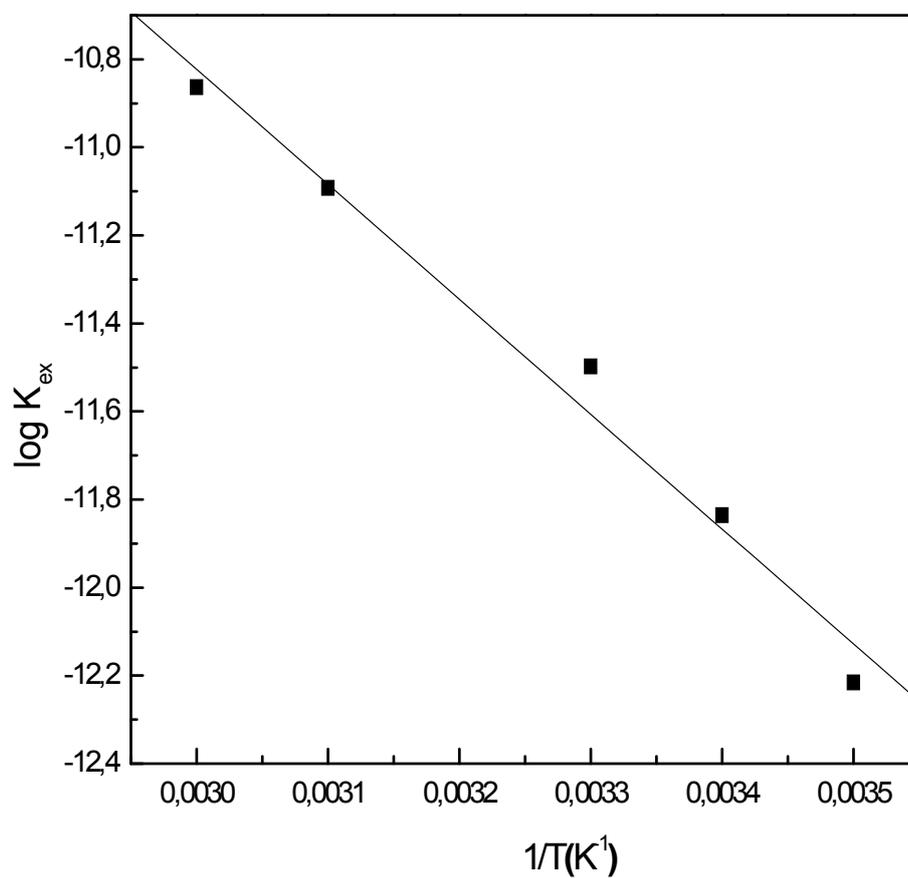


Figure 34: Influence de la température sur la constante d'extraction du cobalt(II) par la HSA dans le cyclohexane.

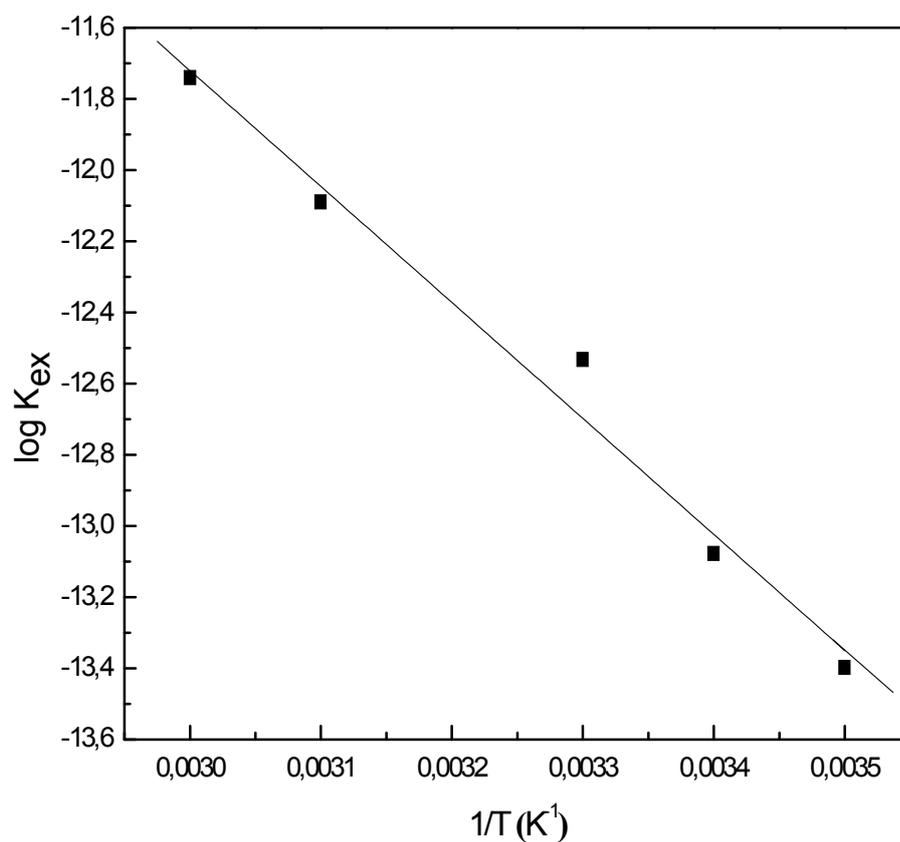


Figure 35: Influence de la température sur la constante d'extraction du nickel(II) par la HSA dans le cyclohexane.

Les paramètres thermodynamiques d'extraction de cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) sont indiqués dans le tableau 18.

Tableau 18: Paramètres thermodynamiques d'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par la HSA dans le cyclohexane.

Ion métallique	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)
Cu(II)	30.05	-16.37	34.56
Co(II)	55.43	-43.65	66.59
Ni(II)	71.22	-48.25	72.79

Les résultats regroupés dans le tableau 18 montrent que le processus d'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par HSA dans le cyclohexane est endothermique.

Les valeurs de ΔH° calculées pour chaque métal suit l'ordre décroissant suivant:

$$\Delta H^\circ_{\text{Cu(II)}} < \Delta H^\circ_{\text{Co(II)}} < \Delta H^\circ_{\text{Ni(II)}}.$$

Les valeurs négatives de ΔS° impliquent que le degré d'ordre augmente dans la phase organique, cette augmentation crée par les nouvelles fortes liaisons métal-ligand.

Les valeurs positives de ΔG° calculées pour chaque métal montrent que la réaction n'est pas spontanée.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH° , ΔS° et ΔG° sont en faveur avec ceux publiés par les auteurs suivants:

O. Fatibello-filho et coll. [78] ont étudié l'extraction du cuivre(II) avec l'acide oléique dans le toluène en fonction de la température.

Ces auteurs ont montré que l'extraction augmente avec l'élévation de la température, et que le processus d'extraction du cuivre(II) par l'acide oléique dans le toluène est endothermique ($\Delta H^\circ = 36.2 \text{ kJ/mol}$).

La valeur positive de ΔG° ($\Delta G^\circ = 42.3 \text{ kJ/mol}$) implique que la réaction de l'extraction n'est pas spontanée.

La valeur négative de ΔS° ($\Delta S^\circ = -20.3 \text{ J/mol.K}$) montre que le degré d'ordre du complexe extrait augmente.

E. O. Otu et coll. [85] ont étudié l'extraction de Ni^{2+} à partir du milieu aqueux d'acide nitrique par l'acide phosphorique mono-2-éthylhexyle (H2MEHP) dissous dans l'o-xylène. L'agrégation de l'extractant a été étudiée en fonction de la température entre 25 et 60 °C.

Ces auteures ont montré que le processus de l'extraction de Ni^{2+} n'est pas spontanée ($\Delta G^\circ = 0.2 \text{ kJ/mol}$). La valeur négative de ΔS° ($\Delta S^\circ = -75.4 \text{ J/mol.K}$) implique que le degré d'ordre des complexes extraits augmente dans la phase organique.

Dans le même contexte, M. D. Al-Sabti [74] a constaté lors de l'étude de l'extraction liquide-liquide du nickel (II) et cobalt (II) par l'acide o-diphénylamino benzoïque dans le chloroforme à 293 °K et 318°K, que les valeurs de ΔG° pour les deux métaux sont successivement:

$$\Delta G^\circ_{(\text{Co})} = 47.47 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ et } \Delta G^\circ_{(\text{Ni})} = 49.54 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ à } 293^\circ\text{K.}$$

$$\Delta G^\circ_{(\text{Co})} = 51.82 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ et } \Delta G^\circ_{(\text{Ni})} = 53.76 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ à } 318^\circ\text{K.}$$

CONCLUSION GENERALE
ET PERSPECTIVES

Après avoir situé notre travail dans le contexte bibliographique, nous nous sommes intéressés à l'extraction liquide-liquide du cuivre (II), cobalt(II) et nickel(II) par une base de Schiff type salicylidèneaniline en milieu sulfate, et cela afin de déterminer les meilleures paramètres d'extraction pour chaque métal.

L'extraction du cuivre (II), cobalt(II) et nickel(II) par la salicylidèneaniline a été étudié en fonction du pH, de la concentration de l'extractant et du diluant.

L'étude de l'effet du pH sur l'extraction liquide-liquide cobalt(II) et nickel(II) par la salicylidèneaniline a mené à la formation d'une troisième phase dans les différents solvants étudiés (cyclohexane, toluène et chloroforme).

L'étude de l'effet de la concentration en salicylidèneaniline sur l'extraction du cuivre (II), cobalt(II) et nickel(II) a montré que l'extraction pour chaque métal augmente avec la concentration de l'extractant.

La stœchiométrie des complexes extraits pour chaque métal a été déterminée par la méthode bi-logarithmique des pentes, il s'agit des complexes de types:

- Pour le cuivre(II):
CuL₂ dans le cyclohexane;
CuL₂ dans le toluène;
CuL₂ avec CuL₂HL dans le chloroforme.
 - Pour le cobalt(II):
CoL₂ dans le cyclohexane;
CoL₂ avec CoL₂HL dans le toluène;
CoL₂HL dans le chloroforme.
 - Pour le nickel(II):
NiL₂ dans chaque solvant.
-

L'étude par spectroscopie électronique a montré que:

- Pour le cuivre(II):

Les géométries des complexes extraits quelque soit le solvant ont une géométrie octaédrique.

- Pour le cobalt(II):

Pour chaque type de complexe et dans chaque solvant on a un mélange de deux géométries octaédrique et tétraédriques.

- Pour le nickel(II):

La forme de la géométrie des complexes dans chaque solvant est octaédrique.

Les valeurs des constantes d'extraction pour chaque métal dans les différents solvants ont été diminuées selon l'ordre suivant:

Cyclohexane > toluène > chloroforme.

Nous nous sommes intéressés par ailleurs à l'étude de l'effet de la température sur l'extraction liquide-liquide du cuivre (II), cobalt(II) et nickel(II) dans le cyclohexane.

Cette étude a montré que l'extraction de ces métaux augmente avec l'augmentation de la température.

Les paramètres thermodynamiques tel que les enthalpies, les entropies et l'énergies libres d'extraction de chaque métal ont été déterminés.

- Les valeurs positives de ΔH° pour chaque métal, montre que les processus d'extraction par la salicylidèneaniline est endothermique.
- Les valeurs négatives de ΔS° calculées pour chaque métal impliquent que le degré d'ordre des complexes, extraits augmente dans la phase organique.
- Les valeurs positives de ΔG° calculées pour chaque métal montrent que la réaction n'est pas spontanée.

Les résultats obtenus permettent par ailleurs de dégager des perspectives nouvelles visant l'amélioration du pouvoir extractif de la HSA en association avec d'autres extractants sous l'effet de la température. La structure des complexes extraits en fonction de la température fera aussi l'objet d'un travail ultérieur.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F.A. Cotton, G.Wilkinson, *Advanced Inorganic chemistry*, Fifth ed. John Wiley and sons, 1988.
- [2] E.J.Underwood, N.F.Suttle, Copper. In: *The mineral nutrition of livestock*. Ed. 3, CABI Publishing, Wallingford,UK, 283-342, 1999.
- [3] J. D. Donaldson, D.Beyersmann "Cobalt and Cobalt Compounds" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ed. Wiley-VCH, 2005.
- [4] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, ed. Relie, 2009.
- [5] B. Tremillon, *Electrochimie analytique et réactions en solution. Réactions de transfert de phase et séparations par extraction*. Ed. Masson, Tome 1, p.139-195, 1993.
- [6] Y. Marcus, A.S. Kertes, *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*, Wiley-Interscience, New York, 1969.
- [7] D. Barkat, *Thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, 2001*.
- [8] A. B.Idrissi, *Thèse Doctorat en Sciences des Agroressources, Université Toulouse, France, 2006*.
- [9] M.A. Buch, *Thèse Doctorat en Chimie Analytique, Université Paris 6, 2001*.
- [10] J.Rydberg, M.Cox, C.Musikas, G.R.Choppin, *Solvent Extraction Principe and Practice*, second edition, Marcel Dekker, New York, 2004.
- [11] M. Taube, S. Siekierski, *Nukleonika*, 6, 489-502, 1961.
- [12] M. Aguilar, *Graphical Treatment of Liquid-Liquid Equilibrium Data*. In *Developments in Solvent Extraction*, Ed. Alegret, S. Ed., *Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry*, West Sussex, UK, p. 87, 1988.

- [13] T.V. Healy, Gmelin handbuch, band 21 Teil D2 n°21, Springer Verlag Berlin, p.360, 1975.
- [14] N. Irving, D.N. Edington, J. Inorg. Nucl. Chem, 15, 158-170, 1960.
- [15] J.R. Ferraro, D.F. Peppard, Nucl. Scien. Energ, 16, 389, 1963.
- [16] H.O. Liem, Solvent Extraction Chemistry, Ed. D. Durssen, P. 264, Amsterdam, 1967.
- [17] M. Tarnero, Rapport CEA-R 3207, 1967.
- [18] S.N. Mixaulov, Russain. J. Inorg. Chem, 27(7), 1000, 1982.
- [19] K. Naito, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 363-394, 1980.
- [20] G.M. Ricey, A.W. Ashbrook, Solvent extraction, Vol.1. Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, Amesterdam, Netherlands, p.90, 1984.
- [21] G.M. Ricey, A.W. Ashbrook, Solvent Extraction, Vol.2. Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, Amesterdam, Netherlands, p.167, 1979.
- [22] G. K. Schweitzer and F.C. Clifford, Anal. Chim. Acta, 45, 57, 1969.
- [23] M. Tanaka, N. Nakasuka and S. Sasane, J. Inorg. Nucl. Chem, 31, 2591, 1969
- [24] J. L. Rocca, M. Porthault, Anal. Chim. Acta, 53, 55-62, 1971.
- [25] J.S. Preston, Hydrometallurgy, 14, 171-188, 1985.
- [26] J.S. Preston, A.C. Preez, Hydrometallurgy, 58, 239-250, 2000.
- [27] S. Przeszlakowski, H. Wydra, Hydrometallurgy, 8, 49-64, 1982.

- [28] M.A. Didi, A. Elias, L. Meddour, M. Attou, A. Azzouz, Science et technologie des agents extractants organophosphorés, Office des Publication Universités, Alger 35-55, 2004.
- [29] J.S. Preston, Hydrometallurgy, 10, 187-204, 1983.
- [30] B. Yao, N. Yukio, S. Masatada, N. Akihiko, H. Kiyoshi, Solvent Extraction and Ion Exchange, 5, 849-870, 1996.
- [31] K. Tait Brian, Hydrometallurgy, 32, 365-372, 1993.
- [32] B. Yao, N. Yukio, S. Masatada, N. Akihiko, H. Kiyoshi, Solvent Extraction and Ion Exchange, 5, 849-870, 1996.
- [33] D.B. Dreisinger, W.C. Charles, Solvent Extraction and Ion Exchange, 2, 317-344, 1986.
- [34] G.P. Giganov, V.F. Travkin, A.A. Pushkov, V.V. Yakshin, V.V. Kravchenko, S.B. Kotukhov, V.P. Lanin, M.V. Loseva, Proceeding of International Solvent Extraction Conference, 3, 228-230, 1988.
- [35] F.J. Hurst, D.J. Crouse, Hydrometalorgy, 13, 15-32, 1984.
- [36] F.J. Hurst, Hydrometalorgy, 16, 197-208, 1986.
- [37] F.J. Hurst, F.A. Posey, Chem. Eng. Progr. Tech. Manual, Sulfuric/ Phosphorique Acid Plant Operation, 184-194, 1982.
- [38] F.J. Hurst, D.J. Crouse, J.D. Navratil, W.W. Schulz, Ed. Actinide Recovery from Wast and Low Grade Sources, Harwood Academic Press, New york, 201-224, 1982.
- [39] R. Govind, N. Itoh, Ind. Eng. Chem. Res, 28 1557-1562,1989.

- [40] S.G. Xin, C.A. Yu, S.S. Xiu, Y.Y. Hui, Y.Y. Zhao, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 3, 517-531, 2000.
- [41] A.E. Lemire, A.F. Janzen, K. Marat. *Inorganica Chimica Acta*, 110, 237-241, 1985.
- [42] G. Vandegrift, E. Horwitz, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 42, 119–225, 1982.
- [43] Z. Kolarik, R. Grimm, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 38, 1721–1727, 1976.
- [44] I. Van de Voorde, L. Pinoy, E. Courtijn, F. Verpoort, *Hydrometallurgy*, 78, 92-106, 2005
- [45] T. Wang, Y. Nagaosa, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2, 273-290, 2003.
- [46] K. Tait Brian, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 5, 799-809, 1992.
- [47] M. Nishida, A. Ayame, M. Murozumi, H. Watanabe, K. Haraguchi, *Proc. Symp. on Solvent Extraction*, Hamamatsu, Japan, 25, 1986.
- [48] M. Ito, T. Sato, K. Sato, *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, 1, 665-670, 1996.
- [49] K. Inoue, B. Yoshinari, O. Tetsuji, T. Makoto, D. Kunihiko, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2, 237-254, 1986.
- [50] V.G. Lambrev, V. S. Vlasvon, *Zh. Anal. Khim*, 25, 909, 1970.
- [51] A. Tayeb, G. J. Goetz-Grandmont, J. P. Brunette, M. J. F. Leroy, *Solvent Extr. Ion Exch*, 8, 1, 1990.
- [52] B.A. Diantouba, *Thèse Doctorat de l'U. L. P. Strasbourg*, 1988.
- [53] M.C. Ogwuegbu, N.C. Oforka, *Hydrometallurgy*, 34, 359-367, 1994.
- [54] D. Barkat, Z. Derriche, *Turk. J. Chem (TUBITAK)*, 25, 381-389, 2001.

- [55] D. Barkat, Z. Derriche, A. Tayeb, *J.Soc.Tunisie*, 4, 100-106, 1998.
- [56] I. Stronski, *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 33, 153-161, 1976.
- [57] M.S. EL-SHahawi, *Anal.Sci.*, 7, 443, 1991.
- [58] N. Syamal and M.R. Maurya, *Transition.Met.Chem.*, 11, 172, 1986.
- [59] A. Ghames, thèse de magister, U.F.A. Setif, Algérie, 2004.
- [60] J. Aggett, et R.A. Richardson, *Analyst*, 105(1256), 1118, 1980.
- [61] S. Abe, T. Sone, K. Fujii and M. Endo, *Analytica Chimica Acta*, 274(1), 141-146, 1993.
- [62] Z. Cimerman, N. Galic, B. Bosner, *Anal. Chim. Acta*, 145, 153, 1997.
- [63] D.J. White, N. Laing, H. Miller, S. Parson, S. Coles, P.A. Tasker, *Chem. Commun*, 2077, 1999.
- [64] D.M. Epstein, S. Choudhary, M.R. Churchill, K.M. Keil, A.V. Eliseev, et J.R. Morrow, *Inorg. Chem*, 40(7), 1591–1596, 2001.
- [65] G.M. Ritcey, G.H. Lucas, *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, London, 3, 2437-2481, 1974.
- [66] D. Barkat, M. Kameche, *Physics and Chemistry of Liquids*, 45(3), 289-293, 2007.
- [67] M. hadj youcef, Thèse de Magister, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, 2004.
- [68] Z. H. Chohan, *Metal-Based Drugs*, 6(2), 75-80, 1999.
- [69] K. A. Mapari, K.V. Mangaonkar, *Chem Tech Research* 3(2), 636-641, 2011.

- [70] A. Kriza, C. Spinu, *Acta Chim. Slov*, 47, 179–185, 2000.
- [71] H. Olmez, F. Arslan, H. Icbudak, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 76, 793–800, 2004.
- [72] L. V. Ababei, A. Kariza, C. Andronescu, A. M. Musuc, *J. Serb. Chem. Soc*, 76,8, 1103-1115, 2011.
- [73] W. Al Zoubi, F. Kandil, M. K. Chebani, *Arabian Journal of Chemistry*, 06, 23, 2011.
- [74] M. D. Sabti, *Eng. Tech*, 26(5), 496-500, 2008.
- [75] LIU, Xing-zhi, ZANG, Shuliang, FANG, Da-wei, LI, Junand WANG, Lu-Ning, *Chemical Research in Chinese Universities*, 22, 111-113, 2006.
- [76] L. D. Ivan, F.A. Al-Nimri, G. I. Kassabov, *Chemical Monthly*, 116(6-7), 737-743, 1985.
- [77] C.I. Sainz-Diaz, H. Klocker, R. Marr, H. Bart, *Hydrometallurgy*, 42, 1-11, 1996.
- [78] O. Fatibello-filho, J. C. Trofino et E. F. A. Neves, *Analytical Letters*, 19(17-18), 1705-1712, 1986.
- [79] J.S. Preston, *Hydrometallurgy*, 9, 115-133, 1982.
- [80] Fu Xun, J. A. Golding, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 5(2), 205-226, 1987.
- [81] D.S. Wisnubroto, S. Nagasaki, Y. Enokida, and A. Suzuki SOLVENT EXTRACTION AND ION EXCHANGE, 11(2), 377-387, 1993.
- [82] F. A. Shehata, S. I. El-Dessouky, H. F. Aly, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 240(1), 209-214, 1998.
- [83] M.A. Buch, *Thèse Doctorat en Chimie Analytique, Université Paris 6*, 2001.

- [84] M. R. Yaftian, L. Hassanzadeh, M. E. Eshraghi, and D. Matt, *Separation and Purification Technology*, 31(3), 261-268, 2003.
- [85] M. M. Huff et E. O. Otu, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 22(4), 695-712, 2004.
- [86] N. E. El-Hefny, J. A. Daoud, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 25(6), 831-843, 2007.
- [87] Z. Shiri-Yekta, A.A. Zamani, M.R. Yaftian, *Separation and Purification Technology*, 66, 98-103, 2009.
- [88] D. white, N. Laing, H. Miller, S. Coles, P.A. Tasker. *Chim, Acte*, 20, 141-145, 1997.
- [89] S.R. Salman, S.H. Shawkat and G.M.EL-Obeidi, *Spectroscopie letters*, 22, 1265, 1989.
- [90] F. Ghebghoub, D.Barkat, *J. Coord. Chem*, 62,1449, 2009.
- [91] J. P. Brunette, M. Lakkis, G. Goetz-Grandmont, M. J. F. Leroy. *Polyhedron*, 1, 461, 1982.
- [92] I. Komasaawa, T. Otake, Y. Higaki, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 12, 3351-3356, 1981.
- [93] I. Komasaawa, T. Otake, Y. Ogawa, *J. Chem. Eng. Japan*, 17, 410-417, 1984.
- [94] M. Lakkis, thèse Doctorat d'état, U. L. O. Strasbourg, 1985.
- [95] G. G. Mohamed and Z. H. Abd El-Wahab, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 73, 347-359, 2003.
- [96] E. Canpolat, A. Yazici, M. Kaya, *Journal of Coordination Chemistry*, 60(4), 473-480, 2007.
- [97] A. A. Ahmed, S. A. BenGuzzi, A. A. EL-Hadi, *Journal of Science and Its Applications* 1(1), 79-90, 2007.