



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR De SAÏDA

Faculté des Sciences

Département de Chimie

MÉMOIRE Présenté par

- Mr Mekidiche Ali
- Mr Zaidi Djelloul

*En vue de l'obtention du **Diplôme de MASTER***

En Chimie inorganique et environnement

Thème

***Extraction liquide-liquide de Bismuth(III) et Plomb(II) par le
7-((dioctylamino)méthyl)quinolin-8-ol***

Soutenu le 05/06/2016, devant le jury composé de :

Présidente	M ^{me} W.Belarbi	<i>Maitre assistant "A"</i>	<i>Université Saida</i>
Encadreur	M ^{me} F.Zaoui	<i>Maitre de conférence "A"</i>	<i>Université Saida</i>
Examineur	M ^r B.Medjahed	<i>Maitre de conférence "A"</i>	<i>Université Saida</i>
Examinatrice	M ^{me} A.Ramdani	<i>Maitre de conférence "A"</i>	<i>Université Saida</i>

Année universitaire 2015/2016

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'université DR. Moulay Tahar et dirigé par Mme. F.Zaoui maître de conférence à qui nous adressons notre profonde reconnaissance pour son aide et son soutien qu'elle nous a apporté en vue de mener ce travail.

Nos sincères remerciements s'adressent à Mme. Belarbi pour avoir honoré de présider le jury de ce mémoire ainsi que M. Medjahed et Mme A. Ramdani qui nous ont honoré de participer à ce jury .

Dédicace

Je dédie ce mémoire:

A mes très chers parents et avec beaucoup

d'amour mes frères et sœurs

Et à tous mes amies, à mes enseignants,

*A tous ceux qui nous ont apporté de l'aide de
près ou de loin*

Djelloul

Dédicace

Je dédie ce mémoire:

A mes très chers parents et avec beaucoup

d'amour mes frères et sœurs

Et à tous mes amies, à mes enseignants,

*A tous ceux qui nous ont apporté de l'aide de près
ou de loin*

ALI

Liste des tableaux

Tableau 1 : La concentration de Pb^{2+} en fonction de l'absorbance	28
Tableau 2 : Résultats de l'effet du rapport d'extraction Q sur le rendement	30
Tableau 3 : Résultats de l'effet de la concentration initiale en Pb^{2+} sur le rendement... d'extraction	31
Tableau 4 : Résultats du rendement d'extraction en fonction du temps de contact.....	32
Tableau 5 : Effet de pH_i sur le rendement d'adsorption du Pb^{2+} Par ajout de HNO_3	33
Tableau 6 : Effet de pH_i sur le rendement d'adsorption du Pb^{2+} Par ajout du KOH	34
Tableau 7 : Effet de l'ajout de KNO_3 0.1M.....	35
Tableau 8 : Effet de la température sur le rendement d'extraction.....	36
Tableau 9: Absorbance des solutions de $Bi(III)$ en fonction de leurs concentrations.....	40
Tableau 10: Résultats de l'effet du rapport Q sur le rendement d'extraction	41
Tableau 11 : Résultats de l'effet de la concentration initiale en $Bi(III)$ sur le rendement d'extraction.....	42
Tableau 12 : Evolution du rendement d'extraction en fonction du Ph.	43
Tableau 13: Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation.....	45
Tableau 14 : Effet de l'ajout de $NaNO_3$	47

Liste des figures

Figure 1 : la courbe d'étalonnage.....	29
Figure 2: Evolution du rendement d'extraction de Pb(II) en fonction de Q.....	30
Figure 3 : effet de la concentration initiale de Pb^{2+} sur le rendement d'extraction.....	31
Figure 4 : Evaluation du rendement d'extraction de Pb^{2+} par le DOMAQ en fonction du temps.....	31
Figure 5 : Effet de pH_i sur le rendement d'extraction de Pb^{2+} Par ajout du HNO_3	34
Figure 6: Effet de pH_i sur le rendement d'extraction de Pb^{2+} par ajout du KOH	34
Figure 7 : Effet de volume d'ion commun KNO_3 sur le rendement.....	36
Figure 8 : Effet de la température sur le rendement d'extraction.....	37
Figure 9 : la variation de $\ln k$ en fonction de $1/T$	38
Figure10 : Courbe donnant l'absorbance en fonction de la concentration du complexe de Bi(III).....	40
Figure12: Evolution du rendement d'extraction de Bi(III) en fonction de Q.....	42
Figure 13: Evolution du rendement d'extraction de Bi(III) en fonction de sa concentration initiale en phase aqueuse.....	44
Figure 14: : Effet du pH initial sur le rendement d'extraction du Bi(III).....	46
Figure 16: Evolution du rendement d'extraction de Bi(III) en fonction du temps d'agitation.....	47
Figure 17 : Evolution du rendement d'extraction de Bi (III) en fonction de la masse de sel ajoutée.....	48
Figure 18: Evolution du rendement d'extraction de Bi(III) en fonction de la température...50	

LISTE DES ABREVIATIONS

<i>8-HQ</i> :	la 8-hydroxyquinoleine
<i>OLED</i> :	Des diodes électroluminescentes organiques
<i>RMN</i> :	Résonance Magnétique Nucléaire du proton
<i>IR</i> :	Infra-rouge
<i>DOAMQ</i> :	7-((dioctylaminno)méthyl)quinolin-8-ol
<i>ppm</i> :	partie par million
<i>Abs_{av}</i> :	absorption avant extraction
<i>Abs_{aps}</i> :	absorption après extraction
<i>K</i> :	coefficient de distribution
[Ext] :	concentration de l'extractant
<i>C</i> :	concentration
<i>V</i> :	volume
<i>Q</i> :	rapport molaire
ΔS :	entropie
ΔH :	enthalpie
ΔG :	<i>energie libre</i>

Sommaire

Introduction générale	13
-----------------------------	----

Chapitre I

I. Procède d'Extraction liquide-liquide	16
1.1 Introduction.....	16
I.2 Définitions	16
I.2.1 Procédé d'extraction.....	16
I.2.2 Déséxtraction.....	16
I.2.3 L'extractant.....	16
I.2.4 Solvant (diluant).....	17
Tableau 1: Caractéristiques chimiques de quelques solvants organiques.....	18
I.2.5 Raffinat	19
I.2.6 Extrait.....	19
I.3 Principe de l'extraction liquide-liquide.....	19
I.4 Évaluation d'une extraction liquide – liquide	20
I.4.1 Coefficient de distribution.....	20
I.4.2 Rendement ou efficacité d'extraction	20
I.5 Différents types d'extraction liquide- liquide	21
I.5.1 Simple équilibre	21
I.5.2 Extraction multiple.....	21
I.6 Classification et mécanisme des systèmes d'extraction.....	21
I.6.1 Extraction par solvation.....	21
I.6.2 Extraction par échange cationique.....	22
I.6.3 Extraction par échange d'anion.....	22
I.6.4 Extraction par chélation.....	22
I.7 Applications de l'extraction liquide - liquide	23
Références.....	24

Chapitre II

I introduction.....	26
II.2 - Structure et méthode de synthèse de la 8-hydroxyquinoleine.....	26

II.2.1 Structure.....	26
II.2.2. Méthode de Synthèse de la 8HQ.....	26
II.3 Propriétés physiques de la 8-Hydroxyquinoline.....	27
II.4 Propriété complexante de la 8HQ.....	27
II.5 Applications	28
II.6 dérivées de 8HQ	28
Références	29

Chapitre III

1. Aspects théoriques sur le Plomb	31
1.1 Introduction.....	31
1.2. Les sources du plomb	31
1.3. Les caractéristiques physico-chimiques du plomb.....	32
Tableau.1 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb.....	32
1.4. Solubilité du plomb et de ces composés.....	33
1 .5. Spéciation du plomb en phase aqueuse	33
1.6. Les sources du plomb dans l'environnement	33
Tableau. 02 : Émissions atmosphériques naturelles de plomb.....	34
1 .7. Utilisations industrielles	34
1. 8.Les principales applications du plomb	34
1 .9. Pollution du plomb dans l'environnement.....	35
1.9.1. Pollution atmosphérique par le plomb	35
1.9.2. La contamination de l'eau par le plomb.....	35
1.10. Le plomb dans les organismes aquatiques.....	36
1.10.1. Le plomb dans l'eau potable L'eau se charge de plomb.....	36
1.10.2. Le plomb dans les sols	36
1.11. La toxicité du plomb	37
1.11.1. Les voies d'exposition.....	37

1.11.2. Les sources d'exposition humaine au plomb.....	37
1.11.3. Les principaux effets toxiques du plomb pour l'homme.....	38
Aperçu sur Le Bismuth.....	38
2) Historique.....	38
3) Définitions.....	38
4) Propriétés physico-chimiques.....	39
Tableau3 : Propriétés physico-chimiques du bismuth.....	40
5) Composés de bismuth.....	40
6) Utilisations.....	40
7) Effets du bismuth sur la santé.....	42
8) Effets du bismuth sur l'environnement.....	42
Référence.....	43

Partie expérimentale

I - Introduction.....	45
2- Réactifs et produits utilisés	45
3- Appareils et instruments de mesure.....	46
4. Méthode d'analyse	46
5. Préparation des olutions.....	46
5.a) préparation de la solution mère de nitrate de plomb à $8 \cdot 10^{-3} \text{M}$	46
5.b) préparation de la solution mère de nitrate de bismuth à $8 \cdot 10^{-3} \text{M}$	46
5.c) préparation de la solution d'Arsenazo(III) 10^{-4}M	47
5.d) préparation de la solution de l'extractant le DOAMQ à 10^{-3}M	47
6. Procédé de l'extraction	47
7. Étude paramétrique	48
7.1 Courbe d'étalonnage	49
7.2 Effet du rapport molaire extractant /métal.....	49
7.3 Effet de la concentration initiale.....	49
7.4 Effet du temps de contact.....	49

7.5 Effet de pH initial.....	49
7.6 Effet de force ionique de la phase aqueuse.....	50
7.8 Effet de la température.....	50

Résultats et discussions

Introduction.....	52
A.Synthèse de le 7-((dioctylamino)méthyl)quinolin-8-ol	52
1. Protocole de synthèse.....	52
2. Test de solubilité.....	53
B. Etude de l'extraction du plomb.....	53
1. Etude de la prédominance des espèces métalliques (Pb^{2+}).....	53
2. Dosage par spectrophotométrie UV/visible de Pb(II).....	54
3 . Courbe d'Etalonnage	54
4- Etude paramétrique.....	55
Introduction.....	55
4.1 Effet du rapport molaire extractant/plomb.....	55
4.2 Effet de la concentration initiale en plomb.....	57
4.3 Effet de temps de contact.....	58
4.4 Effet du pH initial de phase aqueuse	59
4.5 Effet de la force ionique	60
4.6 Effet de la température	61
4.7 Etude des Paramètres thermodynamique.....	62
C. Etude de l'extraction du bismuth.....	65
1- Dosage par spectrophotométrie Bi(III)UV/visible de.....	65
A.Etude paramétrique.....	66
1-Introduction.....	66
2-Effet molaire extractant/bismuth du rapport.....	67
3-Effet de la concentration initiale en Bi(III).....	68
4-Effet du pH initial de la phase aqueuse.....	69
5-Effet du temps d'agitation.....	70
6-Effet de la force ionique.....	72
7-Effet de la température.....	73

8-Paramètres thermodynamique.....	74
D. Structure proposé des complexes Pb-DOAMQ et Bi- DOAMQ.....	76
Conclusion générale	80
Résumé	81

Introduction

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité, car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, constitués notamment de métaux lourds (plomb et le bismuth), susceptibles de créer des nuisances importantes [1]. Face à des réglementations de plus restrictives, les industriels doivent obligatoirement traiter leurs effluents avant de les réintroduire dans le milieu naturel. Pour cela, diverses techniques de purification sont utilisées [2].

La synthèse de matériaux d'extraction à partir de la 8-hydroxyquinoléine par la réaction de Mannich a permis de résoudre beaucoup de problèmes d'analyse [3,4];

Car ces dérivés sont fortement utilisés grâce à leurs propriétés complexantes intéressantes dans la séparation et l'enrichissement des ions métalliques à travers des méthodes physico-chimiques tels que l'extraction liquide – liquide qui est l'un des procédés de séparation très étendus 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 [5]. Les principes objectifs de ce mémoire se situent dans ce cadre. Nous nous proposons de tester le 7^e nouveau dérivé de 7-(dioctylamino)méthylquinolin-8-ol qui synthétise à partir de la doctylamine via la réaction de Mannich par notre encadreur, dans l'extraction liquide – liquide du plomb et du bismuth et de déterminer les conditions optimales de leur extraction [6].

Ce travail s'articule autour de trois parties :

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

Chapitre I : Etude théorique sur l'extraction liquide- liquide

Chapitre II : Etude théorique sur l'8-HQ et ses dérivés

Chapitre III : Etude théorique sur le plomb et le bismuth

La deuxième partie regroupe l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les réactifs et méthodes d'analyses

La troisième partie décrit tous les résultats trouvés avec discussion

Et enfin une conclusion générale sur les résultats obtenus et les Perspectives.

REFERENCES

[1] Michael Cox and Hans Reinhardt. ,The Use Of Solvent Extraction In The Recovery Of Waste. In: Jan Rydberg., Michael Cox.,Claude Musikas.,Gregory R. Choppin (eds)., Solvent Extraction Principles and Practice. *Marcel Dekker pub.* New York .U.S.A., **2004**, 1-39

[2] Hans-Jörg Bart. Reactive Solvent Extraction. In: Yizhak Marcus, Arup K.SenGupta, Jacob A.Marinsky (eds). Ion Exchange and Solvent Extraction A Series of Advances. *Marcel Dekker pub.* New York .U.S.A. **2004**, 17,1-5.

[3]F. Blicke. The Mannich reaction, in Organic Reactions vol.1, Chap 10, *J.Wiley*, Chichester, **1947**, 303-341.

[4]A.Mellah , D.Benachour , Solvent extraction of heavy metals contained in phosphoric acid solution by 7-(4-ethyl-1-methyloctyl)-8-hydroxyquinoline in kerosene diluent *.Hydrometallurgy.2006* 81 100-103.

[5]F Zaoui, M.A Didi, D Villemin,. Investigation of 7-((dioctylamino)methyl)quinoline-8-ol for Uptake and Removal of Uranyl ions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2012**, under press; doi 10.1007/s10967-012-1789-8.

CHAPITRE I

I. Procède d'Extraction liquide-liquide

I.1 Introduction

Les méthodes d'extraction sont parmi les plus utilisées en analyses immédiate. Elles sont utilisées depuis de nombreuses années à des fins de la récupération, séparation et purification des composés en utilisant les différences de solubilités mutuelles de certains liquides au laboratoire et dans les domaines de l'industrie chimique, pharmaceutique et nucléaire. Elle est d'une grande importance aussi bien pour la valorisation des éléments extraits que pour la protection de l'environnement. D'autre part elle nécessite une dépense d'énergie moins importante.

I.2 Définitions

I.2.1 Procédé d'extraction

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

I.2.2 Déséxtraction

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

I.2.3 L'extractant

Composé possédant le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé organométallique soluble dans la phase organique [5] Le choix de l'extractant pour un procédé d'extraction liquide - liquide constitue une étape cruciale pour réaliser une extraction efficace. Généralement il est déterminé suite à un compromis entre des considérations technico-économiques et propriétés physico-chimiques, cependant il est impératif que l'extractant présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquels on peut citer [6]:

- Avoir un fort coefficient de distribution vis-à-vis du soluté à extraire.
- Une faible solubilité ou pratiquement une insolubilité dans l'eau, ceci dans le but de minimiser la perte en extractant dans la phase raffinat et éviter que l'opération se transforme en un simple transfert de pollution.
- Une différence de masses volumiques de l'ordre de 10% entre les phases en présence (organique et aqueuse) est requise. Ceci dans le but d'assurer une décantation aisée. Souvent, un deuxième élément est introduit dans la phase organique (diluant) afin d'en modifier la masse volumique de l'extractant (en l'augmentant ou en l'abaissant suivant son rapport à la masse volumique de l'eau).
- Une viscosité faible moins que $3 \cdot 10^{-3}$ Pascal. Seconde, la valeur de cette dernière conditionne la quantité d'énergie qu'il faudra fournir au système (agitation, pompes...) pour assurer une dispersion des phases favorable au transfert de matière.
- La tension interfaciale joue un rôle important puisque elle détermine l'efficacité de la dispersion, une tension interfaciale trop élevée est défavorable à la dispersion réciproque des phases et par conséquent à un contact efficace. Par contre une valeur trop basse de la tension interfaciale conduit à la formation d'émulsion stable : la décantation devient alors quasiment impossible.
- Une stabilité physico-chimique, l'extractant ne devra pas se dégrader sous l'effet d'une oxydation, d'une augmentation de la température ou de pH, il ne devra pas non plus participer à des réactions non réversibles avec les solutés.
- Pour la mise en oeuvre du procédé, la toxicité, l'inflammabilité et la volatilité doivent être pris en considération. L'extractant utilisé doit être non toxique et non corrosif et pour éviter des pertes importantes, seules, les extractants peu volatil qui sont utilisés dans un appareillage ouvert.

I.2.4 Solvant (diluant)

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 [7].

Le diluant stabilise les propriétés physico-chimiques de la phase organique, diminue la viscosité de l'extractant, minimise et stabilise la formation d'émulsions [8]. Le diluant peut aussi changer la nature chimique de l'extractant. Comme exemple, les acides organophosphorés sont dimères dans les hydrocarbures saturés et sont monomères dans les solvants polaires, ce qui leur confère des propriétés extractives différentes suivant le diluant utilisé.

Les diluants les plus employés sont les hydrocarbures aliphatiques (kérosène, hexane, ...), aromatiques (benzène, toluène,...) et leurs dérivés halogènes (chloroforme, tétrachlorures du carbone, dichlorométhane, chlorobenzène...).

Tableau 1: Caractéristiques chimiques de quelques solvants organiques [9]

Solvants	T_{éb}	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
Ether 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

1.2.5 Raffinat

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

1.2.6 Extrait

Phase séparée (souvent organique) qui contient le ou les solutés extraits à partir de l'autre phase.

1.3 Principe de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une opération fondamentale de transfert de matière entre deux phases liquides totalement ou partiellement non miscibles.

Elle est basée sur le principe de partage d'un ou plusieurs solutés contenus dans une solution liquide vers un autre liquide non miscible (solvant). La concentration finale du soluté dans chaque phase dépend de sa solubilité dans les liquides mis en jeu. Le solvant s'enrichi en soluté est alors appelé extrait, la solution de départ s'appauvrit en soluté, elle est alors appelée raffinat.

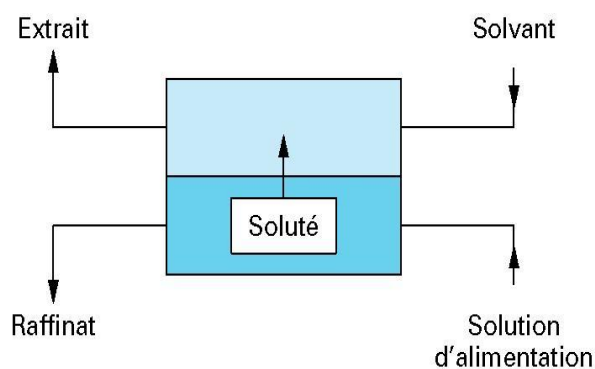


Figure 1: Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide.

I.4 Evaluation d'une extraction liquide – liquide

I.4.1 Coefficient de distribution

Le coefficient de distribution (D) se définit comme un paramètre expérimental. Il exprime le rapport des teneurs (massiques ou molaires) d'un soluté entre les deux phases lorsque l'équilibre est réalisé ; à une température donnée [10].

Il est donné par la relation:

$$D = C_{M(aq)} / C_{M(org)} = (m_i - m_f) / m_f \cdot V_{aq} / V_{org} \quad (1)$$

où

C_M : la concentration du métal M,

m_i et m_f : les masses initiale et finale du métal M dans la phase aqueuse,

V_{aq} et V_{org} : les volumes de la phase aqueuse et organique respectivement.

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

I.4.2 Rendement ou efficacité d'extraction

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

$$R = 100 C_{M(org)} V_{org} / [(C_{M(org)} V_{org}) + (C_{M(aq)} V_{aq})] \quad (2)$$

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

La relation entre D et R est la suivante:

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

1.5 Différents types d'extraction liquide- liquide

Il existe plusieurs manières de réaliser un système d'extraction liquide-liquide [11].

1.5.1 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 désextraction ou un lavage.

1.5.2 Extraction multiple

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

- Extraction discontinue: on fait subir à la phase aqueuse des extractions successives en utilisant à chaque fois une phase organique neuve.
- Extraction continue: elle peut être réalisée par le passage continu du solvant organique à travers la solution aqueuse immobile.
- 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.

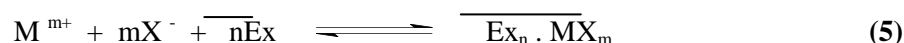
1.6 Classification et mécanisme des systèmes d'extraction

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 quatre modes d'extraction [12]:

1.6.1 Extraction par solvation

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

L'équilibre 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,

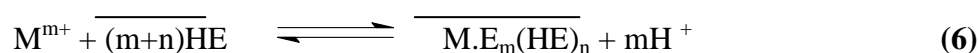
— : phase organique.

Le coefficient stœchiométrique n de l'espèce Ex peut être déterminé par une étude pratique de cette réaction en portant $\text{Log } D$ en fonction de $\text{Log } [Ex]$ et en gardant la concentration en métal constante.

1.6.2 Extraction par échange cationique

Cette extraction fait intervenir l'échange d'un ou de plusieurs protons entre l'extractant acide et un cation métallique présent dans la phase aqueuse.

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



et le coefficient de distribution s'écrit:

$$\text{Log } D = \text{Log } K + (m+n) \overline{\text{Log } HE} + m \text{pH} \quad (7)$$

où K est la constante d'équilibre de la réaction d'extraction.

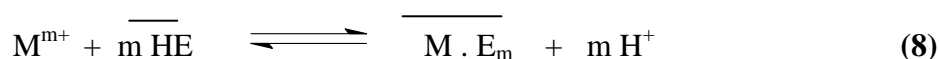
1.6.3 Extraction par échange d'anion

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. Ce mode d'extraction intervient avec les extractants basiques, telles que les amines et les sels d'ammonium.

1.6.4 Extraction par chélation

Dans ce système, l'extractant fonctionne à la fois 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'équilibre est décrit comme suit:



I.7 Applications de l'extraction liquide - liquide

L'extraction liquide – liquide a plusieurs applications telles que [13]:

- 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).

Références

- [5] M. Loncin, Opérations unitaires du Génie Chimique, Dunod, Paris, (1961).
- [6] E. Sabolova, S. Schlosser, J. Martak, Liquid-liquid equilibria of butyric acid in water plus solvent systems with trioctylamine as extractant, *J. Chem. Eng. Data.*, 46, (2001), 735-745.
- [7] T. Kirsch, G. Maurer, Distribution of citric, acetic and oxalic acids between water and organic solutions of tri-n-octylamine, *Fluid Phase Equilibria*, 129, (1998), 235-266.
- [8] R W. Cusack, Apply liquid-liquid Extraction to today's Problems, *Chem. Eng. Prog.*, April (1996), 94-103.
- [9] J. P. Simon, "Solvent. Extr. Ion Exch .", 13, 941, (1995).
- [10] R. Perry, D. Green 'Chemical Engineers' Handbook. 6th Ed. New York: Mc Graw-Hill, (1984).
- [11] C. Poitrenand, Technique de l'ingénieur, Extraction liquide-liquide, P. 1425-1-1426-13, 10, (1987).
- [12] Y. Marcus et A.S. Kertes, Ion exchange and solvent extraction of metals complexes, Willy Inter Science, New York, (1969).
- [13] G. Cote, Extraction liquide-liquide : Bases physico-chimiques des procédés techniques de l'Ingénieur, Paris, J2763, (1998).

CHAPITRE II

Etude théorique sur la 8-Hydroxy quinoléine et ses dérivés

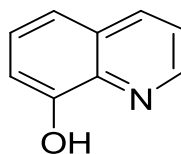
I. Introduction

La 8HQ et ces dérivés sont parmi les hétérocycles quinoléiques les plus importants, qui se développent très rapidement. Elles permettent de résoudre beaucoup de problèmes d'analyse; du fait de leurs caractères complexants importants, leurs activités biologiques et pharmacologiques [14].

II.2 - Structure et méthode de synthèse de la 8-hydroxyquinoléine

II.2.1 Structure

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 la moduler [15,16].



Structure de la 8hydroxyquinoléine

II.2.2. Méthode de Synthèse de la 8HQ

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); et à partir de la synthèse de Skraup à partir de la 2-aminophénol

II.3 Propriétés physiques de la 8-Hydroxyquinoline

Les propriétés sont résumées dans le tableau [17]

Tableau 1: Propriétés physiques de la 8-Hydroxyquinoline

Formule moléculaire	C ₉ H ₇ NO
La masse molaire	145.16 g/mol
Aspect	Aiguilles cristallines blanches
Densité	1.034 g/cm ³
Point de fusion	76 °C
Point d'ébullition	276 °C

II.4 Propriété complexante de la 8HQ

La 8-hydroxyquinoline est un ligand puissant, fortement utilisé dans la séparation et l'enrichissement des ions métalliques à travers diverses techniques telles que l'extraction liquide – liquide. C'est un chélateur bidentate monoprotique formant des chélates avec les bases de Schiff dérivés de la salicylaldehyde telles que les salicylaldoxime et le salen. En solution aqueuse à pH neutre, l'hydroxyle est dans sa forme protonée (pKa = 9,89) et l'azote n'est pas protoné (pKa = 5,13). Cependant, un état zwitterionique isomère existe dans lequel l'ion H⁺ est transféré de l'oxygène à l'azote [18].

Le caractère complexant de la 8-hydroxyquinoline 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 appelés oxinates bien définis avec la 8-hydroxyquinoline 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 Mⁿ⁺, l'oxine est libérée par traitement des oxinates par l'acide chlorhydrique dilué .

II.5 Applications

- La 8-hydroxyquinoline et ces dérivés sont fortement utilisés grâce à leurs propriétés complexantes intéressantes dans la séparation et l'enrichissement des ions métalliques à travers des méthodes physico-chimiques tels que l'extraction liquide – liquide qui est l'un des procédés de séparation qui a connu les plus grands développements],
- Le 8-Hydroxyquinoline et ces complexes présentent des propriétés [antiseptiques](#), [désinfectantes](#), et de pesticide [17,18]. La solution alcoolique de 8-Hydroxyquinoline est employée en tant que [bandages liquides](#). Dans le passé, il était considéré comme médicament anticancéreux [19],
- La réaction de 8-Hydroxyquinoline avec l'aluminium(III)[20] donne [Al\(8-Hydroxyquinoline\)₃](#), un composant commun des [diodes organiques électroluminescentes](#) (OLED). Les variations des substituants sur les anneaux de la quinoline affectent ses propriétés de [luminescence](#) [21].

II.6 Dérivés de la 8HQ et méthodes de synthèse

En raison de l'intérêt biologique, extractif et pharmacologique; il existe un nombre considérable de méthodes de synthèses, utilisées pour accéder aux dérivés de la 8HQ, elle reposent sur deux voies :

La première voie se base 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 plus influencé et conduisant aux substitutions ortho et para, généralement la substitution la plus favorable se fait à la position 5 ou 7 ; la réaction de Mannich qui est le meilleur moyen conduisant aux dérivés de la 8HQ. Cette réaction s'emploie largement en synthèse organique (substances naturelles et produits pharmaceutiques) [18].

Référence

- [14]- Godard A, Robin Y, Queguiner G. Etude de la métallation des carbamates d'hydroxy-5, -6, -7 et -8 quinoéine. *J Organometallic Chem.* 1987;336(1-2)
- [15]- G. H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham, R. C. Denney, *Textbook of quantitative chemical analysis*, Longman Scientific & technical, 5 ème edition, 1989.
- [16]- Katritzky AR, Lagowski JM. Prototropic tautomerism of heteroaromatic compounds. IV. Five-membered rings with two or more hetero atoms. *Adv Heterocyclic Chem.* 1963;2:27.
- [17]- A. Albert, J. N. Phillips, Constantes d'ionisation des substances hétérocycliques. Les dérivés Hydroxy, *Journal de la société chimique*, pp. 1294. doi : 10.1039/JR9560001294,(1956).
- [18]- J. P Phillips, "The Reactions of 8-Quinolinol". *Chemical Reviews* 56: 271. doi: 10.1021/cr50008 a 003, (1956).
- [19]- Dictionnaire médical en ligne
- [20] - A .Y Shen, Wu SN, Chiu CT "Synthesis and cytotoxicity evaluation of some 8-hydroxyquinoline derivatives". *J. Pharm. Pharmacol.* 51 (5): 543–8. doi :10.1211/0022357991772826. PMID 10411213,.(1999).
- [21]- R , Katakura, Y, Koide,. "Configuration-Specific Synthesis of the Facial and Meridional Isomers of Tris (8-hydroxyquinolate) aluminum (Alq₃)" *Inorganic Chemistry* 2006 volume 45, pp 5730-5732 doi:10.1021/ic060594s.
- [22] -Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1997. Toxicological Profile for chloroform. Atlanta, GA: Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- [23]-[http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no_produit=2659 -topref_303_1](http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no_produit=2659-topref_303_1) National Fire Protection Association, *Fire protection guide to hazardous materials*. 13th ed. Quincy, Mass. : NFPA. (2002).
- [24]- Lide, D.R., *Handbook of organic solvents*. Boca Raton : CRC Press. (1995).

CHAPITRE III

Aperçu sur le Plomb et sur le Bismuth

1). Aspects théoriques sur le Plomb

1.1 Introduction :

Le plomb est présent naturellement dans l'environnement. Cependant, la plupart des concentrations en plomb que l'on trouve dans l'environnement sont le résultat des activités humaines. Généralement, les carburants représentent la source principale d'émission du plomb dans l'environnement. Mais, il existe d'autres ressources d'émissions telles que les procédés industriels et la combustion des déchets solides. L'exposition à long terme à des niveaux de plomb relativement bas ou l'exposition à court terme à des niveaux élevés peuvent affecter gravement la santé humaine.

1.2. Les sources du plomb :

Le plomb est un métal bleu grisâtre, il se trouve principalement dans les gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques où il est présent essentiellement sous forme de sulfure. Il est redistribué via l'altération dans toutes les roches sous forme de carbonate (cérusite), de sulfate (anglésite) et peut se substituer au potassium dans les roches silicatées et les phosphates. Il s'agit cependant d'un métal dont les composés sont très peu hydrosolubles et de faible mobilité géochimique.



Forme naturelle cristallisée du sulfure de plomb.

1.3. Les caractéristiques physico-chimiques du plomb :

Le plomb existe sous les états d'oxydation (0), (+II) et (+IV), mais dans l'environnement, il est principalement sous l'état (+II). Le degré (+IV) n'existe que dans des conditions oxydantes sévères. Le degré (+II) est stable dans pratiquement toutes les conditions environnementales.

Le plomb est rarement sous sa forme élémentaire. Il existe sous forme métallique, inorganique et organique. Il prend une forme inorganique lorsqu'il est associé à certains composés pour former les sels du plomb. Parmi les sels de plomb les plus fréquemment rencontrés, on retrouve ceux des chlorures, du chromate, du nitrate, des phosphates et des sulfates.

Quant au plomb organique, il se présente le plus souvent sous forme de plomb tétra méthyle et de plomb tétra éthyle, deux additifs utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans les essences. Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans le Tableau 1

Tableau.1 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb.

Numéro atomique	82
Masse atomique	207.2 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1.8
Masse volumique	11.34 g.cm ⁻³ à 20 °C
Température de Fusion	327 °C
Température d'ébullition	1755 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0.154 nm
Rayon ionique	0.132 nm(+2) ; 0.084nm (+4)
Isotopes	4
Energie de première ionisation	715,4 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1450,0 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	3080,7 kJ.mol ⁻¹
Energie de quatrième ionisation	4082,3 kJ.mol ⁻¹
Energie de cinquième ionisation	6608 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	(Pb ²⁺ / Pb)=- 0,13 V ; (Pb ⁴⁺ / Pb ²⁺)=-1,5 V

La corrosion chimique du plomb est très lente. Lorsque le plomb est en contact avec de l'air humide, Une fine couche d'oxyde de plomb (PbO) se forme à la surface du métal. En présence de l'eau et de l'oxygène, le plomb métallique est converti en hydroxyde de plomb (Pb(OH)₂).

1.4. Solubilité du plomb et de ses composés :

Le plomb élémentaire ne se dissout pas dans l'eau sous les conditions normales (20°C, et pression = 1 bar). Le plomb se lie fréquemment au soufre sous forme de sulfure (S²⁻), ou au phosphore sous forme de phosphate (PO₄³⁻). Sous ces formes, le plomb est extrêmement insoluble, et il est alors immobilisé dans l'environnement.

Le plomb métallique est résistant à l'acide sulfurique. Il est par contre rapidement dissout dans l'acide nitrique. Les sels du plomb sont généralement solubles dans l'eau, surtout si elle contient des nitrates ou des sels d'ammonium. Par contre, la présence dans l'eau de sels calcaires peut empêcher sa solubilisation.

1.5. Spéciation du plomb en phase aqueuse :

Dans la phase aqueuse, le plomb peut se trouver soit sous forme d'ions libres (Pb²⁺) soit sous forme de complexes. Sa concentration dans les eaux naturelles est de l'ordre de 10⁻⁹ M à 10⁻⁸ M. Comme pour l'ensemble des éléments chimiques, sa spéciation en phase aqueuse est fortement contrôlée par les deux paramètres qui sont le pH et le potentiel redox ainsi que par le type et la concentration de l'agent complexant présents dans la solution. À cause de son caractère acide, ce plomb ne s'hydrolyse qu'à des pH neutres ou alcalins.

1.6. Les sources du plomb dans l'environnement :**➤ Les sources naturelles :**

Le plomb est présent dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère. La concentration moyenne en plomb de la croûte terrestre serait de l'ordre de 13 à 16 mg/kg. Dans l'air, les émissions de plomb provenant de poussières volcaniques véhiculées par le vent sont estimées entre 540 et 6 000 tonnes/an.

D'autres processus naturels, comme la dégradation et l'érosion du sol (contenant entre 50 et 75 mg de plomb par kg de sol) et les feux de forêt, contribuent de façon significative à la libération de plomb.

Mais généralement, ces processus naturels ne conduisent que rarement à des concentrations élevées de plomb dans l'environnement.

Tableau. 02 : Émissions atmosphériques naturelles de plomb .

Sources	Emissions (en kt/an)
Érosion du sol 0,3 – 7,5	0.3-7.5
Particules marines 0 – 2,8	0-2.8
Volcans 0,5 – 6	0.5-6
Feux de forêts 0,1 – 3,8	0.1-3.8

1.7. Utilisations industrielles :

La demande mondiale de plomb est passée de 4,5 Mt en 1970 à 6,7 Mt en 2003 .

Le plomb dispose de propriétés intéressantes, flexibilité, résistance à la corrosion et à certains rayonnements, densité élevée, qui le rendent utile pour des usages variés. Ainsi sa flexibilité et sa température de fusion peu élevée le rendent facile à travailler. Sa capacité de résistance à la corrosion le fait utiliser comme matériau étanche dans le bâtiment (feuilles de plomb pour les toitures, peintures au plomb) et pour des équipements en contact avec des acides (batteries plomb-acide, production d'acides). Sa densité élevée lui permet d'être une protection efficace contre les radiations ou le bruit .

1.8. Les principales applications du plomb sont les suivantes :

Batteries plomb-acide;

Pigment et autres composés (notamment des stabilisants dans certains plastiques et caoutchoucs) ;

Plaminés et extrudés (feuilles de plomb), utilisés majoritairement dans le secteur de la construction, notamment pour les toits ;

Alliages, principalement les alliages étain-plomb (soudure), surtout dans l'industrie électronique ;

Verres et céramiques ;

Peintures ;

Gaines de câbles ;

1.9. Pollution du plomb dans l'environnement :

1.9.1. Pollution atmosphérique par le plomb :

Le plomb libéré dans l'atmosphère est une source majeure de contamination environnementale. Une fois déposé sur le sol et sur les plantes ainsi que dans les eaux de surface, il peut s'introduire dans la chaîne alimentaire. Les particules de plomb peuvent être transportées sur des distances considérables dans l'atmosphère, parfois jusqu'à être déposées via les précipitations. Le plomb transporté par l'air provient des effluents industriels et de l'utilisation des essences au plomb. A cause de l'utilisation de plomb dans l'essence un cycle non naturel de plomb a été créé. Le plomb est brûlé dans les moteurs des voitures, ce qui crée des sels de plomb (chlorures, bromures,). Ces sels de plomb pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire des fumées d'échappement des voitures .

Les particules les plus grandes retombent au sol immédiatement et polluent les sols ou les eaux de surface, les particules plus petites parcourent de longues distances dans l'air et restent dans l'atmosphère. Une partie de ce plomb retombe sur terre lorsqu'il pleut. Ce cycle du plomb provoqué par les productions de l'homme est beaucoup plus étendu que le cycle naturel du plomb. Dans l'atmosphère, le plomb inorganique est principalement sous forme particulaire. Les principales formes du plomb (inorganique) dans l'air sont des carbonates, des oxydes et des sulfates .

1.9.2. La contamination de l'eau par le plomb :

Le plomb peut être présent dans l'eau, suite à des rejets industriels ou des transferts entre les différents compartiments de l'environnement (sols pollués, retombées atmosphériques, épandage de boues de stations d'épuration...).

Le plomb étant un métal peu mobile, il a tendance à s'accumuler. Éliminé de l'eau soit par migration vers les sédiments où il est retenu par adsorption sur la matière organique et les minéraux d'argile, soit par précipitation comme sel insoluble (carbonate, sulfate ou sulfure), ce qui réduit le risque de contamination du milieu aquatique à court terme. La quantité de plomb restant en solution sera fonction du pH. Néanmoins, d'importantes quantités de plomb stockées dans les sédiments depuis plusieurs années pourraient être libérées à la suite de perturbations climatiques et entraîner une pollution hydrique. Le plomb dans les rivières est principalement sous forme de particules en suspension. En moyenne les rivières contiennent entre 3 et 30 ppm. L'eau de mer contient de faibles quantités de plomb 2-30 ppm[.

1.10. Le plomb dans les organismes aquatiques

Le plomb s'accumule dans le corps des organismes aquatiques. Ils souffrent des conséquences d'un empoisonnement au plomb. Chez les crustacés ces effets se font ressentir même si de très petites concentrations de plomb sont présentes. Les fonctions des phytoplanctons peuvent être perturbées lorsque le plomb est présent. Le phytoplancton est une source importante d'oxygène dans les mers et beaucoup d'animaux marins plus gros s'en nourrissent. Le phytoplancton contient environ 5-10 ppm de plomb (masse sèche), les poissons d'eau douce environ 0.5-1000 ppm, et les huîtres environ 500 ppm .

1.10.1. Le plomb dans l'eau potable L'eau se charge de plomb au cours de son transport jusqu'au robinet du consommateur de plusieurs façons :

La présence de canalisations en plomb, est le paramètre principal. En effet Les canalisations en plomb ont été utilisées pour alimenter les villes en eau potable dès la période romaine.

D'autres matériaux sont susceptibles d'émettre dans l'eau des quantités significatives de plomb :

les alliages de cuivre, qui comportent 5 % du plomb, l'acier galvanisé qui comporte 1% du plomb, les soudures dites à l'étain, utilisées pour assembler les réseaux en cuivre et qui contiennent 60 % du plomb, et même le PVC stabilisé avec des sels de plomb. Plus l'eau reste longtemps dans les tuyaux, plus la concentration du plomb dans l'eau de robinet est élevée.

1.10.2. Le plomb dans les sols :

Dans les sols, la présence de plomb est naturelle (les teneurs naturelles des sols en plomb sont en moyenne de 32 mg.kg-1. Elle résulte également des retombées atmosphériques et des rejets industriels tels que les fonderies et la pétrochimie.

Le plomb est lié aux phases solides du sol par adsorption, précipitation, formation de complexes ioniques ou chélates. Le plomb présente une forte réactivité vis à vis des oxydes de fer et de manganèse mais également vis à vis des phosphates et la matière organique . La mobilité du plomb dans le sol est très faible, il a ainsi tendance à s'accumuler dans les horizons de surface et plus précisément dans les horizons riches en matière organique et de surface et plus précisément dans les horizons riches en matière organique et spécialement pour des sols ayant au moins 5 % de matière organique et un pH supérieur à 5 .

La formation de sulfure de plomb, forme très insoluble, explique également l'accumulation du Plomb en surface des sols. Les facteurs affectant la mobilité et la biodisponibilité du plomb dans les sols sont donc : Le pH, en effet à pH acide ou neutre, les ions Pb^{2+} et $Pb(OH)^+$

prédominant dans la solution du sol ; quand le pH augmente, ces formes sont remplacées par $Pb(OH)_2$, $Pb(OH)_3^-$ et $Pb(OH)_4^{2-}$

La texture du sol (surtout la teneur en argile), La teneur en matière organique.

1.11. La toxicité du plomb :

L'exposition au plomb peut entraîner des effets nocifs sérieux sur la santé, et peut même être mortelle à de fortes doses. Le plomb peut s'accumuler dans le corps, et son exposition, même à de très faibles doses, peut s'avérer dangereuse. Le plomb est particulièrement nocif pour les nourrissons, les jeunes enfants et les femmes enceintes, et peut nuire de façon permanente au développement des enfants, y compris le développement intellectuel et le développement comportemental [46].

1.11.1. Les voies d'exposition :

Le plomb peut pénétrer dans l'organisme humain par trois voies [47] :

Par inhalation de vapeur de plomb ou de poussières

Par ingestion, qu'il s'agisse du plomb d'abord inhalé et ingéré à la suite des processus d'épuration pulmonaire, ou du plomb ingéré directement avec les aliments ou avec les poussières se trouvant sur les mains ou les objets portés à la bouche notamment chez le jeune enfant.

Par voie cutanée, plus rarement

L'importance relative de ces différentes voies diffère selon qu'il s'agit d'un enfant ou d'un adulte.

1.11.2. Les sources d'exposition humaine au plomb :

Alimentation

L'ingestion d'aliments contenant du plomb est une voie d'exposition au plomb :

Les plantes contaminées par dépôt de poussières de plomb ou par le sol,

Les produits d'origine animale,

Les produits industriels contaminés lors de la production,

La consommation d'eau de boisson issue des réseaux de distribution d'eau

potable, chargée en plomb lors de son séjour dans des canalisations en plomb (conduite ou soudures).

L'inhalation de poussières fines émises dans l'atmosphère à partir de sources

général du plomb est une voie d'exposition au plomb. Les fumées de cigarettes contiennent également de très faibles quantités de plomb.

Les peintures anciennes peuvent contenir de 5 à 40 % de plomb.

L'ingestion d'écaillés de peintures déposées par exemple sur le sol en habitat ou en extérieur constitue une voie d'exposition au plomb, et particulièrement pour les enfants. Les poussières de peintures peuvent également être inhalées dans les habitats.

1.11.3. Les principaux effets toxiques du plomb pour l'homme :

Le saturnisme désigne l'ensemble des manifestations de l'intoxication par le plomb. Les coliques de plomb sont les effets toxiques les plus connus du métal mais ses principaux organes cibles sont : le système nerveux, les reins et le sang [48]. Le plomb est responsable d'atteintes neurologiques. En cas d'intoxications massives, l'effet neurotoxique du plomb peut se traduire par une encéphalopathie convulsivante pouvant aller jusqu'au décès. En cas d'intoxication moins sévère, on a observé des troubles neurocomportementaux et une détérioration intellectuelle. Le plomb bloque plusieurs enzymes nécessaires à la synthèse de l'hémoglobine. Ces effets sanguins aboutissent à une diminution du nombre des globules rouges et à une anémie.

Aperçu sur Le Bismuth

2) Historique

Le nom Bismuth provient de l'allemand Wismuth, tiré peut-être du mot «Weise Masse» qui signifie masse blanche. Le bismuth a été connu depuis l'Antiquité, de sorte qu'aucune personne n'est créditée de sa découverte, les Incas l'utilisés avec le cuivre et l'étain dans un alliage de bronze spécial pour la fabrication de couteaux. Longtemps confondu avec le plomb et/ou l'étain, il a été séparé du plomb et identifié en 1753 par Claude Geoffroy [46].

3) Définitions

Le bismuth est un élément lourd ($d = 9,780$), obtenu à partir de son minerai bismite, appartient à la famille des pnictogènes, de symbole Bi, de masse 209 et de numéro atomique 83. Le seul isotope naturel du bismuth, est le bismuth 209, a longtemps été considéré comme le plus lourd de tous les isotopes stables. En réalité il a été montré en 2003 qu'il était radioactif avec une demi-vie considérable, de 19.10^{18} années, soit plus d'un milliard de fois l'âge de l'univers .

Sa nature instable avait été prévue théoriquement. Il se désintègre par transition α d'énergie 3,14 MeV pour donner du thallium 205, stable du fait de sa très grande demi-vie, il doit

toujours être considéré comme stable dans toutes ses applications. Mais sur le plan académique, cette découverte est importante dans la mesure où elle valide des prévisions théoriques. L'élément le plus lourd possédant au moins un isotope stable est donc le plomb.

Le bismuth métallique est blanc, cristallin et fragile avec une teinte rosâtre. C'est le plus diamagnétique de tous les métaux, et la conductivité thermique est inférieure à n'importe quel autre métal excepté le mercure. Il a une résistance électrique élevée, et a l'effet de Hall le plus élevé par rapport aux autres métaux (c'est-à-dire, la plus grande augmentation de la résistance électrique une fois placé dans un champ magnétique). C'est un métal dont tous les sels et les vapeurs sont toxiques, peu présent dans l'environnement (moins de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans l'air rural, environ $1 \text{ mg}/\text{kg}$ dans les sols). Il est présent en très faible proportion dans les organismes animaux, mais sa cinétique dans l'environnement et les organismes a été peu étudiée contrairement à celle d'autres métaux lourds. On ne lui connaît pas d'utilité en tant qu'oligo-élément. Il est réputé être le moins toxique des métaux lourds, ou en tous cas, celui dont les effets sont les plus rapidement réversibles. Le bismuth possède la particularité (qu'il partage avec l'eau, le gallium et le plutonium) d'être plus dense à l'état liquide qu'à l'état solide [46].

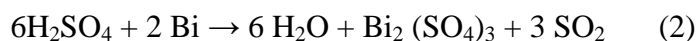
C'est un sous-produit de l'extraction du plomb, du cuivre, de l'étain, de l'argent et de l'or. Les ressources en minerai exploitable en semblent limitées.

4) Propriétés physico-chimiques

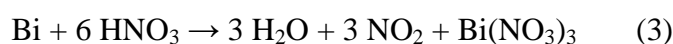
A des températures ordinaires, le bismuth est stable à la fois à l'air sec et humide. A chaleur élevée, il réagit avec l'eau pour donner l'oxyde de bismuth(III) [47].



Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré pour donner le sulfate de bismuth(III) et le dioxyde de soufre



Avec l'acide nitrique, il donne le nitrate de bismuth(III).



Le tableau3 suivant résume la majorité de ces propriétés physico-chimiques:

Tableau3 : Propriétés physico-chimiques du bismuth

Numéro atomique	83
Masse atomique	208,9804 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,9
Masse volumique	9,80 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	271 °C
Température d'ébullition	1420 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,152 nm
Rayon ionique	0,074 nm (+5) ; 0,120 nm (+3)
Isotopes	1
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
Energie de première ionisation	703,0 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1610,0 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	2466,0 kJ.mol ⁻¹
Energie de quatrième ionisation	4362,3 kJ.mol ⁻¹
Energie de cinquième ionisation	5394,0 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	0,32 V (Bi ³⁺ /Bi)

5) Composés de bismuth

Avec d'autres éléments, le bismuth forme des composés trivalents, plus fréquents, et des composés pentavalents. Beaucoup de propriétés chimiques de Bi sont similaires à ceux de l'arsenic et l'antimoine, même s'ils sont moins toxiques que les dérivés de ces éléments plus légers [48].

A des températures élevées, les vapeurs du métal se combinent rapidement avec l'oxygène pour former le trioxyde Bi₂O₃ [49].

6) Utilisations

En États-Unis à titre d'exemple, 1090 tonnes de bismuth ont été consommés en 2008, dont 55% pour l'industrie chimique (produits pharmaceutiques, des pigments et produits cosmétiques), 34% comme additifs métallurgiques pour le coulage et la galvanisation, 7% pour la fabrication d'alliages, les soudures et les munitions, le reste consommé dans la recherche scientifique et d'autres applications secondaires [50]. Les plus importants secteurs d'utilisation de bismuth sont les suivants:

✓ Le bismuth sous ces différentes formes a été largement utilisé dans le traitement de l'ulcère gastro-duodéal et dans diverses indications digestives, tels que diarrhée, constipation, colites. Le nitrate de bismuth basique, $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ était utilisé pour enduire les pansements pour brûlure. En France et entre 1964 et 1974, la consommation de bismuth en thérapeutique a été multipliée par quatre pour atteindre 800 tonnes par an. Le bismuth était utilisé à posologie élevée, sans période d'interruption, sans aucune limitation de durée. Pourtant les précautions d'emploi clairement précisées avant 1910 demandaient que le bismuth soit prescrit en cures discontinues,

✓ Un support pour les carburants U-235 et/ou U-233 dans les réacteurs nucléaires [51],

✓ Fusible (en électricité): On utilise fréquemment comme fil fusible, un alliage de bismuth et d'étain (40% / 60%), qui possède un point de fusion très bas,

✓ Fusible (protection incendie): Dans les installations d'extinction par pulvérisation d'eau (souvent appelé «sprinkler») on utilise comme obturateur un mélange eutectique, de bismuth (50%), cadmium (12,5%), plomb (25%) et étain (12,5%), fondant à 47 °C,

✓ Verre, céramique: L'oxynitrate de bismuth (BiONO_3) est utilisé comme pigment blanc dans le verre et dans la céramique, alors que l'orthovanadate de bismuth BiVO_4 est utilisé comme pigment vert-jaune. Pour l'émaillage, on utilise du borosilicate de bismuth,

✓ Biocides: il a été utilisé dans certains désinfectants, mais comme le mercure, il a été remplacé par des produits moins toxiques et/ou facilement dégradables,

✓ Cosmétique: dans les rouges à lèvres, on utilise de l'oxychlorure de bismuth (BiOCl) ou de l'oxynitrate de bismuth (BiONO_3) pour sa brillance nacré. Le citrate de bismuth à 0,2 % est aussi utilisé dans une lotion de repigmentation des cheveux . Les ions de bismuth réagissent en effet avec la fibroprotéine du cheveu (kératine) par l'intermédiaire du soufre contenu dans cette lotion,

✓ Plomberie: l'utilisation du bismuth, en substitution au plomb pour les assemblages, est à l'étude [52],

✓ Colorant: En peinture, l'oxyde Bi_2O_3 est utilisé pour obtenir la couleur jaune,

✓ L'oxychlorure BiOCl donne un pigment blanc,

✓ Semi-conducteur à propriétés thermoélectriques: Bi_2Te_3 ,

✓ Il a été utilisé pour ignifuger le papier ou les polymères,

✓ Comme catalyseur, par exemple dans la vulcanisation du caoutchouc [51].

7) Effets du bismuth sur la santé

Son mode d'action physiopathologique a été peu étudié et n'est pas encore compris, mais en 1860, certains scientifiques mettaient déjà en garde quant à la toxicité des sels de bismuth.

Des sels de bismuth dont le salicylate de bismuth ont été testés parentéralement aux humains contre la syphilis, avec des effets secondaires graves liés à sa toxicité (gingivostomatite avec taches noires sur les gencives, haleine fétide, salivation), dégâts sur le foie, le rein, et surtout effet neurotoxiques affectant l'ensemble du système nerveux central. A la différence des autres métaux lourds, ses effets toxiques semblent disparaître après quelques mois, mais ses effets sur l'embryon ou le fœtus ne semblent pas avoir été étudiés, pas plus que ses impacts sur les ouvriers qui y ont été exposés.

Les progrès de l'épidémiologie ont permis en France dès 1974 d'attribuer de manière certaine à l'ingestion de bismuth médicamenteux des encéphalopathies survenant généralement en 2 phases. Après environ un millier de cas repérés, en France, et d'autres en Australie, le bismuth est finalement interdit à haute dose dans les médicaments. Il reste utilisé avec succès dans les affections de la sphère ORL à très faibles doses (oligothérapie) et par exemple, dans certains pays, sous forme de «sous-citrate de bismuth-colloïdal» (citrate (DENOL) et complexe citrate de bismuth-ranitidine). Ces produits sont uniquement autorisés contre l'ulcère gastroduodéal où le bismuth semble assez toxique pour tuer la bactérie *Helicobacter pylori*, laquelle induit généralement ce type d'ulcère et est très résistante. Les doses de bismuth dans ce médicament sont toutefois bien plus faibles que celles qui étaient prescrites avant 1974 et chaque phase de traitement ne peut aujourd'hui excéder un mois maximum avec, entre deux traitements, un arrêt minimal de deux mois [46].

8) Effets du bismuth sur l'environnement

Le métal bismuth n'est pas considéré toxique et ne constitue pas une menace pour l'environnement. Les composés du bismuth ont généralement une solubilité très basse mais ils devraient être manipulés avec soin, car il y a peu d'informations sur leurs effets sur l'environnement [46].

Référence

[46]- C. K. Gupta, N. Krishnamurthy, Extractive Metallurgy of Rare Earths, CRC Press, 2005.

[47]- N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements 2nd Edn., Oxford: Butterworth - Heinemann. ISBN 0-7506-3365-4, (1997).

[48]- S. Thomas; M. Eagleson, Concise encyclopedia chemistry, Walter de Gruyter, p. 136, (1994).

[49]- S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, A. G. Mackie, R. G. Pritchard, Chemistry of arsenic, antimony, and bismuth. Nicholas C. Norman ed. Springer, pp. 67–84. ISBN 075140389X, (1998).

[50]- J. Lohse, S. Zangl, R. Groß, C. O. Gensch, O. Deubzer, Adaptation to Scientific and Technical Progress of Annex II Directive 2000/53/EC".

[51]- C. R. Hammond, The Elements, in Handbook of Chemistry and Physics 81st edition, CRC Press, ISBN 0849304857, (2004).

[52]- B. A. Fowler, Bismuth, In Friberg, Handbook on the Toxicology of Metals (2nd ed.), Elsevier Science Publishers, pp. 117, (1986).

partie

expérimentale

1. Introduction:

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'extraction du plomb et du bismuth à partir d'une solution aqueuse contenant ces deux éléments, par un nouveau extractant dérivé de la 8-hydroxyquinoléine c'est le 7-dioctylaminométhylquinolin-8-ol. La technique d'extraction utilisée est l'extraction liquide-liquide. Le plomb et le bismuth en phase aqueuse sont analysés séparément par l'UV-visible. Plusieurs tests d'extraction sont réalisés pour étudier les effets des paramètres suivants sur le rendement de l'extraction ;

- ❖ Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre
- ❖ La concentration initiale de l'élément à extraire (plomb et bismuth)
- ❖ Le pH initiale de la phase aqueuse
- ❖ La concentration de l'extractant
- ❖ Le rapport volumique phase organique /phase aqueuse
- ❖ Effet d'ions commun
- ❖ Effet de la température (étude thermodynamique)

2- Réactifs et produits utilisés : Les réactifs et les solvants utilisés dans les différentes étapes de cette étude sont :

Réactif	Formule	Fournisseur
Chloroforme	CHCl ₃	Riedel-de haen
Tampon pH=4		BioCHEM
Acétate d'éthyle	C ₄ H ₈ O ₂	BHO PROLABO
Acide chloridrique	HCl	Riedel-de haen
Acide nitrique	HNO ₃	Riedel-de haen
Nitrate de plomb	Pb(NO ₃) ₂	panKeac
Nitrate de sodium	NaNO ₃	panKeac
Arsinazo	C ₂₂ H ₁₈ As ₂ N ₄ O ₁₄ S ₂	Fluka
Nitrate de bismuth basique	BiO(NO ₃)	ALDRICH
7-dioctylaminométhylquinolin-8-ol	DOAMQ	Syntitiser par notre encadreur
koH potasse	koH	Riedel-de-Haine
8-hydroxyquinoléine	C ₉ H ₇ NO	ALDRICH

3- Appareils et instruments de mesure

- ❖ Les agitations sont faites sur des agitateurs magnétiques DAIHANA Lab COLTD
- ❖ Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre type Bante instrument
- ❖ 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)
- ❖ Micro –pipettes de volumes variables 100 μ l
- ❖ Verrerie ordinaire (bécher, erlenmeyer, fioles jaugé , ampoule à décanté ...)
- ❖ L'analyse quantitative des concentrations en phase aqueuse est faite sur un spectromètre d'absorption UV-Visible type SCHOTT instrument

4. Méthode d'analyse

Le suivi de la concentration du plomb et du bismuth avant et après extraction a été réalisé par la spectrophotométrie UV/Visible en utilisant l'Arsenazo(III) comme agent complexant pour le plomb et l'iodure de potassium comme complexant pour le bismuth .

5. Préparation des solutions :

5.a)préparation de la solution mère de nitrate de plomb à $8 \cdot 10^{-3}M$:

Dans une fiole jaugée de 1 L, on a introduit 2.64 g de nitrate de plomb (331.2 g/mol), nous avons solubilisé cette quantité dans le minimum d'eau distillé, puis on a complété, avec l'eau distillé jusqu'au trait de jauge. A partir de cette solution mère on a préparé des concentrations dilués de 8 a 167 ppm.

5.b) préparation de la solution mère de nitrate de bismuth à $8 \cdot 10^{-3}M$

Dans une fiole jaugée de 1L, on a introduit 3.88g de nitrate de bismuth (485.07 g/mol), nous avons solubilisé cette quantité dans le minimum d'une solution 1,0 M d'acide sulfurique, puis on a complété, avec l'eau distillé jusqu'au trait de jauge. A partir de cette solution mère on a préparer des concentrations diluée de 8 a 167 ppm.

5.c)préparation de la solution d'Arsenazo(III) $10^{-4}M$

Dans une fiole jaugée de 100ml, on a introduit 0.007 g d'arsenazo (776.37g/mol), nous avons solubilisé cette quantité dans le minimum d'eau distille, puis on a complété avec l'eau distille jusqu'au trait de jauge.

5.d) préparation de la solution de l'extractant le DOAMQ à $10^{-3}M$

Dans une fiole jaugée de 200ml, on a introduit 0.08 g de DOAMQ (398g/mol), nous avons solubilisé cette quantité dans le minimum de chloroforme, puis on a complété avec le chloroforme jusqu'au trait de jauge.

6. Procédé de l'extraction

Les expériences d'extraction des deux éléments par le DOAMQ ont été réalisées dans des erlenmeyers de 50ml un volume de 10ml de la solution de l'élément à extraire est mis en contact avec un même volume de la solution de l'extractant et le tout est soumis à une agitation pendant des temps différents allant de 10 à 120minutes à la température de 22°C après la fin de l'agitation les deux phases sont séparées par décantation et la teneur en métal de la phase aqueuse avant et après l'extraction est déterminée par dosage spectrophotométrie en présence de l'agent complexant des deux métaux ;

Le procédé d'extraction est schématisé dans la figure N°1 suivante :

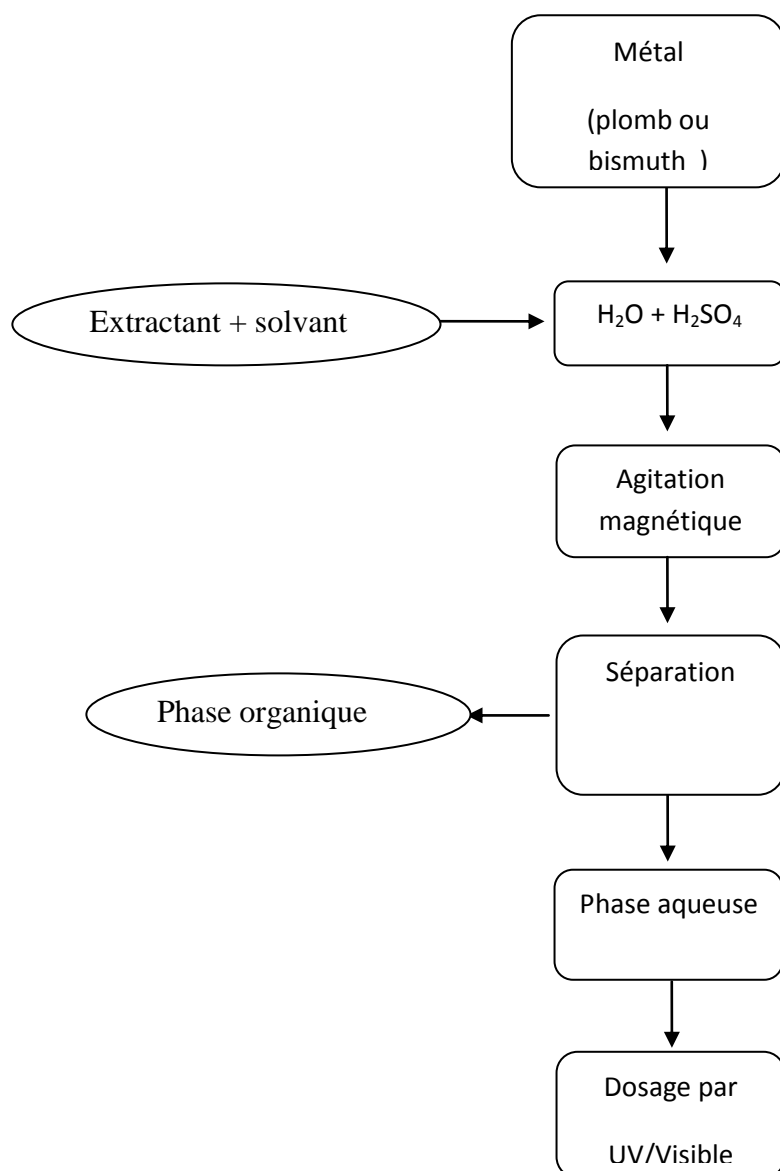


Fig1: Procédé d'extraction Liquide - Liquide

7. Etude paramétrique

Dans cette étude on a suivi l'influence de quelques paramètres sur l'extraction liquide liquide des éléments étudiés (plomb et bismuth) tels que la concentration initiale de la solution aqueuses en plomb ou Bismuth, le temps de contact, le pH initial de la phase aqueuse la force ionique de la phase aqueuse; le rapport molaire et la température .

7.1 Courbe d'étalonnage :

A partir des solutions diluées en plomb et en bismuth, on a déterminé l'absorbance de chaque concentration.

Pour le Bismuth :

L'ajout d'une solution de KI 10% sur une solution de Bi(III) donne formation du complexe tetraiodure bismuthate ($[\text{BiI}_4]$) en solution. Le complexe est très stable en milieu acide sulfurique, de couleur jaune et qui absorbe dans le domaine visible à $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$

Pour le plomb : l'ajout d'Arsénazo(III) à donne formation du complexe stable à pH 4.3 de couleur violette qui absorbe dans le visible à $\lambda_{\text{max}} = 655 \text{ nm}$

7.2 Effet du rapport molaire extractant /metal:

L'étude de ce paramètre est réalisée en fixant tous les autres paramètres et on ne faisant varier que le rapport entre le nombre de mol de l'extractant dans la phase organique/ le nombre de mol du métal dans la phase aqueuse.

7.3 Effet de la concentration initiale

L'étude de ce paramètre est réalisée en fixant tous les autres paramètres et on ne faisant varier que la concentration initiale en métal

7.4 Effet du temps de contact

Dans des erlenmeyers, on mis en contact et sous agitation magnétique 5 ml d'une solution de métal à la concentration, **41ppm** avec un même volume d'extractant, 10^{-3} mol/l pendant des temps bien déterminé (2, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 120 et 360 minutes, A la fin du temps fixé on sépare les deux phases par décantation et on dose la quantité de bismuth dans la phase aqueuse par UV/visible.

7.5 Effet de pH initial

L'extraction de métal est réalisée à partir de plusieurs solutions de métal (10 ml) ayant la même concentration, 41ppm mais à des pH initiaux différents. Le réglage de pH est effectué par ajout d'une solution de HNO_3 et KOH . Le temps d'agitation est égal au temps d'équilibre trouvé. Après ce temps les deux phases sont séparées et le métal est dosé, dans la phase aqueuse, par spectrophotométrie UV/visible.

7.6 Effet de force ionique de la phase aqueuse

A chaque mélange de solutions de métal de mêmes concentrations initiales, 41ppm même volume (10 ml), même pH initiale et même volume de d'extractant de $C = 10^{-3}$ mol/l, on ajoute des quantités bien déterminées de KNO_3 . Chaque mélange est soumis à une forte agitation pendant le temps d'équilibre. Après ce temps les deux phases sont séparées et le métal est dosé dans la phase aqueuse par spectrophotométrie UV/visible.

7.8 Effet de la température

Dans des erlens, on met en contact et sous agitation sur plaque chauffante avec régulateur de température, 10 ml d'une solution de bismuth de 41ppm avec un même volume d'extractant de $C = 10^{-3}$ mol/l aux températures 22, 30, 40, 45, 50 et 55 °C. Après le temps de contact, on sépare les deux phases par décantation et on dose la quantité de bismuth dans la phase aqueuse par UV/visible.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

Notre travail porte sur l'extraction liquide –liquide du plomb(II) et le bismuth par le **7-((dioctylamino)méthyl)quinolin-8-ol** dérivée de la 8-Hydroxyquinoline . L'analyse des ions métalliques avant et après extractions a été déterminée par la spectrophotométrie UV/visible qui est une méthode très sensible, en utilisant comme complexant l'Arsénazo (III) pour le plomb et iodure de potassium pour le bismuth.

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

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

$$R = [M(II)_{i}] - [M(II)_{aq}] / [M(II)_{i}] \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{coefficient de distribution } D = [M(II)_{ext}]_{org} / [M(II)_{aq}] \quad (2)$$

A. Synthèse de le 7-((dioctylamino)méthyl)quinolin-8-ol :

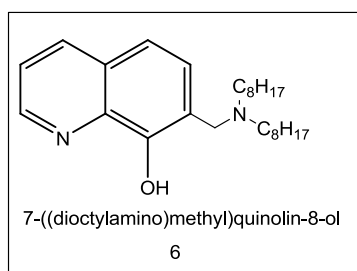
3. Protocole de synthèse :

Le but de cette synthèse est de passer d'un complexant qu'on ne peut pas utiliser en extraction liquide-liquide (complexe de métal soluble dans la phase aqueuse) à un extractant qui donne des complexes insolubles en phase aqueuses et solubles dans les milieux organiques.

La réaction de synthèse a été effectuée au laboratoire (LCMT) de Mr le professeur Didier Villemin à Caen – France par notre encadreur selon le mode opératoire suivant:

De la dioctylamine (1.07g .10⁻²M) et la solution de formaldéhyde 37% (0.36ml, >210⁻²M) sont ajoutée à la 8-hydroxyquinoléine (0.72g, 2.10⁻²M) dans 10ml d'éthanol .De l'acide chlorhydrique concentré (0.3ml) est ensuite ajouté au mélange réactionnel, puis est agité et porté au micro onde pendant 6 minute. Après refroidissement, un précipité est obtenu, puis lavé par le diethylether (10ml) .Un produit solide jaune.

Les analyses spectroscopiques IRTF, ¹H RMN et de masse.ont montrés que l'extractant possède la structure proposée dans le schéma suivant:



Aspect Solide jaune

T_f : 252°C

M_m : C₂₆H₄₂N₂O :398.33g

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 0.75-0.90 (m, $2 \times 3\text{H}$, CH_3), 1.10-1.40 (m, $2 \times 10\text{H}$, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.86-1.90 (m, $2 \times 2\text{H}$, NCH_2CH_2), 2.87-2.89 (m, $2 \times 2\text{H}$, NCH_2), 4.48 (s, 2H , $\text{NCH}_2\text{Ar}_{\text{o or p}}$), 4.56 (s, 2H , $\text{NCH}_2\text{Ar}_{\text{o or p}}$), 7.10-7.60 (m, $2 \times 3\text{H}$, $\text{ArH}_{\text{o,p}}$), 8.02-8.18 (m, $2 \times \text{H}$, $\text{ArH}_{\text{o,p}}$), 8.66-8.80 (m, $2 \times \text{H}$, $\text{HAr}_{\text{o,p}}$). (^{13}C (CDCl_3): δ (ppm)=14.10, 15.32, 22.79, 26.91, 29.13, 31.68, 47.81, 50.50, 52.16, 150.98, 148.55, 138.02, 136.27, 128.45, 127.18, 121.39, 122.92, 118.81. IR (cm^{-1}): 3359, 2923, 1504, 1464, 1374. SM (m/z): 399 (30 M+H), 242 (100), 158 (30). ESI-HRMS calculé pour $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{O}$ 399.3375, trouvé 399.336. Rapport 60/40.

4. Test de solubilité

L'extractant synthétisé est insoluble dans l'eau et les solvants organiques apolaires (hexane, cyclohexane, ...) mais soluble dans les alcools (éthanol et méthanol), chloroforme, dichlorométhane et acétate d'éthyle comme est montré dans le tableau suivant ;

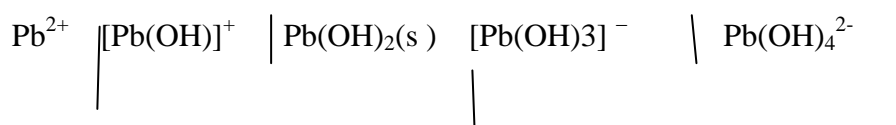
Solvants	Hexane	Ethanol	Eau	Acétate d'ethyle	Chloroforme
Solubilité du DOAMQ	insoluble	soluble	Insoluble	soluble	Soluble

Dans la suite de notre travail, nous avons utilisé le chloroforme vue sa disponibilité comme solvant adéquat pour notre extractant .

B. Etude de l'extraction du plomb

1. Etude de la prédominance des espèces métalliques (Pb^{2+})

Le plomb se présente sous sa forme libre (Pb^{2+}) dans les milieux aqueux légèrement acides, voire neutre (pH=7,6). Il peut aller même jusqu'au pH égal 7,45, tout dépend de la concentration de l'ion métallique et la nature du contre ion dont le plomb est associé []. Au-delà de ce pH, il se forme le complexe d'hydroxyde de plomb hydrosoluble. A pH supérieur à 10,1, le plomb (II) se précipite. On présente les intervalles de prédominance des espèces de plomb en fonction du pH (voir schéma)



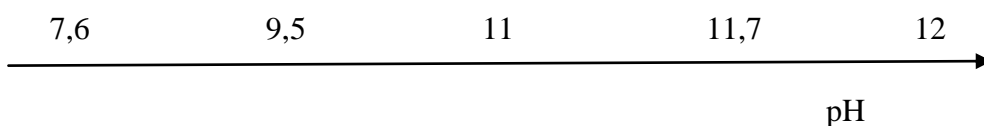


Schéma. Formes d'espèces de plomb (II) en fonction du pH

4 Dosage par spectrophotométrie UV/visible de Pb(II)

L'ajout d'une solution d'Arsénazo (III) sur une solution de plomb (II) donne formation du complexe plomb Arsénazo en solution. Le complexe est très stable en milieu acide (tampon pH=4), de couleur violette et qui absorbe dans le domaine visible à $\lambda_{\max} = 655 \text{ nm}$

On a effectué la mesure de l'absorbance des solutions de Pb(II) de concentrations différentes dans les conditions suivantes:

Dans la 1^{ère} cuve en quartz, on introduit 1 mL de la solution de Pb(II) et 3ml de tampon, 1,0 mL de solution d'une solution d'Arsénazo

➤ Dans la 2^{ème} cuve en quartz (solution à blanc), on introduit 4 mL d'eau distillée

3. Courbe d'Etalonnage :

La courbe d'étalonnage obtenue, réalisée sous les conditions citées dans la partie expérimentale est une droite dans le domaine des concentrations du plomb(II) utilisé dans nos extraction.

Tableau1 : La concentration de Pb^{2+} en fonction de l'absorbance :

Concentration de pb^{2+} en ppm	8	12.5	20.72	41.5
A	0.422	0.452	0.570	0.784

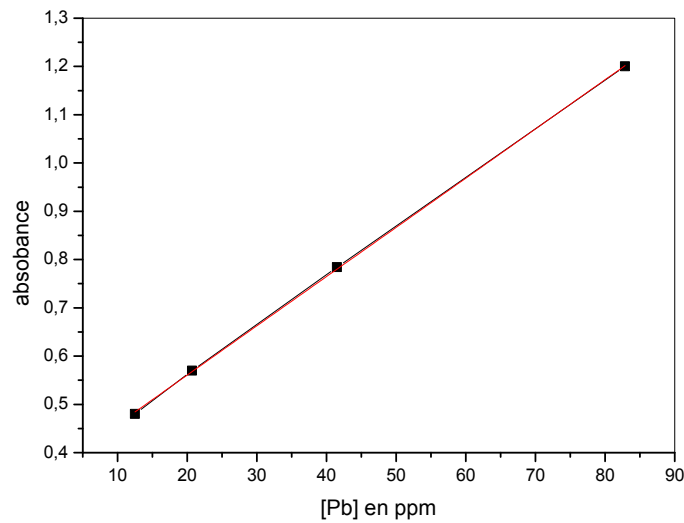


Figure1 : la courbe d'étalonnage

$$T=20^{\circ}\text{C} \quad \text{pH}_i=4.5$$

- La courbe ci-dessus est présente une linéarité sur l'intervalle de concentration choisis avec un facteur de corrélation 0.997.

La droite de cette figure a comme équation la relation suivante :

$$\text{Abs} = 0.0108 [\text{Pb (II)}] + 0.357$$

$$[\text{Pb(II)}] = 92.6 \text{ Abs} - 33.05 \text{ en ppm}$$

5 Etude paramétrique:

Introduction

Dans le but de déterminer les conditions d'extraction de Pb(II), l'effet de plusieurs facteurs expérimentaux a été étudié. Les facteurs considérés dans ce travail sont: effet du rapport molaire extractant/plomb, pH de la phase aqueuse, concentration initiale en plomb, temps de contact, le rapport volumique entre la phase aqueuse et la phase organique, la température, la force ionique de la phase aqueuse et nature de solvant organique.

a. Effet du rapport molaire extractant/plomb

Le rapport Q entre le nombre de mole de l'extractant 7-((dioctylamino)méthyl)quinolin-8-ol dans la phase organique et le nombre de mole de plomb dans la phase aqueuse est très important

dans une extraction liquide – liquide. Grace à cette étude on peut limiter les quantités d'extractant utilisées.

Le rapport molaire est calculé selon l'expression suivante:

$$Q = \frac{\text{nombre de mol d'extractant}}{\text{nombre de mol de Pb(II)}} = \frac{(C \times V)_{\text{extractant}}}{(C \times V)_{\text{aqueux}}} = \frac{V \text{ ml} \times 1,0 \cdot 10^{-3}}{V \text{ ml} \times [\text{Pb(II)}]} \quad (3)$$

Le rendement d'extraction (Rdt) est calculé selon l'expression suivante:

$$\text{Rdt} = \frac{\text{Abs}_{av} - \text{Abs}_{ap}}{\text{Abs}_{av}} \times 100\% \quad (4)$$

où Abs_{av} et Abs_{ao} sont respectivement les absorbances des solution de plomb en présence de l'Arsénazo avant et après extraction, Les résultats de cette étude sont résumés dans le tableau et présentés dans la figure suivante:

Tableau2 : Résultats de l'effet du rapport Q sur le rendement d'extraction

Rdt (%)	4.5	5.4	10.6	40	55	60	85	85.6	85.7
Q	0.39	0.66	1.02	1.96	3.05	3.85	5,0	6.5	10

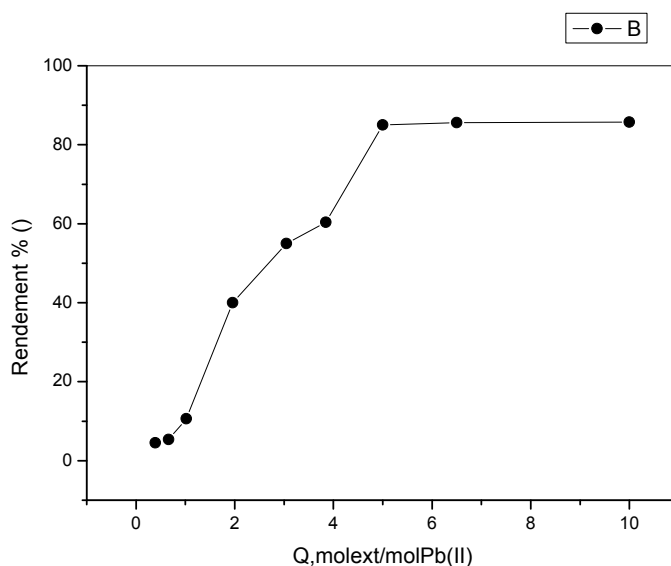


Fig2: Evolution du rendement d'extraction de Pb(II) en fonction de Q
 $V_{org} = 5,0 \text{ ml}$, $[\text{Ex}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $V_{aq} = 5 \text{ ml}$, $t = 360 \text{ mn}$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$

De la figure2, on observe que le meilleur rendement est atteint à partir d'un rapport molaire entre le nombre de mole de l'extractant dans la phase organique et le nombre de mole de plomb(II) dans la phase aqueuse égal à 5,0. Donc pour l'extraction d'une mole de Pb(II) en phase aqueuse, il faut disposer de 5,0 moles d'extractant en phase organique dans les conditions opératoires citées ci-dessus. Au de la de ce rapport le rendement d'extraction ne s'améliore pas.

b. Effet de la concentration initiale en plomb

Dans Cette étude, on a fait varier la concentration initiale en Pb^{2+} de 7 à 167 ppm dans la phase aqueuse en gardant constante la concentration de l'extractant dans la phase organique les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau3 : Résultats de l'effet de la concentration initiale en Pb^{2+} sur le rendement d'extraction :

$[Pb^{2+}]$ en ppm	7	10	20	41.5	82	165
Rdt (%)	19.2	23.06	43.5	50	40.3	33.5

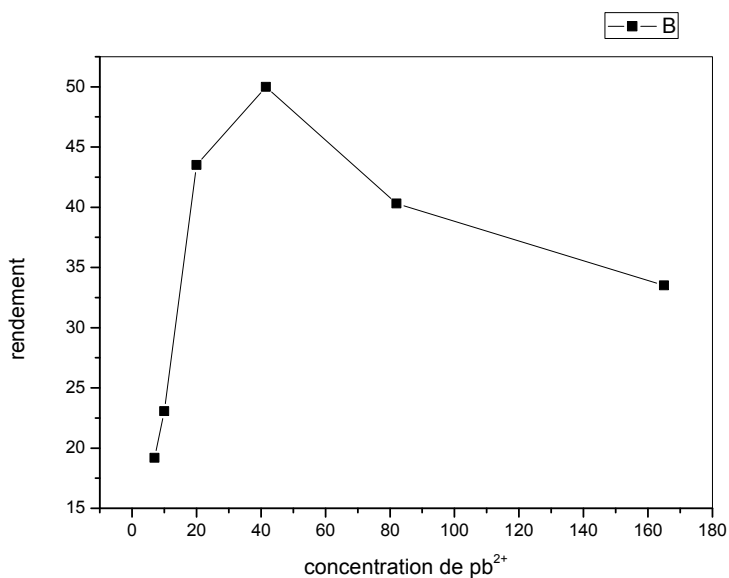


Figure3 : effet de la concentration initiale de Pb^{2+} sur le rendement d'extraction.

$T=22c^0$ $pH_i=4.5$ $t=120$ min volume de la phase aqueuse = 10 ml volume de la phase organique=10ml $[DOMAQ]=10^{-3}$ mol/l

Nous résultats montre que l'extraction de Pb^{2+} est quantitative pour des solutions de Pb^{2+} . A des concentrations qui varient entre 7 et 41.5 ppm le rendement d'extraction augmente et atteint

50% pour 41.5 ppm , au-delà de cette concentration le rendement diminue à cause de la non disponibilité de quantité suffisante d'extractant .

4.3 Effet de temps de contact :

Le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'échange Pb^{2+} entre la phase aqueuse et la phase organique est déterminé expérimentalement. Plusieurs mélange de la phase aqueuse contenant le plomb et phase organique (extractant) sont soumis à des agitations magnétiques pendant des durées de temps différentes et déterminées (allant de 20 à 120 min) . Après la séparation des deux phases par décantation, la quantité de plomb restante en phase aqueuse est déterminée par dosage spectrophotométrie U.V visible. après calculs , la courbe qui donne la variation du rendement d'extraction en fonction de la durée d'agitation est tracée(tableau4, fig4) .Le temps d'équilibre est le temps à partir duquel le rendement d'extraction reste constant .

Tableau4 : Résultats du rendement d'extraction en fonction du temps de contact

Temps en min	0	5	15	25	35	45	60
Rdt(%)	0	41.4	54.36	68.8	85.7	87.5	87.40

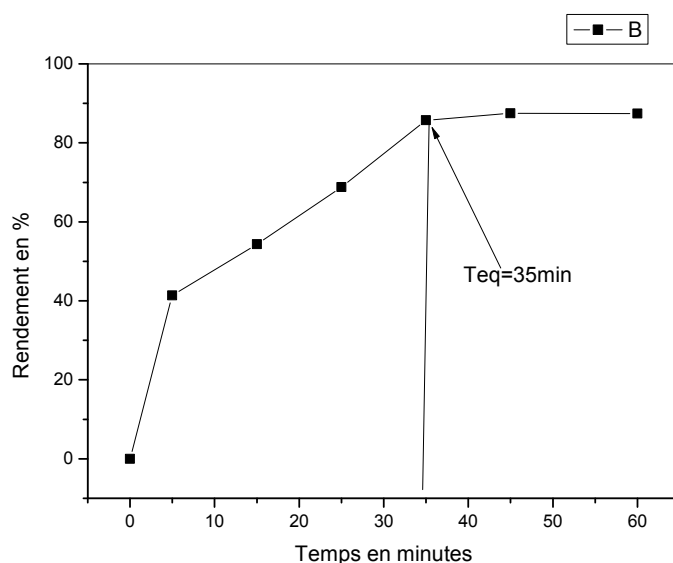


Figure4 :_Evaluation du rendement d'extraction de Pb^{2+} par le DOMAQ en fonction du temps.

pH_i=4.5, $[Pb^{2+}]$ =41.5 ppm volume de la phase aqueuse = 10 ml volume de la phase organique=10ml
 $[DOMAQ]=10^{-3}$ mol/l

D'après les résultats obtenus le temps d'équilibre atteint est de l'ordre de 35min qui correspond au maximum d'extraction soit 85.7.

4.4. Effet du pH initial de phase aqueuse

Le pH en phase aqueuse est un facteur important. Le pH agit simultanément sur la prédominance des espèces de Pb(II) présentes en solution aqueuse et sur la forme protonée ou ionisée de notre extractant (7-((dioctylamino)méthyl)quinolin-8-ol). L'extraction de pb et réaliser a partir de plusieurs solutions de pb ayant même concentrations 41.5 ppm mais a des pH_i différents par ajout de l'acide nitrique(HNO₃) et la potasse(KOH)répartie comme suite:

L'étude de l'effet de pH initial sur l'extraction de Pb(II) a été réalisée en deux cas :

Cas N°1 : Variation du pH initial entre 1,95 et 4,5, par ajout de l'acide nitrique HNO₃(fig)

Cas N°2: Variation du pH initial entre 3.05 et 7.5 par ajout du KOH(fig)

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau et les figure suivantes

Tableau5 : Effet de pH_i sur le rendement d'adsorption du pb²⁺ Par ajout de HNO₃

Phi	1.95	2.25	2.5	3.0	3.45	4.5
Rdt (%)	35.04	41	43.3	50	52	48

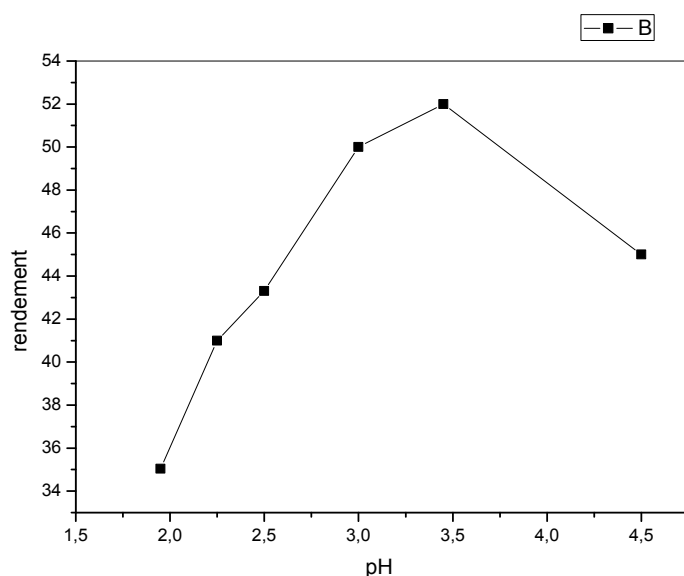
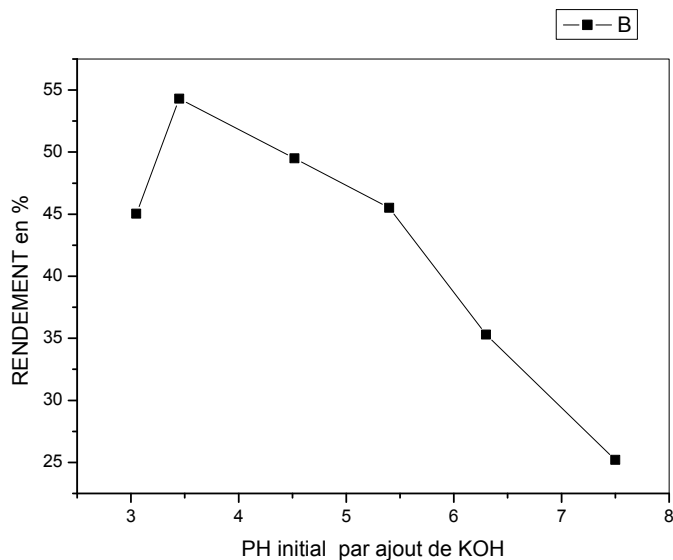


Figure5 : Effet de pH_i sur le rendement d'extraction de pb²⁺ Par ajout du HNO₃.

T=22C⁰ [Pb²⁺]=41.5 ppm volume de la phase aqueuse = 10 ml volume de la phase organique=10ml [DOMAQ]=10⁻³ mol/l t=35min

Tableau 6 : Effet de pH_i sur le rendement d'adsorption du Pb^{2+} Par ajout du KOH

pHi	3.05	3.45	4.52	5.4	6.3	7.5
Rdt (%)	45.04	54.3	49.5	45.5	35.3	25.2

**Figure 6 :** Effet de pH_i sur le rendement d'extraction de Pb^{2+} par ajout du KOH .

$T=22C^0$ $[Pb^{2+}]=41.5$ ppm volume de la phase aqueuse = 10 ml volume de la phase organique=10ml $[DOMAQ]=10^{-3}$ mol/l t=35min

En vertu de cette étude on constate que l'extraction dépend étroitement du PH initial de la phase aqueuse d'après les deux figures on remarque que l'extraction est favorisé par un milieu légèrement acide soit $pH= 4.45$.

L'effet négatif de l'augmentation du PH de la phase aqueuse par ajout du KOH sur le rendement d'extraction peut être attribué à la formation d'espèces hydroxyde de plomb $Pb(OH)]^+$ plus volumineuse et plus stable que Pb^{2+} libre se résultats est en accord avec celui obtenu par Louz et col

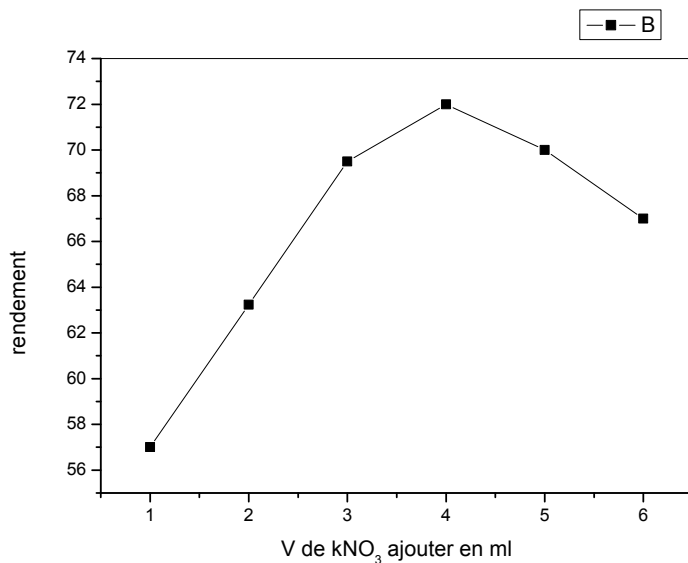
4.5 Effet de la force ionique

L'extraction d'un ion métallique à partir d'une solution réelle est souvent influencée par la présence d'élément interférent tel que les sels d'acide et de base forte. La présence de sel dans la phase aqueuse influe sur la force ionique de la solution. A fin d'étudier l'effet de la présence de sel, en phase aqueuse, sur l'efficacité de l'extraction du $Pb(II)$, nous

avons ajouté des quantités mesurées de KNO_3 à la phase aqueuse et nous avons fait notre extraction. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau7, et la figure7 .

Tableau7 : Effet de l'ajout de KNO_3 0.1M

V de KNO_3 en ml	1	2	3	4	5	6
Rdt(%)	57	63.23	69.5	72	70	67



$\text{pH}_i=4.5$ $[\text{pb}^{2+}]=41.5$ ppm $t=35\text{min}$ volume de la phase aqueuse = 10 ml volume de la phase organique=10ml $[\text{DOMAQ}]=10^{-3}$ mol/l $t=35\text{min}$

Figure7 : Effet de volume d'ion commun KNO_3 sur le rendement.

D'après la fig7 on remarque que l'ajout du nitrate de potassium influe considérablement sur le rendement d'extraction. A un volume ajoutée de solutions decimo airé de KNO_3 de 1 à 4, le rendement augmente et atteint une valeur maximale soit 72%, puis chute lorsque le volume dépasse 4.

4.6 Effet de la température

L'effet de la température sur l'extraction de plomb a été étudié à différentes températures entre 20°C (293K) à 50°C (333K) par un chauffage au bain marie. Les résultats obtenus sont regroupé dans le tableau et présenté par la fig suivant

Tableau8 : Effet de la température sur le rendement d'extraction

T en K	293	308	323	333
Rdt(%)	51	43	21	10

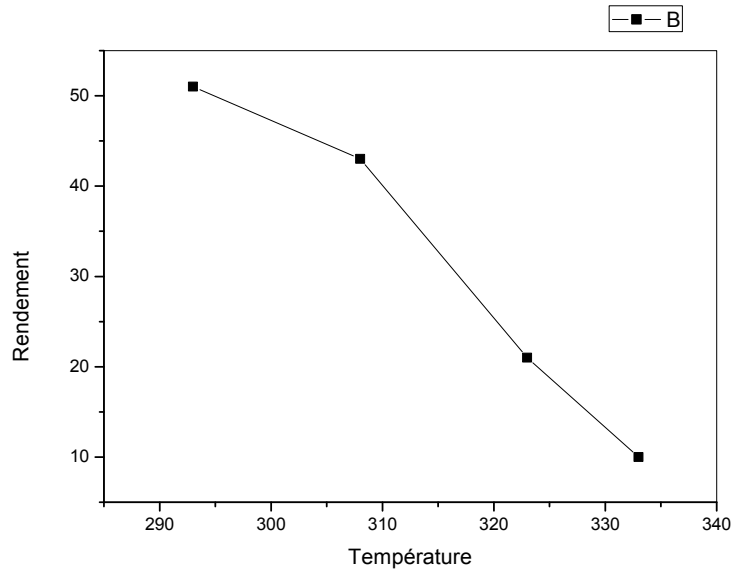


Figure 8 : Effet de la température sur le rendement d'extraction.

T=35 min pH_i=4.5 [pb²⁺]=41.5 ppm volume de la phase aqueuse = 10 ml volume de la phase organique=10ml [DOMAQ]=10⁻³ mol/l.

La fig8 montre qu'une augmentation de température de l'extraction dans le domaine (293a333⁰k) fait diminuer le rendement d'extraction.

4.7 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, telle s que, l'enthalpie libre (ΔH), l'entropie (ΔS) et l'enthalpie libre (variation dans la fonction de Gibbs) (ΔG). Ces paramètres thermodynamiques sont calculés en utilisant les équations suivantes:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

De ces deux équations (3 et 4), on tire l'équation suivante (5), qui nous permettra de calculer ΔH et ΔS en traçant la courbe qui donne l'évolution de la constante K fonction de la température .

$$\ln K = -\Delta H/RT + \Delta S/R \quad (7)$$

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

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

$$K = \frac{\overline{[Pb(II)]}}{[Pb(II)]} \quad (8)$$

- $\overline{[Pb(II)]}$ et $[Pb(II)]$: sont respectivement: la concentration du plomb dans la phase organique et la concentration du plomb restante dans la phase aqueuse à l'équilibre.
- Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau et la figure suivantes :

Lnk	-2.189	-1.309	--0.278	0.01
1/T en K ⁰	0.003003	0.00306	0.00324	0.00341

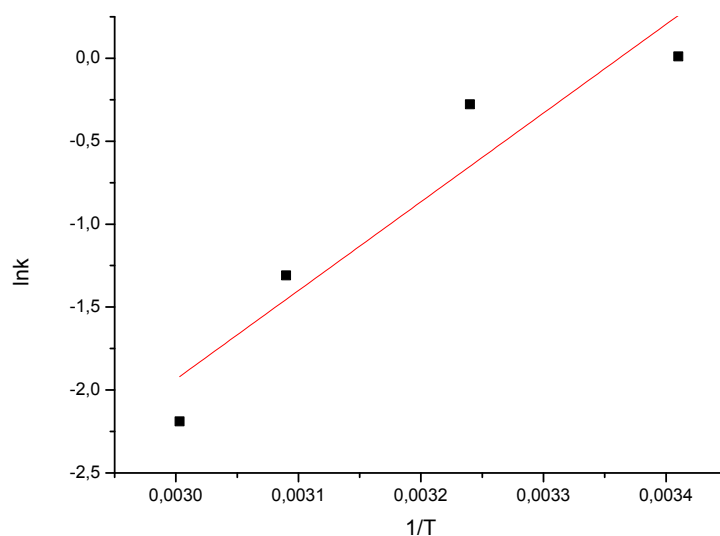


Figure9 : la variation de lnK en fonction de 1/T

La courbe de la figure 9 est une droite avec:

- Comme relation $\text{LnK} = 5350 \times 1/T - 17.98$

Un coefficient de corrélation, $R^2 = 0,854$.

La comparaison entre l'équation 29 et la relation donnant la droite de la figure , donne:

$$5350 = -\Delta H/R \Rightarrow \Delta H = -5350 \times 8,314 = -44.47 \text{ KJ/mol}$$

$$-17.98 = \Delta S/R \Rightarrow \Delta S = -17.98 \times 8,314 = -149.48 \text{ J/mol.K}$$

Les valeurs calculées de ΔH , ΔS et ΔG sont résumées dans le tableau 13 suivant:

Tableau : Evolution des paramètres thermodynamiques en fonction de la température

T (K)	ΔG (KJ/mol)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
293	43.75	-44.47	-149.48
308	45.99		
323	48.23		
333	49.73		

Le calcul de ΔH montre que:

- Le processus d'extraction est exothermique ($\Delta H < 0$). L'énergie nécessaire est communiquée au système grâce à l'agitation,
- Le processus d'extraction est spontanée ($\Delta G > 0$) et il l'est plus avec le chauffage (ΔG augmente lorsque la température augmente).

C. Etude de l'extraction du bismuth

L'extraction liquide – liquide du Bi(III) est réalisée par le 7-((dioctylaminno)méthyl)quinolin-8-ol, à partir d'une solution de nitrate de bismuth basique $\text{BiO}(\text{NO}_3)$

2- Dosage par spectrophotométrie Bi(III)UV/visible de

L'ajout d'une solution de KI 10% sur une solution de Bi(III) donne formation du complexe tétraiodure bismuthate ($[\text{BiI}_4^-]$) en solution. Le complexe est très stable en milieu acide sulfurique, de couleur jaune et qui absorbe dans le domaine visible à $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$

La mesure de l'absorbance des solutions de Bi(III) de concentrations 6,9, 17,3, 24,2 et 34.6 dans les conditions suivantes:

- Dans la 1^{ère} cuve en quartz, on introduit 2,0 mL de la solution de Bi(III), 1,0 mL de solution H_2SO_4 1,0 mol/l et 200 μL d'une solution KI 10%,
- Dans la 2^{ème} cuve en quartz (solution à blanc), on introduit 2,0 mL d'eau distillée H_2O , 1,0 mL de solution H_2SO_4 1,0 mol/l et 200 μL d'une solution KI 10%,

Tableau 9: Absorbance des solutions de Bi(III) en fonction de leurs concentrations

[Bi(III)], (ppm)	6,9	17,3	24,2	34.6
Absorbance (%)	0,126	0,496	0,715	1,077

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 6 qui donne l'absorbance d'une solution Bi(III) en fonction de sa concentration.

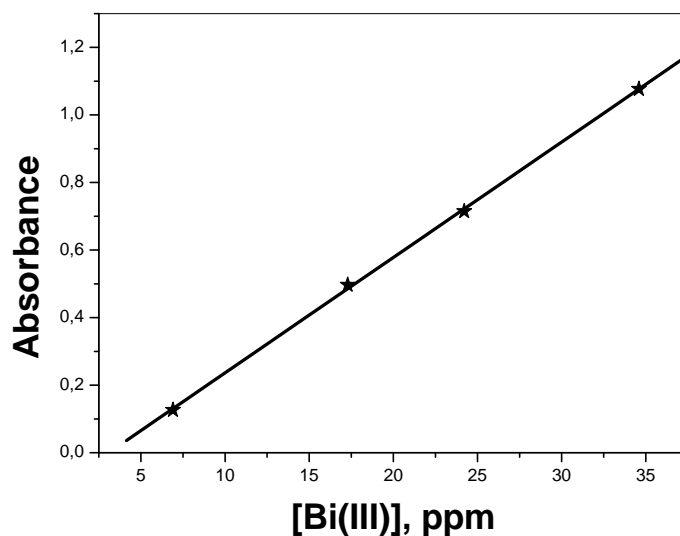


Fig.10 : Courbe donnant l'absorbance en fonction de la concentration du complexe de Bi(III)

La courbe est une droite de coefficient de corrélation $R^2 = 0.99979$ dans le domaine de concentration choisis, et où la loi de Beer – Lambert est respectée.

La droite a pour équation:

$$\text{Abs} = 0,03417 [\text{Bi(III)}] - 0,10534$$

De cette équation, on tire la relation qui donne la concentration en fonction de l'absorbance. Cette relation sera utilisée dans la suite de notre travail pour déterminer la concentration en Bi(III) soit directement soit après dilution

$$[\text{Bi(III)}] = 29,26 \text{ Abs} + 3,08 \text{ (en ppm)}$$

A- Etude paramétrique

a- Introduction

A fin d'optimiser les conditions d'extraction de Bi(III), l'effet de plusieurs facteurs expérimentaux a été étudié. Les facteurs considérés dans ce travail sont: effet du rapport molaire extractant/bismuth, pH de la phase aqueuse, concentration initiale en Bi(III), temps d'agitation, la température, la force ionique de la phase aqueuse et nature de solvant organique.

b- Effet molaire extractant/bismuth du rapport

Le rapport Q entre le nombre de mole de l'extractant 7-((dioctylamino)méthyl)quinolin-8-ol dans la phase organique et le nombre de mole de bismuth(III) dans la phase aqueuse est très important dans une extraction liquide – liquide. Grace à cette étude on peut limiter les quantités d'extractant utilisées.

Le rapport molaire est calculé selon l'expression suivante:

$$Q = \frac{\text{nombre de mol d'extractant}}{\text{nombre de mol de Bi(III)}} = \frac{(C \times V)_{\text{extractant}}}{(C \times V)_{\text{aqueux}}} = \frac{V \text{ ml} \times 1,0 \cdot 10^{-3}}{V \text{ ml} \times [\text{Bi(III)}]} \quad (1)$$

Le rendement d'extraction (Rdt) est calculé selon l'expression suivante:

$$\text{Rdt} = \frac{\text{Abs}_{av} - \text{Abs}_{ap}}{\text{Abs}_{av}} \times 100\% \quad (2)$$

où Abs_{av} et Abs_{ap} sont les absorbances des solution de Bi(III) en présence de l'ion iodure (I⁻) avant et après extraction, respectivement. Les résultats de cette étude sont résumés dans le tableau et présentés dans la figure suivante:

Tableau10: Résultats de l'effet du rapport Q sur le rendement d'extraction

Rdt (%)	4	5	10	30	57	90	95	95	95
Q	0.29	0.5	1	2	3	4	5,0	6	12

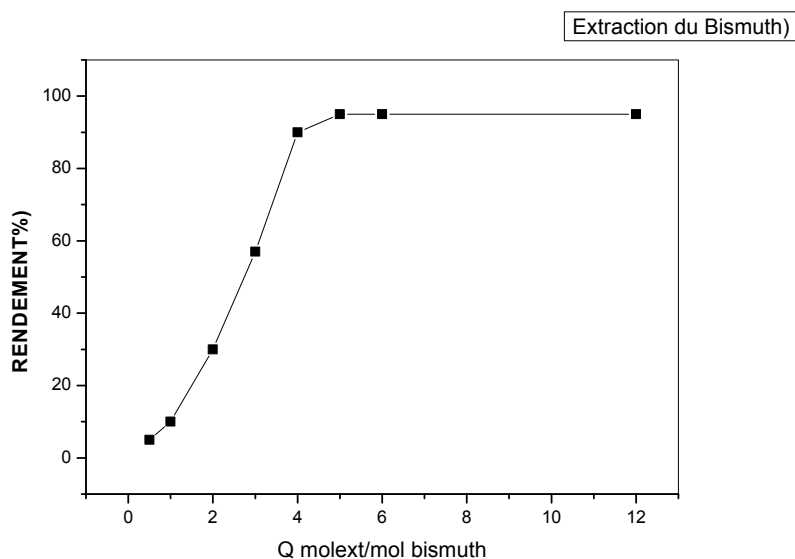


fig10 : évaluation de Q en fonction de rendement

De la figure 10, on observe que le meilleur rendement est atteint à partir d'un rapport molaire entre le nombre de mole de l'extractant dans la phase organique et le nombre de mole de bismuth(III) dans la phase aqueuse égal à 5,0. Donc pour l'extraction d'une mole de Bi(III) en phase aqueuse, il faut disposer de 5,0 moles d'extractant en phase organique dans les conditions opératoires citées ci-dessus. Au de la de ce rapport le rendement d'extraction ne s'améliore pas.

c- Effet de la concentration initiale en Bi(III)

Dans cette étude, on a fait varier la concentration initiale en Bi(III) dans la phase aqueuse en gardant constante la concentration de l'extractant dans la phase organique. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 6 et la figure 8 suivante:

Tableau 11: Résultats de l'effet de la concentration initiale en Bi(III) sur le rendement d'extraction

$[Bi^{3+}]_{Av}$, ppm	16,5	33,5	41,5	56,5	72,0	113	228,5	389,5	729,5
$[Bi^{3+}]_{Ap}$, ppm	1,05	1,75	2	3,0	30,5	79	206,5	372	702,5
Rdt (%)	93.63	94.77	95.18	94,69	57,6	30,08	9,62	4,49	3,70

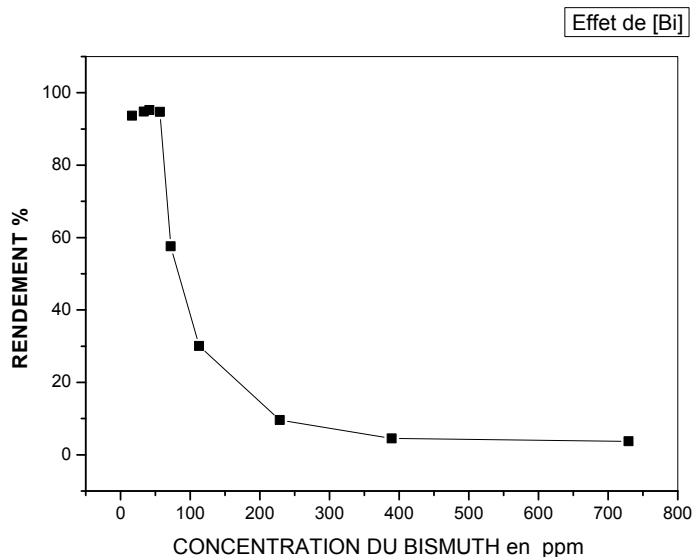


Fig.11 : Evolution du rendement d'extraction de Bi(III) en fonction de sa concentration initiale en phase aqueuse; $V_{org} = 5,0$ ml, $[Ex] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $V_{aq} = 5,0$ ml, $pHi = 0,65$, $t = 360$ mn, $T = 22$ °C

La courbe de la figure11 montre que l'extraction est quantitative pour des solutions diluées de Bi(III). A des concentrations qui varient dans le domaine [16,5 – 41,5 ppm], le rendement

d'extraction est élevé soit 94.5 % en moyenne. A $[Bi^{3+}]_{initial} \geq 56,5$ ppm le rendement d'extraction diminue à cause de la non disponibilité de quantité suffisante de molécule d'extractant.

d- Effet du pH initial de la phase aqueuse

Le pH en phase aqueuse est un facteur important. Le pH agit simultanément sur la prédominance des espèces de Bi(III) présentes en solution aqueuse et sur la forme protonée ou ionisée de notre extractant (7-((dioctylamino)méthyl)quinolin-8-ol). L'étude de l'effet de pH initial sur l'extraction de Bi(III) a été réalisée en variant le pH initial entre 0,65 et 1,67.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau et la figure suivante:

Tableau12 : Evolution du rendement d'extraction en fonction du pH

pH _i	0,65	0,75	1,15	1,5	1,60	1,70
Rdt (%)	83,5	93,0	98	90,5	65,3	50,1

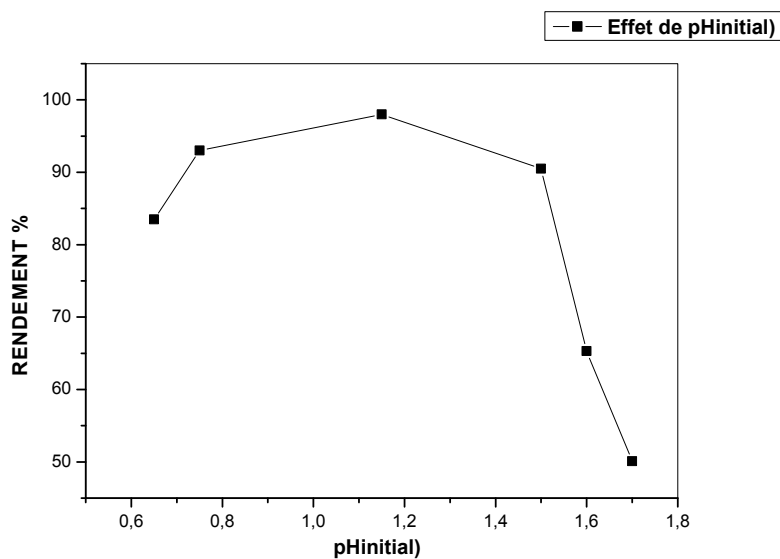


Fig.12: Effet du pH initial sur le rendement d'extraction du Bi(III)

$V_{org} = 5,0$ ml, $[Ex] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $V_{aq} = 5$ ml, $[Bi(III)]_{initiale} = 60$ ppm, $t = 360$ mn, $T = 22$ °C

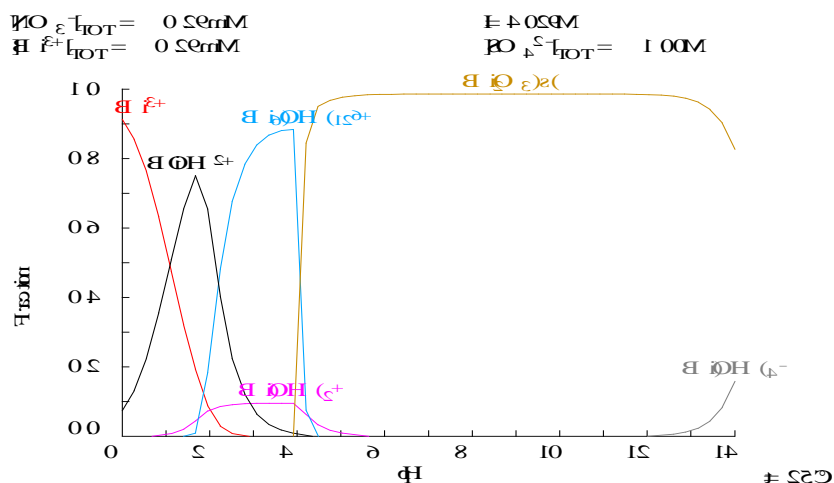


Fig. 13: Diagramme de prédominance des espèces de Bi(III) en phase aqueuse en fonction du pH donné par le logiciel MEDUSA

De la figure 12, on remarque que l'extraction est dépendante de la variation du pH de la phase aqueuse. Le rendement d'extraction augmente de 83,0 à 98 lorsque le pH initial augmente de 0,65 à 1,15 en phase aqueuse. A un pH > 1,15, le rendement de l'extraction diminue. A un pH \geq 2,0 et dans nos conditions opératoires on a observé la formation d'un précipité de grain trop fine. De cette courbe on note que le meilleur rendement d'extraction est obtenu à pH = 1,15.

L'effet négatif de l'augmentation du pH de la phase aqueuse sur le rendement de l'extraction peut être attribué à la formation, en phase aqueuse, d'espèces hydroxydes de Bi(III) (Bi(OH)_2^+ et $\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$ plus volumineuses et plus stables que le Bi(III) libre ou monohydroxyde (Bi^{3+} et BiOH^{2+}) majoritaires en milieu plus acide (fig15.) un résultat similaire est obtenu .

e- Effet du temps d'agitation

Le temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre d'échange de Bi^{3+} entre la phase aqueuse et la phase organique est déterminé expérimentalement. Plusieurs mélanges de phase organique (extractant + solvant) et de phase aqueuse (eau + Bi(III)) sont soumis à des agitations magnétiques pendant des durées de temps différentes et déterminées. Après séparation des deux phases par décantation, la quantité de Bi(III) restante en phase aqueuse est déterminée par dosage spectrophotométrie UV-Visible. Après calculs, la courbe qui donne la variation du rendement d'extraction en fonction de la durée d'agitation est tracée (tableau 4 et figure6). Le temps d'équilibre est le temps à partir duquel le rendement d'extraction reste constant.

Tableau 13: Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation

Temps, mn	0	2	5	10	15	20	30	45	60
Rdt (%)	0,0	41,40	53,37	63,72	64,95	71,30	83,70	83,68	83,65

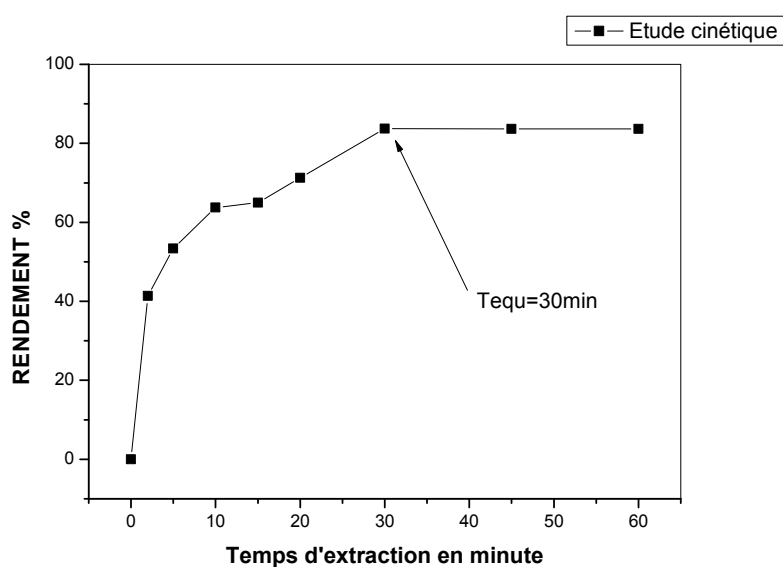


Fig.14 : Evolution du rendement d'extraction de Bi(III) en fonction du temps d'agitation

$V_{\text{org}} = 5,0 \text{ ml}$, $[\text{Ex}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $V_{\text{aq}} = 5 \text{ ml}$, $[\text{Bi(III)}]_{\text{initiale}} = 60 \text{ ppm}$, $\text{pHi} = 0,65$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$

La courbe de la figure 14, peut être divisée en trois paliers:

- ❖ Le 1^{er} palier de $t = 0$ à $t = 2 \text{ mn}$, le rendement d'extraction augmente rapidement de 0,0 à 41,4%,
 - ❖ Le 2^{ème} palier de $t = 2$ à $t = 30 \text{ mn}$, le rendement d'extraction augmente doucement de 41,4% à 83,7%,
 - ❖ Le 3^{ème} palier à $t \geq 30 \text{ mn}$, le rendement d'extraction ne change pas (83,6%).
- L'équilibre d'extraction est atteint,

❖ La courbe montre aussi, que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est celui qui donne le meilleur rendement. Dans le reste du travail le temps d'agitation est fixé à 30 minutes.

f- Effet de la force ionique

A fin d'étudier l'effet de la présence de sel, en phase aqueuse, sur l'efficacité de l'extraction du Bi(III), nous avons ajouté des quantités mesurées de NaNO_3 à la phase aqueuse et nous avons fait notre extraction. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 6, 7.

Tableau14 : Effet de l'ajout de NaNO_3

m (NaNO_3) aj, g	0,0	0,0084	0,084	0,42	0,84	1,26	1,68
Rdt (%)	83,6	87,7	88,9	91,5	93,3	94,5	56,5

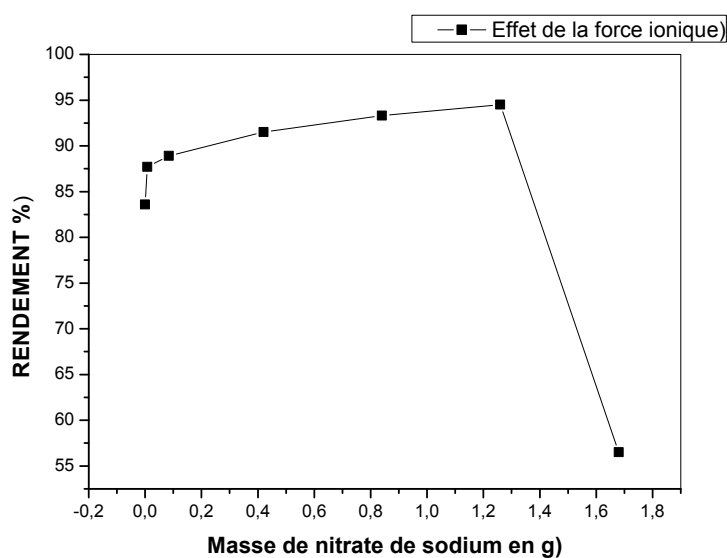


Fig15. : Evolution du rendement d'extraction de Bi (III) en fonction de la masse de sel ajoutée. $V_{\text{org}} = 5,0$ ml, $[\text{Ex}] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $V_{\text{aq}} = 5,0$ ml, $[\text{Bi(III)}]_{\text{initiale}} = 60$ ppm, $t = 30$ mn,

$$\text{pHi} = 0,65, T = 22 \text{ } ^\circ\text{C}$$

La figure15, montre que:

L'ajout du sel NaNO_3 dans la phase aqueuse, avec le Bi(III) , provoque une augmentation dans le rendement d'extraction du Bi(III) . Un ajout d'une masse de NaNO_3 allant de 0,0 à 1,26 g, dans un volume égale à 5 ml, fait augmenter le rendement d'extraction de 83,6% à 94,5%,

- A une masse ajoutée égale à 1,68 g de NaNO_3 , le rendement devient 56,5%. Le rendement chute .On conclue que la présence d'ion commun influe considérablement sur le rendement d'extraction.

h- Effet de la température

- Effet de la variation de la température sur le rendement d'extraction

L'effet de la température sur l'extraction du Bi(III) a été étudié à différentes températures entre 295 et 328 K, les résultats obtenus sont présentés dans le tableau et la figure .

Tableau 15: Evolution du rendement d'extraction de Bi(III) en fonction de la température

T (K)	295	303	313	318	323	328
Rdt(%)	83,6	79,95	76,50	72,60	68,5	65,3

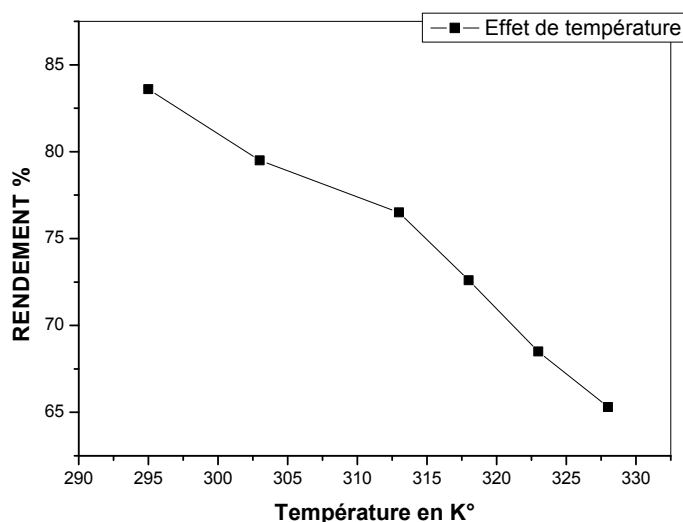


Fig. 16: Evolution du rendement d'extraction de Bi(III) en fonction de la température

$V_{\text{org}} = 5,0 \text{ ml}$, $[\text{Ex}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $V_{\text{aq}} = 5 \text{ ml}$, $[\text{Bi(III)}]_{\text{initiale}} = 60 \text{ ppm}$, $\text{pHi} = 0,65$, $t = 30 \text{ mn}$

La courbe de la figure 16, montre qu'une augmentation de la température de l'extraction dans le domaine [22 °C – 55 °C] fait diminuer le rendement d'extraction.

- *H-Paramètres thermodynamique*

L'étude de l'effet de température permis aussi de déterminer les paramètres thermodynamiques de l'extraction, dans nos conditions opératoires, tels que, l'enthalpie libre (ΔH), l'entropie (ΔS) et l'enthalpie libre (variation dans la fonction de Gibbs) (ΔG). Ces paramètres thermodynamiques sont calculés en utilisant les équations suivantes:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (3)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T \Delta S \quad (4)$$

De ces deux équations (3 et 4), on tire l'équation suivante (5), qui nous permettra de calculer ΔH et ΔS en traçant la courbe qui donne l'évolution de la constante K fonction de la température .

$$\ln K = -\Delta H/RT + \Delta S/R \quad (5)$$

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

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

$$K = \frac{[Bi(III)]}{[Bi(III)]} \quad (6)$$

$\overline{[Bi(III)]}$ et $[Bi(III)]$: sont respectivement: la concentration du bismuth dans la phase organique et la concentration du bismuth restante dans la phase aqueuse à l'équilibre.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau et la figure .

Tableau 16: Evolution de Ln K en fonction de 1/T

Ln K	-0,130	-0,225	-0,269	-0,319	-0,380	-0,427
1/T, K ⁻¹	0,00338	0,00330	0,00319	0,00314	0,00309	0,00304

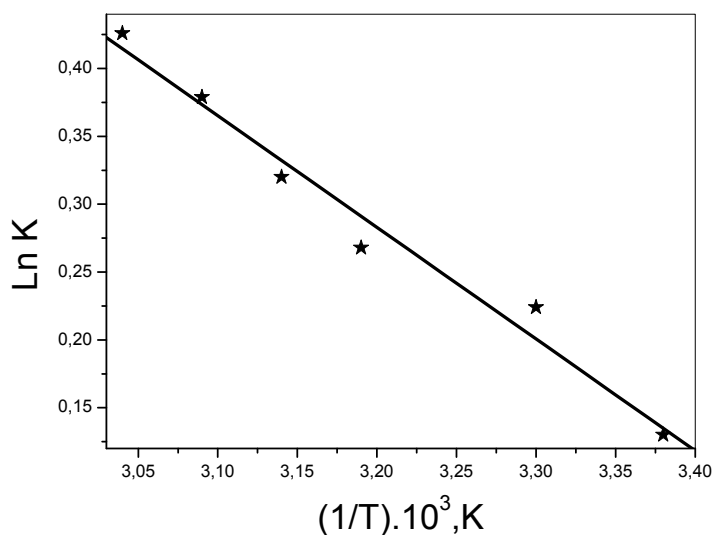


Fig.17 : L'évolution de l'équation 31 en fonction de la température

La courbe de la figure 17 est une droite avec:

- Comme relation $\text{Ln}K = 2,916 - 822,836 \times 1/T$
- Un coefficient de corrélation, $R^2 = 0,988$.

La comparaison entre l'équation 29 et la relation donnant la droite de la figure 13, donne:

$$2,916 = \Delta S/R \Rightarrow \Delta S = 2,916 \times 8,314 = 24,24 \text{ J/mol.K}$$

$$822,836 = \Delta H/R \Rightarrow \Delta H = 822,836 \times 8,314 = 6,84 \text{ KJ/mol}$$

Les valeurs de ΔH , ΔS et ΔG sont calculer à $T=313^\circ\text{K}$ soit 40°C :

$$\Delta H = 6,84 \text{ (KJ/mol)}$$

$$\Delta G = -746,06 \text{ (J/mol)}$$

Et
$$\Delta S = 24,24 \text{ (J/mol.K)}$$

Ces résultats thermodynamiques montrent que:

- Le processus d'extraction est endothermique ($\Delta H > 0$). L'énergie nécessaire est communiquée au système grâce à l'agitation,
- Le processus d'extraction est spontanée ($\Delta G < 0$) et il l'est plus avec le chauffage (ΔG décroît lorsque la température augmente).

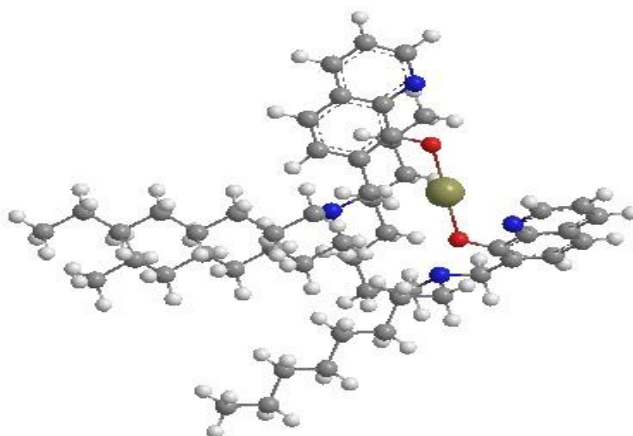
D. Structure proposé des complexes Pb-DOAMQ et Bi- DOAMQ:

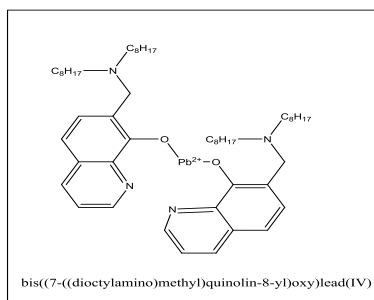
Le 8-Hydroxyquinoline donne avec la majorité des métaux (le bismuth et le plomb inclus) des complexes très solubles dans l'eau. La séparation de ces complexes peut se faire en faisant des précipitations sélectives en changeant le pH de la solution[1]. Le but de cette étude est de passer d'un complexant qu'on ne peut pas utiliser en extraction liquide-liquide (complexe de métal soluble dans la phase aqueuse) à un extractant qui donne des complexes insolubles en phase aqueuses et solubles dans les milieux organiques. Nous présentons ici la forme structurale probable des complexes formés par le dérivé DOAMQ et les deux cations métalliques :

En vertu des résultats trouvés, on peut suggérer que notre extractant forme des complexes de structure suivantes qui restent à confirmer : [1,2]

a) Complexe Pb-DOAMQ

Il s'agit du bis ((7-dioctylamino)méthyl)quinolin-8-yl)oxy)plomb(IV)



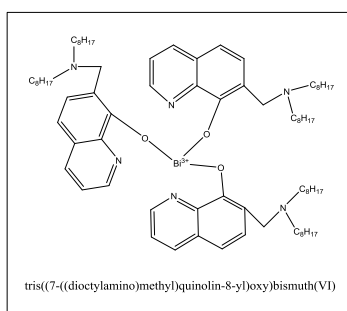
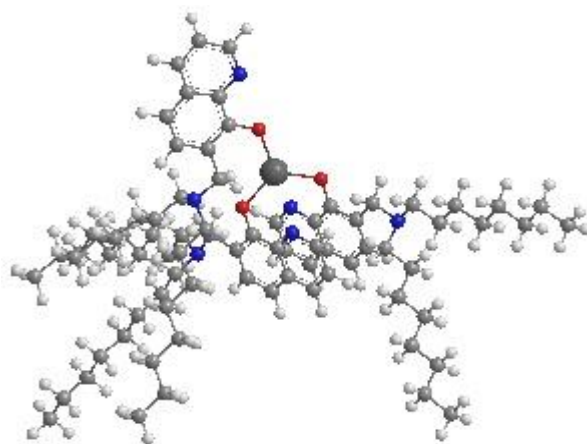


bis((7-((dioctylamino)methyl)quinolin-8-yl)oxy)lead(IV)

Fig18. forme dimère du complexe Pb-DOAMQ

b) Complexe Bi-DOAMQ

le non est le bis ((7-dioctylamino)methyl)quinolin-8-yl)oxy)bismuth (VI)



tris((7-((dioctylamino)methyl)quinolin-8-yl)oxy)bismuth(VI)

Fig19. complexe trimère Bi-DOAMQ

References

[1]- A.Victor. Montes, Radek Pohl, Joseph Shinar, Pavel Anzenbacher Jr. "Effective Manipulation of the Electronic Effects and Its Influence on the Emission of 5-Substituted Tris(8-quinolinolate) Aluminum(III) Complexes" *Chemistry - A European Journal* 2006, Volume 12, pp. p 4523-4535.doi:10.1002/chem.200501403

[2] S.Gonçalves, M.C.M.Laranjeira, V.T.de FavereChelating resin from functionalization of chitosan with complexing agent 8-hydroxyquinoline: application for metal ion son line preconcentration system.*Analytica Chimica Acta*.**2004** 521 157- 162

**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 le 7-((dioctylamino)méthyl)quinolin-8-ol a permis une meilleure extraction et une bonne affinités vis à vis le plomb et le bismuth
- ✓ Les tests de solubilités du 7-((dioctylamino)méthyl)quinolin-8-ol dans les solvant organique tels que (hexane ,acétate d'éthyle, chloroforme ,éthanol) ont montre que le chloroforme est le meilleur solvant choisi pour notre étude ;
- ✓ La concentration des deux ions métallique a été déterminé en suivant un dosage spectrophotométrie UV VISIVLE en utilisant le complexant Arzénazo (III) pour le plomb dont
 $\lambda_{\max} = 655 \text{ nm}$. Et l'iodure de potassium comme agent complexant pour le bismuth avec une $\lambda_{\max} = 460 \text{ nm}$.
L'étude paramétrique des deux métaux a montré que :
- ✓ Le meilleur rendement est atteint à partir d'un rapport molaire égal à 5 pour les deux métaux,
- ✓ L'extraction est quantitative pour des solutions diluées de Bi(III) et du plomb(II). Pour une concentration 41 ppm, le rendement de l'extraction est égal 50% pour le plomb et 95,18 % pour le bismuth ,
- ✓ Pour le bismuth, le rendement d'extraction augmente lorsque le pH initial augmente de 0,65 à 1,15 et atteint 98% en phase aqueuse. A un pH > 1,15, le rendement de l'extraction diminue,
- ✓ Pour le plomb, le rendement d'extraction augmente lorsque le pH initial augmente de 3.05 à 3,45 et atteint 54.3% puis diminue
- ✓ Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est égal à 35 minutes pour le plomb et 30 minutes pour le bismuth,
- ✓ L'ajout de quantités limitées de NaNO_3 au bismuth a montré un effet positif sur le rendement d'extraction jusqu'à une masse de 1.26 g en NaNO_3 . quand au plomb

Conclusion générale

l'ajout d'un volume de 1 à 4ml d'une solution 0.1M en KNO_3 induit un effet positif d'extraction

- Pour les deux métaux, le chauffage des mélanges pendant l'extraction dans le domaine [22 °C – 55 °C] fait diminuer le rendement d'extraction. Le calcul des paramètres thermodynamiques a montré, le processus d'extraction est endothermique ($\Delta H > 0$). L'énergie nécessaire est communiquée au système grâce à l'agitation,

✓ Le processus d'extraction est spontanée ($\Delta G < 0$) et il l'est plus avec le chauffage (ΔG décroît lorsque la température augmente ;

Perspective :

Etude structurale des complexes formés Pb-DOAMQ et Bi-DOAMQ .

Résumé

Le bismuth, et le plomb sont deux métaux qui font partie des métaux lourds. Ces métaux sont toxiques lorsque leur concentration est élevée, c'est pourquoi ils font l'objet d'une surveillance dans le domaine environnemental. Les chélatants tels que la 8-hydroxyquinoléine et ses dérivés permettent de résoudre beaucoup de problèmes d'analyse; du fait de leurs caractères complexants importants. L'objectif de ce travail porte sur l'extraction liquide-liquide du plomb et le bismuth par un dérivé de l'8-Hydroxyquinoléine le DOAMQ, et la détermination des conditions optimales de leur extraction. Les résultats d'extraction, de chaque métal de concentration initiale 41ppm pris séparément, ont dévoilé la fixation du Pb(II) avec un rendement maximale de 82% et de 93% pour le Bi(III). Les grandeurs thermodynamiques ont montré le caractère endothermique de l'extraction liquide-liquide de ces ions métalliques.

Summary

The bismuth, and the lead are two metals which are a part of heavy metals. These metals are toxic when their concentration is raised, that is why they are the Object of a surveillance in the environmental domain. Chélatants such as the 8-hydroxyquinoléine and its by-Product allow to solve many problems of analysis; because of their characters complexants important. The objective of this work concerns the liquid - liquid extraction of the plomb and the bismuth by one derived of the 8-Hydroxyquinoléine the DOAMQ, and the détermination of the optimal conditions of them the extraction. The results of extraction, every metal of initial concentration 41ppm taken separately, revealed the fixation of the Pb (II) with a yield maximal of 82 % and 93 % of Bi (III) The sizes thermodynamics showed the endothermic character of the liquid - liquid extraction of these metal ions

الملخص :

الرصاص والبيسميت هما معدنان ينتميان إلى المعادن ذات الطابع الثقيل. هذان المعدنان يمكن أن يكونا سامان إذا زادت نسبة التركيز. ولهدا يجب مراقبتهما بالنسبة للمحيط و البيئة.

و كذلك 8 هيدرو كسي كينولين و مشتقه يمكن أن يكون حلا للكثير من المشاكل بالنسبة للتحاليل وهذا راجع لمركبهما المعقد و المهم. الهدف من هذا العمل في مجال الاستخراج سائل-سائل الخاص بمعدن الرصاص والبيسميت عن طريق 8 هيدرو كسي كينولين و مشتقه و المكمل للقوانين المثلى و المستخرجة. النتائج المستخلصة من كل معدن دا تركيز ابتدائي مفصول. بعد الاتبانات اكتشفنا أقصى مردود بالنسبة للرصاص والبيسميت. و المعايير الديناميكية الحرارية اطهرت طبيعة الامتصاص الحراري الخاص بايونات المعادن.