



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR – SAÏDA -**

**Faculté des Sciences**

**Département Chimie**

# **MEMOIRE**

Présenté par

**Belabbaci Hanane & Mohammedi berrezoug**

*En vue de l'obtention du*

**Diplôme de MASTER**

**En Chimie Inorganique & l'Environnement**


**Thème**

**Extraction liquide-liquide du Zinc II par la  
8'Hydroxyquinoléine**

Soutenu le 19/06/2017 devant le jury composé de :

<b>M<sup>me</sup> A. Ramdani</b>	<b>Présidente</b>	<b>MCA</b>	<i>Université de Saïda</i>
<b>Mr B. Medjahed</b>	<b>Examineur</b>	<b>MCB</b>	<i>Université de Saïda</i>
<b>Mr M. Adjdir</b>	<b>Examineur</b>	<b>MCA</b>	<i>Université de Saïda</i>
<b>M<sup>me</sup> F. Zaoui</b>	<b>Encadreur</b>	<b>MCB</b>	<i>Université de Saïda</i>

Année universitaire 2016 - 2017



*Je dédie ce modeste travail avec toute mon affection aux êtres qui me sont très chers au monde mes parents.*



*A mes sœurs Fatima zohra, Souad, Rahila, et  
Mes frères Badreddine, Amine, Salahdine*

*A tous ma famille*

*A tous mes amies lakhache, Allam,  
khalidi, magharebi*

*A tous ceux qui par leur sourire, leur gentillesse  
et espoir m'ont Encouragés à poursuivre mes  
études.*

*Mohammedi Berrezoug*



*Je dédie ce modeste travail avec toute mon affection aux êtres qui me sont très chers au monde mes parents.*

*A mes sœurs Fatima et Nacera, mes frères Ahmed, Hadj et Yahia.*

*A tous ma famille*

*A tous mes belles sœurs : Fadéla, wassila*

*A tous ceux qui par leur sourire, leur gentillesse et espoir m'ont Encouragés à poursuivre mes études.*



*Belabbaci Hanane*

## Remerciements

*Louange à notre Seigneur « الله » qui nous a donné la force d'achever ce mémoire.  
Louange à notre Créateur qui nous a incités à acquérir le savoir. C'est à lui que  
j'adresse toute ma gratitude en premier lieu.*

*Je tiens à remercier en premier lieu **Mm F. Zaoui** maître de conférences B à  
l'université de Saida pour avoir accepté de m'encadrer et de me diriger, pour son  
soutien, ses encouragements ainsi que pour la confiance qu'elle m'a accordée en  
réalisant ce travail, qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Mes Remerciements vont aussi à **Mme A. Ramdani** maître conférence A à  
l'université de Moulay Tahar de Saida pour l'honneur qu'elle m'a fait en présidant  
mon jury. Et pour son aide précieux au cours de mon parcours.*

*Mes remerciements vont aussi à **Mr B. Medjahed** maître conférence B à l'université  
de Moulay Tahar de Saida d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens également à remercier **Mr M. Adjdir** maître conférence A à l'université de  
Moulay Tahar de Saida d'être intéressé à ce travail et d'avoir accepté d'être mon  
examineur.*

*Enfin, je suis reconnaissante à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la  
réalisation de ce mémoire.*

# Liste des abréviations

**8-HQ** : la 8'Hydroxyquinoléine.

**Zn** : Zinc

**C<sub>0</sub>** : Concentration initial de l'ion métallique.

**C<sub>t</sub>** : Concentration de l'ion métallique à l'instant.

**M** : Élément métallique.

**C<sub>M</sub>** : Concentration du métal M.

**R** : Rendement

**D** : Coefficient de distribution.

**P** : Coefficient de partition.

**Ex**: l'extractant dans la phase organique.

**M<sup>m+</sup>**: L'ion métallique à extraire.

**V<sub>aq</sub>**: Volume de la phase aqueuse.

**V<sub>org</sub>**: Volume de la phase organique.

**T<sub>éb</sub>**: Température d'ébullition.

**[Ext]** : Concentration de l'extractant.

**EDTA** : Ethylène diaminetétraacétique disodique.

**pH<sub>i</sub>** : pH initial de phase aqueuse.

**CHCl<sub>3</sub>** : Chloroforme.

**C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>** : Acétate d'éthyle.

**CH<sub>3</sub>COONa** : Acétate de Sodium.

**NET** : Noir ériochrome.

**ΔS** : Entropie.

**ΔH** : Enthalpie.

**ΔG** : Energie libre.

**IR** : Infrarouge.

**UV-vis** : Ultra-violet visible

**Abs** : Absorption.

# Liste des tableaux

Tableau 1 :Caractéristiques chimiques de quelques solvants organiques.....	07
Tableau 2 :Propriétés physico-chimiques de la 8HQ.....	16
Tableau 3 : Propriétés physico-chimique du Zinc.....	26
Tableau 4 :Les réactifs et solvants utilisés.....	32
Tableau 5 :Teste la solubilité de la 8HQ.....	41
Tableau 6 :V <sub>EDTA</sub> on la fonction de la concentration du Zn(II).....	41
Tableau 7 :Variations de rendement d'extraction en fonction du temps d'agitations.....	43
Tableau 8 :Résultats de l'effet du rapport Q sur le rendement d'extraction.....	44
Tableau 9 :Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration de la phase aqueuse.....	44
Tableau 10 :Variation du rendement en fonction du pH initial la phase aqueuse.....	46
Tableau 11 :Variation du rendement en fonction de la masse d'extractant.....	47
Tableau 12 :Effet de la concentration initial du CH <sub>3</sub> COONa sur le rendement.....	48
Tableau 13 :Effet de la température sur le rendement d'extraction.....	49
Tableau 14 :Evolution des paramètres thermodynamiques en fonction de la température.....	52
Tableau 15 :Les bandes infrarouge caractéristiques pour le ligand 8-hydroxyquinoline (Oxine) et ses complexe Zn, 8HQ.....	52

# Liste des figures

Figure 1 : Structure de la 8-hydroxyquinoléine.....	01
Figure 2 : Présentation d'une extraction liquide-liquide.....	06
Figure 3 : Schéma de Principe de l'extraction liquide-liquide.....	08
Figure 4 : Structure de la 8-hydroxyquinoléine.....	15
Figure 5 : Structure d'EDTA.....	34
Figure 6 : Montage d'extraction liquide-liquide.....	35
Figure 7 : Procédé d'extraction liquide –liquide du Zinc par l'8HQ.....	36
Figure 8 : Courbe d'étalonnage du Zn (II).....	42
Figure 9 : Cinétique d'extraction de Zn (II).....	43
Figure 10 : Effet de rapport volumique.....	44
Figure 11 : Effet de la concentration initiale de Zn (II) sur le rendement d'extraction.....	45
Figure 12 : Effet de $pH_i$ sur le rendement d'extraction du Zn (II).....	46
Figure 13 : Formes d'espèces de Zinc (II) en fonction du pH.....	47
Figure 14 : Rendement d'extraction en fonction de la masse d'extractant.....	48
Figure 15 : Effet de l'ajout du sel Acétate de Sodium sur le rendement d'extraction du Zn(II).....	49
Figure 16: Effet de la température sur le rendement d'extraction.....	50
Figure 17 :La variation de $\ln k$ en fonction de $1/T$ .....	51
Figure 18 :Spectre infrarouge de 8-hydroxyquinoléine.....	54
Figure 19 : Spectre infrarouge du complexe $[Zn(oxine)_2]$ .....	54
Figure 20 : Structure de complexe M-8HQ.....	55



# Sommaire



# Sommaire

Introduction générale.....	01
Référence.....	03

## Partie A : Etude bibliographique

<b>Chapitre I : Aspect théorique sur l'extraction liquide-liquide.....</b>	<b>05</b>
<b>I. Procède d'Extraction liquide-liquide.....</b>	<b>05</b>
I.1. introduction.....	05
I. 2. Définition.....	05
I. 2.1.Extraction.....	05
I.2.2.dès extraction.....	06
I.2.3.Extractant.....	06
I.2.4.Solvant.....	07
I.3. Principe de base de l'extraction liquide-liquide.....	07
I.4. Paramètres d'Extractions :.....	08
I.4.1.Rendement.....	09
I.4.2.Coefficient de partition.....	09
I.4.3.Coefficient de distribution.....	09
I.5.Différents types d'extraction liquide-liquide.....	10
I.5.1.Simple équilibre.....	10
I.5.2.Extraction multiple.....	10
I.6. Mécanisme d'extraction.....	10
I.7. Classification des systèmes d'extraction.....	11
I.7.1. Extraction par solvatation.....	11
I.7.2. Extraction par échange de cation.....	12
I.7.3. Extraction par échange d'anion.....	12
I.7.4. Extraction par chélation.....	13
I.7.5.Extraction par substitution.....	13
I.8. Application du procédé d'extraction liquide-liquide.....	13
I.9. Conclusion.....	13
Références.....	14

<b>Chapitre II : Etude théorique sur l'8hydroxyquinoleine et ces dérivées</b> .....	15
II. Introduction.....	15
II.1. Structure.....	15
II.1.2. Propriétés physico-chimiques.....	16
II.1.3. Méthode de synthèse.....	16
II.1.4. Propriétés complexantes.....	16
II.1.5. Comportement de la 8HQ dans les solvants.....	17
II.2. Dérivés de la 8HQ.....	17
II.2.1. Généralités.....	17
II.2.2. Méthodes de synthèse.....	18
II.3. Applications à l'extraction liquide –liquide.....	18
II.3.1. Activité lumineuse.....	18
II.3.2. Activité de plaque anti dental.....	19
II.3.3. Activité antimicrobienne des complexes métalliques et des composés nouveaux	
Complexes Metal-8HQ.....	19
II.4. Conclusion.....	19
Références.....	21
<b>Chapitre III : Aspect théorique sur les métaux lourds</b> .....	24
III. Introduction.....	24
III.1. Définition.....	24
III.2. La toxicité des métaux lourds.....	25
III.3. Effets des métaux lourds sur l'environnement et sur l'homme.....	25
III.3.1. Effets sur l'environnement.....	25
III.3.2. Effets sur l'homme.....	25
III.4. Le Zinc.....	26
III.4.1. Définition du Zinc.....	26
III.4.2. Propriétés physico-chimiques.....	26
III.4.3. Propriétés biologiques.....	27
III.4.4. Propriétés mécaniques.....	27
III.4.5. Effets du Zinc sur la santé.....	28
III.4.6. Effets du Zinc sur l'environnement.....	28
III.4.7. Utilisations du Zinc.....	29
III.5. Conclusion.....	29
Références.....	30

## Partie B : Etude expérimentale

<b>Chapitre IV : Partie Expérimentale</b> .....	32
IV.1.Introduction.....	32
IV.2.Réactifs et produits utilisés.....	32
IV.3. Appareils et instruments de mesure.....	32
IV.4.Préparations des solutions.....	32
IV.4.1.Preparation de la solution mère d'Acétate de Zinc à $10^{-2}M$ .....	32
IV.4.2.Préparation des Solutions de Zn de différentes concentrations.....	33
IV.4.3.Préparation de la solution d'EDTA $10^{-2}M$ .....	33
IV.4.4.Préparation de solution tampon pH=10.....	33
IV.4.5. Préparation de la solution de l'extractant L'8HQ à 0.01M.....	33
IV.4.5.1.Teste de solubilité.....	33
IV.5.Méthode de dosage (titrage complexométrique).....	33
IV.5.1. Principe.....	33
IV.6.Méthode de dosage complexométrique de Zn II.....	34
IV.6.1.Principe de dosage.....	35
IV.7.Courbe d'étalonnage.....	35
IV.8.Réalisation d'extraction liquide-liquide.....	35
IV.9.Etude paramétrique.....	36
IV.9.1.Le temps de contact déterminé par une étude cinétique d'extraction de Zn(II).....	37
IV.9.2.Rapport volumique.....	37
IV.9.3. Effet de la masse d'extractant.....	37
IV.9.4. Effet de la concentration initial de la phase aqueuse.....	37
IV.9.5.Effet du pH.....	37
IV.9.6.Effet de sel.....	37
IV.10.Etude thermodynamique.....	38
IV.10.1.Effet de température.....	38
IV.11.Etudre spectrale.....	38
Références.....	39

## Partie C : Résultats et discussions

V.1.Introduction.....	41
V.2.Teste de Solubilité de l'8HQ.....	41
V.3.Extraction de Zinc par l'8HQ.....	41
V.3.1. Courbe d'étalonnage.....	41
V.4.Etude paramétrique de l'extraction.....	42
V. 4.1. Le temps de contact déterminé par une étude cinétique d'extraction de Zn(II).....	42
V.4.2. Rapport volumique.....	44
V.4.3. Effet de la concentration de la phase aqueuse.....	44
V.4.4. Effet du pH initial de la phase aqueuse.....	45
V.4.4.1. Etude de la prédominance des espèces métallique Zn (II).....	45
V.4.4.2. Effet du pH initial.....	46
V.4.5. Effet de la masse d'extractant sur l'extraction du Zn(II).....	47
V.4.6. Effet de sel.....	48
V.4.7. Effet de température.....	49
V.5. Etude des paramètres thermodynamiques.....	50
V.6. Mécanisme d'extraction.....	52
V.7. Etude structurale.....	52
Références.....	56
Conclusion générale.....	57

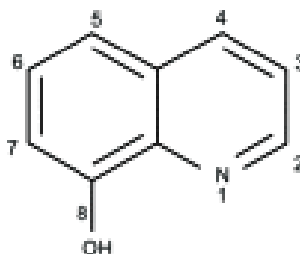


# Introduction générale

# Introduction générale

---

La 8-Hydroxyquinoline (8HQ) (Figure1), un dérivé de la quinoléine originale, a été utilisé comme fongicide dans l'agriculture et un conservateur dans les industries du textile, du bois et du papier[1]. 8HQ possède une puissante capacité de coordination et de bonnes propriétés de reconnaissance des métaux, ce qui signifie qu'il est largement utilisé à des fins analytiques et de séparation, ainsi que pour la chélation des métaux[2].



**Figure 1** : Structure de la 8-hydroxyquinoléine

Les ions métalliques jouent un rôle très important dans les processus biologiques, et l'homéostasie des métaux est nécessaire pour la maintenance de l'équilibre métallique[3,4]. De nombreuses maladies résultent de la perte d'homéostasie, y compris la surcharge et la carence en métal, qui sont causés par un métabolisme métallique anormal ou une absorption de métal. De tous les dérivés d'hydroxyquinoléines, 8HQ est le plus intéressant à explorer, en raison de ses propriétés multifonctionnelles, telles que diverses bioactivités et potentiels thérapeutiques [5].

8HQ est le seul, parmi les sept monohydroxyquinoléines isomères, capable de former des complexes avec des ions métalliques divalents à travers la chélation. La plupart des bioactivités de 8HQ et de ses dérivés proviennent de leur capacité de chélation. Comme mentionné précédemment, le déséquilibre des métaux est la principale cause de nombreuses maladies, par conséquent, 8HQ est un chélatant puissant qui peut rétablir l'équilibre des métaux et être utile pour le traitement des maladies liées aux métaux.

Les principes objectifs de ce mémoire se situent dans ce cadre. Nous nous proposons d'étudier l'extraction liquide-liquide de zinc (II) en milieu acétate par la 8-Hydroxyquinoléine et de déterminer les conditions optimales de l'extraction [6].

Ce mémoire est divisé en trois parties en plus d'une introduction et une conclusion générale.

La première partie concerne l'étude bibliographique, est composée de trois chapitres repartie comme suite:

Chapitre I : Aspect théorique sur l'extraction liquide- liquide.

Chapitre II : Etude théorique sur l'8-HQ et ces dérivées.

Chapitre III : Aspect théorique sur les métaux lourds.

Dans la deuxième partie (Chapitre IV), sont décrits les modes opératoires des préparations de toutes les solutions et extractant, la technique d'analyse et la manière de faire l'extraction.

La troisième partie (Chapitre V) est consacrée à la présentation des résultats obtenus et à leurs discussions

Enfin, une conclusion générale comportant les résultats frappants de cette étude sera présentée.

- 
- [1]Short BR, Vargas MA, Thomas JC, O'Hanlon S, Enright MC. Activité in vitro d'un nouveau composé, l'agent chélatant d'ions métalliques AQ<sup>+</sup>, contre les isolats cliniques de *Staphylococcus aureus*. *J AntimicrobChemother*. 2006; 57 (1): 104-109.
- [2]Albrecht M, Fiege M, Osetska O. 8-Hydroxyquinoléines dans la chimie metallosupramoléculaire. *CoordChemRev*. 2008; 252 (8-9): 812-824.
- [3]Budimir A. ions métalliques, maladie d'Alzheimer et thérapie de chélation. *Acta Pharm*. 2011; 61 (1): 1-14.
- [4]Crichton RR, Dexter DT, Ward RJ. Maladies neurodégénératives basées sur les métaux - Des mécanismes moléculaires aux stratégies thérapeutiques. *CoordChemRev*. 2008; 252 (10-11): 1189-1199
- [5]Vanparia SF, Patel TS, Sojitra NA, et al. Synthèse, caractérisation et étude antimicrobienne du 4 - {[ (8-Hydroxyquinolin-5-yl) méthyl] amino} benzènesulfonamide et de ses oxinates. *ActaChimSlov*. 2010; 57 (3): 600-667.
- [6]Rubbo SD, Albert A, Gibson MI. L'influence de la constitution chimique sur l'activité antibactérienne. V. L'action antibactérienne de la 8-hydroxyquinoléine (oxine) *Br J ExpPathol*. 1950; 31 (3): 425-441.





**Partie A**  
**Etude Bibliographique**

## **I. Procède d'Extraction liquide-liquide :**

### **I.1. Introduction :**

L'extraction liquide - liquide a connu au cours de la seconde moitié du XXème un essor considérable notamment avec le développement de l'énergie nucléaire. Ses applications touchent des domaines aussi variés comme l'hydrométallurgie, la pharmacie ou le traitement des effluents industriels. Elle permet d'extraire et de séparer une grande variété de solutés (métaux, acides, molécules organiques telles que le phénol ou les colorants) à partir de solutions aqueuses (jus de lixiviation, effluents industriels, ...). Elle repose sur la différence de solubilité du soluté entre deux phases non miscibles.

Aujourd'hui fonctionnent plus de 200 complexes industrielles hydro métallurgiques assurant la séparation et la purification de très nombreux métaux.

Ce procédé est appliqué à la fabrication de l'acide phosphorique, du brome, de nitrate de potassium, des acides nitrofluorhydriques,...

Le procédé est économique, sa sensibilité à un grand nombre de facteurs n'en permet pas l'application sans une étude préalable d'optimisation.

### **I.2.Définitions :**

#### **I.2.1.Extraction :**

L'extraction liquide-liquide est un procédé physico-chimique de séparation qui a connu un grand développement en particulier dans les industries nucléaires, pharmaceutiques, pétrolières et pétrochimiques.

Elle est basée sur le principe de transfert de matière d'une ou plusieurs espèces métalliques dites « soluté » entre deux phases liquides non miscibles.

#### **Le système comprend:**

1- Une solution aqueuse de cations métalliques qui selon la nature et la composition de la phase aqueuse peuvent exister sous forme d'ions libre, de composés chargés ou de complexes neutres.

2- Une phase organique constituée par un extractant ou un extractant dissous dans un diluant.

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

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

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

A l'équilibre, la phase aqueuse est dite « raffinat » et la phase organique « extrait ».

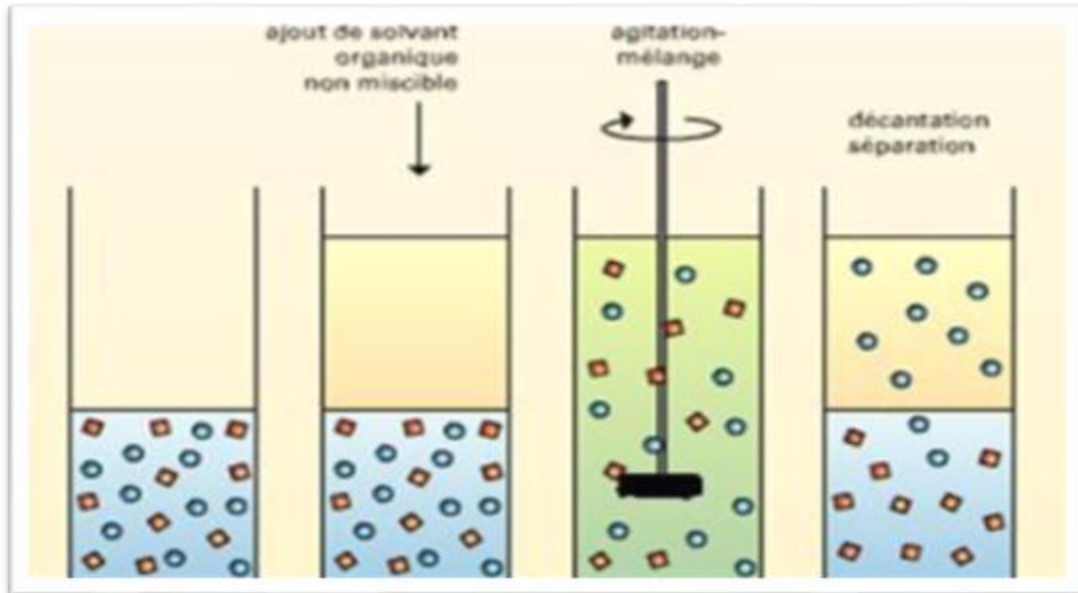


Figure 2 : Présentation d'une extraction liquide-liquide

### I.2.2. Désextraction :

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

### I.2.3. Extractant :

L'extractant possède le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé organométallique soluble dans la phase organique. Les critères que doit vérifier l'utilisation d'un bon extractant sont qu'il est [1-2]:

- Relativement pas cher,
- Présente une faible solubilité dans la phase aqueuse,
- Ne forme pas d'émulsions stables lors du mélange avec la phase aqueuse,
- Présente une grande stabilité surtout lors d'un recyclage en continu,
- Dispose d'une grande capacité de chargement du métal,
- Sa purification est facile après l'extraction,
- Se caractérise par une grande solubilité dans les diluants aliphatiques et aromatiques.

Ce produit inflammable, non volatil et non toxique, est dissous ou dilué dans un hydrocarbure de haute inertie chimique. Ses propriétés physiques sont favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation.

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

**I.2.4. Solvant :**

C'est un composé organique capable de donner des combinaisons avec le soluté métallique soluble dans la phase organique. Il présente des propriétés physico-chimiques lui permettant de former une phase organique continue, non miscible à la phase aqueuse [3].

**Tableau 1:** Caractéristiques chimiques de quelques solvants organiques [4]

Solvants	T <sub>éb</sub>	Densité	Avantage	Inconvénient
Acétate d'éthyle	77	0,90	Bon pouvoir de solubilisation	Inflammable, modérément, difficile à éliminer
Chloroforme	61.2	1,48	Bon pouvoir de solubilisation	Ininflammable, irritant
Cyclohexane	81	0,78	Peu toxique	Facilement inflammable
Dichloro-1,2-éthane	83	1,26	Peu inflammable	Modérément toxique, vapeur irritantes
Dichlorométhane	40	1,34	Facile à éliminer	Forme des émulsions, nocif
Éther éthylique	35	0.71	Facile à éliminer	Très inflammable
Hexane	69	0.66	Facile à éliminer	Très inflammable
Pentane	36	0,63	Facile à éliminer	Très inflammable
Toluène	111	0,87	Peu Toxique	inflammable

**I.3. Principe d'Extraction liquide-liquide :**

L'extraction liquide-liquide est réalisée par le contact intime du solvant organique avec la solution aqueuse dans des appareils destinés à mélanger les deux phases « ampoules, colonnes, mélangeurs ». La séparation des phases s'obtient par décantation gravimétrique ou centrifugation.

Le passage du soluté dans le solvant organique aboutit théoriquement à un équilibre dans la composition des phases. L'obtention de cet équilibre est liée à la vitesse de diffusion du soluté d'une phase à l'autre.

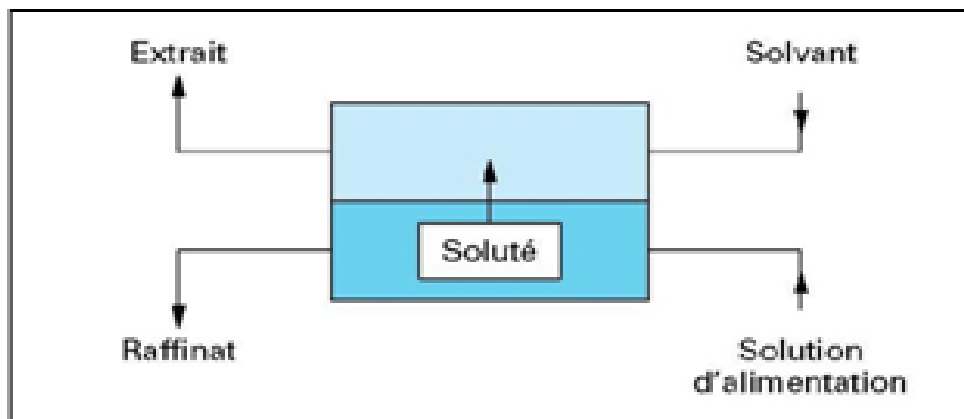
Les vitesses d'extraction sont d'autant plus grandes que les différences de concentrations en soluté des deux phases en contact sont grandes, et que la surface d'échange entre les deux phases est grande. L'agitation du milieu a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase.

Les modalités de mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide sont choisies en fonction de nombreux paramètres: température, concentration, pH, oxydoréduction, divers solvants; ce qui explique le grand nombre d'applications de ce procédé [5].

Pour effectuer cette extraction essentiellement, deux étapes sont impliquées:

1 - Une mise en contact intime des deux phases liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase aqueuse (Solution d'alimentation) au solvant organique (**Figure 3**).

2- Une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle auquel peut s'ajouter dans certains cas la mise en œuvre d'autres forces : force centrifuge, champ électrique, etc.



**Figure 3 :** Schéma de Principe de l'extraction liquide-liquide

#### **I.4. Paramètres d'Extractions :**

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

**I.4.1.Rendement :**

Le rendement d'une extraction « R » est la fraction de la quantité totale d'un élément, initialement dans un volume ( $V_{aq}$ ) de solution aqueuse, qui est passée dans un volume ( $V_{org}$ ) de solution organique.

$$R = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

Soit:

$$R = \frac{C_{M_{org}} \cdot V_{org}}{C_{M_{aq}} \cdot V_{aq} + C_{M_{org}} \cdot V_{org}} \times 100 \quad (2)$$

La relation entre D et R est donnée comme suit:

$$D = R / (100 - R) \cdot V_{aq} / V_{org} \quad (3)$$

**I.4.2.Coefficient de partition :**

Le coefficient de partition « P » est donné par la relation suivante :

$$P = \frac{a_{i_{aq}}}{a_{i_{org}}} = \frac{(\gamma_i \cdot C_i)_{aq}}{(\gamma_i \cdot C_i)_{org}} \quad (4)$$

Où

$a_i$ : l'activité de l'espèce i

La relation entre l'activité et la concentration est donnée par la relation:

$$a_i = \gamma C_i \quad (5)$$

avec:

$\gamma$ : Coefficient d'activité.

$C_i$ : Concentration de l'espèce i.

En solution très diluée, le coefficient d'activité est proche de l'unité et le coefficient de partition peut être confondu avec le rapport des concentrations:

$$P = \frac{C_{i_{aq}}}{C_{i_{org}}} \quad (6)$$

**Remarque:** si l'élément métallique n'a pas la même forme chimique dans les deux phases, la loi de partition ne s'applique qu'à l'espèce chimique commune aux deux phases.

**I.4.3.Coefficient de distribution :**

Dans le domaine pratique, on utilise de préférence le coefficient de distribution « D » qui ne tient compte que de la concentration globale de l'élément métallique « M » dans les deux phases:

$$D = \frac{C_{M_{aq}}}{C_{M_{org}}} = \frac{m_i - m_f}{m_f} X \left( \frac{V_{aq}}{V_{org}} \right) \quad (7)$$

avec :

$$C_M = \sum n_j C_j \quad (8)$$

Où "j" représente une des formes chimiques de M,  $C_j$  sa concentration,  $n_j$  Coefficient stœchiométrique,  $m_i$  et  $m_f$  étant les masses initiale et finale du métal.

Le coefficient de distribution « E » dépend de plusieurs facteurs: la température, le rapport des volumes  $V_{aq} / V_{org}$ , la concentration de l'extractant, le pH initial de la phase aqueuse, la concentration initiale du métal dans la phase aqueuse et la forme de complexation du métal dans les deux phases.

### **I.5. Différent types d'Extraction liquide-liquide :**

Il existe plusieurs manières de réaliser un système d'extraction liquide-liquide [6].

#### **I.5.1. Simple équilibre :**

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

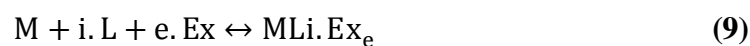
#### **I.5.2. Extraction multiple :**

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

- a. Extraction discontinue: on fait subir à la phase aqueuse des extractions successives en utilisant à chaque fois une phase organique neuve.
- b. Extraction continue: elle peut être réalisée par le passage continu du solvant organique à travers la solution aqueuse immobile.
- c. Extraction chromatographique: la phase liquide mobile est une phase aqueuse. Elle est plus polaire que la phase stationnaire qui est une phase organique adsorbée par un support hydrophobe et poreux.

### **I.6. Mécanisme d'extraction :**

L'extraction liquide-liquide peut être représentée par un seul équilibre, ne faisant intervenir que les espèces majoritaires. On la représente d'une façon générale par l'équilibre:



**Remarque:** les symboles surlignés désignent les paramètres ou les espèces chimiques de la phase organique. Cette convention sera constamment utilisée dans ce qui va suivre.

Où:

- M: l'élément métallique étudié en phase aqueuse.
- L: une espèce aqueuse (éventuellement chargée).
- Ex: l'extractant dans la phase organique.

D'où l'équation d'équilibre :

$$\text{Log } E = i \text{ Log } [L] + e \text{ Log } [Ex] + \text{Cte} \quad (10)$$

En portant par exemple  $\text{Log } E = f(\text{Log } [Ex])$ , le coefficient stœchiométrique « e » de l'espèce Ex est déterminé; c'est une méthode employée pour accéder aux mécanismes d'extraction et à la nature des espèces présentes en phase organique.

### **I.7. Classification des systèmes d'extraction :**

Le mode d'action d'un extractant dépend de ses propriétés chimiques et de la nature des interactions avec le métal à extraire. Il existe Cinq modes d'extraction [7]:

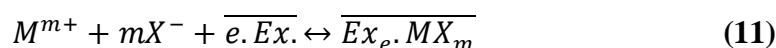
#### **I.7.1. Extraction par solvatation :**

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison.

L'extractant agit par le biais de son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve solvatée sous forme moléculaire électriquement neutre.

Les composés solvants les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools et les composés phosphorylés.

Le mécanisme d'extraction s'écrit de la façon suivante:



Où

Ex: le composé organique extractant.

$M^{m+}$ : L'ion métallique à extraire.

$X^-$ : L'anion qui lui est associé.

Le coefficient de distribution du métal « M » s'écrit sous la forme:

$$\text{Log } E = m \text{ Log } [X^-] + e \text{ Log } [Ex] + \text{Ct} \quad (12)$$

L'étude pratique de cette relation permet de déterminer les coefficients stœchiométriques à l'équilibre.

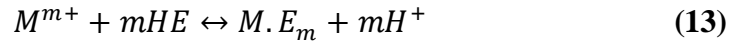


**I.7.2. Extraction par échange de cations :**

Certains acides organiques forment avec les cations métalliques des sels organosolubles. Ce sont essentiellement des acides possédant une acidité suffisante comme les acides carboxyliques, sulfoniques et phosphoriques.

L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse, en échangeant ces derniers avec les propres protons de l'acide.

L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant:



et la relation suivante en appliquant le logarithme:

$$\text{Log } E = \text{Log } K + m \text{Log } HE + m \text{pH} \quad (14)$$

Si on appelle à MN le coefficient de séparation de deux métaux M et N on aura:

$$\alpha_{MN} = \frac{E_M}{E_N} \quad (15)$$

D'où :

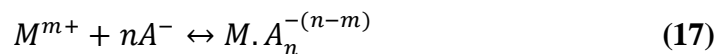
$$\text{Log } a_{MN} = \text{Log } (KM / KN) + (m - n) \text{Log } HE + (m-n) \text{p} \quad (16)$$

Avec : m et n représentant les valences des deux métaux.

Pour m = n, la séparation ne dépend que des constantes d'équilibre d'extraction et de la différence des rayons ioniques des cations concernés, le moins volumineux étant le mieux extrait. L'extraction sera d'autant mieux réalisée que le pH sera plus élevé quand m est différent de n.

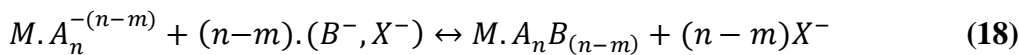
**I.7.3. Extraction par échange d'anions :**

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant:



Avec : n > m

Ces entités ne sont extraites qu'en présence d'un extractant possédant un anion pouvant être échangé contre l'anion métallique, soit:



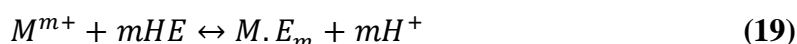
Les principaux extractants qui relèvent de ce mécanisme sont les cations ammonium et arsonium. Les plus utilisés restent les sels d'ammonium quaternaires et les amines tertiaires à longues chaînes carbonées [8].

#### **I.7.4. 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.

En général, si on est en présence d'un extractant acide ou chélate, on a le même équilibre:



#### **I.7.5.Extraction par substitution:**

Elle consiste à substituer un métal N se trouvant dans la phase organique par un autre métal M présent initialement en phase aqueuse [9].

#### **I.8. Applications de l'extraction liquide - liquide :**

L'extraction liquide – liquide a plusieurs applications telles que [10]:

- La séparation des composés à températures d'ébullition voisines (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques).
- La séparation des azéotropes tel que l'eau avec les acides minéraux.
- La séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques).
- La concentration et la purification des solutions diluées, opérations souvent plus économiques que la distillation (cas des solutions diluées de sels métalliques tels que cuivre, uranium, vanadium).
- La séparation d'éléments ayant des propriétés chimiques voisines (séparation uranium-vanadium et hafnium-zirconium).
- L'obtention de produits de haute pureté (sels d'uranium de pureté nucléaire, sels de terres rares destinés à l'industrie optique ou électronique).
- \_ Production des radionucléides; un grand nombre parmi ces derniers utilisés en agriculture, médecine et dans le domaine de la recherche scientifique sont obtenus par extraction liquide-liquide.

#### **I.9.Conclusion :**

Dans notre cas nous avons utilisé l'extraction liquide-liquide de Zn(II) par un complexant (chélatant) la 8HQ.

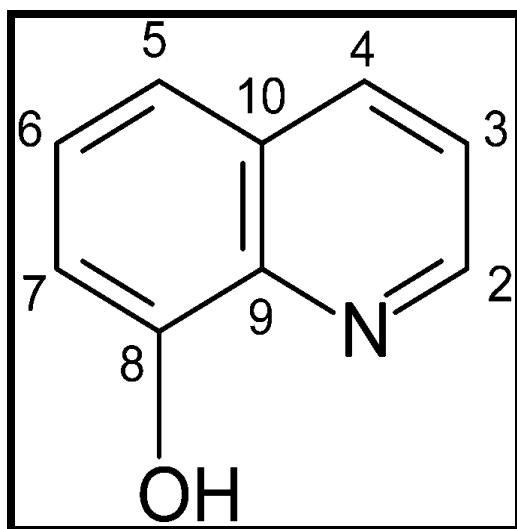
- 
- [1] A. Hamdi, thèse de magister. Université Houari Boumediene, Alger, (1985).
- [2] D. S Flett, D.R.Spink. Hydrométallurgie, 1,207, (1974).
- [3] J. Chakraborty, C. Bhattacharya, S. Datta. IE(I)-Journal, 85 (2004) 1-6.
- [4] J. P. Simon, "Solvent. Extr. Ion Exch., 13, 941, (1995).
- [5] E. KOLLER, Génie chimique, Paris (2001), p 433,434, 440, 435.
- [6] C. Poitrenand, Technique de l'ingénieur, Extraction liquide-liquide, P. 1425-1-1426-13,10,(1987).
- [7] Y. Marcus et A.S. Kertes, Ion exchange and solvent extraction of metals complexes, Willy Inter Science, New York, (1969).
- [8] J.A.Adam, E. Booth and, J.D.H. Strickland, Anal. Chem; Acta, 6, 462 (1952).
- [9] J. Chakraborty, C. Bhattacharya, S. Datta. IE(I)-Journal, 85 (2004) 1-6.
- [10] G. Cote, Extraction liquide-liquide : Bases physico-chimiques des procédés techniques de l'Ingénieur, Paris, J2763, (1998).

### II. Introduction :

La 8-Hydroxyquinoléine, un dérivé de la quinoléine originaire des plantes ainsi que de la synthèse, a été utilisé comme fongicide dans l'agriculture et un conservateur dans les industries du textile, du bois et du papier[1]. 8HQ possède une puissante capacité de coordination et de bonnes propriétés de reconnaissance des métaux, ce qui signifie qu'il est largement utilisé à des fins analytiques et de séparation, ainsi que pour la chélation des métaux[ 2].

#### II.1. Structure :

La 8-Hydroxyquinoléine (**Figure 4**) est un système conjugué, et en même temps une molécule à liaison hydrogène bi fonctionnelle. Dans les solvants portiques, l'hydrogène du OH joue le rôle de donneur alors que l'atome N joue le rôle d'accepteur [3]. **La 8-Hydroxyquinoléine** est le nom le plus fréquemment utilisé dans la littérature de chimie analytique, le nom « oxine » est très pratique, en particulier pour la description des composés générateurs de complexes, qui peuvent être appelés oxinates.



**Figure 4:** Structure de la 8-hydroxyquinoléine

La 8-Hydroxyquinoléine est un composé organique de formule  $C_9H_7NO$ , dérivé de la quinoléine hétérocyclique hydroxylé sur le carbone 8, qui se présente sous forme d'un solide à cristaux incolores d'usage très répandu comme chélateur, comme antiseptique ou encore comme pesticide sous un grand nombre de dénominations parallèles. Elle est aussi un composé couramment utilisé pour réaliser des diodes électroluminescentes organiques dont les variations dans les substituants du noyau quinoléine permettent de les moduler.

**II.1.2. Propriétés physico-chimiques :**

Les propriétés sont résumées dans le tableau 2[4].

**Tableau 2.** Propriétés physico-chimiques de la 8HQ

Famille chimique	Quinoléine
Type de pesticide	Fongicide bactéricide
L'origine des substances	Synthétique
Formule brute	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NO
Formule structurale	plane
Masse molaire (g. mol <sup>-1</sup> )	145.16
Solubilité dans l'eau à 20°C (mg L <sup>-1</sup> )	633
Solubilité dans les solvants organiques à 20°C(mg. L <sup>-1</sup> )	10000 (n-Heptane 250000 (1, 2 dichlorométhane, Acétone) 250000 (Acétate d'éthyle)
Point de fusion (°C)	73.6
Point d'ébullition (°C)	265.6
Point d'éclair (°C)	Pas très inflammable
Coefficient de partage octanol /eau à pH =7, et T= 20°C	P : 8,32 10 <sup>10</sup> , LogP : 1.92
Densité (g ml <sup>-1</sup> )	1,03
Constante de dissociation (pKa) à 25°C	4,88
Tension de surface (mN m <sup>-1</sup> )	71,2
λ <sub>max</sub> dans UV-vis (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	pH 1,5 : 251,5nm ε=42971.4, 357nm ε =1657.1 pH 6,9 : 239.5nm ε =34832.1, 309 nm ε =2603.6 pH 10,1: 253nm=29096.4, 333.5nm =2521.4

**II.1.3.Méthode de synthèse :**

La 8HQ est souvent préparée à partir de l'acide quinoléine sulfonique -8, produit obtenu de la sulfonation de la quinoléine à 220 °C. La fusion alcaline de l'acide quinoléine sulfonique -8 conduit à l'hydroxy-8 quinoléine (oxine) [5].

**II.1.4. Propriétés complexantes :**

La 8-Hydroxyquinoleine est un ligand puissant, fortement utilisé dans la séparation et l'enrichissement des ions métalliques à travers diverses techniques tel que l'extraction liquide-liquide. C'est un chélateur bidentatmonoprotique formant des chélates avec les bases deSchiff

dérivées du salicylaldehyde tels que le salicylaldoxime et le salent. En solution aqueuse à pH neutre, l'hydroxyle est dans sa forme protonée ( $pK_a = 9,89$ ) et l'azote n'est pas protoné ( $pK_a = 5,13$ ). Cependant, un état isomère zwitterionique existe dans lequel l'ion  $H^+$  est transféré de l'oxygène à l'azote [6].

Le caractère complexant de la 8-hydroxyquinoléine est expliqué par le fait qu'elle crée des coordinations avec N et O de (OH), en formant avec des métaux des complexes insolubles dans l'eau ce qui permet de les doser, notant que de nombreux ions métalliques (Al, Fe, Cu, Zn, Cd, Ni, Co, Mg, Bi, Mn) donnent des précipités cristallins appelée oxinates bien définis avec la 8-hydroxyquinoléine dans des conditions particulières de pH. Ces précipités (Complexes) sont de formule générale  $M [C_9H_6ON]_n$ , où n est le nombre de charge de l'ion  $M^{n+}$ , l'oxine est libérée par traitement des oxinates par l'acide chlorhydrique dilué.

### **II.1.5. Comportement de la 8HQ dans les solvants :**

Il est à noter que le comportement de la 8HQ dépend de la nature des solvants, par exemple dans les solutions aqueuses une liaison hydrogène intramoléculaire existe entre les groupements OH et l'atome d'azote N [7]. Dans les solvants chlorés, une molécule d'eau pontre vraisemblablement les groupements fonctionnels [3], et dans les alcanes, il se forme des dimères d'une grande stabilité. Dans les trois types de solvants, l'excitation de la molécule conduit à la formation d'un tautomère non fluorescent, résultant de transferts couplés de protons et d'électrons. En présence de tensioactifs anioniques (AOT) ou cationiques (CTAC), on observe un phénomène d'association qui diminue la probabilité de tautomérisation photo-induite et engendre une émission de fluorescence. La complexation avec un cation métallique réduit également de façon considérable les possibilités de tautomérisation.

## **II.2.Dérivés de la 8HQ :**

### **II.2.1. Généralités :**

De nos jours, la recherche de nouveaux produits à usage thérapeutique et extractif est en évolution. La littérature nous a révélé que les dérivés de la 8HQ possèdent différentes activités biologiques telles qu'antipaludique, antibactérienne, antifongique, et anticancérogène et en outre elles présentent des propriétés extractives et fluorescentes importantes.

De ce fait, le développement de nouvelles méthodes de synthèses et la préparation des molécules à usage thérapeutique ou extractif constituent un objectif majeur et une préoccupation permanente pour de nombreux chercheurs

### II.2.2. Méthodes de synthèse :

En raison de l'intérêt biologique, extractif et pharmacologique, il existe un nombre considérable de méthodes de synthèse, seules les plus importantes sont rassemblées dans ce chapitre.

Les diverses méthodes de synthèse utilisées pour accéder aux dérivés de la 8HQ reposent sur deux voies principales:

- La première voie est basée sur la complexation des métaux divalents donnant naissance aux métaquinolates.
- La deuxième voie concerne les réactions de substitution qui est due à la liaison OH, site le peu influencé et qui conduisant aux substitutions ortho et para, généralement la substitution la plus favorable se fait en position 5 ou 7 [8-9].

### II.3.Applications à l'extraction liquide –liquide :

La 8-hydroxyquinoléine et ces dérivés sont fortement utilisés pour leurs propriétés complexantes intéressantes dans la séparation et l'enrichissement des ions métalliques à travers des méthodes physico-chimiques tels que l'extraction liquide - liquide qui est l'un des procédés de séparation qui a connu les plus grands développements. Son domaine d'application est en effet très étendu puisqu'on peut l'utiliser pour éliminer d'une solution des espèces chimiques minérales ou organiques sous forme moléculaire ou ionique et même à l'état de trace. L'extraction liquide-liquide est une méthode de choix pour la séparation lorsque la distillation ou la cristallisation ne sont pas possibles ou trop difficiles. Les extractants à base de la 8-hydroxyquinoléine [10-11-12-13-14-15-16] ont trouvé une large application dans les industries nucléaires, pharmaceutiques, pétrolières et pétrochimiques telles que:

- 1-La séparation à forte différence de solubilité des éléments radioactifs (traitement des combustibles nucléaires),
- 2 - La séparation de composés à températures d'ébullition voisines, (séparation des hydrocarbures aromatique et aliphatique),
- 3- La séparation des composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques).

#### II.3.1. Activité lumineuse:

L'étude de l'activité lumineuse de la 8HQ et ses dérivés a été testée dans le système OLED par plusieurs chercheurs [16-17] tels que Yu-Long Sui et col. Qui ont modifié la 8HQ par le 1, 3-(triethoxysilyl)-propyleisocyanate (TESPI) et l'ont testé dans la complexation des ions métalliques  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Eu^{3+}$ , et  $Tb^{3+}$ . Les complexes ainsi obtenus manifestent une activité photo lumineuse.

D.Maffeo et coll. [18] ont étudié l'effet lumineux de l'euporium (III) sur la 8

benzyloxyquinoléine.

La synthèse de deux nouveaux ligands tétraazamacrocyclique dont lesquels un des quatre azotes porte la 8-benzyloxyquinoliene complexé par l'euporium (III), sont lumineux en solution aqueuse. N. Du et coll. [19] ont synthétisé deux nouveaux composés obtenus lors de la complexation de l'aluminium et le zinc avec la 8-hydroxyquinoléine. Les complexes ainsi obtenus présentent des caractères électro lumineux et photolumineux: ce sont des OLEDs.

### **II.3.2. Activité de plaque anti dental :**

L'activité de la plaque anti dental des dérivés de 8HQ a été rapportée [20-21]. La plaque dentaire est une combinaison de microorganismes bucco-dentaires colonisés sur des surfaces orales dans lesquelles se forme un consortium microbien ou un biofilm oral[22]. Les streptocoques Mutans et Porphyromonasgingivalis sont les plus importants parmi ces microorganismes buccaux, car ils sont pathogènes des caries dentaires et des maladies parodontales, respectivement

Il est largement connu que l'activité antibactérienne de 8HQ est étroitement liée à sa capacité de chélation, donc la chélation de Fe ou Cu est nécessaire pour l'activité.

### **II.3.3. Activité antimicrobienne des complexes métalliques et des composés nouveaux Complexes Metal-8HQ :**

L'activité antimicrobienne des complexes métal-8HQ divalents et leurs mécanismes d'action ont été proposés [23]. On a supposé que 8HQ utilise sa lipophilie élevée pour pénétrer les membranes cellulaires bactériennes afin d'atteindre son site cible d'action, qui pourrait éventuellement être un site de liaison aux liaisons métalliques des enzymes bactériennes. Le complexe métallique-8HQ se dissociera en un rapport 1: 1 de complexe chargé en métal de 8HQ et de ligand libre 8HQ [23]. Le complexe métallique chargé 8HQ peut lier et bloquer les sites de liaison des métaux sur les enzymes bactériennes, ce qui donne lieu à l'effet antimicrobien [24]. Par conséquent, la lipophilie, comme l'indique le logP, est considérée comme un facteur important pour l'activité antimicrobienne des composés étudiés.

### **II.4. Conclusion :**

Les propriétés de la 8-HQ et ses dérivés ont été largement discutés en raison de leur pertinence biologique, leur capacité de coordination et de leur utilisation comme agents d'extraction d'ions métalliques. Elles présentent un intérêt particulier au vu de leurs propriétés antiseptiques, désinfectantes et pesticides. Par ailleurs, certains dérivés de la 8-HQ ont été employés dans le traitement du cancer, de la tuberculose et de la malaria. Ainsi, plusieurs de ces dérivés possèdent l'activité thérapeutique et chimio thérapeutique et agissent en tant qu'agents anti malaria et antiallergique et d'autres présentent d'excellentes activités électroluminescences et photo physiques.



- [1]. Short BR, Vargas MA, Thomas JC, O'Hanlon S, Enright MC. Activité in vitro d'un nouveau composé, l'agent chélatant d'ions métalliques AQ<sup>+</sup>, contre les isolats cliniques de *Staphylococcus aureus*. *J Antimicrob Chemother.* 2006; 57 (1): 104-109.
- [2]. Albrecht M, Fiege M, Osetska O. 8-Hydroxyquinoléines dans la chimie metallosupramoléculaire. *CoordChemRev.* 2008; 252 (8-9): 812-824.
- [3] E.M. Filip, I.V. Humelnicu, C. I. Ghirvu. Some Aspects of 8-hydroxyquinoline in Solvents. *Acta; Chemica .IASI*, 2009, 17, 85-96.
- [4] S.V. Lamaka; M. L. Zheludkevich .K.A. Yasakau, (New high effective organic corrosion inhibitors for aluminium alloy 2024. *Electrochimica . Acta.* 2007, 52, 7231-7247.
- [5] Allinger, Cava, Johnson, Chimie Organique, *Applications vol.3, McGRAW-HILL*, 1975 1976 Paris.
- [6] a) Isabelle Devol. thèse doctorat université Paris 6. Propriétés photophysique et complexantes de la 8-hydroxyquinoléine en milieu organique) 1996 N° 96PA066121, b) G. H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham, R. C. Denney, Textbook of quantitative chemical analysis, *Longman Scientific & technical*, 5<sup>e</sup> édition, 1989.
- [7] H. Diersen, W. Wolfgangbalzer, M. Landing. Simplified synthesis of 8-hydroxyquinoline chelating resin and a study of trace metal profiles from Jellyfish Lake Palau Marine. *Chemistry* .2001, 73, 173-192.
- [8] a) J. P. Philips. The Reactions of Quinoline. *Chem. Rev.* 1956, 56, 271-297. b) M. Ghoul, M. Bacquet, M. Morcellet. Uptake of heavy metals from synthetic aqueous solutions using modified PEI-silica gels. *Water Research* 2003, 37, 729-73. c) S. Kobayashi, K. Hiroichi, M. Tokunoh, T. Saegusa. Chelating properties of linear and branched polyethylenimines. *Macromolecules* 1987 20(7)1496-500. d) BL. Rivas, K.E. Geckeler. Synthesis and metal complexation of polyethylenimine and derivatives. *Adv. Polym. Sci* 1992, 102, 173-83. e) Preliminary Technical Information Lupasol Product Range (Polymeric Amines-Polyethylenimines) 1996.
- [9] a) M. Albrecht, O. Blau. Synthesis of Ethylene-Bridged Bis(8-hydroxyquinoline) Derivatives: New Building Blocks for MetalloSupramolecular Chemistry. *Synthesis*. 1997, 28, 213-216. b) M. Albrecht, K. Witt, R. Fröhlich, O. Kataeva; Inter- and intramolecular hydrogen bonding in amid- and aryl substituted 8-hydroxyquinoline derivatives, *Tetrahedron*, 2002, 58, 561-567.
- [10] a) Q. Zhang, D. Wu, B. Bao. Synergistic extraction of praseodymium with 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester and 8-Hydroxyquinoline. *J. Shanghai Univ (Engl Ed)* 2009, 13 (1) 72-75, b) C. Wang; Dean; Martin. Cloud-point

extraction of chromium(III) ion with 8-hydroxyquinoline derivatives

*J. Environmental Sci. and Health. Part A, Environmental science and engineering* .1999, 34 705

- 719.c) T. Moeller. Extraction and Colorimetric Estimation of Certain Metals as Derivatives of 8-Hydroxyquinoline. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **1943**, 15 (5), 346-349.

[11] a) B. Himmi, Banacer, JP. Joly, F. Hlimi, M. Soufiaoui, S. Kitane, A. Bahloul, A. Eddaif, A. Sebban. Synthesis of novel 5, 7-substituted 8-hydroxyquinoline. *J. Heterocycl. Chem.* **2008**, 45, 4, 1023-1026. b) B. Himmi, B. Messnaoui, S. Kitane, A. Eddaif, A. Bouklouz,

M. Soufiaoui Study of Zn (II) extraction by 5-azidomethyl-8-hydroxyquinoline: Experiment and modelling. *Hydrometallurgy*. **2008**. 93, 39-44.

[12] N. M. Salem, K. A. K. Elbraheem, M. S. Mubara. The effects of spacer groups on the chelation characteristics of some new mannich polymers containing 8-hydroxyquinoline. *React. Funct. Polym.* **2004**, 59 63-69.

[13] : K. Gloe, H. Stephan, T. Krüger, A. Möckel, N. Woller, G. Subklew, M. J. Schwuger, Neumann, E. Weber. Solvent extraction of toxic heavy metal ions with 8-hydroxyquinoline extractants from effluents. *Progress. Colloid. Polym. Sci.* **1996**, 10, 145-148.

[14] : L. Li, B. Xu, Synthesis and characterization of 5-substituted 8-hydroxyquinoline derivatives and their metal complexes. *Tetrahedron*. **2008**, 64, 10986-10995.

[15] : D. Wu, Q. Zhang, B. Bao, Solvent extraction of Pr and Nd(III) from chloride-acetate medium by 8-hydroxyquinoline with and without 2-ethylhexyl phosphoric acid mono-2-ethylhexyl ester as an added synergist in heptanes diluent. *Hydrometallurgy* **2007**, 88, 210-215.

[16] : A. Z. EL. Sonbati, A. A. EL. Bandary, A. F. Shoair. Stereochemistry of new nitrogen containing heterocyclic aldehyde. VIII. Spectral and coordination modes of mixed-ligand of novel ruthenium (III) complexes. *Spectrochim. Acta Part A*. **2002**, 58, 3003-3009.

[17] Y. I. Sui, B. Yan. Fabrication and photoluminescence of molecular hybrid films based on the complexes of 8-hydroxyquinoline with different metal ions via sol-gel process. *J. Photochem. Photobiol. A: Chim.* **2006**, 182, 1-6.

[18] D. Maffeo, J. A. Gareth Williams. Intramolecular sensitisation of europium (III) luminescence by 8-benzyloxyquinoline in aqueous solution. *Inorg. Chim. Acta*. **2003**, 355, 127-136.

[19] N. Du; Q. Mei; M. Lu. Quinolate aluminum and zinc complexes with multi-methylmethacrylate end groups: synthesis, photoluminescence, and electroluminescence characterization. *Synthetic Metals* . **2005**, 149 193-197.

- 
- [20] Warner VD, Musto JD, Sane JN, Kim KH, Grunewald GL. Quantitative structure-activity relationships for 5-substituted 8-hydroxyquinolines as inhibitors of dental plaque. *J Med Chem.* 1977; 20 (1):92–96.
- [21] Tanzer JM, Slee AM, Kamay B, Scheer E. Activity of three 8-hydroxyquinoline derivatives against in vitro dental plaque. *Antimicrob Agents Chemother.* 1978; 13 (6):1044–1045.
- [22] Takahashi N. Microbial ecosystem in the oral cavity: metabolic diversity in an ecological niche and its relationship with oral diseases. *Proceedings of the International Symposium for Interface Oral Health, Sendai, Japan, 2–3 February 2005.* 2005; 1284 :103–112. *International Congress Series.*
- [23] Albert A, Gibson MI, Rubbo SD. The influence of chemical constitution on antibacterial activity. VI. The bactericidal action of 8-hydroxyquinoline (oxine) *Br J Exp Pathol.* 1953; 34 (2):119–130.
- [24] Anjaneyulu Y, Rao RP, Swamy RY, Eknath A, Rao KN. In vitro antimicrobial activity studies on the mixed ligand complexes of Hg(II) with 8-hydroxyquinoline and salicylic acids. *Proc Indian Acad Sci (ChemSci)* 1982; 91 (2):157–163.

### **III. Introduction :**

La pollution de l'environnement par les métaux est certainement l'un des problèmes majeurs de notre époque. L'activité humaine n'apporte pas de changement dans les quantités de métaux existantes (ni création, ni suppression) mais elle change la répartition entre les compartiments abiotiques et biotiques de l'environnement, leurs combinaisons et leurs concentrations. Les métaux sont désormais présents dans tous les compartiments de l'environnement [1].

On appelle métaux lourds en général les éléments métalliques naturels caractérisés par une masse volumique importante (supérieure à 5 grammes par centimètre cube).

Chaque année, les industries rejettent entre 300 et 500 millions de tonnes de métaux lourds, solvants, boues toxiques et autres effluents. 70% des déchets industriels générés par les pays en développement sont rejetés dans l'eau sans traitement préalable et polluent l'eau utilisée pour des besoins domestiques [1].

Les métaux lourds sont présents dans le sol et dans l'eau et chaque emplacement présente ses propres problèmes pour toutes les tentatives de récupérations [2]. Dans le sol, les métaux à cause de leurs charges positives, sont étroitement liés aux structures anioniques des zéolites du sol. Dans l'eau, les métaux sont présents, à l'état libre, lorsque le milieu est acide ou basique. Dans la majorité des cas, les métaux sont présents sous forme de mélanges ce qui complique leurs récupérations dans un état pur et nécessitent le développement de procédés d'extraction sélectifs et non polluants.

#### **III.1. Définition :**

Les métaux lourds possèdent de nombreux synonymes, tels que: éléments traces; éléments en traces; éléments rares; et éléments essentiels ou non essentiels. Le terme métaux lourds désigne également et parfois les métaux situés à partir de la quatrième période du tableau périodique (à partir du potassium), tels que l'aluminium, cadmium, chrome, cuivre, nickel, plomb et zinc[3].

Les métaux sont présents naturellement dans notre environnement, surtout dans la croûte terrestre où ils contribuent à l'équilibre de la planète. Cependant, par l'intervention humaine, les métaux sont répartis, concentrés et modifiés chimiquement, ce qui peut augmenter leur toxicité par le biais d'activités minières, industrielles et agricoles[4].

Selon les textes législatifs, la pollution par les métaux toxiques (METOX) regroupe sept métaux et un métalloïde (chrome, zinc, cuivre, nickel, plomb, arsenic, cadmium et mercure).

### **III.2. La toxicité des métaux lourds :**

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés: émissions atmosphériques rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge, etc. Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.). Le devenir des métaux lourds dépend de nombreux facteurs parmi lesquels la nature du sol et son acidité.

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. Par exemple celle du mercure est connue depuis l'antiquité. Dans la majorité des cas les effets toxiques de ces métaux lourds se manifestent au niveau du système nerveux, le sang ou la moelle osseuse.

Ils sont généralement cancérigènes [5].

### **III.3. Effets des métaux lourds sur l'environnement et sur l'homme :**

Les métaux lourds sont dangereux pour l'environnement car, ils ne sont pas dégradables. Ils s'accumulent au cours de processus minéraux et biologiques. Les métaux lourds peuvent également être absorbés directement par le biais de la chaîne alimentaire entraînant alors des effets chroniques ou aigus.

#### **III.3.1. Effets sur l'environnement :**

Les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car :

- ils sont non dégradables au cours du temps ;
- ils sont toxiques à de très faibles concentrations ;
- ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques [6].

#### **III.3.2. Effets sur l'homme :**

Le corps humain est comparable à un grand laboratoire chimique. Chaque seconde, il y a des milliers de processus chimiques dans nos organes et cellules. Les métaux ou minéraux essentiels jouent un rôle primordial dans ces processus biochimiques (l'électrolyte et le processus enzymatique) la présence des métaux lourds dérange profondément l'équilibre biochimique de nos cellules. L'organisation mondiale de la santé, (OMS) déclarait qu'environ 80% des maladies chroniques comme l'arthrite, le diabète, l'asthme, le cancer pouvaient être causés directement ou indirectement par la pollution environnementale

Au niveau de la toxicité, nous pouvons résumer les principaux dangers des métaux lourds [7] :

- Ils remplacent ou substituent les minéraux essentiels.

- Ils changent notre code génétique.
- Ils produisent des radicaux libres.
- Ils neutralisent les acides aminés utilisés pour la détoxification.
- Ils causent des allergies.
- Ils endommagent les cellules nerveuses.

### **III.4.Le Zinc :**

#### **III.4.1.Définition du Zinc :**

Le zinc est un élément métallique de symbole Zn ; il appartient au groupe (IIB) de la classification périodique des éléments. Le zinc est un métal ductile, bleu gris, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène [8-9].

La teneur moyenne en zinc de la croûte terrestre serait comprise entre 70 et 132 mg/kg.

#### **III.4.2.Propriétés physico – chimiques :**

Les principales propriétés physico-chimiques du Zinc sont regroupées dans le tableau 3 suivant :[10]

**Tableau 3 : Propriétés physico-chimique du Zinc.**

Nombre atomique	30
Masse atomique (g/mol)	65.409
Configuration électronique	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>
Etat ordinaire	Solide
Point de fusion	419,527 °C
Point d'ébullition	907 °C
Structure cristalline	Hexagonal compact
Energie de vaporisation	115,3 kJ·mol <sup>-1</sup>
Masse volumique	7,134 g·cm <sup>-3</sup> (25 °C)
couleur	Gris-bleuté
Conductivité thermique	116 W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
Isotope stable	64, 66, 67,68 et 70

#### **III.4.3.Propriétés biologiques:**

Le zinc fait aussi parti des éléments nécessaires à la vie en quantité réduite mais non nulle.

L'organisme renferme presque autant de zinc que de fer, localisé dans les cellules. Les yeux, en particulier, en contiennent une très grande quantité: Il entre en particulier dans la composition de

nombreuses enzymes indispensables au métabolisme humain. Le zinc biologique est fourni par alimentation, mais peut être médicalement prescrit en cas de carence. La quantité nécessaire à un être humain en bonne santé est de 0.3 mg de zinc par jour et par kilogramme de l'individu sa déficience entraîne le nanisme, phénomène de vieillissement...

Le zinc est peu toxique; aussi la concentration limite d'une eau potable est fixée légalement à 5mg/l. plus gênantes, les poussières d'oxyde de zinc produites dans les installations industrielles, de ce fait, le taux maximum ne doit pas dépasser la concentration de 5mg/m<sup>3</sup> dans les lieux de son traitement. Cependant, les polluants secondaires de l'industrie du zinc (As, Cd, Mr, Pb, dioxyde de soufre) sont à priori nettement plus dangereux que le zinc lui-même [11].

Le zinc existe normalement dans les tissus végétaux et dans certains organes de l'homme et des animaux; il paraît même indispensable au bon fonctionnement de ces organes. L'innocuité des composés insolubles de zinc (oxyde, sulfure) est absolue.

L'effet curatif, rapide et énergique des pommades à l'oxyde de zinc, sur les affections dermiques est bien connu, ainsi que leur pouvoir cicatrisant et désinfectant sur les plaies ouvertes. Les sulfates et chlorures sont solubles dans l'eau. Ils ont une saveur désagréable, mais leur toxicité, même à dose massive, n'a jamais été nettement établie.

La teneur en plomb à partir de laquelle on admet généralement que l'eau peut devenir nocive est de l'ordre de 0.5 mg/l, tandis que l'on cite pour le cas du zinc l'absence d'effets nocifs même lorsque sa teneur dans l'eau constamment utilisée atteint 25 mg /l.

Il est important de noter que l'emploi du zinc fin électro exempt d'impuretés telles que Pb, Cu, As, pouvant former avec le zinc des sels complexes toxiques, présente une garantie sérieuse. Il a été constaté récemment que, parmi les métaux usuels (Fe, Pb, Ag, Au, Al, Ni, Sn), c'est le zinc qui présente la plus grande action bactéricide, vis-à-vis des bactéries les plus communes, telles que le colibacille, le bacille thyphique ou paratyphique, le staphylocoque, etc.

La médecine moderne utilise aussi le zinc au nombre de ses oligo-éléments [12].

#### **III.4.4. Propriétés mécaniques :**

Le zinc est malléable et peut être laminé, suivant sa composition, entre 100 et 200°C. Il devient cassant à une température supérieure. Cependant, vers 50°C, il est relativement souple et peut être embouti. Il est peu ductile, mais on arrive à l'étirer en fils vers 50°C : ces fils servent à la métallisation au pistolet ou, après retraits, sont mêlés à l'amiante pour la fabrication du ferrodo. La densité du zinc s'élève par martelage ou laminage jusqu'à 7.25. Sa résistance à la traction pour la qualité ordinaire

97.75 % est de 16 à 20 kg/mm<sup>2</sup> avec un allongement de 25 à 40 % .plus le métal est pur, moindre sa résistance à la traction et plus élevé l'allongement. Ainsi, pour le zinc à 99%, la résistance descend à 12 kg et l'allongement s'accroît jusqu'à 50% [13].

Il est malléable entre 100 et 150°C et devient cassant au-dessus de 200°C ainsi qu'au-dessous de 5°C. Généralement caractérisé par une faible dureté et une ténacité médiocre.

#### **III.4.5.Effets du zinc sur la santé :**

Le zinc est une substance très commune qui présente naturellement. Beaucoup d'aliments contiennent du zinc. L'eau potable contient aussi une certaine quantité de zinc, qui peut être plus élevée lorsque l'eau est stockée dans des réservoirs en métal. Le niveau de zinc dans l'eau peut atteindre des niveaux qui peuvent causer des problèmes de santé à cause des rejets industriels et des lieux de déchets toxiques.

Le zinc est un élément qui est essentiel pour la santé de l'homme. Lorsqu'on absorbe trop peu de zinc on peut alors avoir une perte de l'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur. Les carences en zinc peuvent aussi provoquer des problèmes lors des naissances. Bien que l'homme puisse proportionnellement gérer des quantités importantes de zinc, trop de zinc peut tout de même provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac ; des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie. De très hauts niveaux de zinc peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artérioclose.

Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des désordres respiratoires. Sur le lieu de travail la contamination au zinc peut mener à un état comparable à la grippe, que l'on appelle la fièvre du fondeur.

Le zinc peut être un danger pour les enfants à naître et les nouveau-nés. Quand la mère a absorbé des concentrations importantes de zinc, les enfants peuvent y être exposés par le sang ou la consommation de lait [14].

#### **III.4.6.impacts sur l'environnement :**

Le zinc est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol mais les concentrations en zinc de façon non naturelle du fait du rejet de zinc par les activités humaines.

La plupart du zinc est rejeté par les activités industrielles, telles que l'exploitation minière la combustion du charbon et des déchets et l'industrie de l'acier.

L'eau est polluée en zinc du fait de la présence de grandes quantités dans les eaux usées des usines industrielles. Ces eaux usées ne sont pas traitées de façon satisfaisante. L'une des conséquences



est que les fleuves déposent des boues polluées en zinc sur leurs rives. Le zinc peut aussi augmenter l'acidité de l'eau.

Certains poissons peuvent accumuler le zinc dans leur organisme lorsqu'ils vivent dans des eaux contaminées en zinc. Quand le sol des terres agricoles est pollué par du zinc, les animaux absorbent des concentrations mauvaises pour leur santé. Le zinc soluble dans l'eau qui se trouve dans le sol peut contaminer les eaux souterraines.

Enfin le zinc peut interrompre l'activité du sol, car il a une influence négative sur l'activité des micro-organismes et les vers de terre et ralentit la décomposition de la matière organique [14].

#### **III.4.7. Utilisation du zinc :**

Le zinc est surtout utilisé comme revêtement anticorrosion sur le fer et les produits en acier. Ce procédé, appelé « galvanisation » est effectué au moyen de techniques d'électrolyse ou d'immersion à chaud. On estime à 47% du zinc utilisé pour la galvanisation [15].

On retrouve également la tôle et les feuillards en acier galvanisé dans la construction, pour les toits, mais également les conduits de chaufferie, de ventilation ou de climatisation. Les revêtements de zinc et de zinc aluminium projetés à chaud sont utilisés pour protéger les structures importantes en acier, exemple, les ponts.

Le zinc est aussi bien entendu très utilisé dans la production de laiton, qui est un alliage de cuivre et de 5 à 40% de zinc. Le zinc dans ce cas est recherché pour ses propriétés physiques, électriques, thermiques et anti corrosion, et entre surtout dans la fabrication de pièces de plomberie, d'échangeurs thermiques et la décoration. Le zinc métal laminé est l'un des composants de base pour les piles sèches, tandis que l'oxyde de zinc sert de catalyseur dans la fabrication du caoutchouc, il rentre également dans la fabrication de peinture blanche comme pigment.

#### **III.5. Conclusion :**

Vue les problèmes de toxicités de Zn (II) sur la santé et l'environnement, à cet effet nous nous sommes amenés à tester son extraction par un chélatant puissant appelée la 8-Hydroxyquinoléine.

- [1] Abderrahim O., Etude de l'extraction Liquide-Solide de Différents Métaux par des Résines Imprégnées de D2EHPA/TOPO et par L'acide Polyéthylèneimine méthylène Phosphonique. Etude Comparative. Thèse de Doctorat (2006), Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.
- [2] Rapport relatif au Plomb et Cadmium. Octobre 2005.
- [3] J. B. Sirven: Détection des métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS), Bordeaux-France, (2006).
- [4] P. Jennrich, Schwermetalle – Ursache für Zivilisationskrankheiten, Les métaux lourds cause de maladies de civilisation, Editions Co'med, Hochheim, (2007).
- [5] Khalfâoui A, Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, mémoire de magistère, l'université mentouri Constantine, 2012.
- [6] Belaïb F. (2006). « Etude expérimentale de l'effet de la l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption » Thèse de doctorat de l'université de Constantine- Algérie.
- [7] Bekaert E. (2004). « Gestion des chlorures des métaux lourds stabilisation d'un phosphate d'étain dans un vitrifié silicate » Thèse de doctorat de l'université de Lille- France. [8] : Arris S. (2008) « Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sous produits de céréale » Thèse de doctorat de l'université de Constantine- Algérie.
- [9] Benmeddah B. (2007). « Intercalation de la bentonite Algérienne par une tension active cationique application à l'adsorption des métaux lourds en solution aqueuse » mémoire d'ingénieur en chimie de l'université de Tlemcen- Algérie.
- [10] J. Duchaussoy, « le Zinc », presses universitaires de France, 1971.
- [11] V. Alexéeve, analyse qualitative, édition Mir, Moscou. 1980.
- [12] Guedria A. (1981) comportement des métaux (Pb-Zn) dans des sols encroutés par le calcaire (région de Bougrine, Tunisie) : limites application à la prospection géochimique de ces métaux. Thèse en géologie. Université d'Orléans.
- [13] J. Duchaussoy, « le zinc », presses universitaires de France, 1971.
- [14] Cote, G. Extraction liquide-liquide : bases physico-chimiques des procédés techniques de l'Ingénieur, Paris, J2763, (1998).
- [15] R. Wittig, Acad. Press, March 3eme édition, (1979), 845-854.



# Partie B

## Etude expérimentale

**IV.1. Introduction :**

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyses utilisées. Notre travail porte sur l'extraction liquide-liquide du Zinc(II) en milieu acétate par l'extractant la 8-Hydroxyquinoléine.

L'ion métallique Zn(II) a été analysé par un dosage complexométrique.

**IV.2. Réactifs et produits utilisés :**

Les réactifs et solvants utilisés dans les différentes étapes de notre étude sont (tableau 4) :

Réactif	Formule	Fournisseur
Chloroforme	CHCl <sub>3</sub>	BHO PROLABO
Acétate d'éthyle	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	BHO PROLABO
Tampon pH=10	Ammoniac(NH <sub>3</sub> ) ; Chlorure d'ammonium (NH <sub>4</sub> Cl)	Préparer au laboratoire
Acide chlorhydrique	HCL (35%)	Riedel-de hean
Acétate de Zinc	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	PANRIAC
8-Hydroxyquinoléine	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NO	Ardrich
Acétate de Sodium	CH <sub>3</sub> COONa	Riedel-de hean
Acétate de Potassium	CH <sub>3</sub> COOK	Riedel-de hean
Noir ériochrome (NET)	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>7</sub> S	Riedel-de hean
Ethylène diamine tétra acétique disodique (EDTA)	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Riedel-de hean

**IV.3. Appareils et instruments de mesure :**

- Les agitations sont faites sur des agitateurs magnétiques DAIHANA Labo COLTD
  - Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre type Bante instrument
- Micropipette
- Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique type Denver instrument.
  - L'effet de la température est réalisé en utilisant une plaque chauffante agitatrice (bain marie)
  - Verrerie ordinaire (bêcher, erlenmeyers, ampoule à décanter, fiole jaugée, pipette...)
  - Spectrophotomètre Infra-rouge

#### **IV.4. Préparation des solutions :**

##### **IV.4.1. Préparation de la solution mère d'acétate de Zinc $10^{-2}$ M :**

Dans une fiole jaugée de 250 ml, nous avons introduit 0.55 g d'Acétate de Zinc, que nous avons solubilisé avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

##### **IV.4.2. Préparation des solutions de $[Zn^{+2}]$ de différentes concentrations :**

A partir de la solution mère nous avons préparé des solutions filles et par dilution ayant des concentrations  $10^{-3}$ ,  $2.10^{-3}$ ,  $3.10^{-3}$ ,  $4.10^{-3}$  et  $5.10^{-3}$  mol/L.

##### **IV.4.3. Préparation de la solution d'EDTA $10^{-2}$ M :**

Dans une fiole jaugée de 250 ml, nous avons introduit 0.9 g d'EDTA, solubilisé dans le minimum d'eau distillé jusqu'au trait de jauge.

##### **IV.4.4. Préparation de solution tampon pH=10 :**

Dans une fiole jaugée de 250 ml, nous avons introduit 17,5 g de  $NH_4Cl$ , et un volume de 142,5ml de  $NH_4OH$ , le volume est complété par l'eau distillé jusqu'au trait de jauge.

##### **IV.4.5. Préparation de la solution de l'extractant L'8Hydroxyquinoléine 0.01M :**

- Dans une fiole jaugée de 250ml, nous avons introduit 0.36 g de L'8HQ, que nous avons solubilisé dans le minimum de chloroforme jusqu'au trait de jauge.
- La même quantité a été préparée avec l'Acétate d'éthyle.

##### **IV.4.5.1. Teste de solubilité :**

Afin de choisir le bon solvant pour l'8HQ, nous avons testé la solubilité de l'8HQ dans quelques solvants organiques comme (chloroforme, acétate d'éthyle, n-hexane,  $H_2O$  éthanol).

#### **IV.5. Méthode de dosage : (titrage complexométriques)**

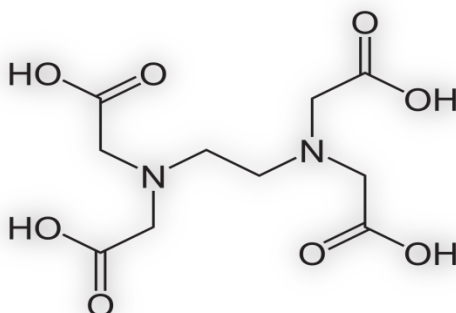
##### **Principe :**

Les titrages complexométriques sont des méthodes titrimétriques basées sur la formation de complexes. Ces complexes sont constitués d'un ion central et de particules (chargées ou neutres) appelés ligands ou coordinats[1].

Les ligands, couramment utilisés pour effectuer le dosage des cations, doivent posséder au moins une paire d'électrons non liants disponible pour former la liaison avec l'ion central. Le nombre de liaisons qu'un cation peut former avec des donneurs d'électrons est son nombre de coordination [2-3].

La stabilité des complexes dépend de plusieurs facteurs, notamment : la nature du métal central et du ligand et de la composition du milieu (pH, solvant, ions étrangers, etc....).

Les acides amino-carboxyliques sont d'excellents agents complexants, le plus utilisé d'entre eux est l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) représenté par Y (forme anionique  $Y^{4-}$ )



**Figure 5 :** Structure d'EDTA

Cette molécule possède six sites potentiels de liaison avec un ion métallique : les quatre groupements carboxyliques et deux groupements amines. L'EDTA est donc un ligand hexavalent[4].

#### **IV.6 .Méthode de dosage complexométrique de Zn II :**

La formation de complexes avec l'EDTA<sup>4-</sup> (et quelques autres ligands poly dentés) peut être utilisée pour le dosage des cations métalliques.

Les propriétés décisives sont [51]:

- 1) Les complexes [M(EDTA)]<sup>(n-4) +</sup> sont très stables; l'équilibre est déplacé à presque 100 % du côté des produits.
- 2) Les complexes doivent être labiles et l'équilibre s'établit donc rapidement.
 
$$M^{n+} + EDTA^{4-} \leftrightarrow [M(EDTA)]^{(n-4)+}$$
- 3) La stœchiométrie de tous les complexes est bien définie,  $M^{n+} / EDTA^{4-} = 1/1$ , car le ligand EDTA<sup>4-</sup> occupe toutes les places de coordination du métal.
- 4) Des indicateurs sont utilisés pour rendre visible le point d'équivalence. Il s'agit de colorants qui forment aussi un complexe avec le métal et qui sont libérés au point d'équivalence, lorsque la totalité du métal est lié à l'EDTA<sup>4-</sup>.

Le complexe "M-indicateur" a une coloration différente de l'indicateur libre (analogie avec les indicateurs acide/base où le virage au point d'équivalence est dû à la transformation de "H - indicateur" en "indicateur").

**Remarque :** Les pKa de composé H<sub>4</sub>EDTA sont : 2,0 ; 2,7 ; 6,2 et 10,2. Il y a donc concurrence entre les H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et les ions métalliques M<sup>n+</sup> pour se lier au ligand EDTA<sup>4-</sup>. Par conséquent, la stabilité des complexes [M(EDTA)]<sup>(n-4) +</sup> dépend fortement du pH.

Les dosages complexométriques se font donc dans une solution tamponnée.

#### IV.6.1. Principe de dosage :

Avant effectuée le dosage du zinc (II) par EDTA, on prépare une solution d'EDTA à la concentration de 0.01M.

On met dans un bécher 5ml de Zn (II)  $10^{-2}$ M à laquelle on ajoute 5ml d'une solution tampon de pH=10 et une petite quantité de l'indicateur coloré Noir d'Eriochrome (NET).

Le mélange est dosé par l'EDTA, le dosage est arrêté lorsqu'on observe le virage de la couleur violette vers le bleu [54].

#### IV.7. Courbe d'étalonnage :

Nous avons réalisé par dosage complexométrique la courbe d'étalonnage qui nous permettra de déterminer la concentration du Zinc (II) dans la phase aqueuse après extraction.

#### IV.8. Réalisation l'extraction liquide-liquide :

L'extraction liquide-liquide du métal étudié est réalisée dans des erlenmeyers de 50ml, sous agitation magnétique comme le montre la figure ci-dessous (figure 6).

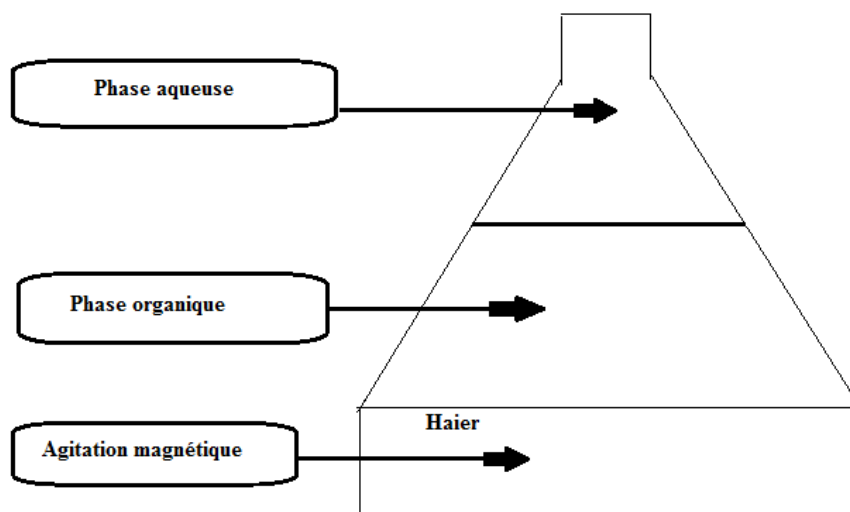
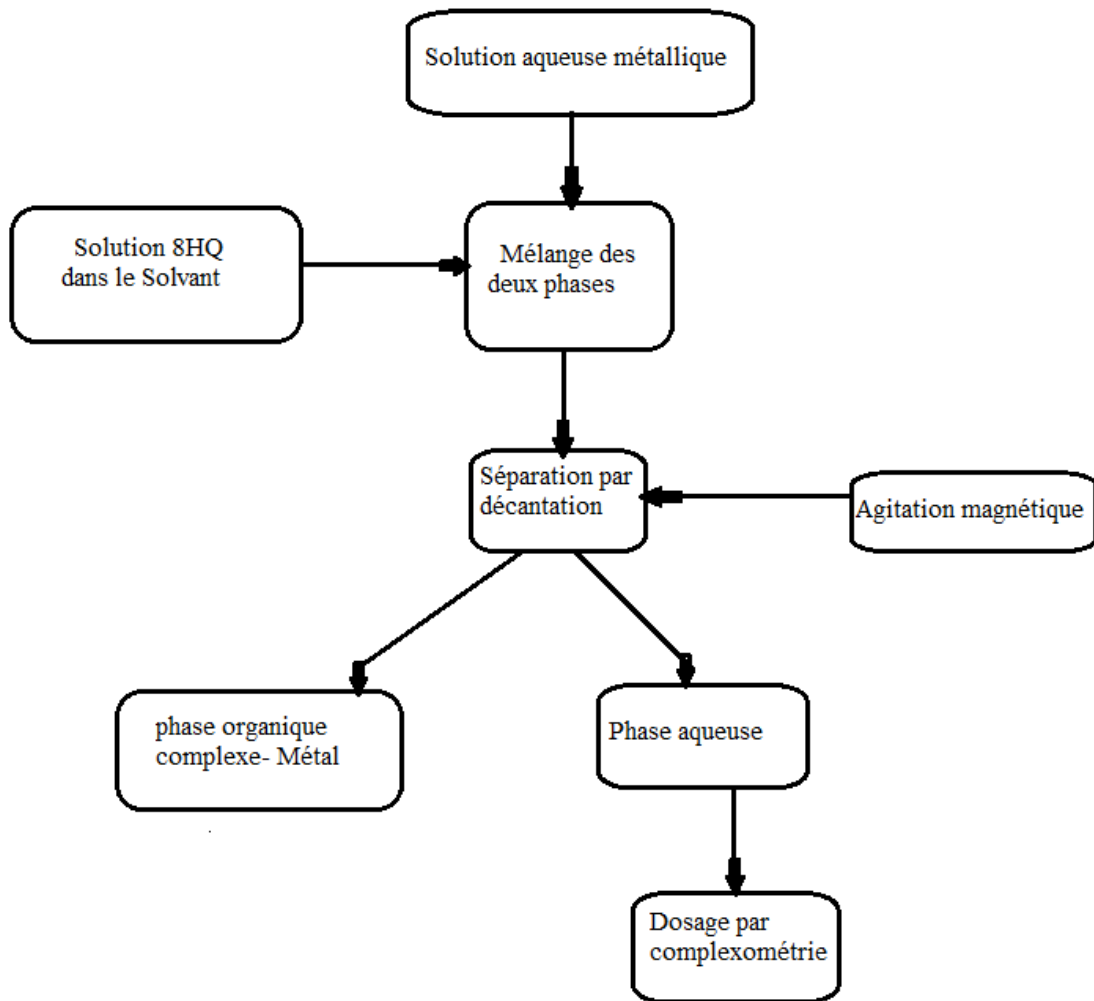


Figure 6 : Montage d'extraction liquide-liquide

La solution de 1 8HQ (25ml) est ajoutée sur une solution contenant l'élément à extraire (25 ml de la solution Zn II) c a d avec un rapport volumique égale à 1.

Une fois l'équilibre est atteint, les deux phases (aqueuse et organique) sont séparées par décantation à l'aide d'une ampoule à décanter. La phase aqueuse est analysée par dosage complexométrique et la phase organique est analysée par spectroscopie infra-rouge IR comme la montre la figure 7 ci-dessous.



**Figure 7 :** Procédé d'extraction liquide –liquide du Zinc par l'8HQ

#### **IV.9. Etude paramétrique :**

Afin de déterminer les conditions optimales pour l'extraction d'ion Zn(II) par l'8HQ différents paramètres ont été étudiés :

- Le temps de contact déterminé par une étude cinétique d'extraction de Zn(II).
- Rapport volumique
- Effet de la masse d'extractant.
- Effet de la concentration initiale de Zn (II) de la phase aqueuse.
- Effet du PH.
- Effet de sel.



**IV.10. Etude thermodynamique :**

➤ Effet de Température.

**IV.11. Etude spectrale.****IV.9. Paramètres d'extraction :****IV.9.1. Le temps de contact déterminé par une étude cinétique d'extraction de Zn(II) :**

Dans le but d'obtenir le temps de contact nécessaire pour atteindre le maximum de rendement, on a effectué l'étude cinétique de transfert du soluté de la phase aqueuse à la phase organique. Les concentrations sont prises égales à  $10^{-2}$  M pour la solution du Zinc et une masse = 0.36g d'extractant, pendant des temps bien déterminés. A la fin du temps fixé on a séparé les deux phases par décantation et on a dosé la quantité de Zinc dans la phase aqueuse par l'EDTA.

**IV.9.2. Rapport volumique:**

L'étude de ce paramètre est réalisée en faisant varier le rapport entre le volume du métal dans la phase aqueuse par rapport le volume d'extractant dans la phase organique au temps de contact de déterminer l'étude cinétique.

**IV.9.3. Effet de la masse d'extractant :**

L'étude de ce paramètre est réalisée en fixant tous les paramètres et on ne faisant varier que la masse d'extractant soit (0.05g, 0.10g, 0.15g, 0.20g, 0.25g).

**IV.9.4. Effet de la concentration initial de la phase aqueuse :**

L'étude de ce paramètre est réalisée en fixant tous les autres paramètres et on ne faisant varier que la concentration initiale en métal soit ( $10^{-3}$ ,  $2.10^{-3}$ ,  $3.10^{-3}$ ,  $4.10^{-3}$ ,  $5.10^{-3}$ ) en mol/l

**IV.9.5. Effet du pH :**

L'extraction de Zn(II) est réalisée à partir de plusieurs solutions de Zn(II) ayant la même concentration, 0,01 mol/l mais à des pH initiaux différents. L'effet de pH est déterminé par l'ajout des volumes l'acide Chlorhydrique. Le pH est mesuré après chaque ajout de HCL.

**IV.9.6. Effet de sel :**

A chaque mélange de solutions de Zn(II) de mêmes concentrations initiales, même volume, même pH initiale et même masse de d'extractant, on a ajouté des quantités bien déterminées de  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Chaque mélange est soumis à une agitation pendant le temps d'équilibre. Après ce temps les deux phases sont séparées et le Zinc est dosé dans la phase aqueuse par l'EDTA.

---

**IV.10. Etude thermodynamique :****IV.10.1. Effet de la température :**

Dans des erlens, on a mis en contact et sous agitation sur plaque chauffante avec régulateur de température, 25 ml d'une solution aqueuse avec un même volume d'extractant de  $C = 10^{-2} \text{ mol/l}$  mais à différentes températures 22, 25, 30, et 60 °C. Le mélange est mis sous agitation pendant de temps de contact. Après la séparation de deux phases par décantation une analyse de la phase aqueuse effectuée.

Cette étude permet de déterminer les paramètres thermodynamique de cette extraction ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$  et  $\Delta S$ ).

**IV.11. Etude spectrale:**

Cette étude a été réalisé par d'analyse spectrophotométrie IR de la phase organique.

- 
- [1] René Gaboriaud, physico-chimie des solutions Masson 1996.
- [2] casolatA, DuruptyA, chimie inorganique, Hachette Live, Paris, France 1993.
- [3] Cotton F, A, Wilkinson G, Murillo C.A, Bachman M, Advanced inorganique chemestery, 6 th ED. JhnWiley& Sons, Inc, Newyork, 1999.
- [4] Douglas B.E, McDaniel, D. Hal. Exander J.J, Concepts and modls of inorganic chemestery. JhonWiley&Son, Inc, Newyork 1994.



# Partie C

## Résultats et discussions

### **V.1.Introduction :**

Notre travail porte sur l'extraction liquide-liquide d'ion de  $Zn^{2+}$  en milieu acétate par l'8-hydroxyquinoline chélatant puissant pour les métaux divalent.

L'analyse de l'ion métallique avant et après extraction a été déterminée par un dosage complexometrie en utilisant l'EDTA comme complexant.

Dans l'extraction liquide –liquide le rendement et donné par la relation suivant :

$$R = ([M(II)_{ext}] / [M(II)_i])$$

$$R = [M(II)_i] - [M(II)_{aq}] / [M(II)_i] \times 100\% \quad (20)$$

Coefficient de distribution  $D = [M(II)_{ext}]_{org} / [M(II)_{aq}]_{aq} \quad (21)$

### **V.2.Test de solubilité de l 8HQ :**

Nous avons testé la solubilité de la 8HQ dans quelques solvants organiques comme est montré dans le tableau 5 suivant :

**Tableau 5 : Teste de Solubilité**

Solvants	H <sub>2</sub> O	chloroforme	éthanol	Acétate d'éthyle	n.hexane
Solubilité du 8HQ	Insoluble	Soluble	Soluble	Soluble	Insoluble

D'après le teste de solubilité nous avons constaté que la 8HQ est soluble dans le chloroforme et l'acétate d'éthyle, elle est insoluble dans l'eau et n-hexane.

Dans la suite de notre travail, nous avons utilisées le chloroforme et l'Acétate a fin d'étudier l'effèt de solvant sur l'extraction des études ultérieures ont montré que la 8HQ prend la forme dimère dans ces solvants (chloroforme acétate d'éthyle...) [1].

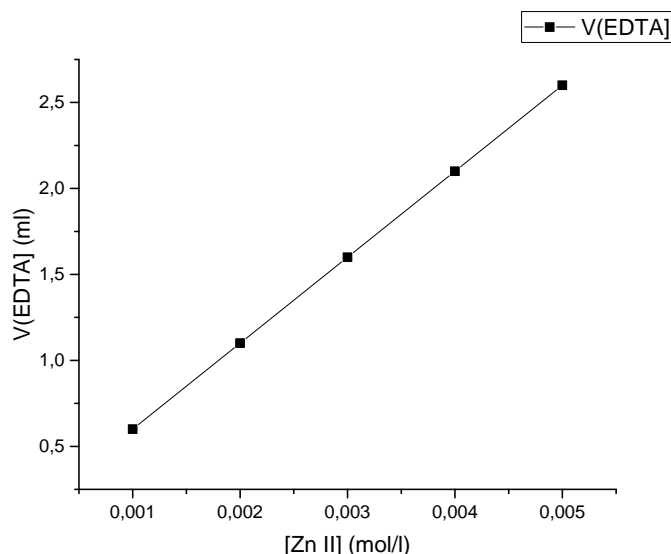
### **V.3.Extraction de Zinc par l 8HQ :**

#### **V.3.1.Courbe d'étalonnage :**

Le dosage du Zn(II) a été réalisé par l'analyse volumétrique en utilisant l'EDTA comme Complexant. Le volume équivalent en fonction des concentrations du Zn (II) sont représentés dans le tableau6 suivant:

**Tableau 06** :  $V_{EDTA}$  on la fonction de la concentration du Zn(II)

[Zn (II)]	$10^{-3}$	$2.10^{-3}$	$3.10^{-3}$	$4.10^{-3}$	$5.10^{-3}$
VEDTA (ml)	0,6	1,1	1,6	2,1	2,6

**Figure 8** : Courbe d'étalonnage du Zn (II)

$$R^2=1 \quad [Zn (II)]= 10^{-2}M$$

La courbe d'étalonnage correspondante au dosage du Zinc (II) est une droite dans le domaine de concentration étudiée  $Y=ax+b$

$$V_{EDTA}= 500 [Zn(II)] + 0.25 \text{ et } [Zn(II)] \text{ (mmol/l)} = 2 V_{EDTA} - 0.5$$

Notant la concentration de Zn(II) de la phase aqueuse sera déterminé par cette formule

#### **V.4.Etude paramétrique de l'extraction:**

##### **V.4.1.Le temps de contact déterminé par une étude cinétique d'extraction de Zn(II) :**

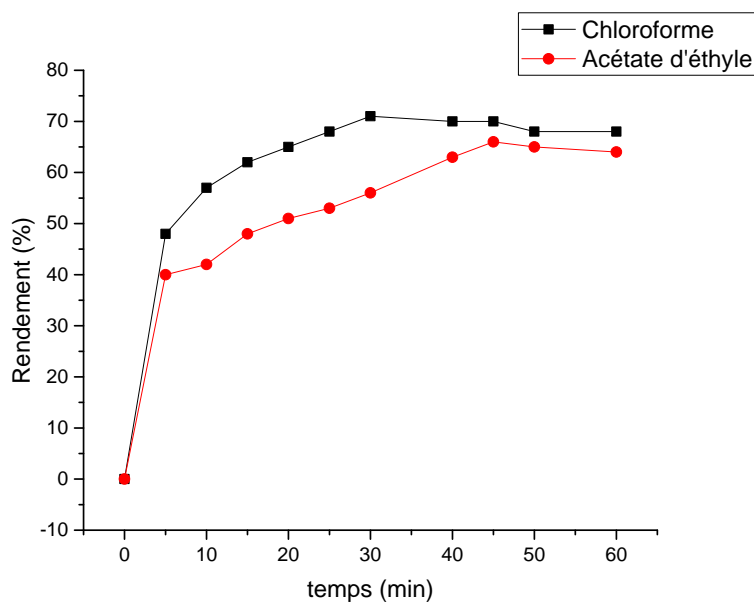
Le temps de contact pour atteindre l'équilibre d'échange de  $Zn^{2+}$  entre la phase aqueuse et la phase organique est déterminé expérimentalement. Plusieurs mélanges de phase organique (extractant + solvant) et de phase aqueuse (eau + Zn(II)) sont soumis à des agitations magnétiques pendant des durées de temps différentes et déterminées. Après séparation des deux

phases par décantation, la quantité de Zn(II) restante en phase aqueuse est déterminée par dosage volumétrique.

Après calculs, les courbes qui donnent la variation du rendement d'extraction en fonction de la durée d'agitation sont tracées, les résultats sont regroupés dans le tableau 7 suivant :

**Tableau 7 :** Variations de rendement d'extraction en fonction du temps d'agitations

temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	40	45	50	60
R(Chloroforme) %	0	48	57	62	65	68	71	70	70	68	68
R (Acétate d'éthyle) %	0	40	42	48	51	53	56	63	66	65	64



**Figure 9:** Cinétique d'extraction de Zn (II)

pH<sub>i</sub> = 4,5    T° = 20C    [Zn (II)] = 10<sup>-2</sup>M    [8HQ] = 10<sup>-2</sup>M

La figure montre que le rendement d'extraction augmente graduellement jusqu'à atteindre une valeur maximale dans le cas du Chloroforme R= 71% et dans le cas l'Acétate d'éthyle R=66%

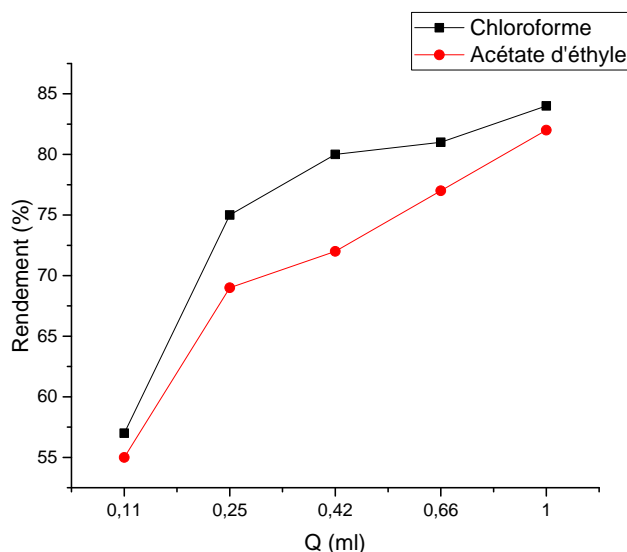
au-delà de laquelle le rendement reste constant. En déduit le temps de contact est 30min pour le chloroforme et 45min pour l'acétate d'éthyle.

#### V.4.2.Rapport volumique :

Le rapport Q entre le volume la phase organique et le volume de la phase aqueuse est très important dans une extraction liquide – liquide. Les résultats sont regroupés dans le tableau 8 suivant :

**Tableau 8 :** Résultats de l'effet du rapport Q sur le rendement d'extraction

Rapport volumique $Q=V_{aq}/V_{org}$	0.11	0.25	0.42	0.66	1
R% (chloroforme)	57	75	80	81	84
R% (Acétate d'éthyle)	55	69	72	77	82



**Figure 10 :** Effet de rapport volumique

$$pH_i = 4,5 \quad T^\circ = 20C \quad [Zn(II)] = 10^{-2}M \quad [8HQ] = 10^{-2}M \quad Q=1$$

De la figure, on observe pour les deux solvants, que le meilleur rendement est atteint à partir d'un rapport volumique égal à 1, donc pour effectuer cette extraction il faut prendre le même volume de la phase organique et aqueuse.

#### V.4.3.Effet de la concentration initial de Zn (II) de la phase aqueuse :

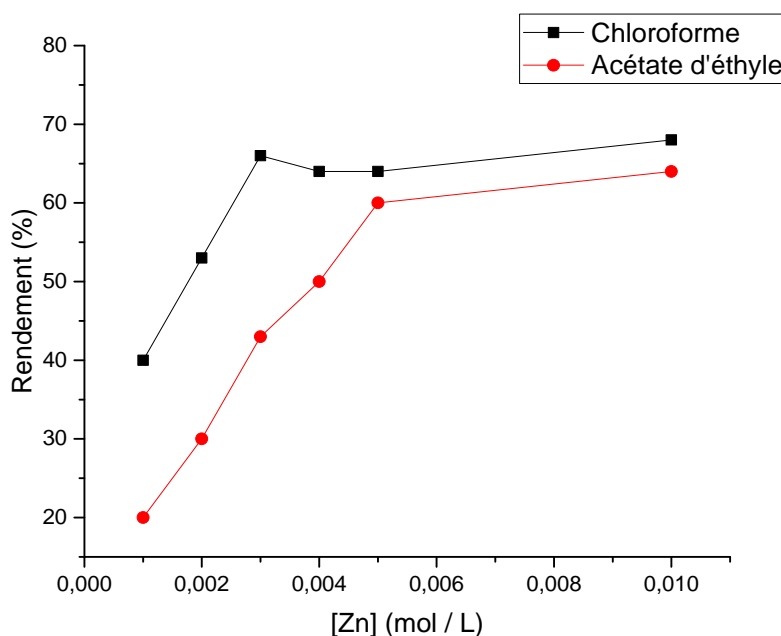
L'effet de la concentration de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction a été examinée dans le domaine de concentration suivant:  $[Zn^{2+}] = 10^{-3}$  à 0.005M

Les résultats sont présentés dans le tableau 9 :



**Tableau 9 :** Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration de la phase aqueuse

$[Zn^{2+}]$ mol /L	$10^{-3}$	$2.10^{-3}$	$3.10^{-3}$	$4.10^{-3}$	$5.10^{-3}$	$10^{-2}$
R (Chloroforme) %	40	53	66	64	64	68
R (Acétate d'éthyle) %	20	30	43	50	60	64



**Figure 11 :** Effet de la concentration initiale de Zn (II) sur le rendement d'extraction

$$pH_i = 4 - 5 \quad T^\circ = 20C \quad [Zn(II)] = 10^{-2}M \quad [8HQ] = 10^{-2}M$$

D'après la figure la variation de concentration d'ion métallique influe considérablement sur le rendement d'extraction : dans le cas de chloroforme on atteint rendement maximale pour une concentration  $10^{-2}M$  puis devient constant ceci est due la saturation de l'interface d'extraction. Même remarque est constaté pour l'acétate d'éthyle. D'après ce résultat la concentration optimale de la phase d'alimentation sera pris égale  $10^{-2}M$ .

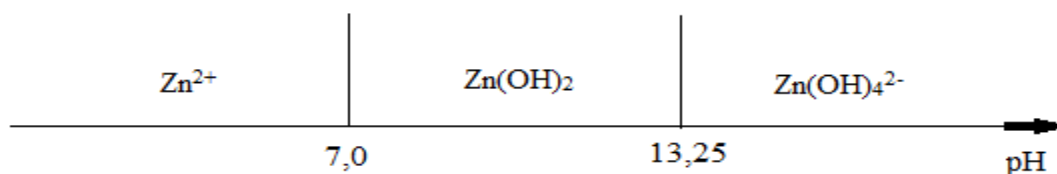
#### V.4.4.Effet du pH initial de la phase aqueuse :

##### V.4.4.1. Etude de la prédominance des espèces métallique Zn(II) :

Le zinc se présente sous sa forme libre  $Zn^{2+}$  dans les milieux aqueux faiblement acide voir neutre (pH= 7) au-delà de ce pH il se forme le précipité d'hydroxyde de zinc  $Zn(OH)_2$

En milieu basique et à  $pH \geq 13.25$  il se forme le complexe  $Zn(OH)_4^{2-}$

Dans notre étude nous avons choisi de travailler dans un milieu légèrement acide.



**Figure 12** : Formes d'espèces de Zinc en fonction du pH

##### V.4.4.2.Effet du pH initial :

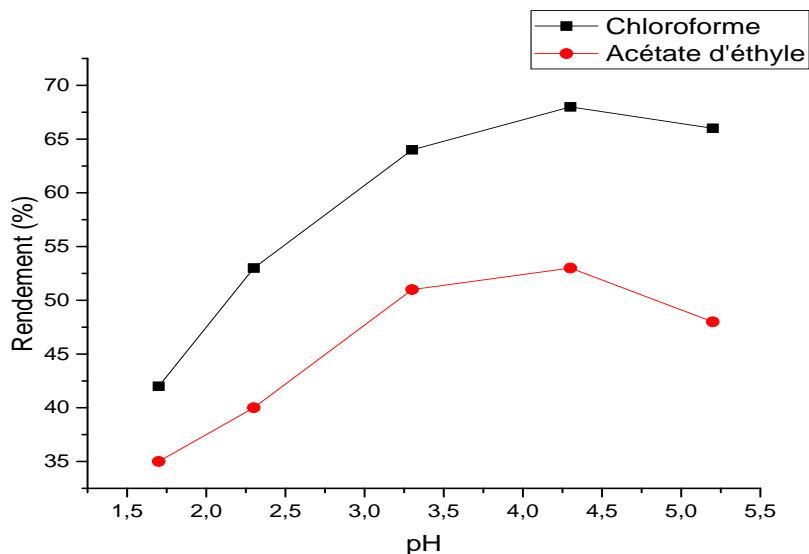
Le pH en phase aqueuse est un facteur important. Le pH agit simultanément sur la Prédominance des espèces de Zn(II) présentes en solution aqueuse et sur la forme protonée ou ionisée de notre extractant l'8Hydroxyquinoléine.

L'étude de l'influence du pH initial de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction a été examinée en ajoutant des quantités adéquates Acide chlorhydrique.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 10 :

**Tableau 10** : Variation du rendement en fonction du pH initial la phase aqueuse

pH	1.7	2.3	3.3	4.3	5.2
R (Chloroforme) %	42	53	64	68	66
R (Acétate d'éthyle) %	35	40	51	53	48



**Figure 13 :** Effet de pH<sub>i</sub> sur le rendement d'extraction du Zn (II)

$$[\text{Zn (II)}]=10^{-2}\text{M} \quad T^{\circ}=20^{\circ}\text{C} \quad V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}=1 \quad [8\text{HQ}]=10^{-2}\text{M}$$

D'après la figure on remarque que le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation de l'acidité du milieu, ce résultat montre que l'extraction de métal se fait par échange de proton avec la phase aqueuse.

L'avancement de la réaction d'extraction enrichit de plus en plus la phase aqueuse en  $\text{H}^+$ . Donc a fin de réaliser l'extraction avec de bon rendement en doit travailler dans le milieu moins acide possible, et ceci pour éviter la formation des précipités  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ .

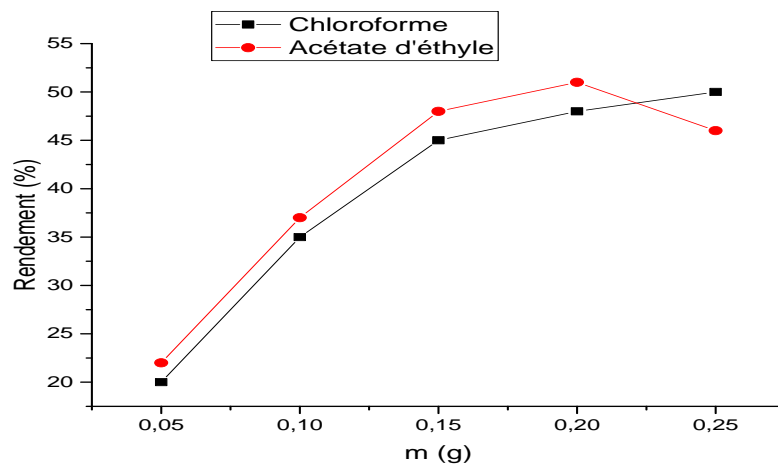
#### V.4.5. Effet de la masse d'extractant sur l'extraction du Zn(II) :

Le choix d'un extractant est un critère déterminant dans l'extraction. Il doit former un complexe avec le métal soluble dans la phase organique et insoluble dans les phases aqueuses.

Les résultats de l'effet de la masse d'extractant sur le rendement d'extraction sont présentés dans le tableau 11 suivant :

**Tableau 11 :** Variation du rendement en fonction de la masse d'extractant

<b>m (g)</b>	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
<b>R (Chloroforme) %</b>	20	35	45	48	50
<b>R (Acétate d'éthyle) %</b>	22	37	48	51	46



**Figure 14:** Rendement d'extraction en fonction de la masse d'extractant

$$\text{pH}_i = 4,5 \quad T^\circ = 20\text{C} \quad [\text{Zn (II)}] = 10^{-2}\text{M}$$

D'après les résultats de la figure 12 celle-ci montre que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la masse de 8HQ dans le cas de chloroforme par contre dans le cas d'acétate d'éthyle une diminution et remarqué lorsque dépasse une masse 0.2g de la 8HQ. On conclut de la masse optimale de l'extractant est de l'ordre 0.2g pour les deux solvants.

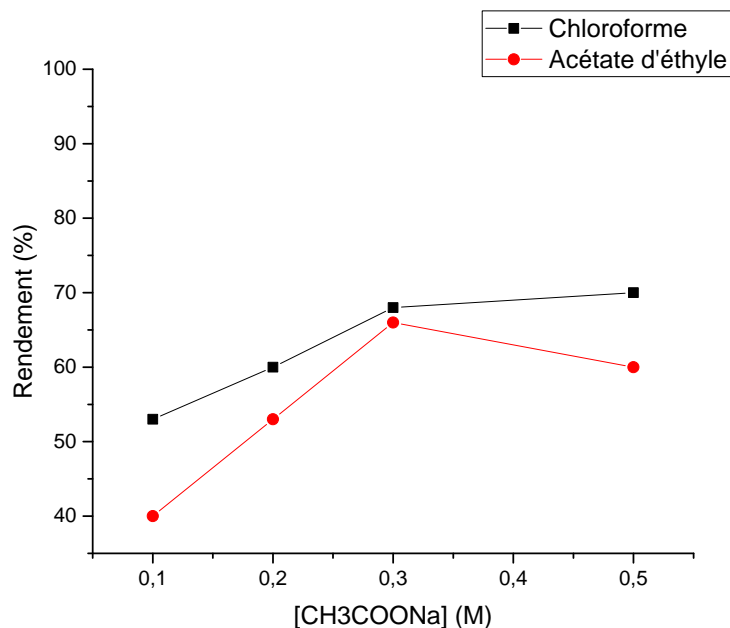
#### V.4.6.Effet de sel :

Nous avons essayé dans cette étude de voir l'effet d'ajout de sel  $\text{CH}_3\text{COONa}$  à différentes concentrations sur les rendements d'extractions du Zinc (II).

Les résultats expérimentaux obtenus sont représentés dans le tableau 12 suivant :

**Tableau 12 :** Effet de la concentration initial du  $\text{CH}_3\text{COONa}$  sur le rendement

$[\text{CH}_3\text{COONa}]\text{M/L}$	0.1	0.2	0.3	0.5
<b>R (Chloroforme) %</b>	53	60	68	70
<b>R (Acétate d'éthyle) %</b>	40	53	66	60



**Figure 15 :** Effet de l'ajout du sel Acétate de Sodium sur le rendement d'extraction du Zn(II)  
 $pH_i = 4,5$   $T^\circ = 20C$   $[Zn(II)] = 10^{-2}M$   $[8HQ] = 10^{-2}M$

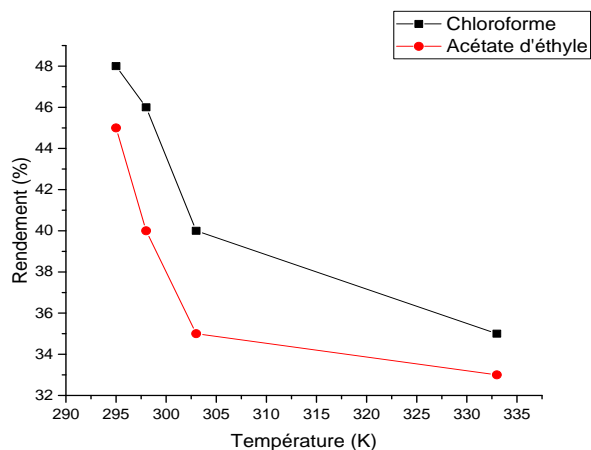
D'après la figure en remarque le rendement augmente ceci est due à l'augmentation de la force ionique puis diminue à cause de la compétition de Sodium avec le Zinc au cours de l'extraction ce qui rend le zinc plus accessible à l'interface de l'extractant.

#### V.4.7.Effet de la température :

L'effet de la température sur l'extraction de Zinc a été étudié à différentes températures soit de 22°C (295K) à 60°C (333K) par un chauffage au bain marie. Les résultats obtenus sont regroupé dans le tableau 13 suivant :

**Tableau 13:** Effet de la température sur le rendement d'extraction

T en K	295	298	303	333
R (Chloroforme) %	48	46	40	35
R (Acétate d'éthyle) %	45	40	35	33



**Figure 16:** Effet de la température sur le rendement d'extraction

$$pH_i = 4,5 \quad T^\circ = 20C \quad [Zn(II)] = 10^{-2}M \quad [8HQ] = 10^{-2}M$$

D'après la figure on remarque qu'une augmentation de température de l'extraction dans le domaine (295 à 330 K) fait diminuer le rendement d'extraction.

### **V.5. Etude des Paramètres thermodynamique:**

L'étude de l'effet de température a permis aussi de déterminer les paramètres thermodynamiques de l'extraction, dans nos conditions opératoires, telles que, l'enthalpie libre ( $\Delta H$ ), l'entropie ( $\Delta S$ ) et l'enthalpie libre (variation dans la fonction de Gibbs) ( $\Delta G$ ). Ces paramètres thermodynamiques sont calculés en utilisant les équations suivantes:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (22)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T \Delta S \quad (23)$$

De ces deux équations (22 et 23), on tire l'équation suivante (24), qui nous permettra de calculer  $\Delta H$  et  $\Delta S$  en traçant la courbe qui donne l'évolution de la constante  $K$  fonction de la température.

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (24)$$

$K$ ,  $T$  et  $R$  sont respectivement: le coefficient de partage du  $Zn(II)$  entre les deux phases à l'équilibre, la température et la constante des gaz parfaits ( $R = 8.314 \text{ J. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

Le coefficient de partage est défini par l'expression suivante:

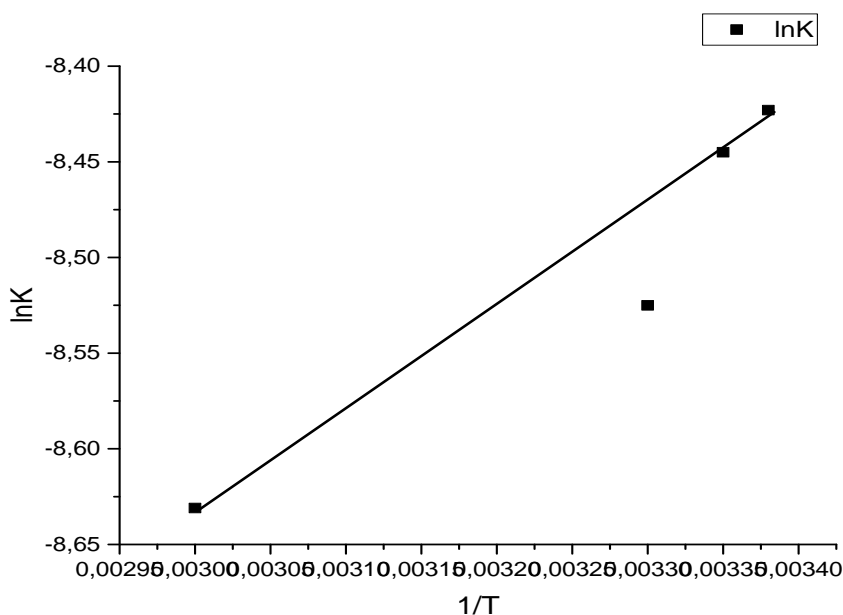
$$K = \frac{[Zn(II)]_{org}}{[Zn(II)]_{aq}} \quad (25)$$

[Zinc (II)] et [Zinc (II)] : sont respectivement: la concentration du Zinc dans la phase organique et la concentration du Zinc restante dans la phase aqueuse à l'équilibre.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau et la figure 17 suivantes :

**Tableau de la variation de logK en fonction de 1/T :**

1/T en K	0.00338	0.00335	0.00330	0.00300
Ln K	-8.423	-8.445	-8.522	-8.631



**Figure 17 :** la variation de lnk en fonction de 1/T

$$Y = ax + b$$

La courbe de la figure est une droite avec:

- Comme relation  $\text{LnK} = 733 \times 1/T - 10.9$  Un coefficient de corrélation.

La comparaison entre l'équation 24 et la relation donnant la droite de la figure, donne:

$$733 = -\Delta H/R \Rightarrow \Delta H = -733 \times 8,314 = -6.094 \text{ KJ/mol}$$

$$-10.9 = \Delta S/R \Rightarrow \Delta S = -10.9 \times 8,314 = -0.0090 \text{ KJ/mol.K}$$

Les valeurs calculées de  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  et  $\Delta G$  sont résumées dans le tableau 14 suivant:

**Tableau 14 :** Evolution des paramètres thermodynamiques en fonction de la température

T en K	$\Delta G$ (KJ/mol)
295	-3,44
298	-3,41
303	-3,37
333	-3.1

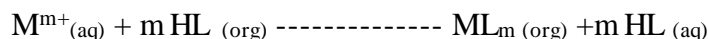
Le calcul de  $\Delta H$  montre que:

- Le processus d'extraction est exothermique ( $\Delta H < 0$ ). Le processus d'extraction est spontanée ( $\Delta G < 0$ ).

### **V.6.Mécanisme d'extraction :**

Le caractère complexant de l'8HQ est expliqué par le fait qu'elle crée des coordinations avec Net O de O H en formant de complexe insoluble dans l'eau théoriquement le complexe formé est de la forme  $M[C_9H_6ON]_n$  ou n le nombre de charge du métal dans notre cas  $n= 2$

Donc l'extraction se fait par un simple échange de proton de l'extraction contre le cation divalent de la phase aqueuse pour former un complexe organosoluble de couleur jaune suivant l'équation :



### **V.7.Etude spectrale :**

Afin de confirmer la complexation de notre métal, nous avons fait analyse spectroscopie IR de ligand avant et après extraction .le complexe formé est solide de couleur jaune insoluble dans l'eau et soluble dans le chloroforme

En comparant les deux spectres avant et après extraction (spectre 1, spectre 2) en tire les conclusions suivantes :



**Tableau 15** : Les bandes infrarouge caractéristiques pour le ligand 8-hydroxyquinoline (Oxine) et ses complexe Zn, 8HQ

Composé	$\nu$ (CH)	$\nu$ (OH)	$\nu$ (C-N)	$\nu$ (C-O)	$\nu$ (Zn-N)	$\nu$ (Zn-O)
Oxine (8HQ)	1629	3236.3 2856.4	1504	1280	-----	-----
Zn (oxine) <sub>2</sub>	1577	3348	1465.8	1326.9	505.3	644.2

Sur la figure (a) nous avons donné le spectre IR de la 8HQ l'examen de ce spectre montre les bandes caractéristiques d'absorption suivantes :

La bande située à  $3236.3 \text{ cm}^{-1}$  caractérisant le groupement OH

La bande  $1504 \text{ cm}^{-1}$  caractérisant le liaison CN

La bande  $1629 \text{ cm}^{-1}$  caractérisant le CH du cycle aromatique

La bande  $2856.4$  caractérisé groupement OH autours des cycles deux aromatique

Alors dans le spectre (b) qui correspond au complexe 8HQ- Zn(II) on observe le déplacement et disparition de certain bandes et apparition de nouvelle bandes , par exemple l'apparition de la bande caractéristique Zn-N et Zn-O soit  $505.3- 644.2 \text{ cm}^{-1}$

En vertu de ces résultats on conclue que la 8HQ contient deux sites donneurs d'électron situé à l'atome de l'azote du cycle aromatique et l'atome de l'oxygène du deuxième cycle aromatique

Et la structure du complexe 8HQ-Zn prend la forme suivante :

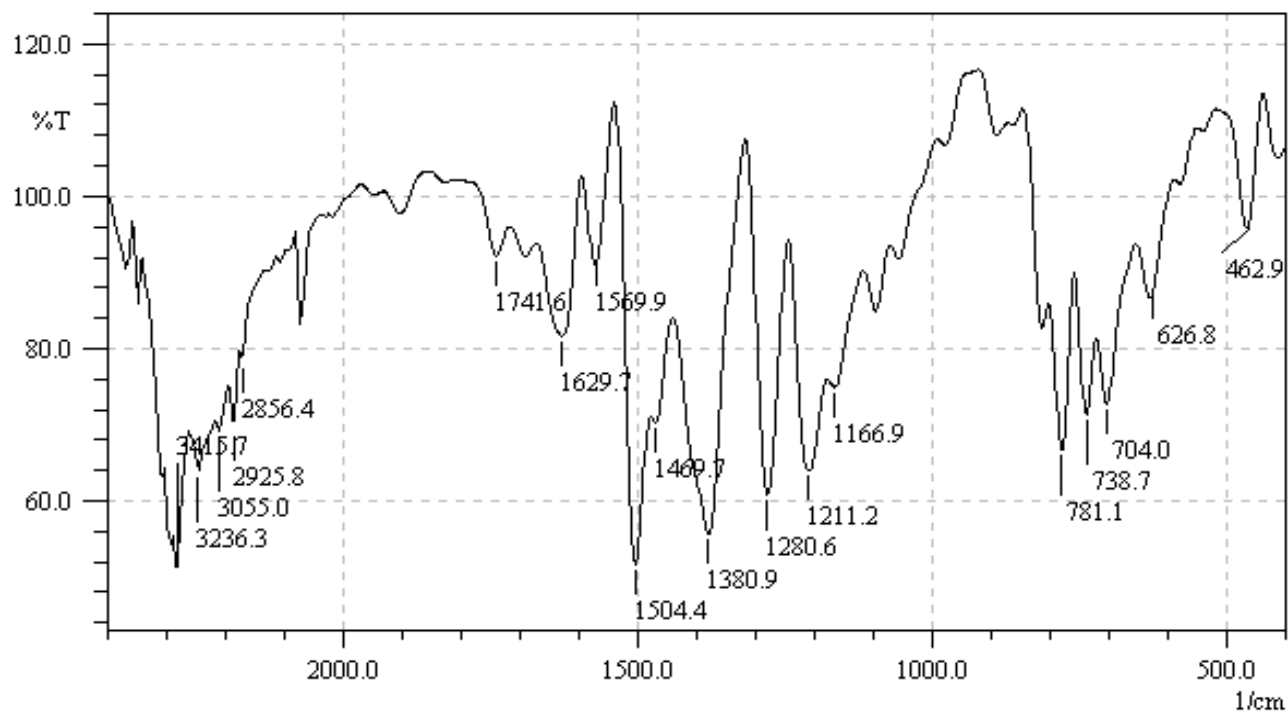


Figure 18: Spectre infrarouge de 8-hydroxyquinoléine

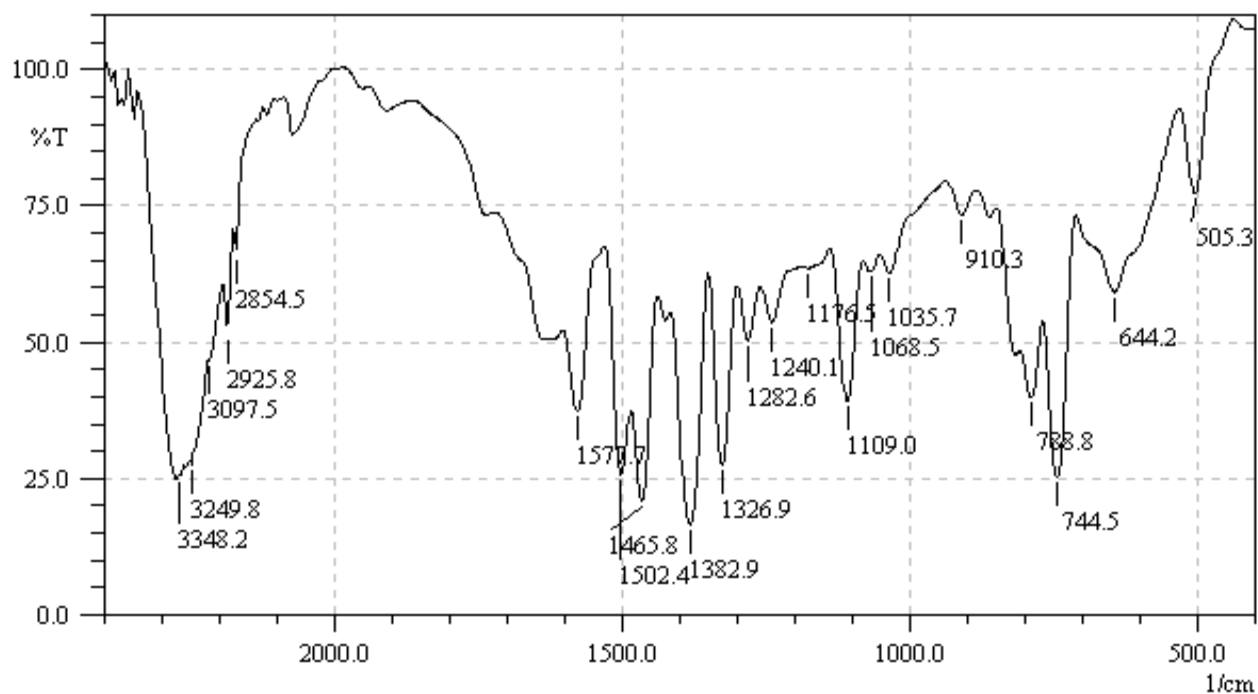
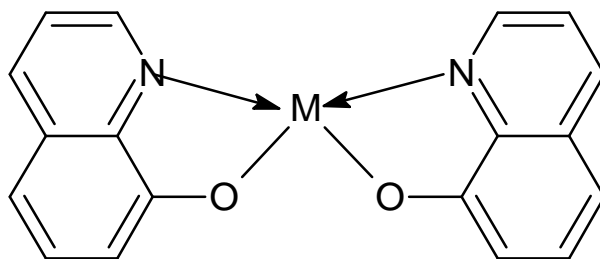


Figure 19 :Spectre infrarouge du complexe [Zn(oxine)<sub>2</sub>].

Pour l'analyse l'UV- visible, l'absorbance de complexe  $Zn(Oxine)_2$  est  $Abs = 0.16cm^{-1}$  et sel de l'oxine  $2.23cm^{-1}$

De ces résultats la structure proposée est la suivante :

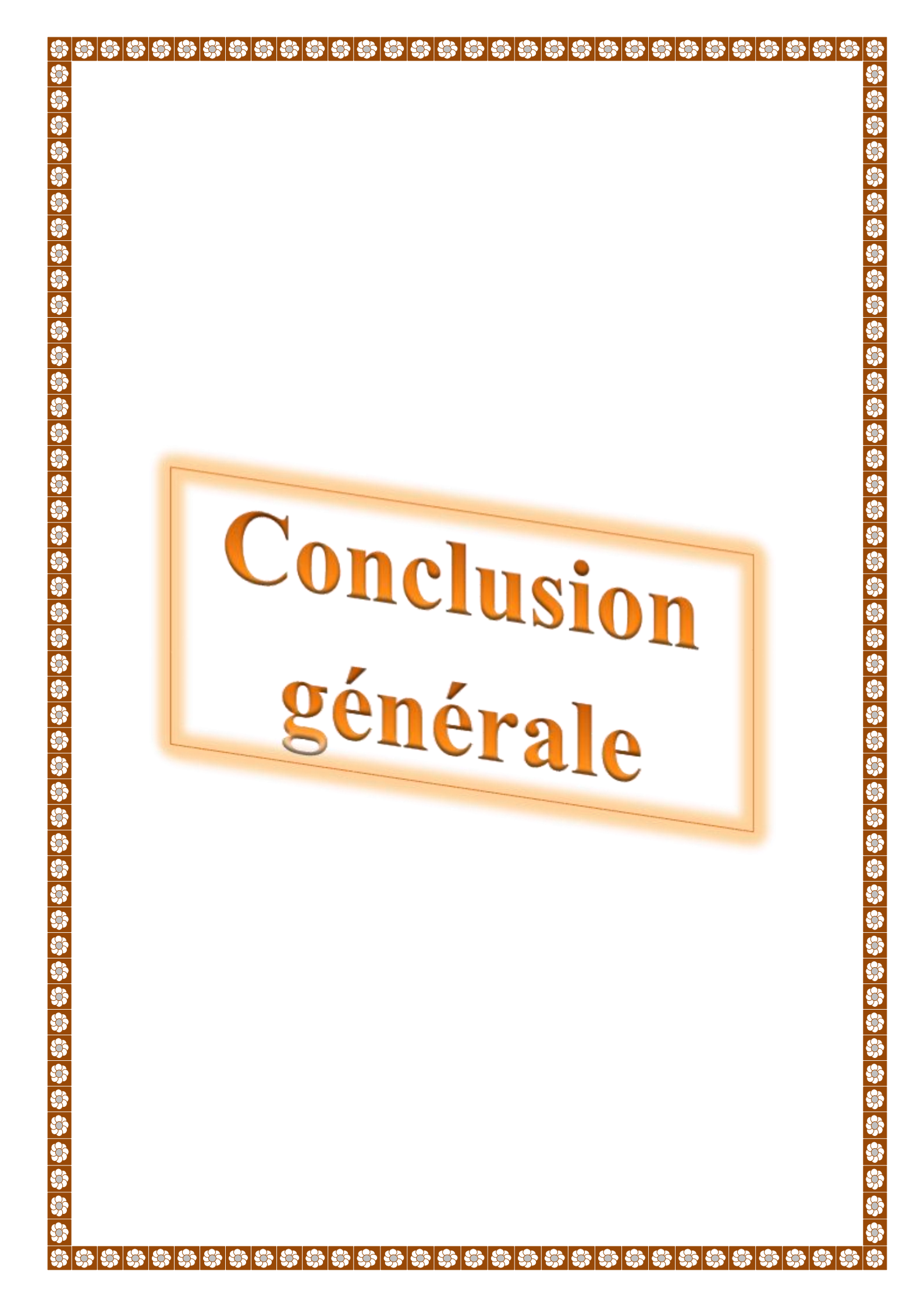


**M= Zn**

**Figure 20** : Structure de complexe M-8HQ

---

[1] Acta CHEMICA IASI, 17, 85-96 (2009) Some Aspects of 8-Hydroxyquinoline in Solvents Elena M. F, Ionel. V. Humelnicu and Constantin I. Ghirvu.



# Conclusion générale

# Conclusion générale

---

## Conclusion :

Au terme de notre étude, les diverses observations tout au long des expériences effectuées

Nous ont permis de mettre en valeur les principales conclusions qui sont les suivantes :

- L'extractant la 8'hydroxyquinoléine a permis une meilleure extraction et une bonne affinité vis à vis le Zinc.
- Les tests de solubilités du l'8Hydroxyquinoléine dans les solvants organiques tels que (hexane, acétate d'éthyle, chloroforme, éthanol) ont montré que le chloroforme et l'Acétate d'éthyle sont les meilleurs solvants choisis pour la 8HQ

L'étude paramétrique du Zinc a montré que :

- Le meilleur rendement est atteint à partir d'un rapport volumique égal à 1 pour les deux solvants.
- Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est égal à 30 minutes dans le cas chloroforme et 45minutes dans le cas Acétate d'éthyle.
- Une meilleure extraction est obtenue à pH légèrement acide.
- Le rendement varie proportionnellement avec la masse d'extractant et la concentration optimale de la phase aqueuse est de l'ordre  $10^{-2}$ .
- L'ajout de quantités limitées de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  induit un effet positif sur le rendement d'extraction. A des concentrations plus élevées, l'effet devient négatif.
- Pour les deux solvants, le chauffage des mélanges pendant l'extraction dans le domaine  $[20\text{ °C} - 60\text{ °C}]$  fait diminuer le rendement d'extraction. , le calcul des paramètres thermodynamiques a montré, que le processus d'extraction est exothermique ( $\Delta H < 0$ ) et spontané ( $\Delta G < 0$ ).
- L'analyse spectroscopie IR confirme la complexation du  $\text{Zn(II)}$  la 8HQ
- La 8HQ forme un complexe solide stable de couleur jaune, et de structure proposée suivante  $\text{Zn}[\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}]_2$

## Résumé

Ce travail porte sur l'extraction liquide -liquide du Zn(II) en milieu acétate par la 8hydroxyquinoléine composé quinoléine connue par ces propriété chelatante, vis à vis les métaux lourds divalent, ainsi que ces propriété biologique et pharmaquologique importante. Divers paramètres ont été optimisé tel que le temps de contact, la concentration de la phase aqueuse, la masse du l'extractant , l'effèt de pH et l'effèt de sel. L'étude thermodynamique a montre que le processus d'extraction est spontané ( $\Delta G < 0$ ) et exothermique ( $\Delta H < 0$ ) . D'autre part l'extractant forme un complexe solide de couleur jaune de structure  $M(C_9H_7NO)_2$  confirme par l'analyse IR

Mot-clé : la 8-Hydrox quinoléine, les métaux lourds, le métal zinc, extraction liquide – liquide.

## summary

This work deals with the liquid-Zn (II) liquid extraction in an acetate medium by the hydroxyquinoline compound quinoline known by these chelating properties, with respect to the heavy divalent metals, as well as these important biological and pharmacological properties. Various parameters have been optimized such as contact time, aqueous phase concentration, extractant mass, pH effect and salt effect. The thermodynamic study showed that the extraction process is spontaneous ( $\Delta G < 0$ ) and exothermic ( $\Delta H < 0$ ). On the other hand, the extractant forms a yellow solid complex of structure  $M(C_9H_7NO)_2$  confirms by IR analysis

Keyword: 8-Hydrox quinoline, heavy metals, zinc metal, liquid-liquid extraction.

Keyword: 8-Hydrox quinoline, heavy metals, zinc metal, liquid-liquid extraction.