REBUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Laboratoire de recherche spectrochimie et pharmacologie structurale

Présentation

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master

Filière : Chimie

Option : Chimie physique et analytique

Présentée par :

Mademoiselle **BAOUCHE Oum Selma Soumia**

Thème

Effet du sel sur le coefficient de partage Octanol-Eau par la Spectroscopie UV/Visible

Soutenu le 02/07/2017 devant les membres de jury :

Président : SELLES Chaouki	**Docteur**	**UAB de Tlemcen**
Examinateur : NEGADI Amina	**Professeur**	**UAB de Tlemcen**
Encadreur : BELHACHEMI Boucif	**Docteur**	**UAB de Tlemcen**

2016-2017

Sommaire

DEDICACES I

REMERCIEMENTS II

LISTE DES TABLEAUX III

LISTE DES FIGURES IV

INTRODUCTION GENERALE 1

I.1 Historique et définition 3

I.2 Caractéristiques générales du coefficient de partage Kow [11] 3

I.3 Spectrophotométrie UV-Visible 4
I.3.1 Introduction 4
I.3.2 Définitions 4
I.3.3 Domaine UV-Visible 5
I.3.4 Principe de la Loi Beer-Lambert 5

Absorbance A: $A = \log (I_0 / I) = \varepsilon . l . C$ 6
I.3.5 Intérêts de la spectroscopie UV-Visible [18] : 6
I.3.6 Principe du spectrophotomètre UV-VISIBLE 6
I.3.7 Le spectre UV-VISIBLE [15] 7

I. Partie I 9
I.1 Introduction 9
I.2 Méthode par agitation en flacon 9

II. Partie II 10
II.1 Matériel et produits 10
II.2 Mode opératoire 10

III.1 Les Longueurs d'onde d'absorption maximale λmax et les courbes d'étalonnage 13

Pour l'Acide Salicylique 13

TABLEAU III.1 : ABSORBANCE DE L'ACIDE SALICYLIQUE EN FONCTION 14

TABLEAU III.2 : ABSORBANCE DE L'HYDROQUINONE EN FONCTION 15

III.2 Le coefficient de partage de l'acide salicylique et de l'hydroquinone entre l'eau et l'octanol-1 en absence et en présence de sel (NaCl, NaBr, $MgCl_2$, et Na_2SO_4) à différents pourcentages 16
III.2.1 Calcul des pourcentages des sels 16

TABLEAU III.3: LES MASSES DES QUATRE SELS POUR CHAQUE SYSTEME A 2.5% 16

TABLEAU III.4 : LES MASSES DES QUATRE SELS POUR CHAQUE SYSTEME A 5% 16

TABLEAU III.5 : LES MASSES DES QUATRE SELS POUR CHAQUE SYSTEME A 7. 5% : 17

TABLEAU III.6 : LES MASSES DES QUATRE SELS POUR CHAQUE SYSTEME A 10% : 17

III.2.2 Coefficient de partage des solutés sans ou avec différents pourcentages en sel 17

b. Pour l'hydroquinone 22

CONCLUSION GENERALE 23

BIBLIOGRAPHIE..... 24

DEDICACES

Je dédie ce travail

A mon père

A ma mère

A mon frère Sohaib et ma sœur Rahaf

Et à tous ceux qui me sont chers

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de recherche spectrochimie et pharmacologie structurale du Département de Chimiede la Faculté des Sciences de l'Université Abou Bekr Belkaïd deTlemcen sous la direction de Mr Belhachemi Boucif, Docteur à l'Université de Tlemcen.

Tout d'abord je remercie Allah le TOUT PUISSANT de la bonne santé, la volonté et de la patience qu'il m'a donné pour réaliser ce travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur ***Belhachemi*** *Boucif pour m'avoir encadré et conseillé pendant toute la réalisation de ce travail, pour son aide appréciable et son orientation.*

Aussi, j'adresse mes remerciements au Doctorant Makhlouf Hamdi pour m'avoir assisté durant l'expérimentation.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur ***Selles Chaouki****, Docteur à l'Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury.*

J'exprime mes respectueux remerciements à Mademoiselle ***Négadi Amina*** *Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen qui me fait un grand honneur en acceptant d'examiner ce travail.*

Je remercie également Monsieur ***Dahmani Bénamar****, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid- Tlemcen et responsable de notre master Chimie physique et analytique.*

Liste des tableaux

TABLEAU III.1 ABSORBANCE DE L'ACIDE SALICYLIQUE (AS) EN FONCTION DE SA CONCENTRATION

TABLEAU III.2 ABSORBANCE DE L'HYDROQUINONE (HQ) EN FONCTION DE SA CONCENTRATION

TABLEAU III.3 LES MASSES DES QUATRE SELS POUR CHAQUE SYSTEME A 2.5%

TABLEAU III.4 LES MASSES DES QUATRE SELS POUR CHAQUE SYSTEME A 5%

TABLEAU III.5 LES MASSES DES QUATRE SELS POUR CHAQUE SYSTEME A 7.5%

TABLEAU III.6 LES MASSES DES QUATRE SELS POUR CHAQUE SYSTEME A 10%

TABLEAU III.7 LES VALEURS EXPERIMENTALES DU COEFFICIENT DE PARTAGE KOW DU SYSTEME (EAU + ACIDE SALICYLIQUE + OCTANOL-1 + SEL)

TABLEAU III.8 LES VALEURS EXPERIMENTALES DU COEFFICIENT DE PARTAGE KOW DU SYSTEME (EAU + HYDROQUINONE + OCTANOL-1 + SEL)

Liste des figures

Figure I.1 Région UV/VISIBLE

Figure I.2 Instrumentation dans l'UV/VISIBLE

Figure III.1 Détermination de λ_{max} pour l'Acide Salicylique

Figure III.2 Courbe d'étalonnage de l'Acide Salicylique

Figure III.3 Détermination de λ_{max} pour l'Hydroquinone

Figure III.4 Courbe d'étalonnage de l'Hydroquinone

Figure III.5 Fiche Excel de la détermination du coefficient de partage octanol-eau du système Acide salicylique-octanol-eau

Figure III.6 Effet de sel sur le système acide salicylique +octanol-1+eau

Figure III.7 Effet de sel sur hydroquinone +octanol-1+eau

Introduction générale

L'addition d'un sel à des systèmes contenant de l'eau et des molécules organiques cause une certaine dynamique au niveau moléculaire où les ions présents dans la solution sont généralement hydratés, engendrant ainsi un déficit de molécules d'eau, privant l'hydratation des molécules organiques. Par conséquent, ces dernières sont encouragées à migrer hors du milieu aqueux, donnant ce qui est connu comme étant le phénomène de **salting-out**. Inversement, on peut observer que les cages de solvatation (hydratation) peuvent être détruites, créant ainsi une certaine disponibilité de molécules d'eau qui vont hydratées les molécules organiques, donnant cette fois-ci le phénomène de **salting-in**. Ces phénomènes, qui sont d'une très grande importance pour les procédés industriels (distillation, extraction, purification…), ont fait l'objet de plusieurs publications **[1-7]**.

L'objectif principal de notre travail consiste à l'étude expérimentale de l'effet de sel sur l'équilibre liquide –liquide des systèmes quaternaires Eau−Octanol-1−Soluté−Sel.

- Les solutés sont l'hydroquinone et l'acide salicylique.
- Les sels sont NaCl, NaBr, Na_2SO_4, $MgCl_2$ aux concentrations 2.5% ,5% ,7.5% et 10%.

Au terme de ce travail, nous avons pu classer l'effet de ces sels sur l'évolution du coefficient de partage Octanol-Eau (K_{ow}) et par suite sur la bioaccumulation de ces molécules organiques.

Ce mémoire, outre l'introduction et la conclusion générale, comprend quatre chapitres suivants:

- Le premier chapitre I, consacré à une généralité sur le coefficient de partage K_{ow}.
- Le deuxième chapitre cite les différentes méthodes de détermination du coefficient de partage K_{ow} et traite celle nommée méthode par agitation en flacon.
- Le troisième chapitre donne les résultats expérimentaux concernant les longueurs d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) et les courbes d'étalonnage d'une part et l'effet de sel sur le coefficient de partage Octanol−Eau du soluté (Acide salicylique, Hydroquinone) en absence et en présence de sel (NaCl, NaBr, Na_2SO_4, $MgCl_2$) à 2.5% ,5% ,7.5% et 10%.
- Le dernier chapitre comporte l'interprétation des résultats et discussion.

Chapitre I: Généralités sur le coefficient de partage K_{ow}

I.1 Historique et définition

Le partage d'un soluté entre deux phases que s'il est soluble a été un sujet important pour l'expérimentation et l'étude depuis de nombreuses années **[8]**. En une forme ou une autre cette technique a été utilisée depuis les premiers temps pour séparer des produits naturels ; comme les essences de fleurs **[7]**.

Dans la présente étude, pour évaluer la lipophilie (affinité chimique avec les lipides) de nos échantillons, nous avons procédé à la détermination du coefficient de partage d'un composé entre l'ctoanol-1 et l'eau par la méthode dite du flacon agité ou « **shake-flask** » **[9]**.

Le coefficient de partage K_{ow} d'un composé est défini par le rapport de la concentration dans la phase organique C^{oct} à la concentration dans la phase aqueuse C^{aq} **[10]**: $\mathbf{K_{ow} = C_{oct}/ C_{aq}}$

Cependant, pour des raisons de commodité, compte tenu du grand éventail de valeurs de K_{ow}, on utilise plutôt le logarithme décimal $\log K_{ow}$.

Typiquement, cette technique consiste à mélanger un volume d'eau et une quantité connue d'un composé en solution dans l'octanol, puis à mesurer la distribution de ce composé entre les deux phases. Cette mesure peut être rendue possible par lecture d'absorbances exposant les concentrations correspondantes via la loi de Beer-Lambert.

I.2 Caractéristiques générales du coefficient de partage Kow [11]

- $K_{ow} > 1 \Rightarrow \log K_{ow} > 0$: le soluté est dit lipophile (hydrophobe) ; non soluble dans l'eau ou dans les solvants polaires.
- $K_{ow} < 1 \Rightarrow \log K_{ow} < 0$: le soluté est dit hydrophile ; qui est soluble dans l'eau ou dans les solvants polaires.
- C'est une mesure de la qualité des cloisons entre les lipides et l'eau.
- Les coefficients de partition n'ont pas d'unités.

I.3 Spectrophotométrie UV-Visible

I.3.1 Introduction

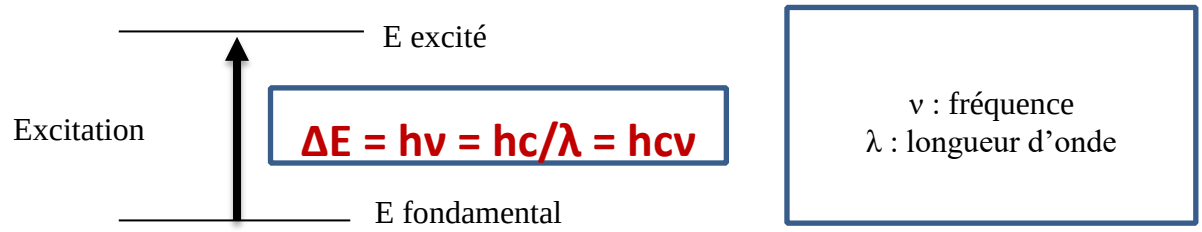
La spectrométrie Ultra-Violet-Visible (UV-VIS) est une des techniques instrumentales les plus vieilles d'analyse et est la base pour la détermination des micros et semi-micro quantités d'analytes dans un échantillon **[12]**.

Le spectre UV-VIS résulte de l'interaction de radiation électromagnétique dans la région UVVIS avec des ions de molécules ou des complexes. Les régions du spectre sont devenues l'instrument analytique le plus important dans beaucoup de produit chimique, laboratoires d'analyses médicales et biologiques **[13]**.

I.3.2 Définitions

- Spectroscopie : Etude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique.

Une molécule absorbera une radiation de fréquence ν s'il existe des transitions nécessitant une énergie : $\Delta E = h\nu$ où h = 6,63 10^{-34} JS est la constante de Planck **[14]**.



- Absorption d'un rayonnement dans le domaine de l'UV-Visible : excitation d'électrons de valence.

L'absorption lumineuse a pour origine: interaction des photons de la source lumineuse avec les ions ou molécules de l'échantillon

I.3.3 Domaine UV-Visible

La figure I.1 ci-après donne les régions UV-Visible :

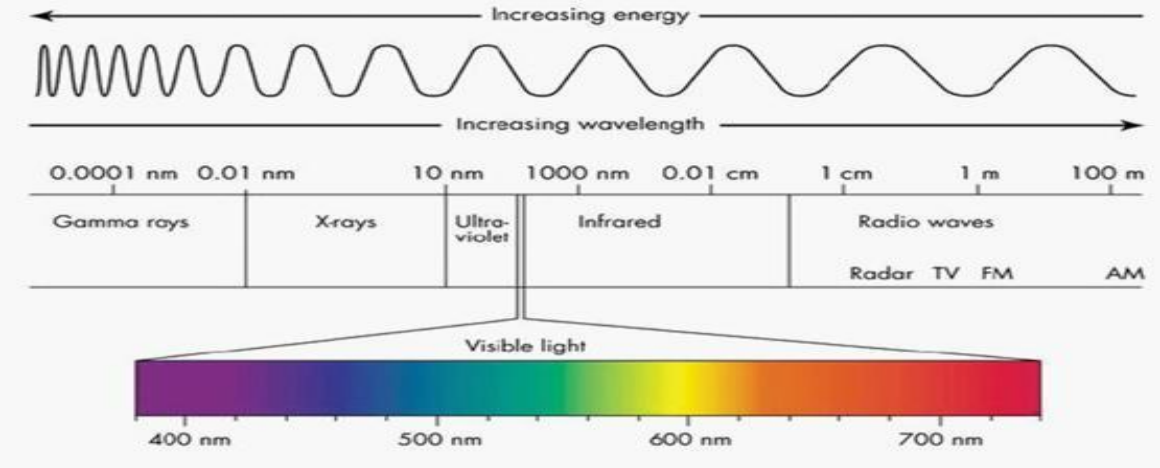


Figure I.1 : région UV-VISIBLE

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet (10400 nm environ) et du visible (400-800 nm) **[15]**.

- **UV-lointain** : 10 nm - 200 nm
- **UV-proche** : 200 nm - 400 nm
- **Visible** : 400 nm - 800 nm

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend environ de 180 à 400 nm.

Le domaine du spectre visible s'étend environ de 400 à 800 nm.

Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer-Lambert.

I.3.4 Principe de la Loi Beer-Lambert

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration (C) contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur (l) (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu **[16-17]**.

Cette loi permet de définir deux grandeurs :

- Transmittance **T** : exprimée en fonction de pourcentage $\mathbf{T = I/I_0 = 10^{-\varepsilon.l.C}}$
- Absorbance A: $\mathbf{A = \log (I_0 /I) = \varepsilon.l.C}$

Avec :

$\mathbf{I_0}$: intensité de faisceau incident.

I : intensité de faisceau émergent de la solution.

Ɛ: coefficient d'extinction molaire (L $mol^{-1}.cm^{-1}$).

l : longueur du trajet optique = épaisseur de la cuve (cm).

C : concentration de la solution Analyser (mol L^{-1}).

I.3.5 Intérêts de la spectroscopie UV-Visible [18] :

- Large domaine d'applications (Chimie minérale, organique, biochimie), 90% des analyses médicales.
- Analyses quantitatives (loi de Beer-Lambert)
- Grande sensibilité : limite de détection ≈ 10^{-5} M
- Précision : 1 - 5% erreur Simplicité, rapidité.

I.3.6 Principe du spectrophotomètre UV-VISIBLE

Le schéma du principe est représenté sur la figure 1.2 suivante :

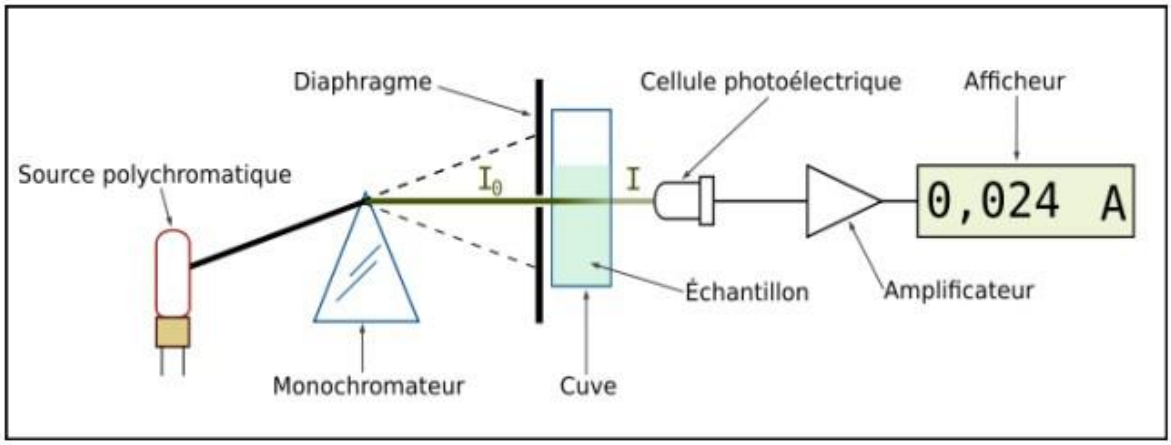


Figure I.2 : Instrumentation dans l'UV-Visible

Un spectrophotomètre est conçu autour de trois modules: ceux de la source et du système dispersif (souvent conçu comme un monochromateur), qui constituent la partie optique et celui qui est responsable de la détection. L'ensemble est réuni dans un bâti unique. Un compartiment échantillon est inséré sur le trajet optique après ou avant le système dispersif selon la conception du montage **[19]**.

I.3.7 Le spectre UV-VISIBLE [15]

Les spectres d'UV-Visible donnent la transmittance **T** ou l'absorbance **A** de l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde du rayonnement ou parfois du nombre d'onde, son inverse. La transmittance, notée T, est donnée par : **T =I/Io** où Io est l'intensité incidente et I, l'intensité transmise. L'absorbance est définie par : A**=- log T.**

Cette dernière grandeur est très utile en analyse quantitative par application de la loi de BeerLambert que nous verrons plus loin. Plus un composé est absorbant, plus la transmittance est faible et plus l'absorbance est élevée.

Chapitre II: Méthode de détermination du coefficient de partage K_{ow}

I. Partie I

I.1 Introduction

Il existe plusieurs méthodes prédictives et empiriques pour déterminer le coefficient de partage K_{ow} telles que :

- Les méthodes prédictives sont : méthode d'Abraham, méthode de Fujita-Hansch π, méthode de Hansch et Leo, et la méthode de Rekker**.**
- Les méthodes empiriques sont : méthodes par agitation en flacon, HPLC….

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à la méthode empirique par agitation en flacon.

I.2 Méthode par agitation en flacon

La méthode par agitation en flacon permet de déterminer expérimentalement la valeur du K_{ow}, lorsque son logarithme décimal est compris entre -2 et 4 (et quelquefois 5) **[20]**.

Les valeurs du K_{ow} dont le logarithme est compris entre 0 et 6 peuvent être estimées à l'aide de la chromatographie liquide à haute performance. La méthode par agitation en flacon n'est pas applicable aux substances tensio-actives. Les avantages et les inconvénients de la méthode par agitation en flacon **[21]** sont les suivants :

I.2.1 Les avantages

- C'est la méthode la plus précise.
- Précision pour la plus large gamme de solutés (composés neutres ou chargés).
- La structure chimique ne doit pas être préalablement connue.

I.2.2 Les inconvénients

- Echantillonnage prend beaucoup du temps.
- L'octanol et l'eau doivent être mélangés et équilibrés (prend 4 heures selon notre cas).
- La solubilité totale doit être atteinte et il est difficile de détecter de petites quantités de matière non dissoute.
- De grandes quantités de matériaux sont nécessaires (solvant, soluté…).

II. Partie II

II.1 Matériel et produits

Matériels

- Balance (OHAUS) avec une précision de 0.0001g
- Burette de 25 mL (±0.1)
- Pipette de 10 mL **(±0.1)**
- Bain marie à température 25° C (±0.1)
- Fiole de 100 mL (±0.1)
- Bécher
- Spectrophotometer UV (Thermo ELECTRON CORPORATION)

Produits

- Acide Salicylique (99.97%)
- Hydroquinone (pure)
- Octanol-1 (pure)

II.2 Mode opératoire

II.2.1 Préparation des courbes d'étalonnage

Au début, on prépare une solution mère de concentration bien déterminée. Puis, on pèse une masse de **0.01g** du soluté qu'on va mettre dans la fiole de **100 mL** et on ajoute un peu d'eau bidistillée. On agite puis on remplit jusqu'au trait de jauge.

Ensuite, on laisse la solution dans le bain marie pendant 24h. Après, on fait la dilution de la solution mère à différents volumes et on lit leur absorbance. Enfin pour λ_{max}**,** on trace la courbe d'étalonnage l'absorbance en fonction de la concentration **A=f(C)**.

II.1.2 Détermination du coefficient de partage

L'expérience consiste à préparer un mélange de soluté et d'eau bidistillée à différents volumes (7.5 mL, 9 mL, 12 mL, 15 mL, 17.5 mL, 20 mL). Puis mettre les fioles dans lesquelles nous avons mis le volume d'eau bidistillée mentionné précédemment plus la quantité de soluté considérée dans le bain marie à 25°C pendant 24h jusqu'à la solubilité totale. Après, on ajoute l'octanol aux fioles et on agite jusqu'à ce que les solutions deviennent

homogènes, puis les déposées dans le bain marie pendant un temps de 4h qui est le temps minimal nécessaire pour que l'équilibre soit atteint : on obtient deux phases.

Puis à l'aide d'une seringue, on fait un prélèvement (entrer la seringue au fond de la fiole tout en faisant attention à éviter le passage des gouttes d'octanol dans le prélèvement). Ensuite, on met la phase aqueuse dans la cuve et on lit l'absorbance à la longueur d'onde appropriée par l'appareil spectrophotomètre UV-Visible.

Nous suivons les mêmes étapes au cours de l'ajout de sel aux solutions.

Chapitre III:

Résultats expérimentaux

III.1 Les Longueurs d'onde d'absorption maximale λmax et les courbes d'étalonnage

Les figures (III.1 à III.4) et les tableaux (III.1, III.2) donnent les résultats expérimentaux relatifs aux longueurs d'onde d'absorption maximale et aux courbes d'étalonnage de l'Acide Salicylique (AS) et de l'Hydroquinone (HQ).

Pour l'Acide Salicylique

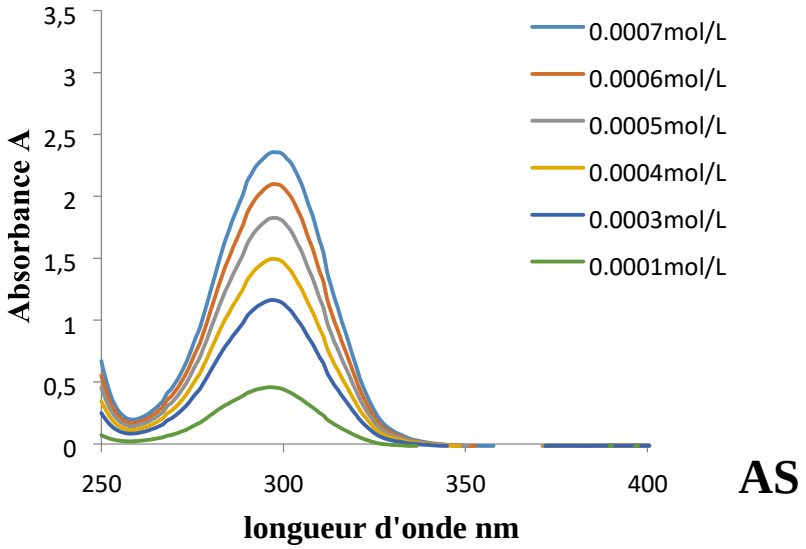


Figure III.1 : Détermination de λ_{max} pour l'Acide Salicylique

On a trouvé que la longueur d'onde maximale de l'acide salicylique **λ_{max}=296 nm** est proche de celle mentionnée dans la littérature **[22]=296 nm.**

Tableau III.1 : **Absorbance de l'Acide Salicylique en fonction** de sa concentration

x, Concentration (mol/L)	**y, A_{moy}**
0,00075	2,479
0,00070	2,3376
0,00060	1,9943
0,00055	1,8356
0,00050	1,7276
0,00040	1,4263
0,00030	1,1173
0,00015	0,5883
0,00010	0,4573

$y = 3383.9\ x\ (R^2=0.9893)$

La gamme de la linéarité est de 0.00075 à 0.0001mol/L

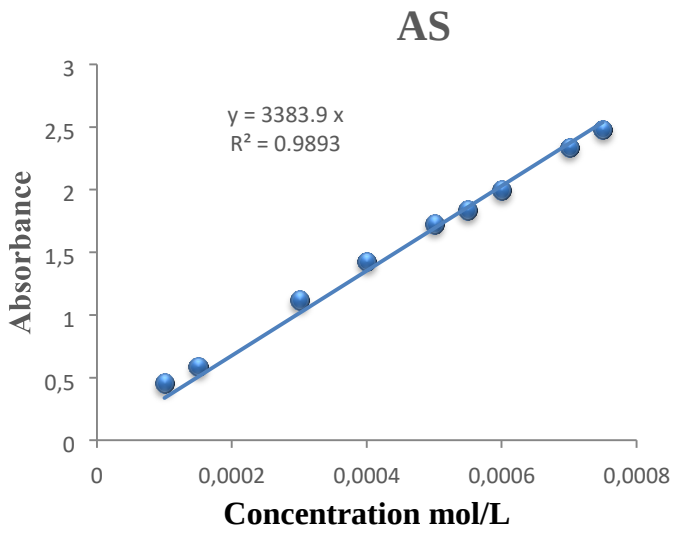


Figure III.2 : Courbe d'étalonnage de l'Acide Salicylique

Pour le soluté Hydroquinone :

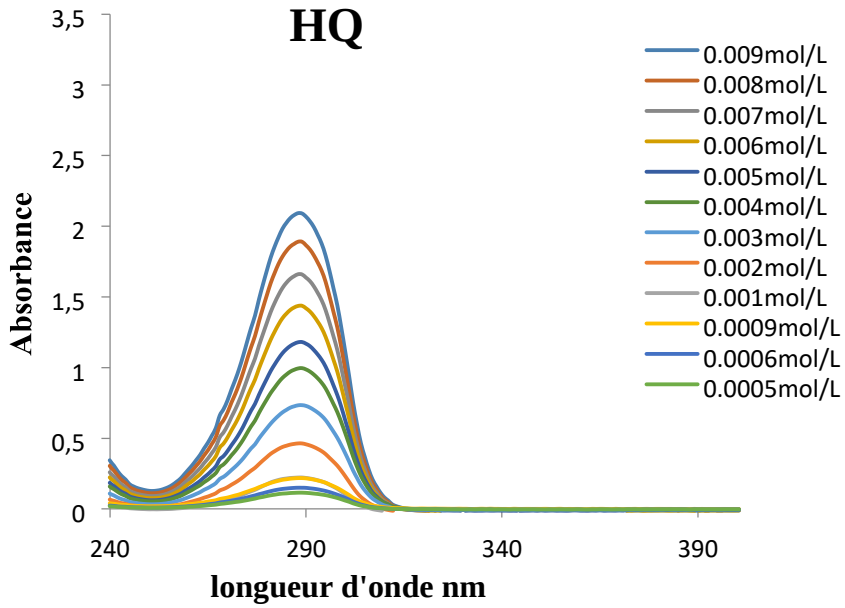


Figure III.3 : Détermination de λ_{max} pour l'Hydroquinone

On a trouvé la longueur d'onde maximale **λ_{max}=289 nm,** en bon accord avec celle mentionnée dans la littérature **[23-25]=289nm**.

Tableau III.2 : **Absorbance de l'Hydroquinone en fonction** de sa concentration

x, Concentration (mol/L)	**y, A_{moy}**
0,0090	0,0030
0,0080	0,0027
0,0070	0,0023
0,0060	0,0020
0,0050	0,0017
0,0040	0,0013
0,0030	0,0010
0,0020	0,0007
0,0010	0,0003
0,0009	0,0003
0,0006	0,0002
0,0005	0,0002

$y=0.0042\ x$ (R^2=0.9988)

La gamme de la linéarité est de 0.009 à 0.0005mol/L

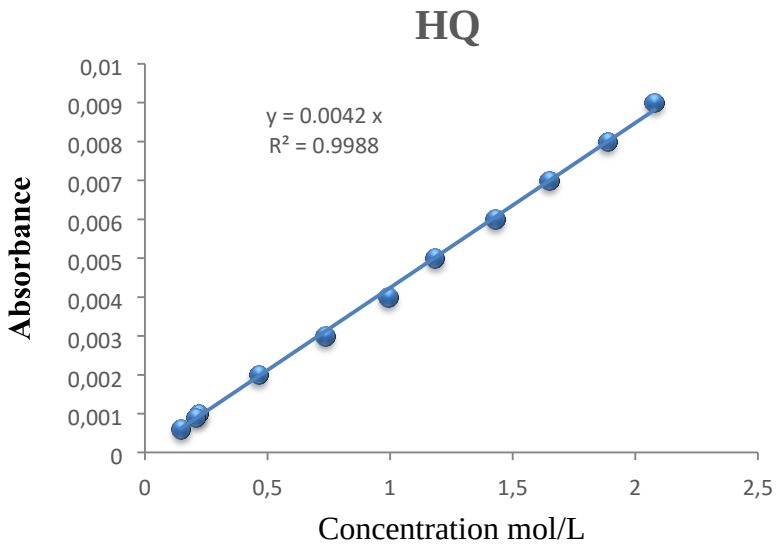


Figure III.4 : Courbe d'étalonnage de l'Hydroquinone

III.2 Le coefficient de partage de l'acide salicylique et de l'hydroquinone entre l'eau et l'octanol-1 en absence et en présence de sel (NaCl, NaBr, $MgCl_2$, et Na_2SO_4) à différents pourcentages

III.2.1 Calcul des pourcentages des sels

La méthode de calcul des masses de sel pour les quatre pourcentages **X%** = (**2.5%, 5%, 7.5%, 10%)** est :

$$m_{sel} = [X\%(V_{eau} + (\rho_{oct} * V_{oct}) + m_{soluté})] / (1-X\%)$$

Sels : NaCl, NaBr, $MgCl_2$ et Na_2SO_4.

Tableau III.3: **Les masses des quatre sels pour chaque système à 2.5%**

V_{eau}(mL)	7.5	9	12	15	17.5	20
m_{sel}	0.2975	0.3359	0.4129	0.4897	0.5539	0.6180

Tableau III.4 : **Les masses des quatre sels pour chaque système à 5%**

V_{eau}(mL)	7.5	9	12	15	17.5	20
m_{sel}	0.6106	0.6896	0.8475	1.0054	1.1369	1.2685

Tableau III.5 : **Les masses des quatre sels pour chaque système à 7. 5% :**

V_{eau}(mL)	7.5	9	12	15	17.5	20
m_{sel}	0.9407	1.0623	1.3050	1.5488	1.7515	1.9542

Tableau III.6 : **Les masses des quatre sels pour chaque système à 10% :**

V_{eau}(mL)	7.5	9	12	15	17.5	20
m_{sel}	1.2900	1.4558	1.7891	2.1224	2.4002	2.6780

III.2.2 Coefficient de partage des solutés sans ou avec différents pourcentages en sel

Les résultats expérimentaux obtenus, à une température fixée à 25°C, pour les systèmes (Eau+Acide Salicylique+Octanol-1), (Eau+Hydroquinone+Octanol-1) en absence et en présence du sel (NaCl, NaBr, $MgCl_2$, et Na_2SO_4) avec les pourcentages 2.5%, 5%, 7.5% et 10%, sont présentés dans les tableaux ci-dessous.

Tableau III.7: Les valeurs expérimentales de coefficient de partage K_{ow} du système (Eau +Acide Salicylique +Octanol-1+sel)

Coefficient de partage K_{ow} de l'Acide Salicylique Sans et avec Sel				
%	**NaCl**	**NaBr**	**$MgCl_2$**	**Na_2SO_4**
0	1.51	1.51	1.51	1.51
2.5	1.48	1.53	1.40	1.26
5	1.49	1.55	1.43	1.21
7.5	1.54	1.54	1.47	1.23
10	1.59	1.52	1.52	1.24

Tableau III.8: Les valeurs expérimentales de coefficient de partage K_{ow} du système (Eau +Hydroquinone +Octanol-1+sel)

Coefficient de partage K_{ow} de l'Hydroquinone Sans et avec Sel				
%	**NaCl**	**NaBr**	**$MgCl_2$**	**Na_2SO_4**
0	0.41	0.41	0.41	0.41
2.5	0.56	0.56	0,56	0.50
5	0.67	0.66	0.66	0.54
7.5	0.77	0.63	0.66	0.61
10	0.67	0.61	0.67	0.70

Les tableaux précédents III.7 et III.8 ont été remplis sur la base des résultats expérimentaux obtenus et sur l'expression suivante [27] :

$$\frac{C^{init} - C_e^{aq}}{C_e^{aq}} = K_{ow} \frac{V^{oct}}{V^{aq}}$$

Où

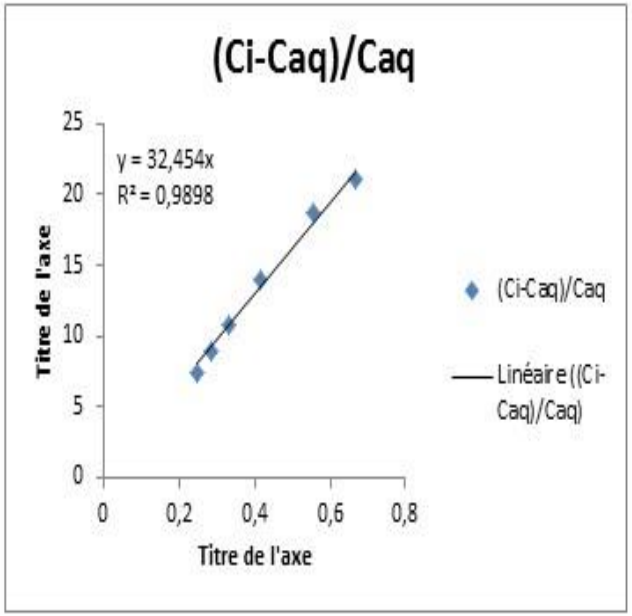
- C^{init} : Concentration initiale du soluté
- C_e^{aq}: Concentration du soluté dans la phase aqueuse en équilibre avec la phase organique
- V^{oct} : Volume d'octanol
- V^{aq} : Volume d'eau
- K_{ow} : Coefficient de partage octanol-eau

La représentation graphique de $\frac{C^{init}-C_e^{aq}}{C_e^{aq}} = \text{f}\ (\frac{V^{oct}}{V^{aq}})$ donne une droite de pente égale au coefficient de partage K_{ow}.

Pour illustrer ceci, nous donnons, à titre d'exemple, la fiche Excel du système Acide salicylique-octanol-eau représentée par la figure III.5.

SA(sans sel)

m(g)	M(g)	V	n mol initial	Ci (mol/L)	Voct(L)	V aq (L)	ABS	C(Aq)	n mol aq	n mol (OCT)	C(oct)	Kow	Log kow	Voct/Vaq	(Ci-Caq)/Caq
0,01	138,127	**0,0075**	7,23971E-05	0,009652952	5	**0,0075**	1,473	0,000435297	3,26472E-06	6,91353E-05	0,013827055	31,76467889	1,501944469	0,666666667	21,1755771
0,01	138,127	**0,009**	7,23971E-05	0,008044127	5	**0,009**	1,381	0,000408109	3,67298E-06	6,8727E-05	0,013745404	33,68071832	1,527381345	0,555555556	18,710732
0,01	138,127	**0,012**	7,23971E-05	0,006033095	5	**0,012**	1,355	0,000400426	4,80511E-06	6,75949E-05	0,013518979	33,76152915	1,528422109	0,416666667	14,06670898
0,01	138,127	**0,015**	7,23971E-05	0,004826476	5	**0,015**	1,395	0,000412246	6,18369E-06	6,62163E-05	0,013243261	32,12463943	1,506838262	0,333333333	10,70775092
0,01	138,127	**0,0175**	7,23971E-05	0,00413698	5	**0,0175**	1,407	0,000415792	7,27637E-06	6,51236E-05	0,013024726	31,32506894	1,495892035	0,285714286	8,949626886
0,01	138,127	**0,02**	7,23971E-05	0,003619857	5	**0,02**	1,452	0,000429091	8,58181E-06	6,38182E-05	0,012763637	29,74577961	1,473425356	0,25	7,436111846



LOGKOW 1,51

Figure III.5 : Fiche Excel de la détermination du coefficient de partage octanol-eau du système Acide salicylique-octanol-eau

Chapitre IV :
Interprétation des résultats et discussion

L'effet de sel (Sel = NaCl, NaBr, $MgCl_2$, Na_2SO_4) sur le coefficient de partage de l'acide salicylique et l'hydroquinone entre l'octanol-1 et l'eau est montré sur les figures III.6 et III.7 suivantes :

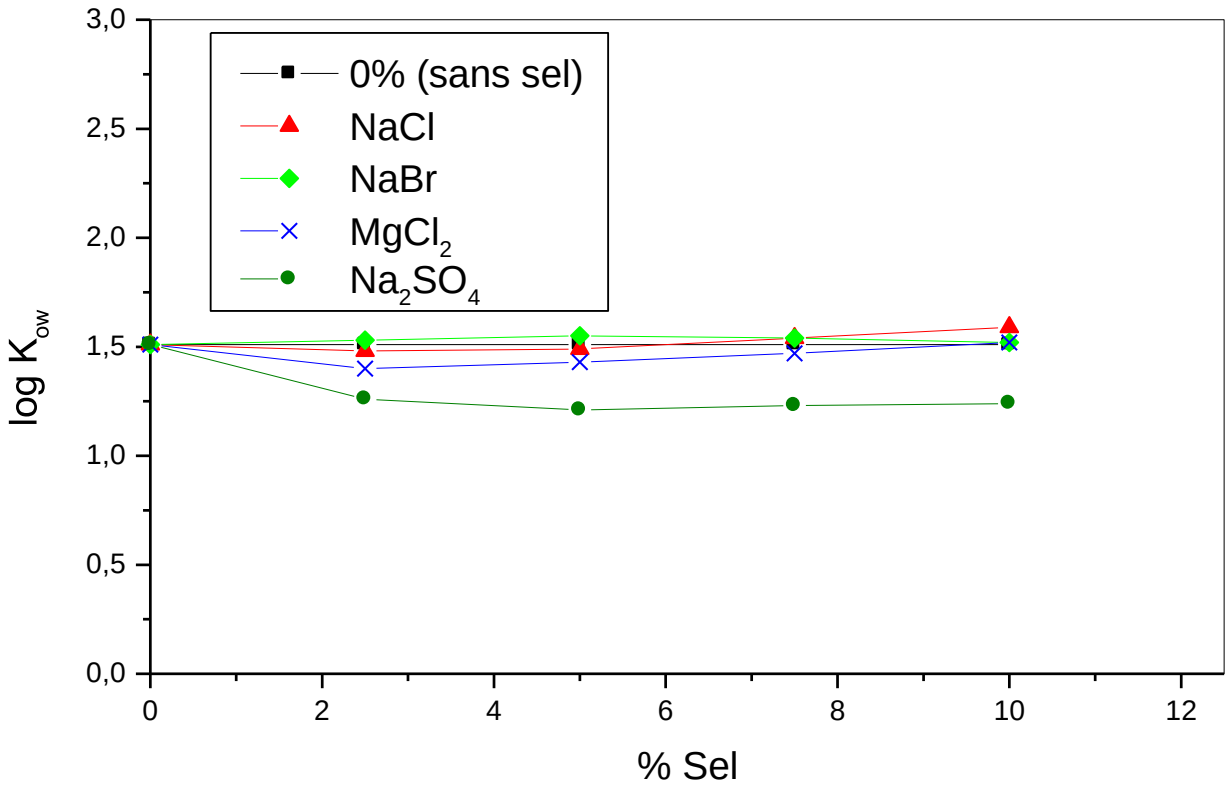


Figure III.6 : Effet de sel sur le système acide salicylique +octanol-1+eau

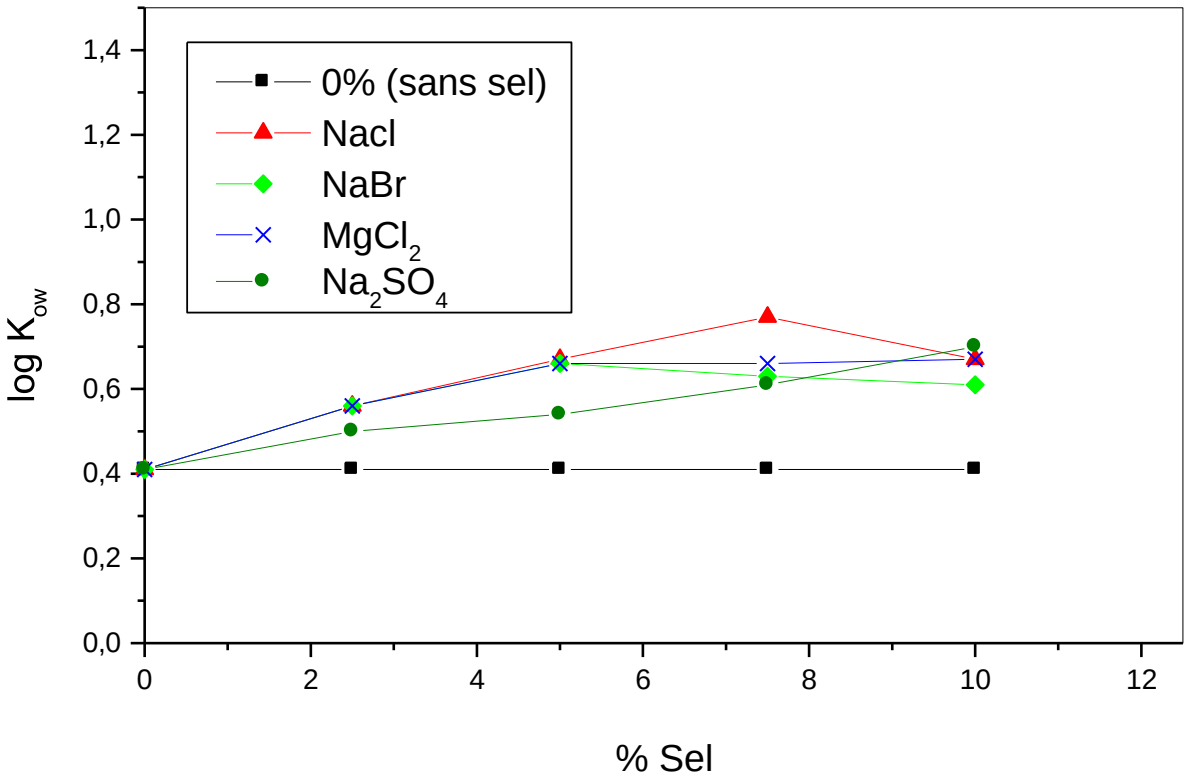


Figure III.7 : Effet de sel sur hydroquinone +octanol-1+eau

On remarque que :

a. Pour l'acide salicylique L'effet des sels NaCl et NaBr est faible. Par contre, pour $MgCl_2$ et Na_2SO_4, il est mis en évidence ; il est plus important pour Na_2SO_4.
Les sels $MgCl_2$ et Na_2SO_4 attribuent une diminution au coefficient de partage ; la solubilité du soluté dans l'eau augmente d'où le salting in.

b. Pour l'hydroquinone
Dans ce cas, tous les sels contribuent l'augmentation du coefficient de partage du soluté. C'est le NaCl qui possède le plus important effet.
L'augmentation du coefficient de partage traduit une solubilisation plus importante du soluté dans la phase organique d'où le phénomène de salting out par rapport à la phase aqueuse.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes (Acide Salicylique + eau + octanol-1) et (Hydroquinone + eau + octanol-1) en absence et présence des sels tels que NaCl, NaBr, $MgCl_2$ et Na_2SO_4 dans les proportions 2.5, 5, 7.5 et 10 %.

Au préalable, pour l'établissement des courbes d'étalonnage, nous avons mesuré les longueurs d'onde d'absorption maximale des ces solutés. Les valeurs trouvées sont en bonne concordance avec celles de la littérature.

Ensuite, nous avons déterminé les coefficients de partage des deux solutés (acide salicylique et hydroquinone) en absence et en présence de ces sels dans les proportions précitées. Nous avons trouvé :

* L'acide salicylique et l'hydroquinone possèdent un log $K_{ow} < 3$; ils ne sont pas bioaccumulables.

* Dans le cas de l'acide salicylique, les sels NaCl et NaBr ont un faible effet de sel. Tandis que les sels $MgCl_2$ et Na_2SO_4 possèdent un effet de sel (salting in par rapport à la phase aqueuse) plus ou moins important. D'où le classement est le suivant :

$$NaCl \approx NaBr < MgCl_2 < Na_2SO_4$$

* Dans le cas de l'hydroquinone, tous les sels ont une influence sur la valeur du coefficient de partage octanol-eau. Ils présentent tous le phénomène de salting out par rapport à la phase aqueuse. D'où le classement est le suivant :

$$Na_2SO_4 < NaBr < MgCl_2 < NaCl$$

Etant donné qu'on manipule les petites concentrations et pour éviter les erreurs de calcul lors de la détermination du coefficient de partage octanol-eau, nous recommandons d'établir aussi les courbes d'étalonnage des solutés dans l'octanol.

Bibliographie

1. Xu, H.-N., Y. Liu, and L. Zhang, *Salting-out and salting-in: competitive effects of salt on the aggregation behavior of soy protein particles and their emulsifying properties.*
   Soft matter, 2015. **11**(29): p. 5926-5932.
2. B. Belhachemi and A. A. Gotouk**,** *Effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes eau-phénol-sel (KCl, NaCl, LiCl, $CaCl_2$ et $MgCl_2$)* , J. Chim. Phys. ,1999, **96**, 1186-1197.
3. Benkhetta, F., *Etude expérimentale de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires*, 2015.
4. B. Belhachemi, *Effets de chaîne et de sel sur l'équilibre liquide-liquide phénol-alcane normal* , J. Soc. Alger. Chim, 2001, **11** (2), 249-252.
5. Grover, P.K. and R.L. Ryall, *Critical appraisal of salting-out and its implications for chemical and biological sciences.* Chemical reviews, 2005. **105**(1): p. 1-10.
6. Albright, P.S. and J. Williams, *Electrical forces between ions and neutral molecules in aqueous solution. A study of the "salting-out" effect.* Transactions of the Faraday Society, 1937. **33**: p. 247-256.
7. Hribar, B., et al., *How ions affect the structure of water.* Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(41): p. 12302-12311.
8. Foye, W.O., T.L. Lemke, and D.A. Williams, *Foye's principles of medicinal chemistry*2008: Lippincott Williams & Wilkins.
9. Meyer, H., *Zur theorie der alkoholnarkose.* Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology, 1899. **42**(2): p. 109-118.
10. Overton, E., *Studien Uber die Narkose. 1901.* Germany, Fischer Jena
11. Di Benedetto, M., *Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation.* Dossier SAM, les métaux lourds. Axe" Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne. 49p, 1997.
12. Noubigh, A., M. Abderrabba, and E. Provost, *Salt addition effect on partition coefficient of some phenolic compounds constituents of olive mill wastewater in 1octanol-water system at 298.15 K.* J. Iran. Chem. Soc, 2009. **6**: p. 168-176.
13. Chin, Y.-P., W.J. Weber, and T.C. Voice, *Determination of partition coefficients and aqueous solubilities by reverse phase chromatography—II: evaluation of partitioning and solubility models.* Water Research, 1986. **20**(11): p. 1443-1450.

14. Roussac. F, « Analyse Chimique » 3eme édition Masson ed ,1997.
15. Skoog, A., et al. *Chimie analytique, 7 éme édition.* Bruxelles, De boek, 1997.
16. Barnes, J., et al. *Analyse chimique quantitative de Vogel*, 2005. p. 889
17. Higson, S.P.J., *Analytical Chemistry, Oxford University Press* 2003
18. *Benguella, B, Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, 2009.*
19. *PRADYT and Patnaik, Dean's Analytical Chemistry Handbook (McGraw-Hill Handbooks). , 2004. p. 1114.*
20. Le Ru, E. and P. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects*2008: Elsevier.
21. Le Grand, Y.-. *Optique physiologique. Tome II, Lumière et couleurs / Yves Le Grand,... - 2e édition*, 1972. p. 304-322.
22. Leo, A., C. Hansch, and D. Elkins, *Partition coefficients and their uses.* Chemical reviews, 1971. **71**(6): p. 525-616.
23. Lignes directrices OSPAR destinées à remplir le formulaire harmonisé de notification des produits chimiques d'offshore (HOCNF), A.O., Mise à jour 2013.
24. *Pozdnyakov, I.P., et al., Photobiol, 2015. p. 307-308.*
25. Thakur, C., I. Deo Mall, and V.C. Srivastava, *Effect of hydraulic retention time and filling time on simultaneous biodegradation of phenol, resorcinol and catechol in a sequencing batch reactor.* Archives of Environmental Protection, 2013. **39**(2): p. 69-80.
26. Devillers, J., et al., *Ecotoxicology and Environmental Safety.* 1990. **19**
27. Omatoyo K. Dalrymple, *Experimental Determination of the Octanol-Water Partition Coefficient for Acetophenone and Atrazine, Physical Chemical Principes of Environmental Engineering, University of South Florida, 2005.*

Résumé

Le coefficient de partage Octanol-1−Eau (K_{ow}) est une propriété importante pour mesurer l'hydrophobicité des composés organiques. Il mesure la tendance d'un composé à s'accumuler dans une phase lipidique.

L'effet de sel sur la distribution du soluté entre l'eau et l'octanol-1 à 298.15 K a été étudié.

Les solutés considérés sont l'hydroquinone, l'acide salicylique et les sels utilisés sont NaCl, NaBr, Na_2SO_4, et $MgCl_2$.

L'influence de la concentration, de la taille et de la charge du sel ajouté sur le coefficient de partage K_{ow} a été mise en évidence. Nous avons remarqué que la présence d'un sel peut influencer la solubilité d'un constituant dans un autre soit en l'augmentant ou en la diminuant ; donnant ainsi les phénomènes du Salting-in et Salting-out respectivement.

Au préalable, les longueurs d'onde d'absorption maximale λ_{max} ainsi que les courbes d'étalonnage ont été déterminées pour ces systèmes.