

## I.1 GENERALITE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE – LIQUIDE :

### I.1.1 INTRODUCTION

L'extraction liquide-liquide est un procédé de transfert d'un ou plusieurs composés chimiques d'une phase liquide vers une deuxième phase liquide immiscible à la première. Le système biphasique est composé d'une solution aqueuse contenant un soluté et d'une solution organique (solvant) composé d'un diluant non miscible à l'eau contenant un composé organique appelé extractant. L'extractant réagit avec le soluté par l'intermédiaire des groupements fonctionnels adéquats [2]. Le système comprend généralement :

- une solution aqueuse de cations métalliques, qui selon la nature et la composition de la phase aqueuse peuvent exister sous forme d'ions libres ou des complexes chargés ou neutres.
- une phase organique appelée solvant, contenant un ou plusieurs extractants en solution dans un diluant organique.

L'extractant est une molécule organique susceptible de former des complexes lipophiles avec les espèces métalliques.

Le passage du substrat de la phase aqueuse vers la phase organique est appelée extraction. L'opération inverse s'appelle désextraction.

Des différences très faibles dans les propriétés de deux substrats peuvent se traduire par un écart important sur leurs extractions respectives quand les réactifs et les conditions opératoires sont bien choisis [3].

### I.1.2 PRINCIPE DE BASE DE L'EXTRACTION LIQUIDE – LIQUIDE

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

Le processus de complexation a lieu à l'interface entre les deux liquides mis en contact. L'interface entre les deux phases se caractérise par une forte concentration des molécules d'agents complexant dont les groupements hydrophiles trempent dans la phase aqueuse, il se forme ainsi un front interfacial très polarisé qui a pour effet d'attirer de la phase aqueuse les molécules (cations + anions) des sels ou d'acides [4].

L'extraction liquide –liquide est fondée sur la distribution de soluté métallique M entre les deux phases aqueuse et organique immiscibles. Durant ce transport, le potentiel chimique du soluté en phase organique s'accroît tandis que celui de la phase aqueuse diminue.

L'égalité du potentiel chimique d'une molécule dans deux phases en équilibre, se traduit par la proportionnalité des activités relatives donc, approximativement par la proportionnalité des concentrations de cette molécule dans deux phases [5].

### I.1.3 PARAMETRES DE L'EXTRACTION

#### I.1.3.1 Coefficient de distribution:

La mise en contact d'une solution aqueuse contenant un soluté S avec un solvant organique entraîne une distribution de ce soluté entre les deux phases. Lors de ce transfert le potentiel chimique du soluté diminue en phase aqueuse alors que celui de la phase organique augmente.

Par définition :

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

$$\mu = \mu^\circ + RT \log (a) \quad (2)$$

Où  $\mu_{s, aq}^\circ$  et  $\mu_{s, org}^\circ$  sont respectivement le potentiel standard en phase aqueuse et le potentiel standard en phase organique.  $a_s$  est l'activité du soluté S

A l'équilibre, les potentiels chimiques du soluté S dans les deux phases sont égaux :

$$\mu = \mu \quad (3)$$

D'où

$$\mu^\circ + RT \log (a) = \mu^\circ + RT \log (a) \quad (4)$$

Cela permet d'écrire :

$$\frac{a_{org}}{a_{aq}} = e^{\left(\frac{\Delta\mu^\circ}{RT}\right)} = P = Cte \quad (5)$$

P est une constante thermodynamique qui définit l'équilibre.

Les activités sont reliées aux concentrations  $C_{s\text{ aq}}$  et  $C_{s\text{ org}}$  du soluté S en phase aqueuse et organique par des relations du type  $a_s = \gamma_s \cdot C_s$  (avec  $\gamma_s$  est le facteur d'activité du soluté S). La constante d'équilibre s'écrit alors :

$$P = \frac{\gamma}{\gamma} \cdot \text{---} \quad (6)$$

Le coefficient de distribution D également appelé coefficient de partage est défini par la relation suivante :

$$D = \text{---} \quad (7)$$

Si D est mesuré dans les conditions d'équilibre, P peut alors s'écrire :

$$P = D \cdot \frac{\gamma}{\gamma} \quad (8)$$

Dans le cas de solutions diluées, le facteur d'activité tend vers 1 d'où :

$$\frac{\gamma}{\gamma} \approx 1 \quad (9)$$

Alors l'activité est égale à la concentration d'où :

$$P = D \quad (10)$$

Cette relation qui relie une constante thermodynamique P à un coefficient analytique D n'est valable que si le système ne contient qu'un seul soluté.

**I.1.3.2 Efficacité d'une extraction E:**

L'expression de la fraction molaire  $f$  du soluté extrait dans la phase organique est exprimée par :

$$f = \frac{C_{\text{org}} V_{\text{org}}}{C_{\text{aq}} V_{\text{aq}} + C_{\text{org}} V_{\text{org}}} \quad (11)$$

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

Le « pourcentage d'extraction »  $E\% = f \times 100$  est également un paramètre souvent utilisé. L'introduction du coefficient de distribution dans cette expression permet d'écrire :

$$E\% = \frac{D}{D + \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}}} \times 100 \quad (12)$$

Dans le cas où  $V_{\text{aq}} = V_{\text{org}}$  la relation devient :

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

**I.1.3.3 Facteur de séparation  $\alpha$ :**

Lors de l'extraction de deux solutés  $S_1$  et  $S_2$ , le facteur de séparation  $\alpha_{S_1/S_2}$  est défini par :

$$\alpha_{S_1/S_2} = \frac{D_1}{D_2} \quad (14)$$

Ce facteur traduit le comportement du système à séparer les deux solutés. La sélectivité est importante lorsque le facteur de séparation est très différent de 1 [2].

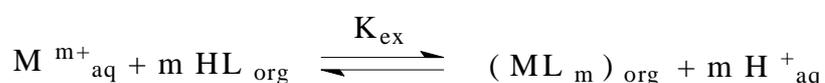
**I.1.4 MECANISME D'EXTRACTION**

Dans un processus d'extraction le transfert d'un soluté ionique d'une phase à l'autre s'effectue par l'intermédiaire d'une réaction chimique entre le soluté et l'extractant. Selon la nature chimique des extractants et de la réaction chimique, il existe quatre types d'extraction :

- l'extraction par échange de cations,
- l'extraction par chélation,
- l'extraction par échange d'anions,
- l'extraction par solvatation,

#### I.1.4.1 Extraction par échange de cations :

Cette extraction est réalisée au moyen d'extractants qui sont des acides organiques lipophiles caractérisés par un groupement échangeur de proton (-COOH, -SO<sub>3</sub>H, =NH<sub>3</sub>, -SH, PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, ..). L'extraction d'un cation métallique M<sup>m+</sup> par un extractant acide HL est décrite par l'équilibre suivant :



Avec :

$$K = \frac{[ML_m]_{org} [H^+]_{aq}^m}{[M^{m+}]_{aq} [HL]_{org}^m} \quad (15)$$

D'où :

$$\log D = \log K + m \log [HL]_{org} - m \text{pH} \quad (16)$$

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

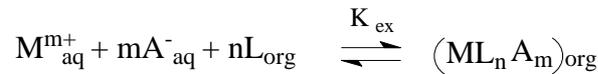
#### I.1.4.2 Extraction par chélation:

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

#### I.1.4.3 Extraction par solvatation:

Les extractants possèdent des groupements donneurs (O, N, S, P) sans proton labile. Par l'intermédiaire de ces groupements, l'extractant peut partiellement ou totalement remplacer les molécules d'hydratation du cation et solvater ou complexer le métal. L'espèce est extraite sous forme d'une paire d'ions complexe.

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



avec :

$$K = \frac{[ML_n A_m]}{[M] [A]^m [L]^n} \quad (17)$$

Le coefficient de distribution du métal est :

$$D = \frac{[ML_n A_m]}{[M] [A]^m} \quad (18)$$

D'où

$$\log D = \log K + m \log [A] + n \log [L] \quad (19)$$

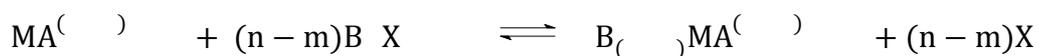
D'après cette expression, le coefficient de distribution D augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extractant L dans la phase organique ou de l'anion  $A^-$  dans la phase aqueuse.

#### I.1.4.4 Extraction par échange d'anions:

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



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



Avec :

$$K = \frac{[ ( ) ( ) ] [ ] ( )}{[ ( ) ] [ ] ( )} \quad (20)$$

D'où :

$$\log D = \log K + (n - m)\log [ B X ] - (n - m)\log [ X ] \quad (21)$$

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

### I.1.5 PHENOMENE DE SYNERGIE ET ANTAGONISME

#### I.1.5.1 Définition

La définition du phénomène de synergie en extraction liquide-liquide est donnée par M. Taube [6]. La synergie est l'augmentation du coefficient de distribution d'un métal par utilisation d'un mélange de deux extractants. L'effet inverse est appelé synergie négative ou antagonisme. On quantifie le phénomène en déterminant le coefficient de synergie S:

$$S = \text{Log} \text{ ————} \quad (22)$$

S > 0 synergie positive

S < 0 synergie négative

S = 0 pas d'effet

D<sub>1</sub>: coefficient de distribution obtenue avec l'extractant 1.

D<sub>2</sub>: coefficient de distribution obtenue avec l'extractant 2.

D<sub>1+2</sub>: coefficient de distribution obtenue avec le mélange 1+2.

#### I.1.5.2 Systèmes synergiques

T.V. Healy [7] établit la classification suivante pour tous les systèmes de synergie par association de deux extractants:

- Extractant échangeur de cations / extractant neutre
- Extractant échangeur de cations / extractant échangeur d'anion

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

Le mélange d'un extractant acide (HL), chélatant ou non et d'un extractant solvant (S), constitue le système synergique le plus étudié et le mieux connu dans la littérature.

En effet, ce système répond à plusieurs critères proposés par N. Irving [8], permettant de prévoir la synergie:

- Un extractant acide est capable de neutraliser la charge du cation métallique;
- Le second extractant se substitue aux molécules d'eau de coordination du complexe métallique neutre, le rendant ainsi plus lipophile;
- Ce deuxième extractant est coordonné moins fortement que le premier;
- La coordination du métal est favorable;
- La géométrie des extractants n'entraîne pas d'encombrement stérique qui puisse empêcher l'extraction.

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

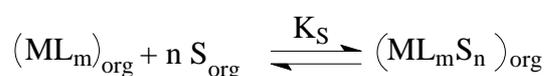


(Équilibre d'extraction de M par HL seul)



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

De ces deux équilibres découle l'équilibre synergique suivant:



### I.1.6 LES DILUANTS ET LEUR ROLE

Généralement, on emploie les solvants appelés aussi diluants, pour solubiliser et diluer les extractants. Grâce à cette dilution, il devient possible d'ajuster la concentration de ces extractants à la valeur la plus favorable au bon rendement et à la sélectivité des extractions. Cependant, ces solvants choisis doivent être dotés d'une haute inertie chimique, peu inflammables et de propriétés physiques favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation des émulsions.

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

- La densité éloignée de celle de la phase aqueuse,
- La faible viscosité
- La tension interfaciale avec l'eau suffisamment élevée pour faciliter la décantation,
- La faible volatilité
- Le point éclair élevé

Les solvants les plus couramment employés sont généralement les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et les solvants chlorés. Souvent, des critères d'ordre économique et technique entrent en jeu dans le choix [9].

Les solvants qui présentent un moment dipolaire permanent sont définis comme solvants dipolaires par opposition aux solvants apolaires qui ne possèdent pas de moment électrique.

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

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

Ces classifications n'ont rien de rigoureux, de nombreuses autres sont encore proposées.

D'autre part, la nature du soluté intervient pour beaucoup aussi. Ainsi, un acide gras tel que l'acide stéarique présente un caractère polaire (groupement carboxylique) mais aussi un caractère apolaire (longue chaîne hydrocarbonée).

Lorsque dans une molécule le centre de gravité des charges (électrons-noyaux) ne sont pas confondus, celle-ci possède un moment électrique (ou moment dipolaire) ( $\mu$ ). Ce moment définit en quelque sorte l'énergie de liaison (de van der Waals).

La constante diélectrique ( $\epsilon$ ) définit la polarisabilité moléculaire (ou polarisation moléculaire); elle permet de se rendre compte de l'affinité des solvants entre eux.

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

**Tableau 1:** Principaux solvants utilisés en extraction liquide-liquide [10,11].

Solvant	$\mu$ (Debye) Moment dipolaire	$\epsilon$ à 25 °C Constante diélectrique	Solubilité dans l'eau à 25°C % mas.
Cyclohexane	0	2.02	0.0055
<i>n</i> -Hexane	0.09	1.88	0.00123
<i>n</i> -Octane	~0	1.95	$6.6 \times 10^{-7}$
<i>n</i> -Dodecane	~0	2.00	$3.7 \times 10^{-9}$
Benzène	0	2.27	0,179
Toluène	0.31	2.38	0.0515
Ethylbenzène	0.37	2.40	0.0152
<i>p</i> -Xylène	0	2.27	0.0156
Dichlorométhane	1.14	8.93	1.30
Chloroforme	1.15	4.89	0.815(20°C)
Tétrachlorure de carbone	0	2.24	0.077
1,1-Dichloroéthane	1.82	10.00	5.03 (20°C)

## I.2 ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

L'extraction liquide- liquide est une méthode de séparation permettant l'isolement des substances présentes dans une solution par transfert sélectif dans une autre solution non miscible à la première.

Fortement développée depuis les années 40, l'extraction liquide-liquide permet des applications industrielles importantes, telles que la purification des solutions concentrées, la séparation, La récupération et la concentration d'éléments métalliques. Elle est d'une grande importance aussi bien pour la valorisation des éléments extraits que pour la protection de l'environnement.

### I.2.1 Les grandes classes d'agents extractants

Il existe plusieurs systèmes de classification des agents extractants dont le plus important se base sur leur mécanisme d'action dans l'extraction des métaux. Les extractants les plus connus peuvent être classés comme suit [12-21]:

#### A. Les extractants acides:

- Les acides mono- et dialkylphosphoriques, tels que les acides mono- et di-(2-éthylhexyl) phosphoriques et l'acide di(p-octylphényl)phosphorique.
- Les acides phosphoniques, comme par exemple l'acide mono (2-éthylhexyl)phosphonique.
- Les acides phosphiniques, comme l'acide di(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinique et l'acide di(2-éthylhexyl)phosphinique.

#### B. Les extractants basiques:

Les amines primaires, secondaires et tertiaires et les sels d'ammonium quaternaires, tels que: la di(tridécyl)amine, la di(isotridécyl)amine, la tri(octyl)amine, la tri(isooctyl)amine et le chlorure de tri(octylméthyl)ammonium.

#### C. Les extractants par solvation:

- Les trialkylphosphates, comme le tri(n-butyl)phosphate.
- Les dialkylalkylphosphonates, tel que le di-n-butylbutylphosphonate.
- Les oxydes de tri-alkylphosphines comme exemple l'oxyde de tri-octyl phosphine.

**D. Les extractants par chélation:** les oximes, les acylpyrazolones et les hydroxy bases de Schiff.

Comme dans le cas de la classification des systèmes d'extraction, il n'existe aucune classification pleinement satisfaisante d'agents extractants, car il reste toujours des extractants spéciaux qui n'entrent dans aucune des grandes catégories classées.

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:

- un faible prix de revient
- une très faible solubilité dans les phases aqueuses
- une très forte solubilité dans les diluants couramment utilisés
- une bonne stabilité chimique pour une réutilisation dans plusieurs cycles d'extraction
- formation d'émulsion instable avec les phases aqueuses
- un fort pouvoir d'extraction
- doit permettre une réextraction facile
- être ininflammable, non volatil et non toxique
- avoir une bonne cinétique d'extraction

### **I-2-2-Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par les principaux extractants usuels**

Plusieurs types de molécules sont susceptibles d'extraire le cuivre(II). L'extraction s'effectue soit par formation de paires d'ions, par solvation, soit par chélation. Ces schémas d'extraction ne sont toutefois pas exclusifs puisqu'ils peuvent coexister; ainsi il n'est pas rare de rencontrer un extractant agissant à la fois comme chélatant et solvant dans un même procédé. Dans tous les cas, on peut toujours différencier les extractants en fonction du type de groupements mis en jeu dans la liaison avec le métal.

Ainsi, selon la nature de l'atome mis en jeu dans la liaison métal extractant (atome d'azote, d'oxygène ou un autre type d'atome donneur), la liaison sera plus ou moins forte, plus ou moins stable. Ceci aura alors une influence sur l'extraction.

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

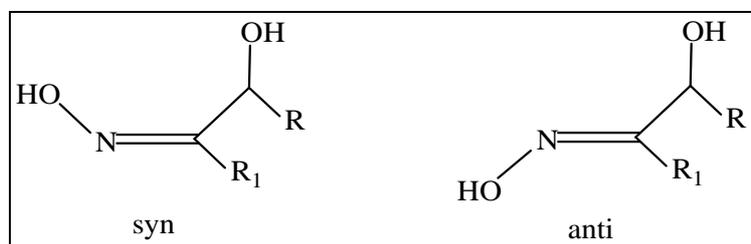
### I-2-2-1-Composés azotés

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

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

#### A. Extraction par des hydroxyoximes

Les hydroxyoximes ont la particularité de regrouper en leur sein une partie oximique et une partie alcoolique, leur conférant à la fois la possibilité d'agir en tant qu'agent chélatant (liaison O-métal) et solvant (liaison O-métal et N-métal). De part leur structure, les hydroxyoximes sont susceptibles de former des agrégations dans des solvants généralement peu polaires. Elles peuvent exister sous la forme de deux isomères syn et anti :



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

**Figure 1** : Isomère syn et anti d'une hydroxyoxime.

T. Sato et coll. [22] ont étudié l'extraction du nickel ( $0,16 \text{ mol.L}^{-1}$ ) dans une solution d'acide chlorhydrique contenant du cuivre et du cobalt par la 5-8- diéthyl-7-hydroxydodecan-6-oxime (LIX 63) ( $0,32 \text{ mol.L}^{-1}$ ) dans le kérosène. Pour le nickel(II), le cuivre(II) et le cobalt(II), l'extraction est maximale pour un pH de 5 environ. Le cuivre est mieux extrait que le nickel, lui-même mieux extrait que le cobalt ( $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co}$ ). L'équilibre est atteint en 2 heures pour le nickel et 20 minutes pour le cuivre et le cobalt. Le coefficient de distribution des métaux covalents Cu, Ni, Co augmente lorsque la concentration de l'acide chlorhydrique

augmente, cela jusqu'à des concentrations de 4 à 5 mol.L<sup>-1</sup>. Ceci suggère que la concentration des ions chlorure est un des facteurs contrôlant l'extraction en milieu très acide.

L'analyse IR des complexes extraits ([LIX 63] = 0,02 mol.L<sup>-1</sup>, [Cl<sup>-</sup>] = 2 et 9 mol.L<sup>-1</sup>) pour tous les métaux, suggère que les espèces formées en phase organique possèdent une structure dans laquelle un groupement oxime est coordonné au métal par un atome d'oxygène et d'azote. Le complexe du cuivre a une structure plane carrée.

Le nickel ([Cl<sup>-</sup>] = 2 mol.L<sup>-1</sup> et [LIX 63] = 0,32 mol.L<sup>-1</sup> dans le kérosène) quant à lui, a une symétrie octaédrique.

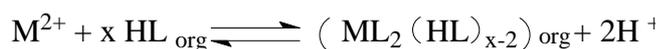
Enfin, le cobalt est à la fois présent sous les formes octaédriques ([Cl<sup>-</sup>] = 4 mol.L<sup>-1</sup> et [LIX 63] = 0,6 mol.L<sup>-1</sup>) et tétraédrique ([Cl<sup>-</sup>] = 8 mol.L<sup>-1</sup>).

Il est important de noter que la 2-hydroxy-5-nonyl-acetophenone oxime (LIX 84-I) forme des dimères dans des solvants non polaires tel que le tétradécane [13].

C. Parija et coll. [23-24] ont montré qu'en milieu sulfate d'ammonium (23,6 kg.m<sup>-3</sup>), le nickel(II) (20,5 kg.m<sup>-3</sup>) pouvait être extrait par la LIX 84-I (40 % en vol.) dans le kérosène, cela pour des pH neutres ou basiques (pH<sub>1/2</sub>=7,3). Le complexe formé n'est pas très stable, ce qui facilite la dés extraction. Cette dernière est réalisée avec une solution d'acide sulfurique de concentration supérieure à 100 kg.m<sup>-3</sup>.

K. Tait Brian [25] a étudié l'extraction des métaux (0,02 mol.L<sup>-1</sup>) Ni(II), Zn(II), Cu(II), Co(II), Cd(II) et Mn(II) en présence de sulfate de sodium (1,0 mol.L<sup>-1</sup>) par la N-phénylhydroxamique (LIX 1104) (0,25 mol.L<sup>-1</sup>) dans le toluène. Leur étude a mis en évidence que seul le cuivre(II) est extrait à de faible pH (pH<sub>1/2</sub> Cu(II) = 2,3). Tous les autres métaux sont extraits pour des pH<sub>1/2</sub> supérieurs ou égaux à 5. Ainsi, pour le nickel, pH<sub>1/2</sub>= 5,5.

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

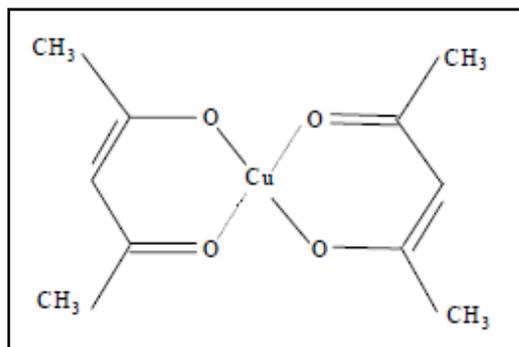


avec HL = LIX 1104

Ces auteurs ont déterminé, pour chacun des métaux, le type de complexe extrait. Ils ont trouvé des complexes de stoechiométrie ML<sub>2</sub> pour le manganèse, le cobalt, le zinc et le cadmium et ML<sub>2</sub>(HL) pour le nickel et le cuivre.

D'autres auteurs [26] ont aussi montré l'existence des complexes suivants:  $\text{CuL}_2$ ,  $\text{CoL}_2$  et  $\text{NiL}_2(\text{HL})$  lors de l'extraction des mêmes métaux par l'acide N-phénylhydroxamique.

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



**Figure 2 :** Formule structurale d'un chélate métallique (Cu-acetylacétone) [27].

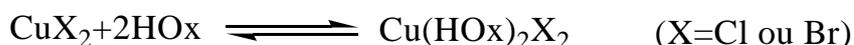
### B. Extraction par des oximes

Tout comme les hydroxyoximes, les oximes (aldoximes et cétoximes), composés de type  $\text{R(H)C=NOH}$ , peuvent exister sous deux formes: les isomères syn et anti (figure 3).



**Figure 3:** Isomères syn et anti de l'oxime.

K. Inoue et coll. [28] ont étudié l'extraction de différents métaux et particulièrement du cuivre(II) en milieu chlorure ou bromure par la 2-éthylhexanal oxime (EHO). Cette dernière permet d'extraire ce métal d'un milieu acide ( $[\text{HCl}] > 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Cependant la cinétique de cette extraction est relativement lente puisqu'il faut entre 2 et 6 heures pour atteindre l'équilibre.



Où HOx représente l'oxime.

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

L'augmentation de l'acidité implique une augmentation de la concentration des ions halogénés et favorise ainsi l'extraction. Toutefois pour de très fortes concentrations d'acide, le pourcentage d'extraction chute fortement et cela, quel que soit le métal. Les auteurs attribuent ce phénomène à l'apparition de complexes non extractibles du type: CuCl<sub>3</sub><sup>-</sup> et CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Cependant, une décroissance aussi forte laisse supposer qu'il s'agit plutôt d'une destruction de l'extractant dû à une trop forte acidité ([H<sup>+</sup>] > 8 mol.L<sup>-1</sup>). Ce phénomène a d'ailleurs été constaté par L.D. Redden et coll. [29] avec la 2-éthylhexanal oxime. Cette dernière se dégrade en milieu extrêmement acide pour former l'aldéhyde correspondant: RHC=O. Cependant, en présence d'une solution de sel d'hydroxylamine (NH<sub>2</sub>OH.HCl-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), l'aldéhyde réagit suivant la réaction ci-dessous et il est possible de reformer l'oxime dégradée:



### C. Extraction par des pyrazolones

D. Barkat et coll. [30,31] ont étudié l'extraction des métaux de transitions tels que le zinc(II) et le cadmium(II) en milieu sulfate par 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 valeurs des constantes d'extraction du zinc(II) et du cadmium(II) sont résumées dans le tableau 2.

**Tableau 2:** Les valeurs de  $\log K_{ex}$  du zinc et du cadmium dans différents diluants [32].

Diluant	Toluène	Chloroforme	MIBK
Zinc	-6.16	-6.17	-3.76
	-6.20 [4]		
Cadmium	-9.01	-9.06	-6.11
	-9.50 [4]		

Pour les deux métaux, la meilleure extraction suit l'ordre suivant:

MIBK > toluène ~ chloroforme.

W. Mickler et coll. [33] se sont intéressés à l'extraction de métaux tels que le nickel (II) par la 4-acyl-5-pyrazolone.

Lorsque la concentration des ions métalliques varie de  $10^{-5}$  à  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> pour une concentration de l'extractant de  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> dans le kérosène, les auteurs trouvent pour le nickel(II) un pH de demi-extraction de 6,70, lorsque l'extractant est la 4-stéaroyl-pyrazol-5-one ou la 4-2-éthylhexanoyl-pyrazol-5-one.

M.C. Ogwuegbu et coll. [34] se sont intéressés à l'extraction du nickel(II), du cobalt(II), du cuivre et du fer(III) ( $0,02$  mol.L<sup>-1</sup>) par la 1-phényl-3-méthyl-4-(p-nitrobenzoyl)-5-pyrazolone (HNPz) utilisé à  $0,02$  mol.L<sup>-1</sup>, dans le chloroforme ou dans un mélange de 80% de chloroforme et 20% d'alcool benzylique.

L'extraction est effectuée en milieu sulfate dans une cellule agitée mécaniquement durant 1 heure. Les pH de demi-extraction obtenus par les auteurs, sont présentés dans le tableau 3.

**Tableau 3:** pH de demi-extraction de différents ions métalliques (0,02 mol.L<sup>-1</sup>) par la HNPz (0,02 mol.L<sup>-1</sup>).

	Ni(II)	Co(II)	Cu(II)	Fe(III)
pH <sub>1/2</sub>	3.1	4.0	1.9	1.8

La réaction générale d'extraction est la suivante:



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

Pour le fer(III) on a:

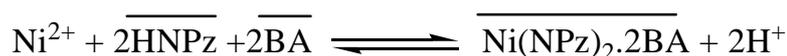


Le complexe du nickel est jaune, celui du cobalt orange, celui du cuivre vert-gris et le complexe du fer est rouge-bordeaux. Ces couleurs sont généralement signe de la présence de molécules d'eau au sein du complexe extrait.

Le fer(III), le cobalt(II) et le cuivre(II) sont quantitativement extraits par HNPz, quel que soit le diluant utilisé: chloroforme, benzène, toluène ou éthylacétate. L'extraction du nickel dans ces diluants est faible, même après une heure. Par exemple avec le chloroforme seul, moins de 40% du nickel sont extraits. Cependant, un mélange de chloroforme (80%) et d'alcool benzylique (20%) permet d'extraire 100% du nickel. La présence d'alcool benzylique crée donc un effet de synergisme permettant d'améliorer le taux d'extraction.

Les auteurs ont trouvé que ce synergisme est dû à la formation de complexes chélatés entre l'alcool benzylique et le complexe du nickel dihydraté Ni(NPz)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O.

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



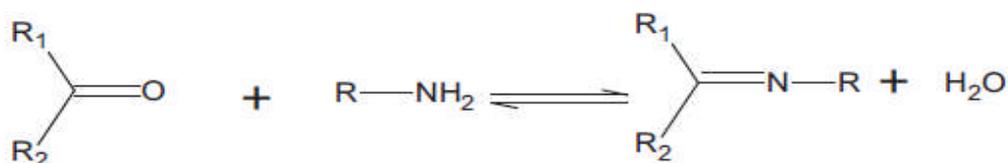
avec BA: Alcool benzylique

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

La désextraction du nickel, du cobalt et du cuivre est réalisée par contact, volume à volume, avec une solution de  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide chlorhydrique, en moins de 5 minutes. Pour le fer(III), 20 minutes sont nécessaires en présence de  $3 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide chlorhydrique.

#### D. Extraction par des hydroxy bases de Schiff

Les premières synthèses de ce type de composés (imine) ont été réalisées en 1864 par Schiff [35], c'est ainsi que ces composés ont pris ensuite leur nom (Base de Schiff). Ils sont obtenus par condensation d'une amine primaire avec un aldéhyde ou une cétone, comme le montre le schéma réactionnel suivant



On note dans cette réaction que l'élimination de l'eau est nécessaire pour déplacer l'équilibre vers la formation de la fonction iminique, utilisant comme solvant l'éthanol absolu qui forme un mélange azéotropique avec l'eau permettant le déplacement l'équilibre vers la formation de l'eau, et cette opération dite autocatalysée [36].

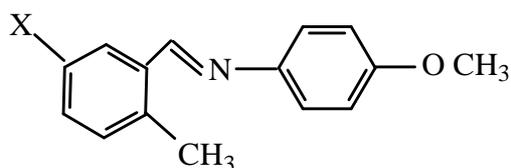
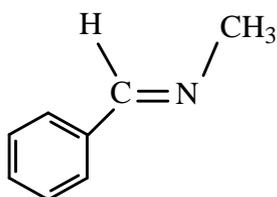
Ces dernières années un certain nombre d'études sur l'extraction liquide – liquide des métaux de transition par les bases de Schiff simplement ou relativement complexe sur le plan structural ont été réalisées. Les ligands bases de Schiff et leurs complexes représentent une classe importante de chélatants dans la chimie de coordination. Ces composés ont toujours joué un rôle important dans différents domaines de la chimie, en effet, des efforts considérables ont été déployés pour systématiser les méthodes synthétiques pour l'obtention de ces composés [37].

L'extraction liquide-liquide des métaux par les bases de Schiff et ses dérivés a été étudiée, dont le but de comprendre l'effet d'un substituant sur les opérations des extractions des métaux. Le substituant est une petite partie d'une molécule, de moindre importance, qui influence les propriétés de la molécule de manière quantitative, mais n'altère pas son caractère chimique général, ce dernier restant contrôlé par le centre réactionnel [38]. Les ligands base de Schiff sont des composés ayant toujours un doublet libre d'électrons porté par l'atome d'azote qui lui confère un caractère nucléophile très fort, permet d'attaquer facilement

les centres actifs de faibles densité électronique, tels que l'atome de carbone du groupement carbonyles et les ions des métaux de transitions Zn, Cu, Cd, Ni, Co...etc [39].

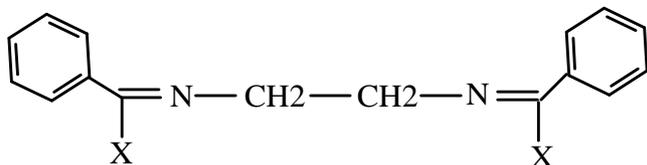
Les bases de Schiff sont classées suivant le nombre des dents qui les portent, pour cela on a les mono, bi, tri, tétra, pentadentates et polydentates. Nous présentons ici quelques structures des bases de Schiff utilisées dans l'extraction de différents métaux :

### Monodentates



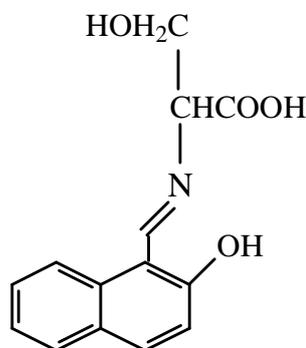
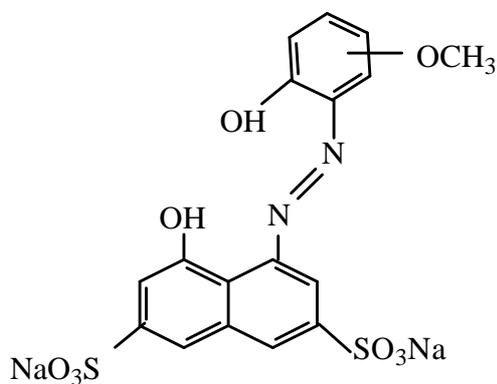
X = Br, Cl

### Bidentates



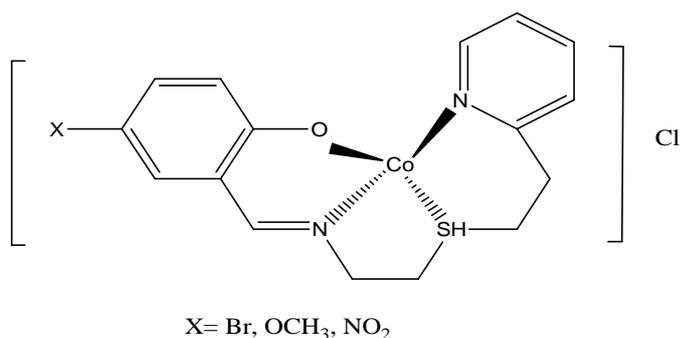
X = CH<sub>3</sub> , X = H

### Tridentates



**Figure 4:** Structure des bases de Schiff utilisées dans l'extraction des métaux [36].

S.Ershad et ses coll. [40] ont étudié le comportement électrochimique de complexes de type base de Schiff-Co(II), avec l'association du groupement donneur  $N_2SO$ . Dans différents milieux non aqueux, tel que le mélange de solvants aprotiques l'acétonitrile (AN) et le dichlorométhane-diméthylsulfoxyde ( $CH_2Cl_2$ -DMSO) à la surface des électrodes solides (Pt, Au et GC) en utilisant le perchlorate tétrabutylammonium en tant qu'électrolyte de support. Ils ont pu synthétiser et caractériser trois complexes avec des bases de Schiff asymétriques tétradentates comme ligand, tel que Co (pytaOMe), Co (pytaBr), Co (pytaNO<sub>2</sub>). Ils ont constaté que, ces composés présentent un ou deux pics d'oxydation quasi réversible. Et ils ont déterminé les coefficients de transfert de charge ( $\alpha$ ) et les coefficients de diffusion (D) de ces composés dans différents solvants. Ainsi que, l'effet de la vitesse de balayage et de constant diélectrique du solvant sur le comportement redox de composés a été évalué.



**Figure 5** : la structure chimique des complexes synthétisés.

Les bases de Schiff dérivées du salicylaldéhyde et de l'aniline peuvent former des complexes avec les ions métalliques Ni(II) et Cu(II) dans différents rapports selon le nombre de moles de ligand utilisées [41].

De nouveaux complexes de chloro-salicylidène aniline avec Co(II) et Cu(II) ont été synthétisés et utilisés pour l'activité antibactérienne contre plusieurs contraintes bactériennes, à savoir *Escherichia coli* [42].

Les bases de Schiff acyclique et macro cyclique substitué par la bis-phénol ont été appliqué pour l'extraction liquide-liquide des métaux Mn(II), Cu(II) et Zn(II) dans le nitrobenzène [43].

La di-base de Schiff de type d'acide sulfonamide utilisé comme des extractants chélatants pour l'extraction liquide –liquide des métaux divalents Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) et Pb(II) dans le chloroforme a été étudié [44].

La di-base de Schiff N,N' –bis(2-quinolylmethylidène)-1,2-diiminoethane et N,N'–bis(2-pyridylmethylidène)-1,3-diimino-2,2diméthylpropane et N,N'bis(2-quinolylmethylidène)-1,3-diimino-2,2diméthylpropane ont été utilisé pour l'extraction liquide –liquide des métaux divalents Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) et Pb(II). L'effet structural de ces bases de Schiff sur l'extraction a été également étudié. Les résultats obtenus ont révélé une excellente séparation du cuivre(II) par rapport aux autres cations métallique [45].

L'extraction liquide –liquide des cations métalliques divalent de transition par N,N' –bis(2-hydroxyphenylmethyl)-N,N'–bis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethanediamine et ces dérivés a été étudié [46].

La base de Schiff N, N'–bis(2-pyridylmethylidène)-1,2diiminoethane et ces analogues a été appliqué pour l'extraction liquide –liquide des métaux de transition divalents [47].

L'utilisation d'une base de Schiff neutre pour l'extraction liquide - liquide des cations métalliques divalents a été réalisée [48].

La di-base de Schiff de type sulfonamide a été utilisé pour l'extraction des cations métalliques de transition [49].

L'étude de l'extraction liquide –liquide des cations métalliques de transition par di-base de Schiff dérivé de 1,2-cyclohexanediamine et O-pheylediamine a été étudié [50].

Deux bases de Schiff monocyclique, l'une substituée par le thiophène, l'autre par le phénol ont été utilisés pour l'extraction liquide – liquide des métaux de transions Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), dans le nitrobenzène, la base de Schiff acyclique correspondante a été utilisé pour l'extraction liquide –liquide de même cations métalliques déjà cité, pour la comparaison [51].

Mohamed Hadj Youcef et ses collaborateurs ont étudiés le processus d'extraction par point trouble en employant le ligand chélatant bidenté base de Schiff N-salicylidèneaniline, pour extraire et séparer le cuivre (II) dans un milieu sulfate, en présence d'un surfactant non ionique, le Lutensol A7N. Le processus utilisé est basé sur la formation d'un complexe

organique du cuivre (II) qui est soluble dans la phase micellaire du surfactant non ionique, Lutensol A7N. Ensuite, le complexe du cuivre (II) formé est extrait dans la phase riche en surfactant à une température au-dessus de la température du point trouble [52].

J. Aggett et ses coll. ont étudiés l'extraction du cuivre(II) par les bases de Schiff de type bis(salicylaldehyde)-o-phenylenediimine et le bis(ethylacetoacetate)-ethylenediimine dans un milieu du sulfate en fonction du pH, nature de diluant [53].

M. Masateru et ses coll. ont étudiés l'extraction du cuivre(II) par l'acide benzoïque et l'acide benzoïque substituée en trois position de méthyle à pour but de déterminer l'effet de la position de méthyle (groupement donneur) pour l'extraction du cuivre dans 1- octanol comme un solvant à 25°C et à une phase aqueuse de force ionique de 0.1 mol dm<sup>-3</sup> de NaClO<sub>4</sub> [54].

D. Barkat et ses coll. ont étudiés le comportement de quatre molécules de type N-(2-hydroxybenzylidene) aniline ont adoptent la technique de l'extraction liquide – liquide du cuivre (II) dans un milieu du sulfate en fonction du pH, concentration de l'extractant et la nature de diluant. La stoechiométrie des complexes extraits est du type CuL<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O) et CuL<sub>2</sub>(HL) (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> [55].

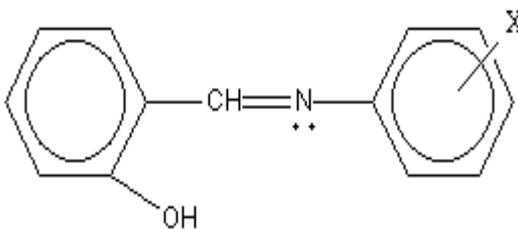
L'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par des nouvelles molécules extractantes à savoir les hydroxy bases de Schiff a été étudiée en fonction du pH, de la concentration de l'extractant et de la force ionique. La stoechiométrie des complexes extraits est du type CuL<sub>2</sub>(HL) et les constantes d'extraction dépendent de la position de substituant sur la partie aniline [56].

D'autre part l'extraction liquide-liquide du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par la salicylidèneaniline dans différents diluants a été aussi étudiée par Y. Boukraa et coll. [57]. Différentes stoechiométries des complexes organométalliques extraits ont été déterminées par la méthode d'analyse des pentes. Le mode principal d'action du salicylidèneaniline au cours de l'extraction des métaux est l'échange cationique et les espèces extraites sont: CuL<sub>2</sub>(HL), CoL<sub>2</sub>(HL) et le NiL<sub>2</sub>.

L'extraction liquide-liquide du cuivre (II) en milieu sulfate par la N-(2-hydroxybenzylidene) aniline à été étudié en fonction du pH, concentration de l'extractant, nature du diluant et en fonction de la température [58].

Le choix de N-(2- hydroxybenzylidène)aniline en tant qu'extractants potentiels nous a été inspiré par plusieurs facteurs dont

- leur mode de synthèse relativement facile ainsi que leur stabilité,
- leur potentialité de constituer de bons extractants échangeurs de cations du fait de leur structure et de la forme énolique qui la caractérise (schéma1).



X= H, 2-NO<sub>2</sub>, 3-NO<sub>2</sub>, 4-NO<sub>2</sub>

**Schéma 1** : Structure des N-(2-hydroxybenzylidène)aniline.