

N°d'ordre :

**Université de Saida– Dr. Moulay Tahar
Faculté des Sciences**

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat 3^{ème} Cycle

Spécialité : Chimie pour l'environnement

Filière : Chimie

Par :

MESSAADI Mahassene

Thème :

**Préparation de différents matériaux organique-inorganiques : Application à la
rétention de certains effluents dangereux**



Thèse soutenue le 25/05/2023 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	Benali Omar	Pr.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	Kaid Mhamed	Pr.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	Merine Houaria	Pr.	Université de Djilali Liabes – Sidi Bel Abbes	Examinatrice
04	Zizi Zahia	Pr.	Université de Djilali Liabes – Sidi Bel Abbes	Examinatrice
05	Zaoui Fatiha	M.C.A	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examinatrice
06	Medjahed Baghdad	M.C.A	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur

Résumé

Ce travail de thèse, a été initié par la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires selon la méthode de coprécipitation directe. Dans un second lieu, nous avons préparé les matériaux hybrides par le greffage d'acide aminophosphonique synthétisé selon le mécanisme d'IRANI.

La caractérisation des matériaux et matériaux hybrides à été réalisée par différentes méthodes spectrométriques (DRX, BET, FTIR, RMN..) et physicochimique (pH-métrie).

Dans la troisième partie, les matériaux ont été testé vis-à-vis de l'extraction liquide-solide des ions de Al^{3+} et les lanthanides (Ce^{3+} , La^{3+}) et qui ont montré une très bonne activité avec un meilleur rendement plus de 90% avec HDL Ni-Al- CO_3 et une masse de 0.025g à pH=4.6 pour les ions de Al^{3+} et pH=5.4 pour les ions des lanthanides à 25°C.

Nous avons suivi les mêmes procédures pour la rétention des colorants rouges (rouge congo et rouge ponceau E124) avec HDL Zn-Al- SO_4 , le meilleur rendement était 99% avec une masse d'adsorbat =0.025g à pH =7.5 pour le rouge congo et pH=4.5 pour le E124 à 25°C.

Enfin une dernière partie dans laquelle nous avons testé les matériaux hybrides pour la rétention des métaux lourds (Cd^{2+} , Pb^{2+}) montrant une très bonne activité et le rendement atteint environ de 84% pour les ions de Pb^{2+} et de 41% pour les ions de Cd^{2+} avec une masse d'adsorbat de 100 mg et pH=4.5 pour les ions de Pb^{2+} et pH=6 pour les ions de Cd^{2+}

L'élévation de la température a eu un effet défavorisant confirmant le phénomène exothermique de l'adsorption qui suit l'isotherme du type L et une cinétique du deuxième ordre. L'étude thermodynamique a donnée des chaleurs d'adsorption caractéristiques d'une physisorption.

Mots clés : HDLs ,extraction Liquide-Solide, acide aminophosphonique , Al^{3+} , Ce^{3+} , La^{3+} , rouge congo, rouge ponceau, E124 ,greffage, Pb^{2+} , Cd^{2+} , adsorption

Abstract

This study was initiated by synthesis of layered double hydroxides according to coprecipitation method. In the second part of this study, we prepared the hybrid materials grafted by aminophosphonic acid, synthesized according to Irani's mechanism, their characterization was realized by different spectroscopic and physico-chemical methods (UV, NMR, FTIR and pH).

In the third part, the materials have been tested for liquid-solid extraction Al^{3+} and lanthanide cations Ce^{3+} , La^{3+} which showed very good activity with better yield of 90% with LDH Ni-Al- CO_3 and 25 mg at pH = 4.6 for Al^{3+} and pH = 5.4 for lanthanide cations at $T = 25^\circ\text{C}$.

We followed the same procedures for the retention of red colorants (congo red and E124) with LDH Zn-Al- SO_4 , the best yield was 99 % with 25 mg at pH = 7.5 for the red congo and pH = 4.5 for the E124 and $T = 25^\circ\text{C}$.

Finally, a last part in which we tested the hybrid materials for the retention of heavy metals (Cd^{2+} , Pb^{2+}) showed a very good activity and the yield reaches approximately 84% for the ions of Pb^{2+} and 41% for the ions of Cd^{2+} with 100 mg and pH = 4.5 for the Pb^{2+} ions and pH = 6 for the Cd^{2+} ions

The elevation in temperature had a disadvantageous effect confirming the exothermic phenomenon of adsorption which follows the L type isotherm and second order kinetics.

The thermodynamic study gave heats of adsorption characteristic of a physisorption.

Keywords: LDHs, Liquid-Solid extraction, aminophosphonic acid, Al^{3+} , Ce^{3+} , La^{3+} , congo red, E124, grafting, Pb^{2+} , Cd^{2+} , adsorption.

الملخص

تضمنت هذه الدراسة البحثية في قسمها الأول، تصنيع هيدروكسيدات مزدوجة الطبقات وفق الطريقة الترسيب المباشر في القسم الثاني من الدراسة، قمنا بإعداد المواد الهجينة عن طريق تطعيم حمض أمينوفوسفونيك الذي تم تصنيعه وفق الآلية (ايراني)، كما تم تحديد الخصائص البنيوية للمركبات المصنعة بمختلف تقنيات التحليل البنيوي كالاشعة تحت الحمراء ، مطيافية الرنين النووي المغناطيسي ، وطرق فيزيائية كيميائية.

أما القسم الثالث من الدراسة ، تم اختبار المواد المصنعة للاستخلاص أيونات الالمنيوم وايونات اللانثانيدات (السيريوم، اللانثان) التي اظهرت نشاطية جيدة حيث كان المردود اكثر من 90 % مع المواد (النيكل-الالمنيوم-الكربونات) ذات كتلة =0.025 غ ودرجة حموضة = 4.6 بالنسبة لايونات الالمنيوم ودرجة حموضة =5.4 بالنسبة لايونات اللانثانيدات اما درجة الحرارة المناسبة كانت 25 درجة مئوية.

اتبعنا نفس الخطوات من اجل استخلاص الملونات الحمراء (احمر كونغو. احمر قرمزي) مع المادة المصنعة (زنك -الالمنيوم-سولفات) ذات كتلة =0.025 غ ودرجة حموضة =7.5 بالنسبة لاحمر كونغو و درجة حموضة=4.5 بالنسبة للاحمر القرمزي واعطت مردود ممتاز =99% مع درجة حرارة =25 درجة مئوية.

أظهر الجزء الأخير الذي اختبرنا فيها المواد الهجينة من اجل استخلاص المعادن الثقيلة (ايونات الكاديوم،ايونات الرصاص) نشاطاً جيداً للغاية حيث بلغ المردود حوالي 83 % بالنسبة لايونات الرصاص و حوالي 41 % بالنسبة لايونات الكاديوم حيث كانت كتلة المواد الهجينة =0.1 غ ودرجة حموضة =4.5 بالنسبة لايونات الرصاص و 6 بالنسبة لايونات الكاديوم.

ارتفاع درجة الحرارة الذي يؤكد الظاهرة الطاردة للحرارة في عملية الاستخلاص التي تتبع الحركية من الدرجة الثانية وأعطت الدراسة الديناميكية الحرارية للامتصاص خاصية الامتصاص الفيزيائي.

الكلمات المفتاحية: الاستخلاص ، الحمض الامينوفوسفونيك ، التطعيم ، المعادن الثقيلة ، اللانثانيدات ،

Remerciements

Je remercie *ALLAH* le tout puissant de m'avoir donné la force *et la volonté* pour accomplir *ce travail*, ainsi que l'audace *pour* dépasser toutes les difficultés.

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse monsieur KAID M'HAMED Professeur à l'université de Saida, pour avoir dirigé avec intérêt ce travail de thèse.

J'exprime une profonde reconnaissance à monsieur BENALI OMAR Professeur à l'université Moulay Taher SAIDA, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury.

J'aimerais remercier monsieur MEDJAHED BAGHDAD maitre de conférence A à l'université de Saida pour l'intérêt qu'il a témoigné pour ce travail en acceptant de faire partie du jury.

Mes remerciements vont également à *MADAME ZIZI ZAHIA* Professeur à l'université Djilali Liabès de Sidi Bel Abbès, pour m'avoir fait l'honneur d'être examinatrice de cette thèse.

Tous mes remerciements s'adressent également à *MADAME MERJINE HOVARJA* Professeur à l'université Djilali Liabès de Sidi Bel Abbès, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie également madame Zaoui Fatiha maitre de conférence A à l'université de Saida pour porter intérêt pour ce travaille et d'avoir accepter de faire partie du jury.

Je voudrais par ailleurs remercier Mme L.Badra technicienne de laboratoire à l'université de Saida, ainsi que mes amis Boulenoir Imane , Ali Cherif Ahmed et Miloudi Faycal

Dédicace

A la mémoire de mon très cher papa

Table de matières

Résumé.....	I
Abstract.....	II
ملخص	III
Remerciement.....	IV
Dédicace	V
Table de matières	VI
Liste des abréviations	XI
Liste des figures	XII
Liste des tableaux	XVI
Introduction générale.....	1
Partie I mise au point bibliographique.....	4
I.Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires	4
I.1 introduction	4
I.2 les hydroxydes doubles lamellaires	4
I.3 propriétés structurales des hydroxydes doubles lamellaires	5
I.3.1 les feuillets :natures des cations M^{2+} et M^{3+}	7
I.3.2 les valeurs de X.....	7
I.3.3 les paramètres de mailles	7
I.4 propriétés des hydroxydes doubles lamellaires.....	8
I.5 synthèse des matériaux hydroxydes double lamellaires.....	10
I.5.1 échange anionique.....	10
I.5.2 coprécipitaion.....	10
I.5.3 imprégnation des métaux alcalins sur les supports hydrotalcites.....	11
I.6 domaines d'application des hydroxydes doubles lamellaires.....	11
I.6.1 catalyse basique.....	11
I.6.2 catalyse redox.....	12
I.6.3 environnement.....	12
I.6.4 pharmaceutique.....	12
I.6.5 électrochimie.....	12
II.les polluants	15
II.1 introduction.....	15
II.2 les métaux lourds.....	15
II.2.1 définition.....	15
II.2.2 origine des métaux lourds.....	16
II.2.3 contamination de l'eau.....	16
II.2.4 pollution au cadmium.....	17
II.2.4.1 généralités.....	17
II.2.4.2 domaines d'utilisation.....	17
II.2.4.3 impact sur l'environnement.....	17
II.2.4.4 impact sur la santé.....	18
II.2.5 pollution au plomb.....	19
II.2.5.1 généralités.....	19
II.2.5.2 domaines d'utilisation.....	20
II.2.5.3 impact sur l'environnement.....	21
II.2.5.3.1 le plomb dans l'organisme aquatique.....	21
II.2.5.3.2 le plomb dans l'eau potable.....	21

II.2.5.3.3 le plomb dans le sol.....	22
II.2.5.4 impact sur la santé.....	22
II.2.6 pollution à l'aluminium.....	24
II.2.6.1 généralités.....	24
II.2.6.2 domaines d'utilisations.....	25
II.2.6.3 impact sur l'environnement.....	26
II.2.6.4 impact sur la santé.....	27
II.2.6.4.1 action au niveau du système nerveux.....	27
II.2.6.4.2 action au niveau de l'ADN.....	27
II.2.6.4.3 action au niveau de l'os.....	27
II.3 lanthanides.....	28
II.3.1 généralités.....	28
II.3.2 caractéristiques.....	28
II.3.3 domaines d'utilisation.....	29
II.3.4 impact sur l'environnement.....	29
II.3.5 impact sur la santé.....	31
II.4 les colorants.....	32
II.4.1 généralités.....	32
II.4.2 classifications selon la nature chimique.....	33
II.4.2.1 les colorants azoïques.....	33
II.4.2.2 les colorants anthraquinoniques.....	33
II.4.2.3 les colorants triphénylméthane.....	33
II.4.3 classification tinctoriale.....	34
II.4.3.1 les colorants acides ou anionique.....	34
II.4.3.2 les colorants basiques ou cationique.....	34
II.4.3.3 les colorants développés ou azoïques non solubles.....	34
II.4.3.4 les colorants directes.....	34
II.4.3.5 les colorants mordants.....	34
II.4.4 rouge congo.....	35
II.4.4.1 impact sur l'environnement.....	35
II.4.4.2 impact sur la santé.....	36
II.4.5 rouge ponceau.....	36
II.4.5.1 domaines d'utilisation.....	36
II.4.5.2 impact sur l'environnement.....	37
II.4.5.3 impact sur la santé.....	37
III phénomène d'adsorption.....	40
III.1 introduction.....	40
III.2 nature d'adsorption.....	41
III.2.1 l'adsorption chimique.....	41
III.2.2 l'adsorption physique.....	41
III.3 spécificité de l'adsorption.....	41
III.3.1 nature de solide.....	41
III.3.2 nature de soluté.....	41
III.4 les facteurs influençant l'adsorption.....	42
III.4.1 la température.....	42
III.4.2 le pH.....	42
III.4.3 présence d'espèces compétitives.....	42
III.4.4 nature d'adsorbant.....	42
III.4.5 nature d'adsorbat	42
III.4.6 orientation des molécules.....	43

III.4.7 surface spécifique.....	43
III.4.8 distribution des diametres des pores.....	43
III.5 les isothermes d'adsorption.....	43
III.5.1 isotherme de Langmur.....	43
III.5.2 isotherme de Frenlich.....	45
III.5.3 isotherme de Temkin.....	46
III.5.4 isotherme de B.E.T.....	46
III.6 les applications de l'adsorption.....	47
IV présentation des extractants organophosphorés.....	49
IV.1 introduction.....	49
IV.2 les domaines d'application de la chimie de phosphore.....	49
IV.3 les composés organophosphorés.....	50
IV.4 les acides aminophosphonique.....	51
V revue bibliographique sur le xylénol orange.....	55
VI revue bibliographique sur l'arsénaso III.....	59
VI.1 propriétés de l'arsénaso III.....	59
VI.2 réaction de l'arsénasoIII.....	59
Partie II stratégie de travail.....	62
I réactifs et matériels utilisés.....	63
I.1 réactifs chimiques.....	63
I.2 matériels et verreries.....	64
II préparation des matériaux et matériaux hybrides.....	67
II.1 synthèse et caractérisations des HDLs.....	67
II.1.1 synthèse de Al-Zn-Cl.....	67
II.1.1.1 caractérisation.....	68
a- spectroscopie IR.....	68
b- DRX.....	69
c- B E T.....	70
c-1 aire spécifique.....	70
c-2 analyses alimentaires.....	70
II.1.2 synthèse de Al-Zn-So ₄	71
II.1.2.1 caractérisation.....	71
a- IR.....	71
b- D R X.....	72
c- B E T.....	73
d- Morphologie.....	73
II.1.3 synthèse de Ni-Al-CO ₃	73
II.1.3.1 caractérisation.....	74
a- IR.....	74
b- D R X.....	75
c- B E T.....	75
c-1 aire spécifique.....	75
II.1.4 synthèse de Ni-Al-Mg-CO ₃	76
II.1.5 synthèse de Ni-Al-Mg-Zn-CO ₃	77
II.2.1 l'acide diaminododécylphosphonique.....	77
II.2.2 greffage par l'acide diaminophosphonique.....	78
II.2.2.1 caractérisation.....	78
a- IR.....	78
a-1 Zn-Al-Cl.....	78
b- D R X.....	79

c- B E T.....	80
c-1 aire spécifique.....	80
c-2 analyse alimentaire.....	82
a-2 Zn-Al-SO ₄	83
III études de la rétention des effluents	85
III.1 utilisation des matériaux non greffés.....	85
III.1.1 etude paramétrique de la rétention d'Al ³⁺	85
III.1.1.1 courbe d'étalonnage.....	85
III.1.1.2 effet de vitesse d'agitation.....	86
III.1.1.3 effet de pH.....	87
III.1.1.4 effet de la quantité de l'adsorbant.....	88
III.1.1.5 effet de l'ajout de sel.....	89
III.1.1.6 effet de température.....	89
III.1.1.7 les paramètres thermodynamiques.....	90
III.1.1.8 modélisation des isothermes d'adsorption.....	92
III.1.1.8.1 isotherme de langmuir.....	92
III.1.1.8.2 isotherme de frendlish.....	93
III.1.1.8.3 modèle de D-R.....	94
III.1.1.9 modélisation de cinétique d'adsorption.....	95
III.1.1.9.1 modèle cinétique second ordre.....	95
III.1.1.9.2 modèle diffusion intra particulaire.....	96
III.1.2 étude paramétrique des lanthanides.....	97
III.2.1 courbe d'étalonnage.....	97
III.2.2 effet d'agitation.....	98
III.2.3 effet de masse de l'adsorbant.....	99
III.2.4 effet de concentration de l'effluent.....	99
III.2.5 effet de pH de la solution initiale.....	100
III.2.6 effet de l'ajout de sel.....	100
III.2.7 effet de température.....	101
III.2.8 les paramètres thermodynamiques.....	102
III.2.9 isotherme d'adsorption.....	102
III.2.9.1 isotherme de langmuir.....	102
III.2.9.2 isotherme de frendlish.....	103
III.2.9.3 mdèle de D-R.....	104
III.2.10 modélisation de cinétique d'adsorption.....	104
III.2.10.1 cinétique 1 er ordre.....	104
III.2.10.2 cinétique 2eme ordre.....	105
III.2.11 modèle de diffusion intra particulaire.....	106
III.1.3 étude paramétrique des colorants.....	107
III.1.3.1 courbe d'étalonnage.....	107
III.1.3.2 effet de vitesse d'agitation.....	107
III.1.3.3 effet de concentration.....	108
III.1.3.4 effet de masse.....	108
III.1.3.5 effet de sel.....	109
III.1.3.6 effet de pH.....	109
III.1.3.7 effet de température.....	110
III.1.3.8 les paramètres thermodynamiques.....	110
III.1.3.9 isotherme d'adsorption.....	111
III.1.3.9.1 isotherme de Langmuir.....	111
III.1.3.9.2 isotherme de Freundlish.....	112

III.1.3.9.3 isotherme de D-B.....	113
III.1.3.10 cinétique d'adsorption.....	113
III.1.3.10.1 cinétique 1 er ordre.....	114
III.1.3.10.2 cinétique 2 eme ordre.....	114
III.1.3.11 modèle de la diffusion intra particulaire.....	115
III.2 utilisation des matériaux hybrides.....	116
III.2.1 étude paramétrique de la rétention des métaux lourds.....	116
III.2.1.1 courbe d'étalonnage.....	116
III.2.1.2 effet de temps d'agitation.....	117
III.2.1.3 effet de masse.....	118
III.2.1.4 effet de pH.....	118
III.2.1.5 effet de sel.....	119
III.2.1.6 effet de température.....	120
III.2.1.7 étude thermodynamique.....	120
III.2.1.8 isotherme d'adsorption.....	121
III.2.1.8.1 isotherme de Langmuir.....	121
III.2.1.8.2 isotherme de Frenclish.....	121
III.2.1.9 modèle cinétique.....	122
III.2.1.9.1 modèle cinétique premier ordre.....	122
III.2.1.9.2 modèle cinétique second ordre.....	123
III.2.1.9.3 modèle de diffusion intra particulaire.....	124
Conclusion générale et perspectives.....	126

Liste des abréviations

Abs : Absorbance.

Al: Aluminium.

AWWA: American Waste Water Association

C₀ : Concentration initiale.

C_e : Concentration à l'équilibre.

Cd: Cadmium.

Ce : Cérium

CIRC : Centre International de la Recherche sur le Cancer.

CNS : Système Nerveux Central.

DDPA: Acide dodécylaminophosphonique.

EDTA : Ethyl di amino tetra acétique acide.

HDL : Hydroxydes double lamellaires.

La : Lanthane.

M_w : Masse molaire.

Pb: Plomb.

q : La capacité de sorption du polluant par la HDL (mg/g).

q_e : La capacité de sorption du polluant par la HDL à l'équilibre (mg/g).

R : Coefficient de corrélation.

RC: Rouge congo.

RP: Rouge ponceau.

R% : Le rendement.

LISTE DES FIGURES

Figure .1: Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrotalcite.....	6
Figure .2 : Processus de régénération des hydroxydes doubles lamellaires.....	8
Figure .3: La structure du spinelle $MgAl_2O_4$	9
Figure .4 : Structure chimique du Rouge Congo.....	35
Figure .5 : Structure chimique de rouge ponceau.....	36
Figure .6: Les différents types d'isothermes de Langmuir en phase aqueuse.....	44
Figure .7: Réactions de synthèse des organophosphorés d'après Mannich.....	51
Figure .8: Molécule de l'orangexylénol.....	55
Figure .9 : Molécule d'Arsénazo III.....	58
Figure. 10 : Montage du mélange des réactifs pour la synthèse des HDL.....	67
Figure .11: Spectre IR du HDL Zn-Al-Cl.....	68
Figure .12 : Diagramme de diffraction des rayons X du Zn/Al-Cl.....	69
Figure .13 : Isothermes d'adsorption/désorption du Zn/Al-Cl.....	70
Figure .14 : Spectre IR de HDL Zn-Al- SO_4	72
Figure .15 : Spectre DRX du HDL Zn-Al- SO_4	72
Figure .16: SEM image of ZnAl- SO_4	73
Figure .17 : Spectre IR du HDL Ni/Al- CO_3	74
Figure .18: Spectre DRX du HDL Ni-Al- CO_3	75
Figure .19 : Isothermes d'adsorption/désorption du Ni/Al- CO_3	76
Figure .20: Structure d'une molécule de l'acide diaminododécylphosphonique.....	78
Figure .21: Spectre IR de l'HDL Zn-Al-Cl greffé à l'acide diaminododécylphosphonique.....	79
Figure .22 : Diagramme de diffraction des rayons X du Zn/Al-DDPA.....	80
Figure .23 : Isothermes d'adsorption/désorption du Zn/Al-DDPA.....	81
Figure .24: Spectre IR de l'HDL ZnAl SO_4 greffé à l'acide diaminododécylphosphonique.....	83
Figure .25 : Courbe d'étalonnage d' Al^{3+}	85
Figure .26 : Effet de vitesse d'agitation sur la rétention d' Al^{3+} (Ni-Al).....	86
Figure .27 : Effet de vitesse d'agitation sur la rétention d' Al^{3+} (Ni-Al-Mg).....	87
Figure .28 : Effet de vitesse d'agitation sur la rétention d' Al^{3+} (Ni-Al-Mg-Zn).....	87
Figure .29 : Variation de quantité adsorbé en fonction du pH initial.....	88

LISTE DES FIGURES

Figure .30: Etude de l'effet de la masse sur l'extraction du Al^{3+}	89
Figure .31: Etude de l'effet de l'ajout de sel sur l'extraction du Al^{3+}	89
Figure .32: Etude de l'effet de la température sur l'extraction du Al^{3+}	90
Figure .33 : LnKd en fonction de l'augmentation de température lors de l'extraction d' Al^{3+}	91
Figure.34 : Représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse.....	92
Figure .35: Linéarisation selon Langmuir pour l'extraction d' Al^{3+}	93
Figure .36 : Linéarisation selon Freundlich pour l'extraction d' Al^{3+}	93
Figure .37: Modèle de (D-R) pour l'extraction d' Al^{3+}	95
Figure .38: Linéarisation du pseudo second ordre.....	96
Figure .39 : Modèle de diffusion des particules.....	97
Figure .40 : Courbe d'étalonnage La^{3+}	98
Figure .41 : Courbe d'étalonnage Ce^{3+}	98
Figure .42 : Effet d'agitation sur l'extraction de La^{3+}	98
Figure .43: Effet d'agitation sur l'extraction de Ce^{3+}	98
Figure .44 : Effet de masse sur l'extraction de La^{3+}	99
Figure .45: Effet de masse sur l'extraction de Ce^{3+}	99
Figure .46: Effet de concentration sur l'extraction de La^{3+}	99
Figure .47 : Effet de concentration sur l'extraction de Ce^{3+}	99
Figure .48 : Effet de pH sur l'extraction de La^{3+}	100
Figure .49 : Effet de pH sur l'extraction de Ce^{3+}	100
Figure .50: Effet de sel sur l'extraction de La^{3+}	100
Figure .51: Effet de sel sur l'extraction de Ce^{3+}	100
Figure .52 : Effet de température sur l'extraction de La^{3+}	101
Figure .53 : Effet de température sur l'extraction de Ce^{3+}	101
Figure .54 : LnKads en fonction de 1/T pour les ions de lanthane.....	101
Figure .55 : LnKads en fonction de 1/T pour les ions de cerium.....	101
Figure .56 : Représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse (La, Ce).....	102
Figure .57: Linéarisation selon Langmuir pour l'extraction du La^{3+}	103
Figure .58: Linéarisation selon Langmuir pour l'extraction du Ce^{3+}	103
Figure .59: Linéarisation selon Freundlich pour l'extraction du La^{3+}	103

LISTE DES FIGURES

Figure .60 : Linéarisation selon Freundlich pour l'extraction du Ce^{3+}	103
Figure .61 : Modèle de (D-R) pour l'extraction du La^{3+}	104
Figure .62 : Modèle de (D-R) pour l'extraction du Ce^{3+}	104
Figure .63 : Linéarisation du pseudo premier ordre pour les ions La^{3+}	105
Figure .64 : Linéarisation du pseudo premier ordre pour les ions Ce^{3+}	105
Figure .65 : Linéarisation du pseudo second ordre pour les ions La^{3+}	106
Figure .66 : Linéarisation du pseudo second ordre pour les ions Ce^{3+}	106
Figure .67 : Modèle de diffusion intraparticules.....	106
Figure .68 : Courbe d'étalonnage Rouge Congo.....	108
Figure .69 : Courbe d'étalonnage de Rouge Panceau.....	108
Figure .70 : La quantité de R. C en fonction du temps d'agitation.....	108
Figure .71 : La quantité de R. P en fonction du temps d'agitation.....	108
Figure .72 : Effet de concentration sur l'extraction de R.C.....	109
Figure .73 : Effet de concentration sur l'extraction de R.P.....	109
Figure .74 : Effet de masse sur l'extraction de R.C.....	109
Figure .75 : Effet de masse sur l'extraction de R.P.....	109
Figure .76 : Effet de Sel sur l'extraction de R.C.....	110
Figure .77 : Effet de sel sur l'extraction de R.P.....	110
Figure .78 : Effet de pH sur l'extraction de R.C.....	110
Figure .79 : Effet de pH sur l'extraction de R.P.....	110
Figure .80 : Effet de température sur l'extraction de R.C.....	111
Figure .81 : Effet de température sur l'extraction de R.P.....	111
Figure .82 : LnKads en fonction de 1/T pour RC.....	111
Figure .83 : LnKads en fonction de 1/T pour R P.....	111
Figure.84 : Représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse (RC ,RP).....	112
Figure .85 : Linéarisation selon Langmuir pour l'extraction du RC.....	113
Figure .86 : Linéarisation selon Langmuir pour l'extraction du RP.....	113
Figure .87 : Linéarisation selon Freundlich pour l'extraction de RC.....	113
Figure .88 : Linéarisation selon Freundlich pour l'extraction du RP.....	113

LISTE DES FIGURES

Figure .89: Modèle de (D–R) pour l'extraction du RC.....	114
Figure .90: Modèle de (D–R) pour l'extraction du RP.....	114
Figure .91: Linéarisation du pseudo premier ordre pour RC.....	115
Figure .92 : Linéarisation du pseudo premier ordre pour RP.....	115
Figure .93 : Linéarisation du pseudo second ordre pour RC.....	116
Figure .94 : Linéarisation du pseudo second ordre pour RP.....	116
Figure .95 : Modèle de diffusion des particules RC.....	116
Figure .96 : Modèle de diffusion des particules RP.....	116
Figure .97: Courbe d'étalonnage du cadmium (II).....	118
Figure .98 : Courbe d'étalonnage du plomb (II).....	118
Figure .99: La quantité ad de Cd(II) en fonction du temps d'agitation.....	118
Figure .100: La quantité ad de Pb(II) en fonction du temps d'agitation.....	118
Figure .101: Effet de masse sur l'extraction de Cd^{2+}	119
Figure .102 : Effet de masse sur l'extraction de Pb^{2+}	119
Figure .103 : effet de pH sur l'extraction de Cd^{2+}	120
Figure .104 : Effet de pH sur l'extraction de Pb^{2+}	120
Figure .105 : Effet de sel sur l'extraction de Cd^{2+}	120
Figure .106 : Effet de sel sur l'extraction de Pb^{2+}	120
Figure .107 : Effet de température sur l'extraction de Cd^{2+}	121
Figure .108: Effet de température sur l'extraction de Pb^{2+}	121
Figure.109 : Ln Kd en fonction de l'augmentation de température lors de l'extraction de Cd^{2+} et Pb^{2+}	121
Figure .110 : Linéarisation selon Langmuir du Cd^{2+}	122
Figure .111: Linéarisation selon Langmuir du Pb^{2+}	122
Figure .112 : Linéarisation selon Freundlich du Cd^{2+}	123
Figure .113: Linéarisation selon Freundlich du Pb^{2+}	123
Figure .114 : linéarisation du pseudo 1 ^{er} ordre du Cd^{2+}	124
Figure .115: Linéarisation du pseudo 1 ^{er} ordre du Pb^{2+}	124
Figure .116 : Linéarisation du pseudo 2 ^{er} ordre du Cd^{2+}	124
Figure .117: Linéarisation du pseudo 2 ^{er} ordre du Pb^{2+}	124
Figure .118 : Linéarisation diffusion intra particule du Cd^{2+}	125
Figure .119: Linéarisation diffusion intra particule du Pb^{2+}	125

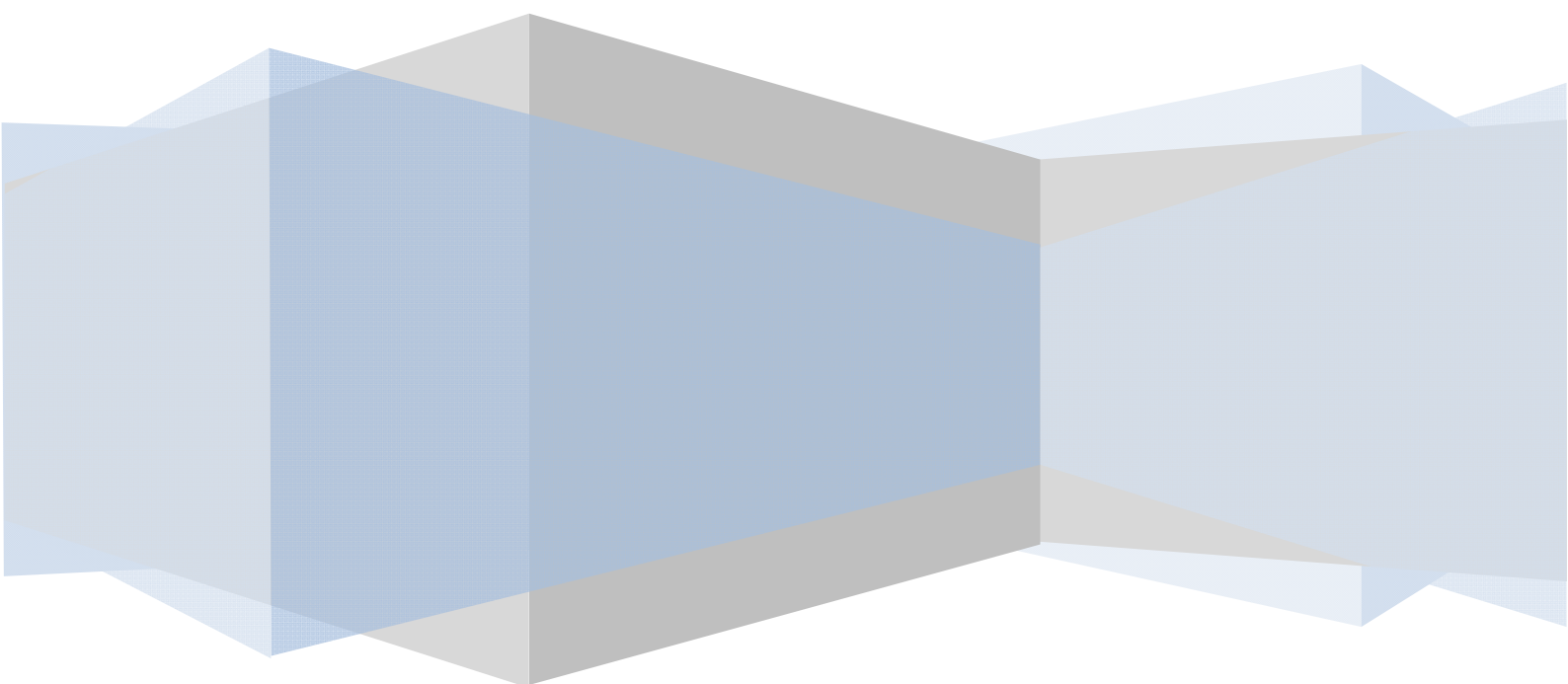
LISTE DES TABLEAUX

Tableau .1: domaines d'utilisation de cadmium.....	18
Tableau .2 : Situation du plomb dans le monde en 2004.....	20
Tableau .3 : concentration en métaux et métalloïdes définissant les limites de qualité d'une eau potable.....	23
Tableau .4 : Les normes Algériennes des rejets d'effluents liquides industriels.....	24
Tableau .5 : Concentrations en lanthanides dans la croûte terrestre.....	28
Tableau .6 : Rayon atomique et ionique des lanthanides.....	29
Tableau .7 : Liste des applications des terres rares.....	30
Tableau .8 : Principales familles de composés organophosphorés.....	50
Tableau .9 : Nomenclature des composés organophosphorés trivalents les plus répandus.....	51
Tableau .10: Colorations de divers complexes formés avec Arsenazo III.....	60
Tableau .11: Sensibilité de détermination des complexes d'Arsenazo III.....	61
Tableau .12 : Les réactifs utilisés lors du travail expérimental.....	63
Tableau .13 : Surface spécifique et la taille des pores du Zn/Al-HDL.....	70
Tableau .14 : La composition chimique l'hydroxyde double lamellaire Zn-Al-HDL.....	71
Tableau .15 : Surface spécifique et la taille des pores du Zn/Al-SO ₄ HDL.....	73
Tableau .16: La surface spécifique et la taille des pores de l'hydroxyde double lamellaire Ni/Al-CO ₃	76
Tableau .17: Surface spécifique et la taille des pores du Zn/Al-DDPA.....	81
Tableau .18 : La composition chimique du Zn/Al-DDPA.....	82
Tableau .19: paramètres thermodynamiques de sorption de l'ion d'aluminium par HDL...	91
Tableau .20: Récapitule les résultats des isothermes des ions d'Al ³⁺	94
Tableau .21: Isotherme de (D-R) des ions d'Al ³⁺	95
Tableau .22: Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption d'aluminium sur HDL.....	97
Tableau .23: récapitule les paramètres thermodynamique des lanthanides.....	102
Tableau .24: Récapitule les résultats de l'isotherme de l'adsorption des lanthanides.....	104
Tableau .25: isotherme de Dubinin-Radushkevich des lanthanides.....	104
Tableau .26: Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption des lanthanides sur HDL.....	107
Tableau .27: récapitule les paramètres thermodynamique des colorants.....	112

Tableau .28: récapitule les résultats de l'isotherme de l'adsorption des colorants.....	114
Tableau .29: Isotherme de D-R des colorants.....	114
Tableau .30: Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption des colorants sur HDL.....	117
Tableau.31: Le tableau récapitule les différentes valeurs des différents paramètre thermodynamiques.....	122

Introduction générale

Introduction générale



Introduction générale

Avec la croissance de l'humanité, de la science et de la technique, notre monde atteignait de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop cher. Parmi les conséquences de cette croissance rapide est le désordre environnemental avec un grand problème de pollution. Sans compter d'autres besoins, la demande de l'eau ont augmenté énormément avec la consommation de l'agricole, de l'industriel et des secteurs domestiques qui consommant 70, 22 et 8% de l'eau douce disponible, respectivement et de ceci a eu comme conséquence la génération de grandes quantités d'eaux usagées contenant un certain nombre de polluants [1]. L'un d'importants polluants les métaux lourds, si certains métaux lourds sont essentiels à la vie (zinc, cuivre, ...) à faible concentration, ils sont toxiques à fortes doses alors que d'autres sont toxiques même à très faibles doses (plomb, cadmium, mercure, ...).

Les colorants une fois ils dissolvent dans l'eau, ils seront parfois difficile à traiter car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradé [2,3] donc peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement, il est nécessaire de limiter la plus possible ces polluants en mettant en place une moyenne de traitement adaptée comme une unité de décoloration.

Les lanthanides regroupent les 15 éléments de transition du groupe IIIB de la classification périodique. Deux autres éléments du groupe IIIB, le scandium (numéro atomique 21) et le yttrium (numéro atomique 39) sont fréquemment regroupés avec les lanthanides sous l'appellation terres rares en raison de leur faible abondance dans la croûte terrestre et parce qu'ils possèdent des propriétés chimiques voisines. Les éléments les plus présents parmi les terres rares montrent des abondances comparables à celles du cobalt, de l'étain, du zinc ou du vanadium et le plus répandu d'entre eux, le cérium, est 100 fois plus abondant que le cadmium. Jusqu'ici, les terres rares ont été considérées comme peu toxiques. Différents travaux ont rapporté dernièrement que les terres rares peuvent exercer des effets toxiques chez de nombreux organismes vivants [4].

Diverses techniques physico-chimiques et biologiques ont été développées pour les éliminer des eaux usées industrielles, notamment la précipitation chimique, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'extraction par solvant, l'adsorption et les processus biologiques, etc.

Parmi ces techniques, la méthode d'adsorption a beaucoup attiré l'attention en raison de ses avantages significatifs tels que la simplicité de conception et d'exploitation, la rentabilité, le rendement élevé, le recyclage de l'adsorbant et l'absence de pollution secondaire. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les polluants par un matériau solide. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles et les hydroxydes doubles lamellaires) pouvant être utilisés dans des procédés de dépollution des eaux. Plusieurs recherches se sont intéressées à l'utilisation des adsorbants de faible coût, tels que les hydroxydes doubles lamellaires ou les argiles anioniques qui possèdent une grande capacité d'échange d'anions et une capacité de régénération.

D'autres matériaux hybrides, résultant du greffage de ces argiles avec des acides phosphoniques [5] réputés être pour très bon chélatants [6], ont été utilisés pour éliminer les cations métalliques.

Notre travail est articulé en deux parties.

La première partie comprend :

- Une synthèse bibliographique sur les hydroxydes double lamellaires, et les polluants leurs caractéristiques, leurs aspect toxicologiques et leurs impact sur les êtres vivants et environnement.
- Adsorption .
- Revue bibliographique sur Arsenazo (III).
- Revue bibliographique sur le xylénol orange.

Quant à la deuxième partie nous nous sommes penchés sur :

- La préparation et caractérisation des matériaux et matériaux hybrides.
- La rétention des effluents étudiés par les différents matériaux synthétisés.

Enfin, le travail est achevé par une conclusion générale et des perspectives.

*Généralités sur les
HDLs*

Chapitre I

Chapitre I : Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires

I.1 Introduction

Les hydroxydes doubles lamellaires, également appelés argiles anioniques [7], sont connus depuis plus de 150 ans avec la découverte de l'hydrotalcite. La stœchiométrie de l'hydrotalcite, $[Mg_6 Al_2(OH)_{16}] [CO_3 \cdot 4H_2O]$ a été correctement déterminée pour la première fois en 1915 par Manasse [8,9] ; en revanche, ce n'est qu'à partir des années 1960 que la structure des hydroxydes doubles lamellaire a été décrite [10,11,12].

Actuellement, des incertitudes demeurent sur la composition ou l'arrangement des atomes dans les feuillets et les interfeuillets qui sont à l'origine de polémiques dans la littérature [13].

I.2 Les hydroxydes doubles lamellaires

Depuis la fin des années soixante, les hydroxydes doubles lamellaires ont été beaucoup étudiés pour leurs propriétés d'échange anionique ou électronique, leurs propriétés magnétiques. Les recherches actuelles visent essentiellement à la préparation de nouveaux composés ou la mise en œuvre de nouvelles méthodes de préparation.

Une étude réalisée par Frondel a permis d'expliquer les interrelations entre les différents minéraux ainsi que leurs constitutions réelles [14]. La confusion, l'incertitude ainsi que la divergence des opinions des chercheurs à cette époque étaient dues au manque de données cristallographiques adéquates à la composition complexe et inhabituelle de ces nouveaux matériaux.

En 1942, Feitknecht synthétisa une série de composés ayant la structure de l'hydrotalcite et leur donna le nom "structure à double couche", ceci signifie que ces composés synthétiques étaient formés d'une couche d'hydroxyde d'un cation, intercalée avec une couche de l'autre cation [15].

Cette hypothèse a été refusée catégoriquement par Allmann et al. Taylor [16], après avoir effectué une étude cristallographique sur un monocristal, constata que les deux cations étaient localisés dans la même couche et que les ions carbonates et les molécules d'eau étaient logés entre les couches [17].

A cause du caractère non-stœchiométrique et de la non disponibilité de monocristaux assez larges pour des analyses structurales par rayons X. Il a fallu attendre, 1960, pour que Allmann et Taylor découvrent la structure de l'hydrocalcite [16, 17].

I.3 Propriétés structurales des hydroxydes doubles lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires (argiles anioniques) sont des minéraux qui existent rarement à l'état naturel. Elles présentent comme des cristallites en forme de plaquettes correspondant à l'empilement d'un certain nombre de feuillets [18].

La structure des hydroxydes doubles lamellaire découle de celle de la brucite, $Mg(OH)_2$, qui appartient au groupe structural dont le composé type est CdI_2 . La structure de la brucite correspond à une superposition de feuillets plans d'octaèdres $Mg(OH)_6$ dont la cohésion est assurée par des liaisons hydrogène.

Dans un hydroxyde double lamellaire, une partie des cations divalents est remplacée par des cations trivalents ce qui confère aux feuillets un excédent de charges positives; cet excédent est compensé par les charges négatives d'anions intercalés dans les inter-feuillets. Des molécules d'eau [9,11] sont également présentes dans les interfeuillets

La figure .1 montre une structure schématique d'un hydroxyde double lamellaire [19].

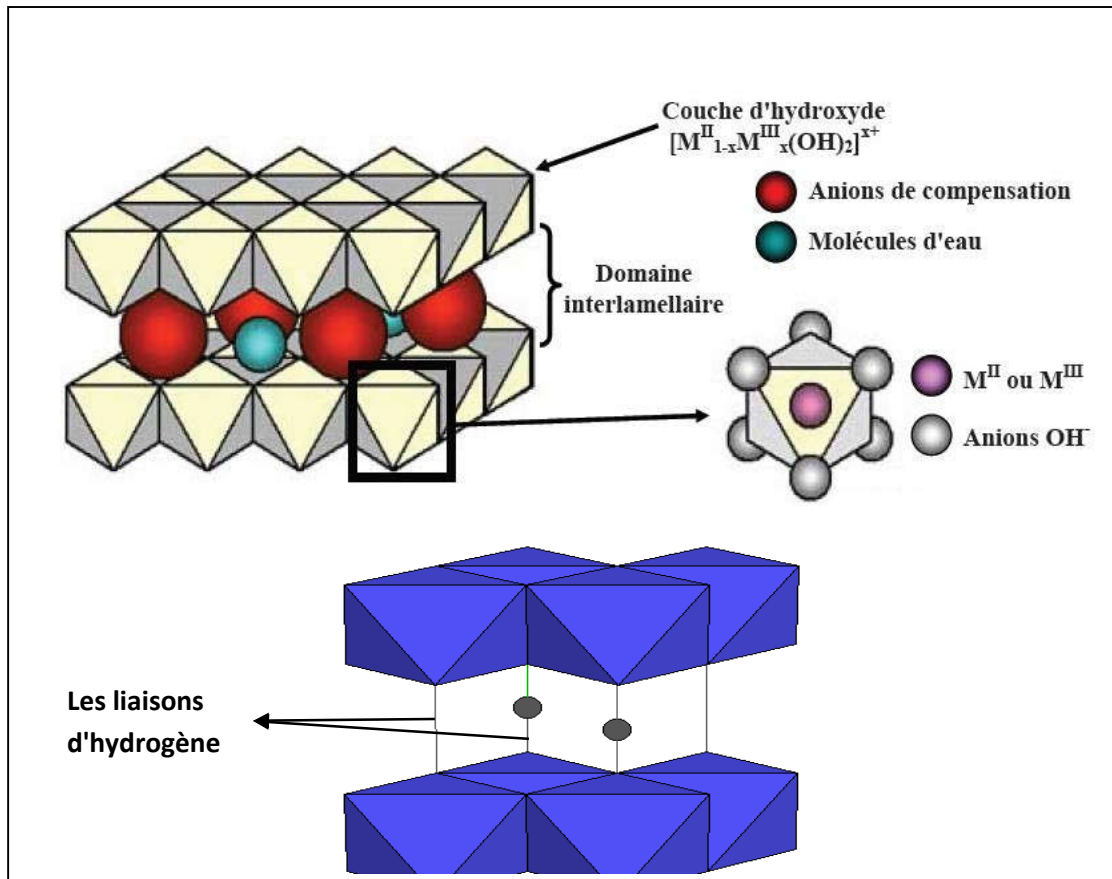
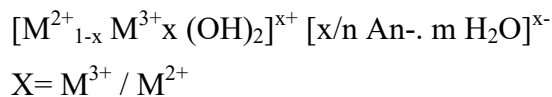


Figure .1: Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrotalcite [20]

Les anions de compensations (organiques et inorganiques) et l'eau peuvent circuler librement dans le domaine interlamellaire après rupture des liaisons hydrogène. Les groupements hydroxyles des feuilletts de brucite sont directement liés aux anions par l'intermédiaire de l'eau de compensation par des liaisons hydrogènes.

D'après l'ensemble de ces considérations, les HDLs ayant une structure type hydrotalcite peuvent être alors définis par la formule suivante:



M^{2+} : est un métal divalent tels que: Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}

M^{3+} : est un métal trivalent comme: Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}

A^{n-} : étant l'anion de compensation: CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- ,.....

n : charge de la couche; m : nombre de molécules d'eau.

Pour obtenir une structure de type hydrotalcite, il est nécessaire que la valeur de x soit comprise entre 0,1 et 0,5, mais l'obtention d'une structure pure n'est possible que pour des valeurs x comprises entre 0,20 et 0,35 [21].

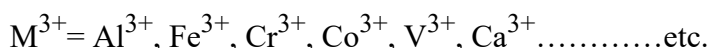
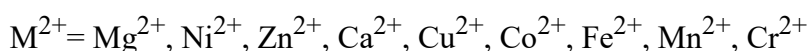
En effet, avec des valeurs x hors de cet intervalle, on obtient soit des hydroxydes, soit des composés de structures différentes (mélange de phases).

La présence de l'ion trivalent Al^{3+} et l'ion divalent Mg^{2+} , pour des valeurs élevées ou faibles de x , entraîne respectivement la formation de phases $Al(OH)_3$ et $Mg(OH)_2$.

I.3.1 Les feuillets : Nature des cations M^{2+} et M^{3+}

Les cations ayant un rayon ionique voisin de celui du magnésium peuvent conduire à la formation des hydroxydes doubles lamellaires. Ainsi, ils sont capables de se substituer au magnésium et de s'insérer dans les espaces placés au centre des octaèdres formés par les groupements hydroxyles dans les couches de type brucite.

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former des hydroxydes doubles lamellaires. Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium (M^{2+}) et d'aluminium (M^{3+}), comme dans les HDLs naturels (HT).



I.3.2 Les valeurs de x

La valeur de x représente une partie de cations métalliques trivalents substitués dans des couches d'hydroxydes, elle est définie par le rapport suivant :

$$x = M^{3+} / M^{2+}$$

L'obtention d'une structure hydroxyde double lamellaire est possible pour des valeurs de x comprises entre 0.2 et 0.35 [22].

I.3.3 Les paramètres de maille

Les hydroxydes doubles lamellaires cristallisant en symétrie rhomboédrique sont généralement décrits dans une maille hexagonale de paramètres a et c .

Où : -« a » correspond à la distance entre les deux cations métalliques voisins.

-« c » correspond à trois fois la distance entre deux feuillets hydroxylés.

I.4. Propriétés des hydroxydes doubles lamellaires

Après traitement thermique, les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) présentent un certain nombre de propriétés :

Des surfaces spécifiques relativement élevées (de l'ordre de 100-200 m²/g) [23].

Des propriétés basiques des hydrotalcites contenant des cations différents apparaissent comme liée à l'électronégativité de ces cations.

Ces matériaux présentent par ailleurs d'excellentes propriétés d'échange anionique qui permettent l'intercalation d'une grande variété d'anions organiques et inorganiques.

La calcination des hydrotalcites conduit à leur déshydratation puis à la déshydroxylation et décarboxylation qui s'accompagne de l'effondrement de la structure lamellaire. Elle peut conduire aussi aux oxydes mixtes (comme les spinelles de formule $M^{2+} M_2^{2+} O_4$) pour une température suffisamment élevée.

La nature de la décomposition thermique des composés de type hydrotalcite est d'un intérêt très important car elle aboutit à des oxydes métalliques de structure irrégulière et très actifs en catalyse. Lorsqu'on chauffe, l'hydrotalcite Mg-Al-HDL à environ 200°C, on constate la perte de l'eau interlamellaire.

Quand l'hydrotalcite est chauffée sous air à environ 500°C, on a la perte simultanée des groupements hydroxyles et des carbonates, c'est à ce niveau qu'on parle « d'effet mémoire » (Figure. 2).

L'effet mémoire permet la reconstruction par hydratation de la structure originale d'hydrotalcite après calcination à une température ne dépassant pas 450°C [23, 24].

Pour la phase Mg-Al-CO₃, Carlino préconise une calcination lente de 1°C/min jusqu'à 500°C afin d'éviter la disparition rapide des molécules d'eau et des anions carbonates, qui conduirait après la reconstruction à une phase faiblement cristallisée [25].

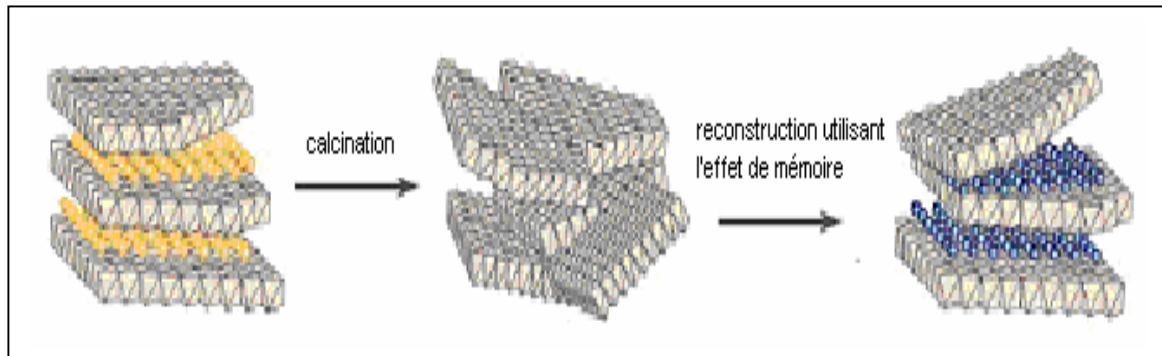


Figure .2 : Processus de régénération des hydroxydes doubles lamellaires

Aux températures supérieures à 500°C, nous avons la formation de l'oxyde de magnésium MgO et la spinelle MgAl₂O₄. Si HDL est thermiquement traitée à des températures encore plus élevées (800°C), la reconstruction n'est plus possible et le composé principal s'avère être une spinelle (figure .3).

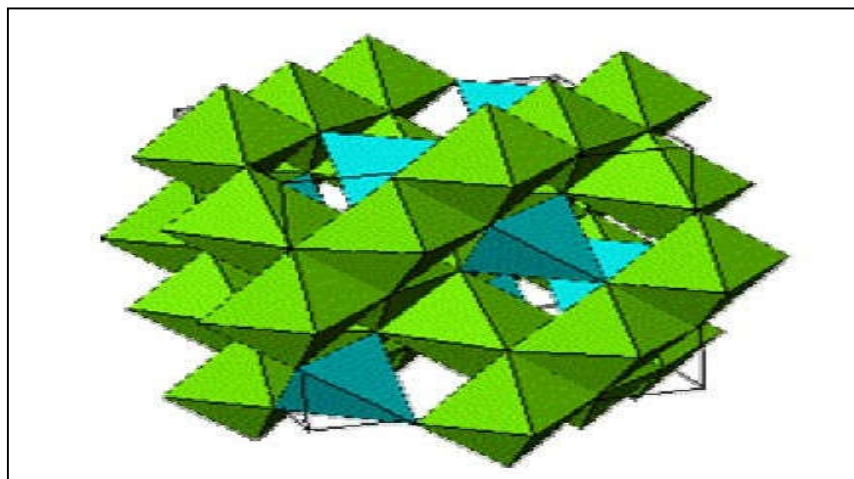


Figure .3: La structure du spinelle MgAl₂O₄

I.5 Synthèse des matériaux hydroxydes doubles lamellaires

Les argiles anioniques sont moins répandues dans la nature que les argiles cationiques. Les travaux réalisés par Miyata, notamment sur la synthèse par chimie douce des hydrotalcites du type HDL ont permis leur développement [26].

Les principales méthodes de synthèse utilisées sont l'échange anionique et la coprécipitation.

I.5.1 Echange anionique

La réaction d'échange est une réaction topotactique, c'est-à-dire que la structure iono covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillets sont cassées.

Pour réaliser l'échange, il faut mettre un HDL précurseur contenant généralement des ions carbonates, chlorures ou nitrates en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler. Ensuite, amener la solution à pH souhaité tout en maintenant une agitation.

Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrates intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est moindre que celles des ions Cl^- et CO_3^{2-} [27].

Cette affinité diminue dans l'ordre suivant :



Il existe d'autres méthodes moins utilisées que celles décrites précédemment comme la synthèse hydrothermique, la méthode d'hydrolyse, d'électrochimie, de précipitation, de sol-gel et d'imprégnation.

I.5.2 Coprécipitation

C'est la méthode la plus utilisée pour préparer un hydroxyde double lamellaire synthétisé (noté HDL).

Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates.

Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau, la solution des sels métalliques et la solution basique (généralement la soude et le bicarbonate de sodium) de façon à maintenir le pH à une valeur constante (pH = 10).

Une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée [28].

La précipitation doit se faire sous atmosphère exempte de CO₂, afin d'éviter la formation préférentielle d'une phase contenant des ions carbonates intercalés. Cependant, certains HDL ne peuvent être obtenus par coprécipitation, cela est dû notamment à la complexation des anions par les métaux présents dans la solution, la préparation se fait alors par d'autres voies, comme l'échange anionique.

Dans notre travail, nous avons préparé les supports HDL par la méthode de coprécipitation suivie d'une imprégnation avec des métaux alcalins.

I.5.3 Imprégnation des métaux alcalins sur les supports hydrotalcites

L'imprégnation des métaux alcalins tels que Li, Na, K et Cs sur les supports hydrotalcites Mg-Al a été mise en application pour créer des sites catalytiquement actifs, dans la réaction de Knoevenagel.

Ces métaux alcalins sont les éléments les plus étudiés en raison de leur grande mobilité et une forte basicité [29]. L'inconvénient de cette méthode est l'obtention des matériaux moins ordonnés due à la distorsion des sels par les ions métalliques au cours de la synthèse.

Par ailleurs l'avantage de cette technique est qu'elle est moins onéreuse et à priori la plus facile à développer à l'échelle industrielle. Elle consiste à imprégner le support, généralement un oxyde stable mécaniquement et thermiquement, par la phase active. L'opération principale de cette préparation est le mouillage du support solide, par des solutions de sels précurseurs de la phase active suivi d'un séchage et d'une calcination. Chacune de ces étapes a son importance pour la texture du catalyseur.

I.6 Domaines d'applications des hydroxydes doubles lamellaires

I.6.1 Catalyse basique

Les oxydes obtenus après traitement thermique (500°C) des HDLs ont montré une activité intéressante, grâce à l'existence des sites O^{2-} très basiques en surface. Ces matériaux interviennent dans des réactions de polymérisation, condensation, déshydrogénation, alkylation et aldolisation [30].

I.6.2 Catalyse redox

Elle intervient pour le reformage des hydrocarbures, l'hydrogénation du nitrobenzène, la réaction de méthanation de CO (à partir HDL à base de nickel), la synthèse du méthanol à basse et haute pression ainsi que pour la réaction de Fischer-Tropsch et les réactions d'oxydation [23].

I.6.3 Environnement

Les hydroxydes doubles lamellaires ont été utilisés à des fins environnementales pour le piégeage de polluants chimiques organiques ou inorganiques, en raison de leur capacité d'échange. Les échangeurs anioniques sont parmi les plus forts, l'utilisation des HDLs calcinés pour éliminer les ions bichromates a été étudiée et a donné de bons résultats [31,32].

I.6.4 Pharmaceutique

La médecine a montré aussi son intérêt envers ces produits en les utilisant comme des antiacides lors des traitements des ulcères gastriques tout en montrant un faible taux d'absorption intestinale de l'aluminium par ailleurs, la capacité d'absorption de ces composés a été mise à profit pour fabriquer des produits anti-inflammatoires. L'utilisation d'hydroxydes doubles contenant du fer a aidé à traiter les insuffisances en fer [33].

Les principes actifs des médicaments intercalés dans des hydroxydes doubles lamellaires sont pour la plupart des agents cardiovasculaires et anti-inflammatoires.

I.6.5. Electrochimie

Le domaine de l'électrochimie s'est beaucoup intéressé aux composés de type hydrotalcite. Ces derniers ont été utilisés pour modifier les électrodes afin d'améliorer et d'accélérer les transferts électroniques dans les réactions chimiques électrochimique [34].

*Les polluants
organique et
non organique*

Chapitre II

Chapitre II : Les polluants

II.1 Introduction

La pollution chimique de l'eau est actuellement placée en tête des problèmes de l'environnement. C'est un phénomène mondial qui n'épargne ni les océans, ni les eaux terrestres, et qui met en cause, par le biais de la même chaîne alimentaire, la santé de la population. En plus de la pollution urbaine et industrielle, certaines activités intensives comme l'agriculture, l'élevage et l'aviculture sont responsables aussi du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux des surfaces, dans les eaux souterraines et dans les eaux du littoral.

Les phénomènes de la pollution chimique posent aussi des problèmes complexes d'identification et d'estimation du risque sur l'environnement et la santé de tous les êtres vivants. De nombreux accidents et intoxications plus ou moins graves ont été observés dans le monde à la suite d'ingestions accidentelles de substance chimique dans l'eau. La pollution chimique est liée à la présence par excès de certaines substances d'origine organique et minérale. Les formes de pollution les plus graves de l'eau sont dues à la présence de certaines substances toxiques comme les métaux lourds, lanthanides, colorants.....etc.[35].

II.2 Les métaux lourds

Grâce à de nombreuses recherches scientifiques, l'exposition permanente et à petites doses de l'être humain à des métaux lourds tels que l'aluminium, le cadmium, le mercure ou le plomb est de plus en plus reconnu comme l'un des cofacteurs de certaines maladies neurologiques, cardio-vasculaires et auto-immunes. Face au droit de chaque personne à un environnement sain, les stratégies de santé préventives visant à réduire l'exposition humaine aux métaux lourds devraient figurer parmi les priorités politiques de tous les pays.

Cela semble d'autant plus urgent face aux dépenses élevées de santé, provoquées par des maladies chroniques causées entre autres par de telles substances nocives.

II.2.1 Définition

Les métaux lourds possèdent de nombreux synonymes, tels que: éléments traces; éléments en traces; éléments rares; et éléments essentiels ou non essentiels. Le terme métaux lourds désignent également et parfois les métaux situés à partir de

la quatrième période du tableau périodique (à partir du potassium), tels que l'aluminium, cadmium, chrome, cuivre, nickel, plomb et zinc [36].

Les métaux sont présents naturellement dans notre environnement, surtout dans la croûte terrestre où ils contribuent à l'équilibre de la planète. Cependant, par l'intervention humaine, les métaux sont répartis, concentrés et modifiés chimiquement, ce qui peut augmenter leur toxicité par le biais d'activités minières, industrielles et agricoles [37].

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

II.2.2 Origine des métaux lourds

Les métaux lourds sont des constituants naturels de tous les écosystèmes et on les trouve dans l'atmosphère, l'hydrosphère, la lithosphère et la biosphère. Leur distribution dans l'environnement résulte de deux origines :

- l'une, naturelle résultante de processus géogéniques comme l'érosion, les précipitations géochimiques de roches et de l'eau de source, l'activité volcanique et bactérienne.

- l'autre, relève des activités anthropogéniques. En effet, ces dernières années, le développement des activités industrielles a provoqué un accroissement considérable de la teneur en métaux lourds dans l'environnement où ils peuvent parvenir de différentes manières. Sous forme gazeuse, dissoute ou de particules liées, les polluants peuvent pénétrer dans le sol par voie aérienne, en utilisant l'eau comme vecteur de transport (précipitation, eau de surface, déposition humide) ou encore via des solides organiques tels les boues d'assainissement, le compost, les fertilisants et les pesticides, etc... [38,39].

II.2.3 Contamination de l'eau

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complexation, etc.). Cette évolution dépend fortement du milieu. En effet, la migration des métaux lourds vers une nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres [40].

- la forme chimique initiale du métal ;

- la perméabilité du sol et du sous-sol ;
- la porosité du sol ;
- le pH: dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques ;
- l'activité biologique ;
- le potentiel redox du sol ;
- la composition minéralogique du sol ;
- la teneur en matières organiques du sol ;

Dans ce travail on s'intéresse au cadmium, plomb et aluminium à cause leurs grands dangers pour la santé et l'environnement.

II.2.4 La pollution au cadmium

II.2.4.1 Généralités

Le cadmium est un métal blanc argent, légèrement bleuté. Il est très malléable et ductile. Son abondance dans la lithosphère est estimée à 0,15 g/t, c'est donc un métal relativement rare. Il n'existe pas de minerais de cadmium en quantités métallurgiquement exploitables; le plus connu est la greenokite (sulfure de cadmium); il révèle sa présence dans les minerais de zinc par des taches jaunâtres [41].

II.2.4.2 Domaines d'utilisations

Le cadmium est principalement utilisé dans:

- la métallisation des surfaces par des procédés électrolytiques ou par trempage (cadmiage) [42,43].
- dans la fabrication des accumulateurs électriques où entre 75 et 80% de la production mondiale servent à la production de piles et d'accumulateurs NiCd portables et le reste entre dans la composition des piles et accumulateurs industriels. On estime que les piles et les accumulateurs portables contiennent en moyenne 13% de cadmium en poids et les accumulateurs industriels 8% [43,44].
- des pigments de couleur rouge et jaune dans la fabrication de peintures, de verres, d'émaux ou de matières plastiques. Pigments jaune à base de sulfure de cadmium (CdS), rouge avec Cd(S, Se), orange par mélange des deux précédents) [42, 43, 45].

- des stabilisants pour des matières plastiques et certains polymères comme le polychlorure de vinyle, afin de leur conférer une plus grande résistance à la chaleur et aux rayonnements ultraviolets [42,43].
- pour la soudure ou la brasure des alliages ;
- additive pour certains verres ; [45].
- la production des métaux non-ferreux ;
- la production des engrais phosphatés ;[44].

Son utilisation par secteur d'activité est donnée comme suit [43].

Tableau .1: Domaines d'utilisation de cadmium

Activité	Cadmiage	Batteries	Pigments	stabilisateurs	Autres
Pourcentage%	8	75	12	4	1

II.2.4.3 Impact sur l'environnement

Le cadmium se trouve dans la nature à l'état de trace, malgré ses faibles teneurs, il est considéré comme assez mobile et assez facilement biodisponible et toxique [39].

Les principales sources de cadmium dans l'environnement sont:

Métallurgie du zinc, l'extraction de cadmium à partir des résidus des minerais de Zn, Pb et Cu, les pigments, les engrais phosphatés, la combustion des hydrocarbures fossiles, les boues de traitements des eaux usées et d'incinération [40,41].

Dans le sol, on le trouve sous forme échangeable dans les argiles et la matière organique qui lui permet d'être absorbé par les plantes, sous forme de complexes ou associés à des molécules organiques. Ainsi, Il peut soit passé dans la chaîne alimentaire par l'intermédiaire des végétaux, soit de migrer en profondeur pour aller contaminer les nappes phréatiques [39 ,38].

En milieu aquatique, le cadmium est relativement mobile et peut être transporté sous forme de cations hydratés ou de complexes organiques ou inorganiques, il est absorbé par les algues et les poissons.

Dans l'air, le cadmium est présent sous forme particulaire, la principale forme étant l'oxyde de cadmium [42], qui résulte des émissions de la métallurgie du zinc, cuivre et plomb [45].

II.2.4.4 Impact sur la santé

- Le cadmium et ses sels sont à la fois des toxiques.
 - Par voie orale : chez les travailleurs qui prenaient un repas après avoir manipulé des bâtons de soudure contenant de cadmium une intoxication mortelle (gastro-entérite hémorragique, anurie dépression cardiorespiratoire et la mort le 7^e jour)
 - Par inhalation : une exposition aiguë de courte durée (moins d'une heure) aux fumés contenant de l'oxyde de cadmium (soudage avec une électrode à l'argent) peut provoquer après quelques heures un syndrome similaire à la fièvre des fondeurs accompagnés d'altération des paramètres fonctionnels pulmonaires.
 - Dent jaune cadmique : elle constitue un signe clinique très caractéristique devant attirer l'attention sur une imprégnation par le cadmium. Il s'agit d'une pigmentation jaune de l'émail, qui débute en bague, au collet de la dent et s'étend vers l'extrémité, en laissant toujours libre le bord des dents.
 - Troubles rénaux : le rein est un organe cible du cadmium. Le cadmium s'accumule dans le cortex rénal, essentiellement au niveau des tubules proximaux
 - Troubles osseux : en cas d'intoxication forte, il apparaît une ostéomalacie avec douleurs violentes dans le bassin et les membres inférieurs. Parmi les femmes ménopausées, non exposées professionnellement mais vivant le long d'un fleuve situé en aval d'une mine de cadmium et ayant un Cd urinaire s'élevant à 30 μ g /g de créatinine.
 - Action cancérigène, mutagène et toxique pour la reproduction : le centre international de recherche sur le cancer (CIRC) classe le cadmium et ses composés parmi le groupe 1 c'est-à-dire cancérigène certains pour l'homme, le cancer pulmonaire est le plus souvent observé, substance préoccupante pour la fertilité et le développement foetal chez l'homme. [46].

II.2.5 Pollution au plomb

II.2.5.1 Généralités

Le plomb est un métal gris bleuâtre et malléable reparti entre différents compartiments de l'environnement d'où il constitue un enjeu de taille étant donné qu'il y a un échange permanent entre eux. En effet, sa densité est élevée et son point de fusion est bas. Il est ductile et peut être travaillé avec des techniques peu coûteuses. L'essentiel de ses caractéristiques est mentionné ci-dessous [47].

Rayon de covalence = 147 pm.

Rayon ionique = 120 pm.

Étages d'oxydations: +2 et +4.

Densité = 34 g.cm⁻³.

Température de fusion = 327°C.

II.2.5.2 Domaines d'utilisations

La demande mondiale du Pb grimpeait de 2 % par an jusqu'en 2004 (à 80 % pour fabriquer des batteries) [48].

Tableau .2 : Situation du plomb dans le monde en 2004

Continent	Production (kt)	Consommation (kt)
Asie	2880	2870
Amériques	2009	2030
Europe	1551	2011
Afrique	101	131
Océanie	281	40

Selon les données de l'ILZSG [48], les États Unis produisent à eux seuls 435,2 tonnes de plomb soit 15,3% de la production mondiale. Sur 3,8 millions de tonnes produits, 3 millions proviennent du recyclage des batteries. La consommation de Pb augmente donc depuis le Moyen-âge. Alors que sa production stagne dans les pays

développés, celle des pays en développement continue d'augmenter. Les principales applications du plomb sont les suivantes :

- Batteries ;
- Pigment et autres composés (notamment des stabilisants dans certains plastiques et caoutchoucs);
- Alliages, principalement les alliages étain-plomb (soudure), surtout dans l'industrie électronique;
- Verres et céramiques ;
- Peintures ;
- Gaines de câbles ;

II.2.5.3 Impact sur l'environnement

Le plomb a été et reste encore utilisé par les techniques innovantes depuis quelques décennies. La dispersion de Pb résultant des activités industrielles (Fabrication de peinture, d'accumulateurs au Pb, de piles, des plastiques), agricoles et minières affecte les matrices environnementales telles le sol, l'eau et l'air et à partir desquelles il migre dans différents maillons de la chaîne alimentaire.

La pollution du sol, de l'air et de l'eau, a fait apparaître de nouveaux problèmes de santé. En particulier, la qualité de vie des humains et des récepteurs écologiques à proximité, voire loin des centres industriels [49] a été affectée par la recrudescence de nouvelles maladies ou de nouveaux risques environnementaux.

La teneur en Pb est notable dans des lieux où étaient concentrés des centres industriels susdits utilisant le Pb comme matière première ou des solides à base de ce métal, à proximité des routes et décroît exponentiellement quand on s'en éloigne comme l'ont montré différentes études [50].

II.2.5.3 .1 Le plomb dans les organismes aquatiques

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 [51].

II.2.5.3.2 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. C'est le paramètre principal. 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 % de plomb, l'acier galvanisé qui comporte 1 % de plomb, les soudures dites à l'étain, utilisées pour assembler les réseaux en cuivre et qui contiennent 60 % de plomb, et même le PVC stabilisé avec des sels de plomb.

Plus l'eau reste longtemps dans les tuyaux, plus la concentration de plomb dans l'eau de robinet est élevée [52].

II.2.5.3.3 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 32mg.kg^{-1} [53]). 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.

II.2.5.4 Impact sur la santé

Chez l'homme, le Pb est d'abord transporté par le sang et se fixe ensuite dans différents tissus et en particulier au niveau de l'os, son organe cible, où il est stocké (80 à 90 % du Pb total présent dans l'organisme) [54].

Perturbant ainsi le métabolisme en dérégulant le rapport calcium/phosphore. En effet, le Pb a un comportement géochimique semblable à celui-ci dû calcium. Pour l'individu exposé, le Pb stocké dans l'os est une source rémanente de contamination endogène, dont les effets nocifs touchent différents organes.

- Cancer : le Centre International de recherche sur le Cancer a classé le plomb dans le groupe 2 des substances possiblement cancérogènes pour l'espèce humaine. Le plomb induit des tumeurs rénales chez le rat. Une méta-analyse récente des études épidémiologiques publiées a montré des excès discrets mais significatifs des cancers gastriques, broncho-pulmonaires et des voies urinaires chez les travailleurs exposés au plomb.

- Reproduction : Le plomb est foetotoxique. Sa tératogénicité est démontrée, expérimentalement, dans plusieurs espèces animales. Elle n'est pas établie pour l'espèce humaine. Des études récentes ont montré une fréquence élevée des avortements spontanés chez des femmes exposées au plomb pendant leur grossesse.

- Effets hématologiques :

- Troubles de la synthèse de l'hème.
- Anémie.
- hématies à granulations basophiles.

- Atteintes rénales :

- Une tubulopathie proximale qui s'observe en cas de contamination importante.
- Une atteinte rénale tardive, qui s'observe après 10 à 30 ans d'exposition.

- Syndrome abdominal : Dans sa forme typique, c'est la colique saturnine douleurs abdominales intenses associées à une constipation opiniâtre et, parfois, à des vomissements, sans fièvre, sans contracture abdominale, sans chute tensionnelle, sans signe radiographique de pneumopéritoine ou d'occlusion.

- Encéphalopathie : C'est une complication de l'intoxication saturnine plus fréquente chez l'enfant que chez l'adulte.

- Autres atteintes neurologiques : Quelques cas d'atteinte de la corne antérieure réalisant un tableau proche de celui de la sclérose latérale amyotrophique sont publiés. Des neuropathies optiques ont également été décrites. Chez l'enfant, on a mis en évidence une perte de l'acuité auditive parallèle à l'élévation de la plombémie ; c'est encore un effet sans seuil.

- Neuropathies périphériques : La forme typique de la neuropathie saturnine est une paralysie anti brachiale pseudo-radiale (la force du long supinateur est conservée). Sa première manifestation clinique est l'impossibilité d'extension du médius et de l'annulaire (le malade fait les cornes). La paralysie s'étend ensuite aux autres doigts et aux extenseurs du poignet [55].

- Normes et réglementation

Tableau .3 : Concentration en métaux et métalloïdes définissant les limites de qualité d'une eau potable.

Elément	Décret n°2001-1220	Recommandation OMS
As	10 µg/L	10µg/L
Cd	5 ,0 µg/L	3,0 µg/L
Cr	50 µg/L	50 µg/L
Cu	2,0mg/L	2 ,0 µg/L
Hg	1 ,0µg/L	1,0 µg/L
Ni	20µg/L	20 µg/L
Pb	10µg/L	10 µg/L
Se	10µg/L	10 µg/L

- Normes Algériennes

Le décret du dix juillet 1993, relatif aux rejets d'effluents industriels fixe un certain nombre de seuils à ne pas dépasser quant à l'émission de métaux lourds dans l'environnement les valeurs maximales sont fixé pour une température de 30°C et un pH qui doit être compris entre 5,5 et 8,5(journal officiel, 1993)

Tableau .4: Les normes Algériennes des rejets d'effluents liquides industriels
(Journal officiel, 1993)

Eléments	Valeurs maximales (mg /L)
CN	0,1
Al	5,0
Cd	0,2
Cr	3,0
Cr	0,1
Fe	5,0
Mn	1,0
Hg	0 ,01
Ni	5,0
Pb	1,0
Cu	3,0
Zn	5,0
Phénols	0,5

II.2.6 Pollution à l'aluminium

II.2.6.1 Généralités

L'aluminium (Al) est un métal blanc, léger, solide, qui a l'éclat de l'argent, les propriétés physico-chimiques de l'aluminium font de lui un métal mou et pliable. La faible densité de l'aluminium est une propriété tellement importante que c'est elle qui a donné lieu au plus grand nombre d'applications de ce métal [56]. Le point de fusion relativement bas (658,7°C) de l'aluminium est un facteur important qui explique sa grande utilisation en fonderie. Sa conductibilité électrique est élevée, (2/3 de celle du cuivre), il est également un bon conducteur de la chaleur [57].

Dans la nature l'aluminium existe seulement sous forme de combinaisons très stables avec d'autres composés (en particulier silicates et oxydes). Le métal est très fortement électropositif. L'ion Al^{3+} est peu polarisable et présente les caractéristiques d'un acide de Lewis « dur ». Il forme en général des liaisons ioniques ou électrostatiques [58].

II.2.6.2 Domaines d'utilisations

Il y a cent cinquante ans, on ne connaissait pas l'aluminium métal. Aujourd'hui, le monde utilise trente millions de tonnes d'aluminium par an. [59].

La réglementation française limite depuis 1987 les métaux inclus dans les alliages en agroalimentaire [60]. Dans d'autres pays, notamment des pays pauvres, des ustensiles de cuisine sont encore fabriqués avec des alliages Al-Pb de moins bonne qualité que les ustensiles fabriqués avec des alliages de Al-Mn [61].

○ Aluminium ou alliage revêtu d'un revêtement organique – usage unique

Ce type d'aluminium est employé pour l'utilisation nécessitant un contact de longue durée (Emballages) :

- Boîtes pour conserves appertisées ;
- Boîtes pour boisson ;
- Boîtiers sous pression ;
- Opercules produits laitiers vernis ;
- Feuille mince pour fromage fondu ;
- Coupelles ;

- **Aluminium ou alliage revêtu d'un revêtement organique – usage répétitif**

Ce type d'aluminium est employé pour l'utilisation nécessitant un contact de courte durée et destiné à un usage répétitif.

Les principaux exemples sont :

- Les ustensiles ménagers : casseroles, poêles, plats, gourdes ;
- Les appareils électroménagers de cuisson, tels que les autocuiseurs ;

- **Aluminium ou alliage non revêtu – usage unique**

Ce type d'aluminium est employé pour une utilisation nécessitant un contact de durée variable et destinée à un usage unique. Il s'agit le plus souvent d'emballages. Les principaux exemples sont :

- Papier chocolat ;
- Aluminium ménager ;
- Barquettes ;
- Agrafes (saucisson) ;
- Plats ;
- Bagues (poulets) ;

- **Aluminium ou alliage non revêtu éventuellement anodisé – usage répétitif**

Ce type d'aluminium est employé pour une utilisation nécessitant un contact de durée variable destiné à un usage répétitif. Les principaux exemples sont :

- Les ustensiles ménagers : casseroles, plats, ustensiles ;
- Les équipements de l'industrie agro-alimentaire : fûts, citernes, tuyaux, surfaces de travail, machines ;

Autres utilisations

- L'aluminium connaît aussi des usages médicaux et paramédicaux puisque l'hydroxyde d'aluminium et le phosphate d'aluminium colloïdal sont employés dans les préparations antiacides et anti-diarrhéiques et vaccin.
- Des sels d'aluminium sont également ajoutés aux dentifrices fluorées afin d'améliorer les propriétés de polissage. On l'utilise en poudre ou en feuilles pour la thérapeutique des brûlures ou des plaies à cause de ses propriétés cicatrisantes [62].
- Les antiperspirants, ces déodorants qui limitent la sudation, renferment pour la plupart environ 20 % de chlorure d'aluminium.

- L'alimentation industrielle par le biais de ses additifs (colorants, anti-coagulants, raffermissant ou encore levants), rend l'aluminium omniprésent à des doses anti physiologiques dans la plupart des aliments [63, 64,65].

II.2.6.3 Impact sur l'environnement

L'aluminium est le 3^{ème} élément minéral le plus répandu dans la croûte terrestre après la silice. Il est donc omniprésent dans l'environnement. On ne le trouve jamais, dans la nature sous forme métallique, mais toujours combiné avec d'autres éléments, notamment avec l'oxygène [66, 67,68] sous forme d'oxyde d'aluminium anhydre ou hydraté, ou de microcristaux d'aluminosilicates, c'est à dire combiné à différents silicates tels que les feldspaths, les argiles, les porphyres, les granites et les micas, qui entrent dans la composition de tous les sols.

Ces microcristaux, se dispersent très facilement dans l'air où ils constituent l'essentiel des poussières atmosphériques que nous respirons [69,70]. La régulation de la quantité d'aluminium dissout dépend de divers facteurs : climat, pente, température, végétation, nature du sol, circulation de l'eau.

Les concentrations en aluminium dissout dans l'eau sont généralement faibles. Ceci est principalement dû à la faible solubilité des minéraux contenant de l'aluminium, aux valeurs de pH eaux naturelles et aux faibles concentrations de complexes. L'aluminium dissout se présente sous la forme de composés allant de très réactifs (liés à des complexes inorganiques) à non réactifs (liés à des complexes organiques). Ce sont les composés réactifs qui ont soulevés des inquiétudes relatives à la salubrité de l'eau potable [67].

L'aluminium est présent sous différentes formes dans l'eau douce, en suspension ou dissout. Il est lié avec des ligands organiques, des ligands inorganiques ou sous forme d'ion libre d'aluminium. Il peut exister comme monomère dans l'eau normale, mais il a tendance à se polymériser en fonction du temps. La spéciation de l'aluminium est déterminée par le pH, les concentrations en carbone organique dissout [68]. le fluorure, le sulfate, le phosphate, le silicate et les particules en suspension.

Selon les estimations de l'American Waste Water Association (AWWA), l'eau potable (notamment l'eau traitée) fournirait environ 5 % de l'aluminium ingéré par l'être humain [71,72].

II.2.6.4 Impact sur la santé

II.2.6.4.1 Action au niveau du système nerveux

Le système nerveux central (CNS) est particulièrement vulnérable aux effets toxiques de l'aluminium. Il a été démontré que le métal est capable de pénétrer la barrière Hémato méningée, probablement en détruisant des phospholipides de la membrane [73,74]. De faibles doses d'aluminium peuvent aussi provoquer la mort des astrocytes, lorsque cet aluminium est solubilisé dans le milieu nutritif avec la glycine [75].

II.2.6.4.2 Action au niveau de l'ADN

Différentes études ont montré que l'aluminium se fixait sur l'ADN [76, 77] à l'intérieur du noyau, 81 % de l'aluminium serait situé au niveau d'hétérochromatine [78,79, 80,81]

Les conséquences de la pénétration de fortes concentrations d'aluminium dans le noyau cellulaire se traduisent par une diminution de la synthèse d'ADN et une altération due d'ARNm, par une inhibition de l'ARN polymérase A et B des neurones et une accumulation d'erreurs lors de la réplication de l'ADN [81].

II.2.6.4.3 Action au niveau de l'os

Il a été montré que des taux d'aluminium inférieurs à une nanomole déplaçaient le calcium de ses ligands phosphates et pouvait agir notamment au niveau des cristaux d'hydroxyapatites; qui sont les principaux constituants des os et des dents.

Ce qui veut dire qu'à très faible concentration l'aluminium peut altérer et diminuer la minéralisation osseuse [82,83, 84]

- La relation entre l'aluminium et la maladie d'Alzheimer a en fait été établie lorsque différentes études ont rapporté que ce métal, injecté en intracérébral, induisait la formation de dégénérescences neurofibrillaires dans le cerveau de différents animaux. Ces dégénérescences ressemblaient à s'y méprendre à celles observées dans le tissu cérébral de patients décédés de la maladie d'Alzheimer.

Des arguments [85] épidémiologiques forts qui indiquent un rôle de l'aluminium

- dans la maladie d'Alzheimer l'étude PAQUID [86] de l'INSERM (Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale) a démontré qu'un fort taux

d'aluminium dans l'eau du robinet rendait plus fréquentes les affections de type Alzheimer.

II.3 Lanthanides

II.3.1 Généralités

Dans la sixième rangée du tableau périodique, on retrouve les lanthanides appartenant au groupe III. Il y a 15 éléments dans la série des lanthanides : le lanthane (La), le cérium (Ce), praséodyme (Pr), le néodyme (Nd), le prométhium (Pm), le samarium (Sm), l'euporium (Eu), le gadolinium (Gd), le terbium (Tb), le dysprosium (Dy), l'holmium (Ho), l'erbium (Er), le thulium (Th), le ytterbium (Yb) et le lutécium (Lu). Les lanthanides sont souvent appelés terres rares.

Il faut noter que les terres rares comprennent aussi le scandium (Sc) et l'yttrium (Y). Les terres rares, malgré ce que leur appellation suggère, ont une abondance comparable à celle d'autres métaux dans la croûte terrestre.

Le cérium, par exemple, est plus abondant que le cuivre et le cadmium dans la croûte terrestre [87].

II.3.2 Caractéristiques

Tableau .5 : Concentrations en lanthanides dans la croûte terrestre [88].

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
C(ppm)	35	66	9,1	40	7	2,1	6,1	1,2	4,5	1,3	3,5	0,5	3,1	0,8

Le rayon ionique des lanthanides diminue lorsque l'on se déplace de gauche à droite dans la série (voir tableau .6). Cette réduction du rayon est appelée la contraction des lanthanides [85].

Tableau .6 : Rayon atomique et ionique des lanthanides [88].

Rayon	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Er	Yb	Lu
Atomique	187,7	182,5	182,8	182,1	180,2	204,2	180,2	187,2	175,7	194,0	173,4
Ionique	103,2	101,0	99,0	98,3	95,8	94,7	93,8	92,3	89,0	86,8	86,1

II .3.3 Domaines d'utilisations

Les lanthanides sont utilisés dans de multiples procédés et produits tous les jours. Ils sont utilisés dans des domaines tels que les énergies renouvelables, la médecine, l'agronomie, la défense militaire, les automobiles, etc. En 2008, l'oxyde de lanthane et l'oxyde de cérium comptaient pour 60 % de l'utilisation totale des oxydes de terres rares [89].

Une augmentation de la demande en terres rares est prédite dans le cas de certaines utilisations telles que les convertisseurs catalytiques pour les automobiles, les aimants permanents et la fibre optique [87].

Toutefois, une diminution de l'utilisation des lanthanides est prédite dans le cas des luminophores utilisés dans les écrans cathodiques avec l'augmentation de l'utilisation des écrans plats [87].

Une augmentation de l'utilisation des terres rares dans le secteur des énergies vertes comme les véhicules électriques et les éoliennes est présentement observée [90].

Cependant, il est important de souligner qu'une très faible quantité des terres rares utilisées est recyclée [91] mais des efforts ont été déployés afin de trouver des façons de les récupérer [92]. Une liste exhaustive des différentes applications des terres rares [93] est présentée au Tableau .7

Tableau .7: Liste des applications des terres rares [93].

Eléments	Utilisation
Ln	Batteries, catalyseur pour le raffinement du pétrole, pellicules photographiques des rayons X, lasers, appareils de communications, applications médicales
Ce	Catalyse, polissage, alliages, polisseurs de lentilles (lunette, télévision, miroirmicroprocesseur en silicone et lecteur de disque), applications médicales
Pr	Résistance à la corrosion des aimants, pigments, projecteurs, filtres photographiques
Nd	Aimants, lasers, fracturation catalytique, moteurs électriques, appareils de Communications
Tm	Source de radiation bêta, craquage catalytique
Sm	Aimants à haute température, barres de contrôle des réacteurs nucléaires, moteurs électriques
Eu	Écran à cristaux liquides (LCD), éclairage fluorescent, additifs de verre, appareils de communication
Gd	Agent de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM), additifs de Verre
Tb	Lumière fluorescente (éclairage et affichage), moteurs électriques
Dy	Aimants à hautes performances, lasers, moteurs électriques
Ho	Aimants à hautes performances
Er	Lasers, colorant à verre
Tm	Aimants à hautes performances
Yb	Fibre optique, panneaux solaires, alliages, lasers, source de radiation pour les unités portables de rayons X
Lu	Fluorescence des rayons X

II .3.4 Impact sur l'environnement

Avec l'augmentation de l'exploitation et de l'utilisation des lanthanides, une augmentation des concentrations environnementales en lanthanides (82 % d'origines anthropogéniques) a été observée dans le fleuve Rhin [94].

Les concentrations en lanthanides dans les sols peuvent atteindre des valeurs très élevées à cause de leur faible mobilité [95].

Cette faible mobilité est associée à l'adsorption des lanthanides sur les particules de sol, plus particulièrement à la matière organique ainsi que les oxydes de fer et de manganèse, qui s'y retrouvent [96].

Cette affinité est aussi observée dans le cas des sédiments [97]. Dans les cours d'eau, les sédiments pourraient agir comme puits à lanthanides. On a observé que sous des conditions réductrices, la matière organique était une source importante de terres rares dans la colonne d'eau.

De plus, des facteurs de bioconcentration dynamiques pour les lanthanides dans les plantes aquatiques pouvant atteindre 46 000 L/kg de poids sec ont été rapportés [98].

Les terres rares ont été considérées comme peu toxiques. Cependant, les connaissances à leur sujet demeurent lacunaires : la seule revue « récente » disponible est celle [99].

Différents travaux ont rapporté dernièrement que les terres rares peuvent exercer des effets toxiques chez de nombreux organismes vivants : bactéries [100], végétaux [101], rats [102].

II .3 .5 Impact sur la santé

L'utilisation du lanthane comme médicament pour lutter contre l'hyperphosphatémie dans les insuffisances rénales avancées et l'emploi du gadolinium sous différentes formes organiques comme agent contrastant en IRM ont également donné lieu à plusieurs publications questionnant la toxicité de ces terres rares [103].

Plusieurs articles récents tendent en outre à démontrer la neurotoxicité des terres rares.

L'exposition aux terres rares étant suspectée d'altérer le développement cérébral et les fonctions cognitives des enfants dans les régions où le fond

géochimique est élevé ou dans celles où des mines sont exploitées, le travail de [104,105]. vise à mieux cerner la neurotoxicité d'une terre rare représentative, le lanthane.

L'exposition au chlorure de lanthane altère les fonctions cognitives – apprentissage et mémorisation – chez le rat Wistar et chez le poussin.

Ces réponses peuvent être attribuées aux faibles niveaux d'expression d'une série de protéines impliquées dans la consolidation et le maintien de la mémoire au niveau de l'hippocampe [106].

Des changements ultra structuraux au niveau des synapses ont également été mis en évidence.

Ces résultats suggèrent que des investigations plus complètes sur la neurotoxicité des terres rares doivent être conduites et qu'il convient d'être vigilant quant à de possibles impacts environnementaux et sanitaires liés à une utilisation plus massive des terres rares dans les années à venir. [107].

- Des maux de tête et des nausées ont été rapportés suite à l'exposition à des poussières et fumées provenant de l'utilisation des carbones légers creusés contenant du lanthane
- Si inhalés en assez grande quantité, les composés des terres rares peuvent produire de la pneumonie chimique aiguë d'irritation, et de la bronchite.
- On a rapporté plus de 20 cas de pneumoconiose professionnelle, principalement chez les photgraveurs et les projectionnistes, suite à l'inhalation chronique de fumées d'oxydes de terres rares provenant de lampes à arc au carbone. Le cérium, le lanthane, et le néodyme sont les principaux oxydes de ces fumées ; mais le samarium, le terbium, l'ytterbium, et le luténium ont été également retrouvés dans les nodules fibrotiques de cette pneumoconiose. Dans certains de ces cas, des niveaux anormaux de ces terres rares ont été trouvés dans les ongles suggérant une absorption par les poumons [108].
- On a observé que le chlorure de terbium est un irritant de la peau intacte. Les chlorures de gadolinium et de samarium ont produit des ulcères sur la peau déjà lésée [109,110]

Les chlorures de lutétium et d'euporium ont causé des cicatrices étendues sur la peau endommagée, et, avec le dysprosium, l'holmium, et l'erbium, des nodules suite à des injections intradermiques

- Le chlorure de chacune des terres rares a causé de l'irritation oculaire sous forme de conjonctivite passagère. En outre, le chlorure de terbium a produit des dommages cornéens. Les lanthanides peuvent produire de l'opacité de la cornée endommagée [111].

II.4 Les colorants

II.4.1 Généralités

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique).

Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché.

Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [112].

II.4.2 Classification selon la nature chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore [113].

Les plus intéressants

II.4.2.1 Les colorants azoïques

Sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque(-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. On nomme « azoïque » les composés caractérisés par les groupe fonctionnel Azo (-N=N-) Unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).

Ces structures sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore Azo (-N=N-). Cette catégorie de colorant est actuellement

la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [114,115]

Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [116].

Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en oeuvre et sont très résistants à la biodégradation.

II.4.2.2 Les Colorants anthraquinoniques

Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes. Avec leurs nuances bleue et turquoise ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges.

La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle $>C=O$ sur un noyau quinonique qui est le chromogène [116].

II.4.2.3 Les colorants triphénylméthanes

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central.

On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés.

II.4.3 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par solubilité dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide [116, 117].

Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation.

II.4.3.1 Les colorants acides ou anioniques

II.4.3.2 Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [118].

II.4.3.3 Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant).

Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [119].

II.4.3.4 Les colorants directs

En 1884 fut découvert le premier colorant direct, le rouge Congo, qui permettait de teindre directement le coton sans l'intervention d'aucun mordant. Les colorants directs ou substantifs, tout comme les colorants acides, sont solubles dans l'eau, du fait de la présence de groupes sulfonates [120].

II.4.3.5 Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [121].

II.4.4 Rouge congo

Le Rouge congo, appelé aussi acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique est une molécule diazoïque, c'est-à-dire qui possède deux fois la structure de l'azobenzène.

Le Rouge congo est à la fois un colorant organique, plus trop utilisé du fait de sa toxicité, et un indicateur de pH. Ce colorant a reçu son nom en hommage à l'exploration du congo par Stanley l'année de sa découverte [122]. La figure 4 représente la structure du colorant Rouge de Congo.

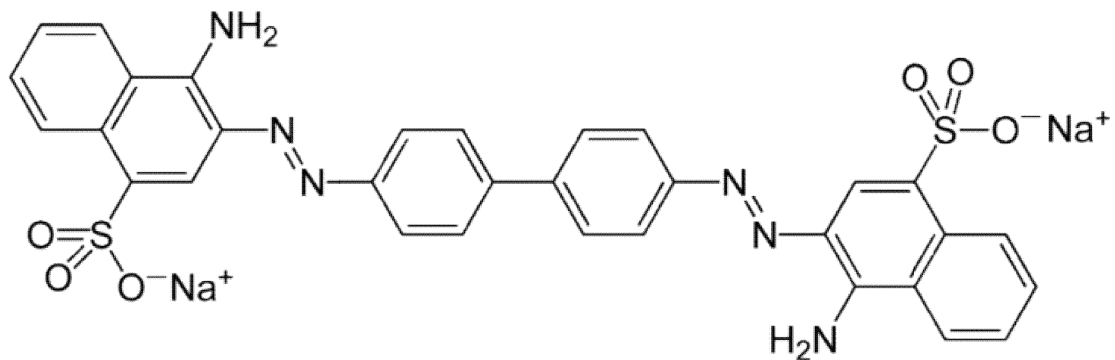


Figure .4 : Structure chimique du Rouge Congo

III.4.4.1 Impact sur l'environnement

Les rejets d'effluents des industries chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux.

Cette toxicité, donc pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goût, la prolifération bactérienne, des odeurs pestilentielles et des colorations anormales.

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène.

Les chercheurs [123] estiment que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau. Ils ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'oeil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/l. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [124].

III.4.4.2 Impact sur la santé

Toxicité aiguë ; cancérogénicité ;génotoxicité ; mutagénicité[125].

III.4.5 Rouge ponceau E124

Le rouge ponceau est un colorant synthétique pétrochimique de couleur rouge brillant, soluble dans l'eau, largement utilisé dans les produits alimentaires (bonbons, gâteaux, biscuits, glaces, sirops, boissons), les médicaments, les cosmétiques et le tabac. Il est connu sous différentes appellations, le rouge cochenille A, E124, CI 16255 (pour les produits cosmétiques), Brilliant Scarlet 4R, C.I. acid red 18, Food red 7.

Le rouge ponceau est un colorant alimentaire azoïque de synthèse, sa formule chimique est $C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$, il est constitué essentiellement par le sel trisodique de l'acide 2-hydroxy-1-(4-sulfonato-1-naphthylazo) naphthalène-6,8-disulfonique et par des colorants accessoires; on y trouve aussi du chlorure de sodium et/ou du sulfate de sodium comme principaux constituants non colorés [126].

Sa structure moléculaire est représentée dans la figure ci-dessous :

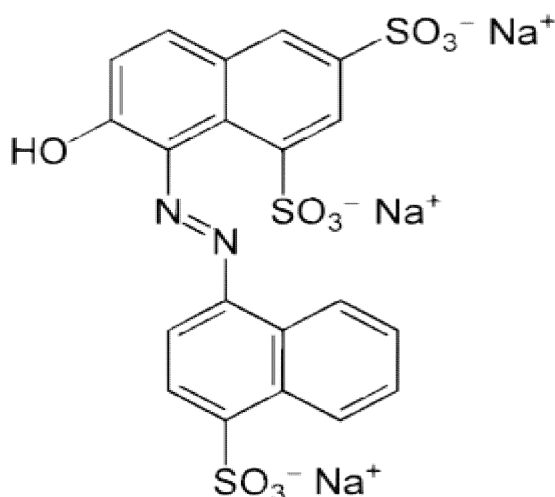


Figure .5 : Structure chimique de rouge ponceau[126].

III.4.5.1 Domaines d'utilisations

Les colorants alimentaires sont testés par différents organismes à travers le monde qui donnent parfois des avis différents sur leur innocuité. Aux États-Unis, l'acronyme, indique que l'additif est approuvé comme colorant alimentaire, pour les médicaments et les cosmétiques, tandis que l'Union européenne utilise le préfixe E (Journal officiel n° 197/EU, 1994) suivi du numéro international.

Le chiffre 1 pour les centaines (E1xx) indique que l'additif est un colorant. Les dizaines et unités indiquent la teinte. Les colorants sont ajoutés pour donner une

couleur à une denrée alimentaire ou à lui redonner sa couleur naturelle, mais leur usage est réglementé par une législation stricte et rigoureuse.

En effet, le premier sens du consommateur sollicité lors de choix d'un aliment est la vue, ce qui explique que la couleur est une caractéristique importante dans le choix des aliments [127].

En aucun cas l'ajout de colorant ne doit servir à dissimuler une altération ou laisser croire à la présence d'un constituant de qualité.

- On le trouve dans certaines saucisses, pâtisseries, confiseries, glaces, conserves de fruits,...
- Il est utilisé en cosmétique sous l'appellation CI 16255 et en pharmacie (médicaments).
- On le trouve dans certains shampoings, gels douche, crèmes de douche, huiles-crème de douche.

III.4.5.2 Impact sur l'environnement

Comme tous les colorants le rouge ponceau a un effet néfaste sur l'environnement, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel.

Les colorants azoïques peuvent subir, dans l'organisme, des biodégradations avec l'apparition des amines aromatiques et/ou leurs dérivés, dont on a toujours redouté les effets cancérigènes [128].

Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique.

En ce qui concerne les études de toxicité sur la reproduction et le développement [129].Meyer et Hancen (1975) ont constaté que le rouge ponceau n'induit aucun effet embryo-toxique chez le rat par gavage (1000-4000 mg/kg par jour)[130].

Ils ont rapporté que la présence de ce colorant dans le régime alimentaire (0,05 à 0,7%) au cours de la grossesse chez les souris n'a produit aucun effet tératogène ou un effet sur le développement post-natal.

III.4.5.3 Impact sur la santé

La dose journalière admissible (DJA) pour l'homme est de 4 mg/kg du poids corporel [131].

Le rouge ponceau est interdit depuis longtemps dans plusieurs pays, les États-Unis notamment. Dans l'Union Européenne, seul le concept théorique de la dose journalière admissible est revu de 4 à 0,7 mg et depuis 2009 l'additif est étiqueté avec mention « Peut avoir des effets indésirables sur l'activité et l'attention chez les enfants ».

Les colorants pétrochimiques dont le ponceau 4R fait partie, sont liés à de l'hyperactivité chez l'enfant et l'effet peut être exacerbé avec des conservateurs comme les benzoates.

Cet additif est un cancérigène possible selon les données du CIRC et un perturbateur endocrinien.

*phénomène
d'adsorption*

Chapitre III

Chapitre III : Phénomène d'adsorption

III.1 Introduction

L'adsorption [132] est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles.

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës :

Gaz / liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, et, pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges.

Il sera examiné dans cette étude que les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures.

Cette technique a le même principe que l'extraction liquide-liquide sauf que les molécules qui retiennent les solutés sont greffées ou adsorbés sur une phase stationnaire.

Comme pour l'extraction liquide-liquide, le soluté se partage entre les deux phases et un équilibre s'établit :



$[A]_l$ et $[A]_s$ représentent la concentration du soluté A respectivement dans la phase liquide (phase mobile M) et dans la phase solide (phase stationnaire s).

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type (Van Der Waals). Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant. Le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat.

Par rapport à l'extraction liquide-liquide, cette technique d'extraction présente quelques avantages notables:

- rapidité (pas de longues agitations et séparation des phases)
- sélectivité (un choix large des phases stationnaires et des solvants)
- économie (faible consommation de solvants)
- reproductibilité (aucune émulsion à éliminer)

- enrichissement de traces (même en présence de grands volumes d'échantillons)
- couplage en ligne avec une séparation chromatographique

III.2 Nature de l'adsorption

On distingue deux types d'adsorption :

III.2.1 L'adsorption chimique

Dite chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 Kcal/ mol. [133]

III.2.2 L'adsorption physique

Dite physisorption, est un phénomène réversible et rapide due à l'existence des forces d'attractions intermoléculaires entre les solides et la substance adsorbée d'origine électrostatique de type "Van Der-Waals". L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 K cal/ mol. L'adsorption physique ne permet pas d'expliquer la totalité des phénomènes de fixation. [134]

III.3 Spécificité de l'adsorption

Il y a des solides qui possèdent des propriétés adsorbantes vis-à-vis d'un très grand nombre de corps. D'autres au contraire présentent des spécificités assez marquées. Alors l'adsorption dépend essentiellement de la nature du solide et du soluté; le solvant peut avoir éventuellement une influence. On se base sur deux facteurs : la nature du solide et celle du soluté.

III.3.1 Nature du solide

La capacité d'adsorption du solide dépend de la surface développée ou surface spécifique du matériau. Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice...) possédant des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, Nature des cations liés, Saturation de la surface par des molécules organiques...).

III.3.2 Nature du soluté

Puisque les forces de Van Der Waals sont responsables de l'adsorption. On peut admettre que les composés les plus polarisables, ceux qui ont des groupements polaires, et ceux pouvant donner des liaisons hydrogène, sont facilement adsorbés.

Le degré d'adsorption est proportionnel au nombre de doubles liaisons.

De même les composés saturés sont faiblement adsorbés.

III.4 Les facteurs influençant l'adsorption

La quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

III.4.1 la température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température.

III.4.2 pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leur traitement (coagulation, floculation, oxydation.....), donc il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH.

III.4.3 Présence d'espèces compétitives

En générale, la présence de la compétition diminue la capacité de chaque espèce sur l'adsorbant.

III.4.4 Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée

III.4.5 Nature de l'adsorbat

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption, il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

III.4.6 Orientation des molécules

L'orientation des molécules adsorbées en surface dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide.

III.4.7 Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids

III.4.8 Distribution des diamètres des pores

La porosité d'un matériau adsorbant joue un rôle très significatif dans l'adsorption des composés organiques aromatiques d'adsorbant.

III.5 Les isothermes d'adsorption

III.5.1 Isotherme de LANGMUIR

Moyennant les hypothèses suivantes :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant
- Tous les sites sont identiques
- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche mono moléculaire
- L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface. [135]

L'équation empirique donnée par Langmuir est représenté par la relation suivante :

$$\frac{X}{m} = \frac{qm.b.Ce}{1+bCe} \quad \text{(III.2)}$$

D'où

X/m : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g)

q_m : capacité d'adsorption ultime (mg/g).

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

b : la constant d'équilibre caractéristique de l'adsorbant ; elle indique également l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant.

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime (q_m) et la constante de Langmuir $K_d = \frac{1}{b}$ (K_d indique aussi la constante de dissociation de l'adsorbat)

Cette linéarisation est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{X/m} = \frac{1}{qm.b.Ce} + \frac{1}{qm} \quad \text{(III.3)}$$

Si on trace $\frac{Ce}{X/m}$ en fonction de C_e on trouve une droite de pente $\frac{1}{qm}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{qm.b}$

Plusieurs types d'isothermes qui sont reliés assez précisément à divers modes de fixation de l'adsorbat sur l'adsorbant.

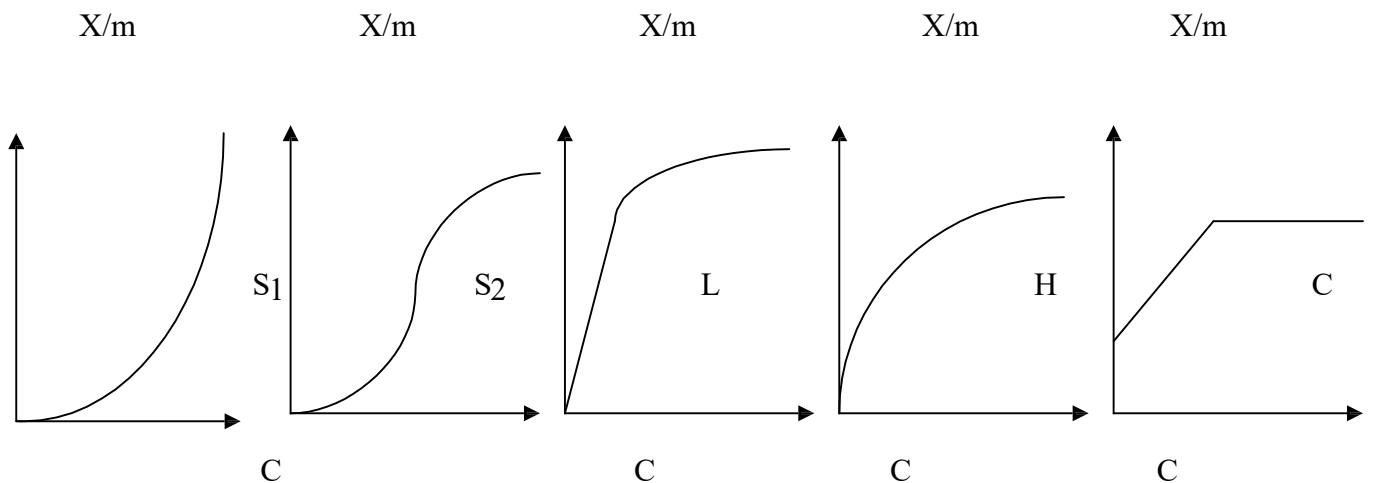


Figure .6: Les différents types d'isothermes de Langmuir en phase aqueuse [136].

Type S:

Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

Type L:

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

Type H:

Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

Type C:

Ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage [137].

III.5.2 Isotherme de Freundlich

La relation empirique de Freundlich a été largement utilisée pour les systèmes hétérogènes et en particulier pour le phénomène d'adsorption des composés organique. l'isotherme est décrite par l'équation empirique suivante :

$$\frac{X}{m} = K C_e^{1/n} \quad (\text{III.4})$$

x/m : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

K et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque température respectivement de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant. Leur détermination se fait à l'aide de l'équation suivante :

$$\ln \frac{X}{m} = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{III.5})$$

Cette équation est celle d'une droite de pente $1/n$, et d'ordonnée à l'origine $\log K$. En La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ et pourra donner des Informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide.

Selon la valeur de $1/n$, différents les allures des isothermes qui ont été définies auparavant ;

Ainsi on distingue :

$1/n = 1$ l'isotherme linéaire de type C ;

$1/n > 1$ l'isotherme concave de type S ;

$1/n < 1$ l'isotherme convexe de type L

$1/n \ll 1$ l'isotherme de type H.

Plus $1/n$ est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant [138 ,139].

III.5.3 Isotherme de Temkin

Temkin s'est basé sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement ; cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées.

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{R.T}{\Delta Q} \cdot \ln K_0 \quad (\text{III.6})$$

θ : représente le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant, il est donné par la relation:

$$\theta = \frac{X/m}{(X/m)_0}$$

D'où :

C_e : concentration à l'équilibre, en (mg/L) ;

K_0 : constante d'équilibre ;

ΔQ : variation de l'énergie d'adsorption ;

(X/m) : quantité du soluté fixée par unité de masse du solide (mg/g);

$(X/m)_0$: capacité initiale d'adsorption, en (mg/g).

La linéarisation du modèle de Temkin [140]. donne l'équation suivante :

$$X/m = (X/m)_0 \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_0 + (X/m)_0 \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e \quad (\text{III.7})$$

Si on trace $(X/m) = f(\ln C_e)$, on obtient une droite de la pente et d'ordonnée à l'origine qui nous permettent le calcul de K_0 et ΔQ .

III.5.4 Isotherme de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T) :

B.E.T ont proposé une généralisation de la théorie de Langmuir appliquée à l'adsorption en couche multimoléculaires à la surface du solide. Ces auteurs ont adopté des hypothèses semblables à celle émises par Langmuir. La principale différence [141] résulte du fait que les molécules de soluté peuvent s'adsorber sur les sites déjà occupés. Ce modèle est exprimé par l'équation suivante :

$$X = \frac{Qm \times A \times C_e}{(C_s - C_e) \left[1 + \frac{(A-1)C_e}{C_s} \right]} \quad (\text{III.8})$$

D'où

X : quantité de soluté adsorbée (mg)

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L).

C_s : concentration du soluté en phase liquide à la saturation de l'adsorbant (mg/L)

A : constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

Q_m : quantité ultime du soluté adsorbée (mg).

III.6 Les applications de l'adsorption

Les principales utilisations de l'adsorption sont :

- ✓ Séparation gazeuse : cette opération permet la déshumidification de l'air et du gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.
- ✓ Séparation liquide : cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre

- ✓ Traitement des eaux issues des différentes industries (agroalimentaire, textilesetc).

*Présentation des
extractants
organophosphorés.*

Chapitre IV

Chapitre IV : Présentation des extractants organophosphorés

IV.1 Introduction

L'importance des composés organophosphorés dans la vie moderne ne cesse de croître, ils offrent un large champ d'applications scientifiques et technologiques.

En effet, la chimie du Phosphore est devenue une science à part entière.

Les organophosphorés sont utilisés actuellement dans la composition des médicaments, huiles additives, insecticides [142], agents plastifiants, agents de flottation, additifs dans les carburants, stabilisateurs, antioxydants, agents ignifuges, surfactants[143], antiviraux [144], agents complexant ou extractant[145, 146, 147], etc.....

IV.2 Les domaines d'application de la chimie du phosphore

La chimie du phosphore est utilisée dans plusieurs domaines clés. En effet, l'agrochimie est l'un des champs d'applications les plus importants pour les dérivés organophosphorés biologiquement actifs : engrais, insecticides ou herbicides, comme le glufosinate ou le glyphosate.

Egalement, la médecine et la pharmacochimie ont largement intégré ces familles de composés. Les bisphosphonates s'avèrent très utiles, voire indissociables du traitement des maladies des os (ex. ostéoporose, maladie de Paget) ou des dérégulations du métabolisme du calcium (ex. hypercalcémie), alors que l'une des principales molécules antirhumatismales présente sur le marché, l'auranofine (Ridauran, Pierre Fabre Médicaments), contient de la triéthylphosphine liée à un atome d'or[148].

D'une manière générale, biologie et santé sont les témoins d'avancées remarquables en chimie du phosphore. Outre les marqueurs phosphorés utilisés en radio diagnostique, deux aspects semblent prédominer : l'accès à de nouvelles molécules bioactives et le développement d'outils de synthèse.

Ceci conduit à l'émergence de nouvelles molécules aux propriétés antibiotiques, antalgiques, anticancéreuses et antivirales avérées.

Utilisés dans des systèmes de filtration, d'échange ioniques ou de séparation de gaz, les matériaux obtenus trouvent aussi des applications en optique, électronique ou en catalyse, notamment dans le craquage des produits pétroliers, et font l'objet d'attention particulière dans le domaine de l'énergie, où ils apparaissent susceptibles de jouer le rôle d'électrolytes solides pour la conduction de protons

dans les cellules à carburant. Les dérivés phosphorés, notamment les composés organophosphorés, sont aussi utilisés comme retardateurs de flammes ; par modification de surface ou la formation d'une couche protectrice.

IV.3 Les composés organophosphorés

Les composés organophosphorés s'avèrent très précieux pour la synthèse organique. Outre l'oléfination de Wittig, réaction la plus connue, ils offrent aux chimistes synthétistes de nombreux outils permettant la réalisation de couplages, de transformation de fonctions, de cyclisation, étapes primordiales pour l'élaboration des molécules cibles.

Cependant, les activités biologiques ont donné aux composés organophosphorés leurs développements commerciaux les plus considérables, notamment en tant qu'insecticides.

Les champs d'application des phosphates, phosphonates, phosphinates et autres phosphines, sont extrêmement nombreux et touchent pratiquement l'ensemble des aspects de la vie de tous les jours [147].

L'American Chemical Society et la Royal Chemical Society de Londres ont publié un système de nomenclature largement adopté où ils considèrent les composés organophosphorés comme des dérivés des hydrures, des oxyacides et des oxydes du phosphore. Les composés servant à cette nomenclature sont les acides correspondants **Tableau .8** Tandis que les composés, ayant des liaisons carbone-phosphore, sont considérés comme des produits de substitution résultants du remplacement de l'atome d'hydrogène d'une liaison H-P par un groupement alkyle ou aryle **Tableau .9**

Tableau .8: Principales familles de composés organophosphorés

Nomenclature	Acides correspondants
Phosphines	H₃ P
Oxydes de phosphines	H₃ PO₄
Phosphoranes	H₅ P
Acides phosphoreux	P(OH)₃
Acides phosphineux	PH₂ (OH)
Acides phosphoniques	H(OH)₂PO
Acides phosphiniques	H₂(OH)PO
Phosphoranes et esters phosphoriques	(OH)₃PO
Pyrophosphates et esters pyrophosphoniques	(H₂PO)₂O

Tableau .9 : Nomenclature des composés organophosphorés trivalents les plus répandus

Composés	Formule générale	Exemples
Phosphines	PR₃	Tributylphosphine
Phosphites	P(RO)₃	Triéthylphosphite
Phosphonites	PR(OR)₂	Ethyl-diméthyl-phosphonite

IV.4 les Acides aminophosphoniques

Pour la synthèse de ces molécules, il existe de nombreuses méthodes pour introduire la fonction amine dans des molécules organiques [149]. La réaction de type Mannich qui est présentée ci-dessous est une des meilleures méthodes et présente de nombreux avantages :

- ✓ Elle permet d'accéder à différents types de fonctions (acides phosphoniques, phosphiniques, phosphines) suivant le type de précurseurs utilisés,

- ✓ Cette réaction utilise comme substrat une amine primaire ou secondaire.
- ✓ La fonction \rightarrow azotée peut intervenir au niveau de la complexation

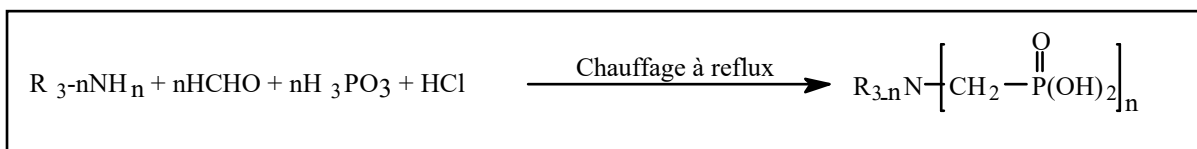


Figure .7: Réactions de synthèse des organophosphorés d'après Mannich

Les acides aminoalkylphosphoniques occupent une place de choix entre tous les acides fonctionnalisés. Le premier à être synthétisé est l'acide aminométhylphosphonique décrit en 1940 [150]. Ce n'est qu'au début des années 1970 que Kosolapoff et Maier ont synthétisés quelques composés de ce genre et que leurs importances biologiques ont été reconnues [151].

De plus en plus utilisés dans le domaine médical, les acides aminophosphoniques et leurs analogues peptidiques sont bien connus comme forts inhibiteurs des métallo enzymes. Et donc c'est l'un des intérêts d'un point de vue thérapeutique [152, 153,154].

Ils s'apparentent aux récepteurs de biomolécules, en particulier les acides aminés, les acides diphosphoniques ont été investigués pour leurs activités d'inhibition pour une variété de rétrovirus tel que VIH, MSV.

Différents esters d'acides phosphoniques ont été reportés pour leurs effets antagonistes et inhibiteurs. Comme exemple, la fosfomycine (l'acide ((2R)-cis-(3méthyloxiranyl) phosphonique) a été isolée à partir des streptomycètes de tensions et est utilisée comme un antibactérien [155].

De nombreux esters d'acides phosphoniques ont été préparés et testés contre les infections virales, incluant le SIDA. Des composés simples tels que l'acide phosphonoformique et l'acide phosphonoacétique sont des antiviraux et des inhibiteurs du virus Herpes [156,157]; et sont actifs contre le cytomegalovirus rétinites chez les patients sidéens [158 ,159].

Les dérivées de l'acide α -aminophosphonique continuent à susciter des intérêts dus à leurs propriétés biologiques intéressantes. La clé intermédiaire pour

obtenir une liaison P-N sont les mono esters des acides α -aminoalkylphosphoniques N-protégé.

L'examen de la littérature montre qu'un nombre important de voies de synthèse des monoesters aminophosphonates N substitué existent, et sont obtenus directement à partir des composés carbonylés, aminés et phosphorés [160].

Les acides polyphosphoniques sont devenus considérablement intéressants à cause de leur capacité chélatante pour des ions métalliques polyvalents, particulièrement pour les chélation de terres alcalines. Plusieurs méthodes de préparation des diphosphonates ont été reportées et la plupart de celles-ci sont collectées dans les revues de Kosolapoff [161] et de Freedman et Doak [162].

Par contre, seulement quelques méthodes synthétiques pour la préparation des composés contenant trois groupes « phosphoryle » ou plus existent. Il faut souligner l'apport à la catalyse par les complexes des métaux de transition, et plus particulièrement de catalyse asymétrique [163,5], domaine dans lequel les dérivés du phosphore jouent un rôle majeur en tant que ligands.

Domaine assez récent qu'est la chimie des matériaux hybrides organiques-inorganiques structurés (microporeux, méso poreux, nano composites ou zéolites), à base de phosphonates et de phosphates connaît un développement très important.

*Revue
bibliographique
Le Xylénol
Orange*

Chapitre V

Chapitre V : Revue bibliographique sur le Xylénol Orange

L'orange de xylénol est un colorant de la famille des triarylméthane et des sulfonephthaléines. C'est l'analogue sulfuré du violet de phtaléine. Il est notamment utilisé comme indicateur pour des titrages par complexométrie.

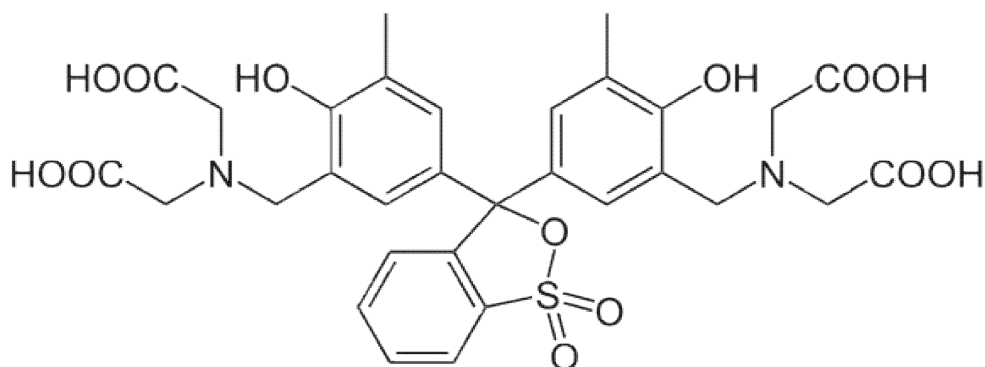
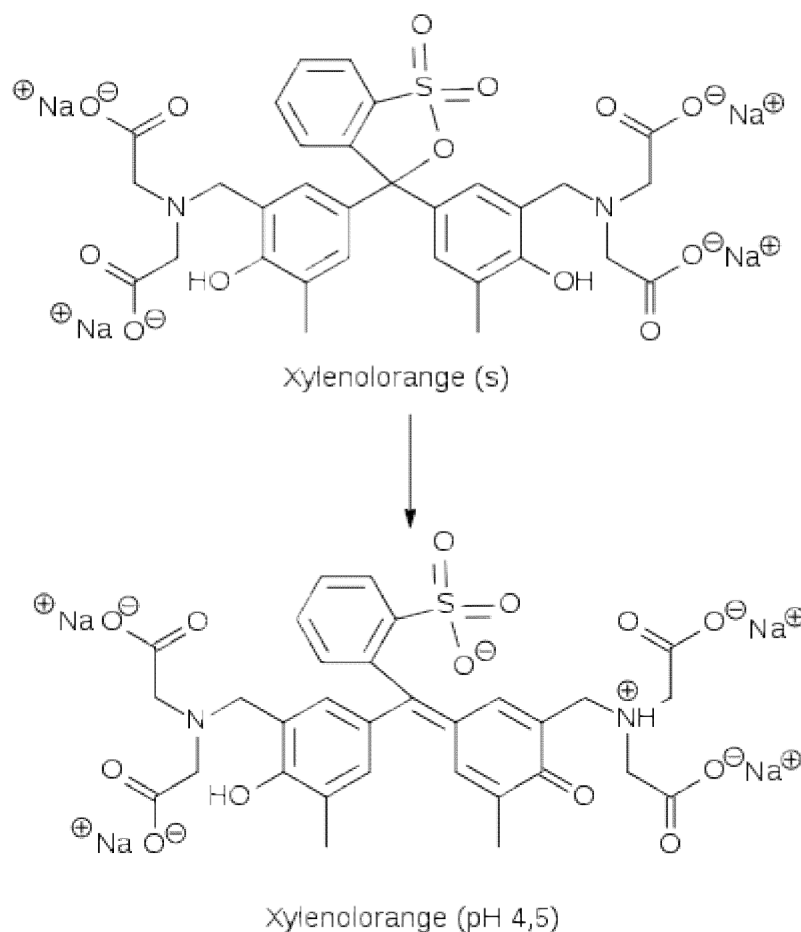


Figure .8: Molécule de l'orange xylénol

- Formule moléculaire brute : $C_{31}H_{32}N_2O_{13}S$
- UICPA 3,3'-bis(N,N- bis (carboxyméthyl) aminométhyl) crésolsulfonephthaléine
- Masse molaire : $672,656 \pm 0,036$ g/mol

L'orange de xylénol possède une fonction acide sulfonique, quatre groupes carboxyle, deux groupes amine, et deux fonctions alcool phénolique, pouvant chacune être protonée ou déprotonée. À $pH \approx 4,5$, l'orange de xylénol prend une teinte jaune dorée

. Sous cette forme, il peut se former avec des nombreux ions métalliques des complexes allant du rouge faible au rouge soutenu, voire au rouge violacé. Ces complexes peuvent alors être détruits par l'ajout d'un autre ligand, comme l'EDTA .



Une solution à 1 % en orange de xylénol a un pH de 8,1.

L'orange de xylénol possède un maximum d'absorption près de 546 nm et un maximum d'émission vers 580 nm Cette dernière variant légèrement en fonction de la concentration en ions.

L'orange de xylénol, sous forme de sel de tétrasodium, comme indicateur coloré pour le titrage d'ions métalliques, en particulier le bismuth et le plomb. Contrairement au noir ériochrome T, le titrage est plus précis en milieu acide modéré (pH entre 4 et 5).

L'orange de xylénol est aussi utilisé en biologie, dans des opérations de réparation de l'os in vivo, car il colore les os nouvellement constitués .

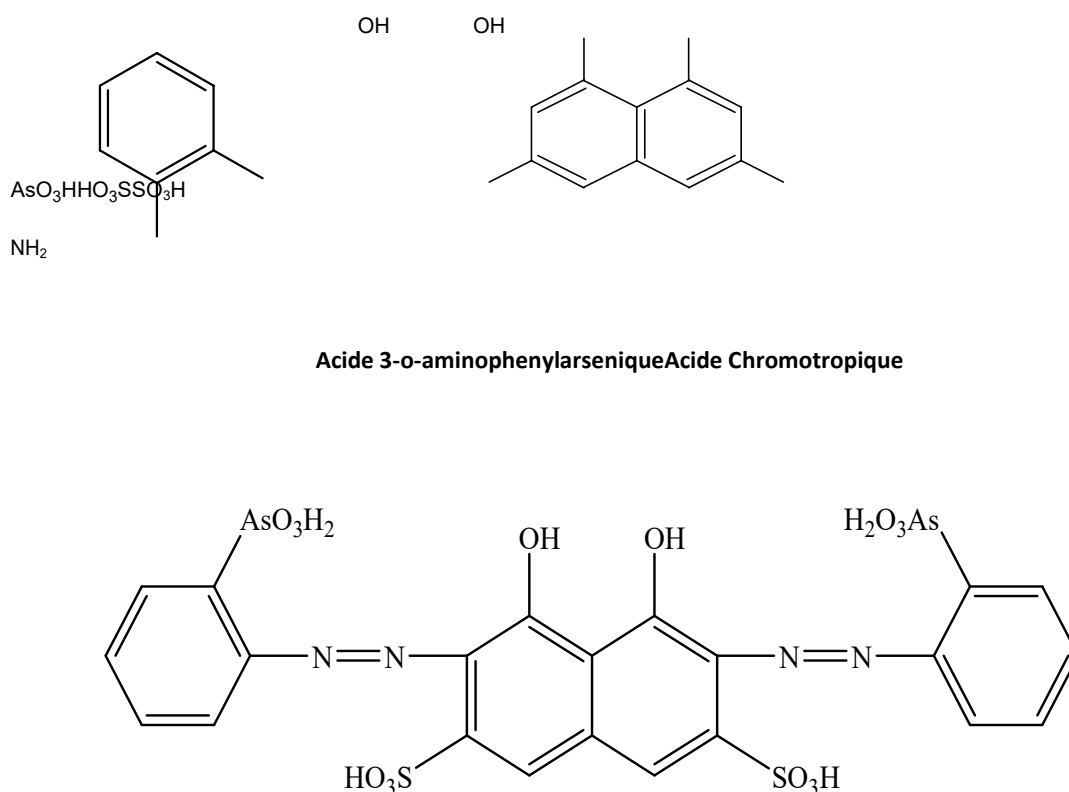
Il permet aussi de visualiser des micro-fissures à la surface des os, car des ions métalliques libres se lient alors à la surface [164].

*Revue
bibliographique
sur l'Arsénazo
III*

Chapitre VI

Chapitre VI : Revue bibliographique sur l'Arsénazo III

Les complexes azotés dérivés de l'acide chromotrope sont largement répandus comme réactifs pour la détermination photométrique de divers éléments. Particulièrement utiles et universellement applicables, ils sont des réactifs contenant le groupe arsénieux ($-\text{AsO}_3\text{H}_2$). Parmi ces réactifs, l'Arsénazo III a été synthétisé en 1941 (Figure.9) [165]. L'Arsénazo III est un complexe bis-diazo basé sur l'acide chromotrope et l'acide o-aminophénylarsonique et de nom systématique : Acide 1,8-dihydroxynaphthalène-3,6-disulphonique acide-2,7-bis[(azo-2)-phénylarsonique] [166].



Acide 3-o-aminophénylarsonique Acide Chromotrope

Figure .9 : Molécule d'Arsénazo III [167]

L'avantage de l'utilisation de l'Arsénazo III réside dans la grande stabilité de ses complexes et sa possibilité de détecter plusieurs éléments par spectrophotométrie UV/Visible [165,166].

La détermination spectrophotométrique de l'uranium par l'Arsénazo III est simple et sélective et a été largement étudiée [168,169]. L'Arsénazo III sodique a montré une grande sensibilité que d'autres analogues tel que le thorane, pour la détermination de l'uranium

présent dans divers matériaux [170-171]. Sa bonne réactivité réside dans la complexation des métaux à des pH spécifiques, d'où son utilisation sélective. Il est soluble dans l'eau et les acides minéraux dilués [172-173].

VI.1 Propriétés de l'Arsenazo III

L'Arsenazo III est généralement obtenu sous la forme d'un sel cristallin disodique. Il a une coloration rouge foncée, soluble dans l'eau et les acides faibles; et insoluble dans les acides concentrés, les solutions saturées de chlorure de sodium, l'acétone et l'étherdiéthylique. Le réactif est stable à sec, aussi bien que sous sa forme dissoute. Ses propriétés ne s'altèrent pas même lorsqu'il est stocké durant de longues années. Les agents d'oxydation

(H_2O_2 , Cl_2 , Br_2) et de réduction forts (Na, S, O, Ti (III)) attaquent le réactif ; c'est pourquoi les solutions dans lesquelles des éléments doivent être dosés doivent être exempt d'agents d'oxydation et de réduction.

La couleur des solutions aqueuses d'Arsenazo III dépend du pH de milieu, elle est rosâtre ou rouge cramoisie selon la concentration, dans l'intervalle de pH de 4 à 10N d'acidechlorhydrique, et qui sont dans les conditions habituelles pour la détermination de la plupart des éléments. De pH = 5 et plus, la couleur devient bleue ou violette. La couleur est verte en milieu acide sulfurique concentré.

VI.2 Réactions de l'Arsenazo III

La réaction de l'Arsenazo III avec certains éléments donne diverses colorations (TableauVI.1). Du fait que les complexes formés sont très stables, on peut doser divers éléments dans des milieux fortement acides et en présence de sulfates, fluorures, phosphates, oxalates et autres complexes formés par les anions.

La sensibilité des colorations est d'un degré suffisamment élevé (0,05 à 0,01 $\mu\text{g/mL}$ de l'élément à doser) en utilisant un spectrophotomètre. Des quantités de 0,5 $\mu\text{g/ml}$ ou plus de l'élément peuvent être observées visuellement. La sensibilité est grande pour la détermination du thorium, zirconium, uranium et les éléments de terre rare; mais moins sensible pour le plomb, le bismuth, le fer, le cuivre, le calcium et le baryum.

Tableau .10 : Colorations de divers complexes formés avec Arsenazo III [174]

Élément	Condition de détermination	Couleur du complexe	Éléments empêchant la détermination
Réactif à blanc	HCl 4-10N	Rosâtre-	Zr ¹ T
Th	HCl 0,01-10N	cramoisie Vert	h ¹ Th
U(IV)	HCl 0,05-10N	Vert	Zr, terres
Zr	HCl 0.2 10N	Vert	rare, Ca ² Th,
UO ₂ ²⁺	pH= 1- 4	Vert	Zr, U, Ca,Cu,
Sc	pH=1-4	VioletVe	Th, Zr, U, Ca,Cu,
Y, La	pH =3-4	rt	Plusieurséléments
etlanthanides	pH =1,5-4,5	Violet-	Plusieurséléments
Bi	pH 4-5	bleu Bleu	Plusieurséléments
Pb	pH =1,5-3	Lilas-violet	Plusieurséléments
Fe(II)	pH =4-5	Bleu	Plusieurséléments
Cu	pH =4,5-5	Violet-	Plusieurséléments
Ba	pH =4-5	bleu Bleu	
Ca			

1) En présence de l'acide oxalique pour masquer le zirconium.

2) En présence de Trilon B et de fluorure de potassium, pour masquer le thorium et d'autres éléments.

La sélectivité élevée des réactions de couleurs, liée au bon contraste défini par la transition de la couleur du réactif vers celle des complexes formés très stables; permet d'atteindre des degrés élevés de dilution sans dissociation du complexe il est possible d'atteindre un maximum de sensibilité (Tableau.11) en optimisant l'absorption de ces deux pics. L'excès d'Arsenazo III n'affecte pas le spectre d'absorption du complexe.

Tableau .11: Sensibilité de détermination des complexes d'Arsénazo III [180]

Elément	Condition de sensibilité maximale		Sensibilité $\mu\text{g/ml}$	
			Spectrophotomètre	Colorimètre
<i>Th</i>	HCl à 9N	$\lambda = 665\text{nm}$	0,01-0,02	0,5-1
<i>Zr</i>	HCl à 9N	$\lambda = 665\text{nm}$	0,01-0,02	0,5-1
<i>Hf</i>	HCl à 9N	$\lambda = 665\text{nm}$	0,02	1-2
<i>U(IV)</i>	HCl à 4N	$\lambda = 670\text{nm}$	0,02	1-2
<i>UO₂⁺</i>	pH = 2,0	$\lambda = 665\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Sc</i>	pH = 1,7	$\lambda = 675\text{nm}$	0,02	3-4
<i>Y</i>	pH = 3,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,02	1-2
<i>La</i>	pH = 3,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Ce</i>	pH = 3,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Gd</i>	pH = 3,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Tb</i>	pH = 3,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Yb</i>	pH = 3,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Zn</i>	pH = 3,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,02	1-2
<i>Ca</i>	pH = 5,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,05-0,1	3-5
<i>Pb</i>	pH = 5,0	$\lambda = 655\text{nm}$	0,05-0,1	3-5

Tous les résultats précédents, indiquent qu'une exposition chronique à long terme au lanthane à une dose de 40 mg/kg va affaiblir les capacités d'apprentissage et présenter des troubles majeurs de la mémoire récente.

Toutes ces études, indiquent que l'impact du lanthane sur les fonctions du cerveau n'est pas négligeable ; particulièrement pour les gens qui vivent dans des régions contaminées ou contenant des minerais de lanthane. Par conséquent, toute application du lanthane doit être menée avec soin et précaution [175].

CONCLUSION

Une grande attention a été portée sur les minéraux argileux depuis les premiers jours de la civilisation en raison de leur abondance dans la nature et de leurs potentiels infinis. Nous viserons particulièrement dans ce travail d'appliquer les HDLs en tant que adsorbants

*Stratégie de
travail
Réactifs et
matériels utilisés*

CHAPITRE I

I : Réactifs et matériels utilisés**I.1 Réactifs chimiques utilisés**

Les réactifs utilisés lors de cette thèse sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau .12 : Les réactifs utilisés lors du travail expérimental sont:

Réactifs	Masse molaire en g/mol	Provenance
Arsénazo(III)	776,37	Aldrich
Al(NO ₃),6H ₂ O	375,13	Reidel –de Haen
AlCl ₃ ,6H ₂ O	133,34	Reidel –de Haen
ZnCl ₂ , 6H ₂ O	136,29	Reidel –de Haen
NiCl ₂ ,6H ₂ O	237,69	Reidel –de Haen
MgCl ₂ ,6 H ₂ O	203,30	Reidel –de Haen
Na ₂ CO ₃	105,99	Reidel –de Haen
NaOH	40	Reidel –de Haen
Na ₂ SO ₄	142,03	Reidel –de Haen
NH ₃	17	Reidel –de Haen
NH ₄ Cl	53,49	Reidel –de Haen
L'acide diaminodécylphosphonique	576	(LCMT Caen)
NaNO ₃	84,99	Panreac
HNO ₃	63,01	Panreac
Pb (NO ₃) ₂ ,6H ₂ O	331,2	Panreac
Cd(NO ₃) ₂ ,4H ₂ O	308,35	Merk
Ce(NO ₃) ₃ ,6H ₂ O	434,22	Aldrich
La(NO ₃) ₃ ,6H ₂ O	371,27	Aldrich
Rouge congo	696,7	Aldrich
Rouge panceau	604,473	Aldrich
Xylénol Orange (C ₃₁ H ₂₈ N ₂ Na ₄ O ₁₃ S)	672,67	Aldrich

I.2 Matériels et verreries

Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés à 250 MHz, à l'aide d'un appareil Bruker DPX 250 et à 400 MHz sur un appareil Bruker AC 400. Les produits ont été analysés dans le chloroforme deutéré (CDCl_3), de l'eau deutérée (D_2O) avec comme référence interne le tetraméthylsilane (TMS). Les déplacements chimiques sont donnés en ppm et les constantes de couplage J en Hz. Les signaux sont désignés par les abréviations suivantes : s, singulet ; d, doublet ; t, triplet ; m, multiplet

Les spectres RMN ^{13}C ont été enregistrés à 62,9 MHz avec découplage ^1H en large bande , à l'aide d'un appareil Bruker DPX 250 et à 100,6 MHz avec découplage H en large bande sur un appareil Bruker AC 400. Les produits ont été analysés dans le chloroforme deutéré (CDCl_3), de l'eau deutérée (D_2O) avec comme référence interne le tetraméthylsilane (TMS). Les déplacements chimiques sont donnés en ppm et les constantes de couplage J en Hz.

Les spectres RMN ^{31}P ont été enregistrés à 32.4 MHz avec découplage H en large bande, à l'aide d'un appareil Bruker DPX 250 et à 51.8 MHz avec découplage H en large bande sur un appareil Bruker AC 400. Les produits ont été analysés dans le chloroforme deutéré (CDCl_3), de l'eau deutérée (D_2O) avec comme référence externe l'acide phosphorique. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm.

La diffraction de rayons X DRX Le diffractogramme a été obtenu à l'aide d'un diffractomètre à poudre PANanalytical X'PERT Pro équipé d'une anticathode en cuivre (raie $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). Le domaine observé de l'angle 2θ est compris entre 5 et 100

Analyse élémentaire L'analyse élémentaire a été réalisée en utilisant une spectroscopie d'émission atomique Shimadzu ICPS-7500

Les analyses BET ont été enregistrées sur un appareil ASAP 2000 Micromeritics

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Spectrum One équipé d'un accessoire ATR. Les bandes d'absorption sont exprimées en cm^{-1} . Seuls les pics significatifs sont listés.

Les irradiations micro-ondes ont été effectuées dans une cavité monomode Synthewave 402 de Prolabo d'une puissance maximale de 300 W, pilotée par microordinateur.

- pH mètre (Adwa) muni d'une électrode en verre combinée
- Balance analytique (DENVER INSTRUMENT),
- Spectrophotomètre UV-VISIBLE (optizen1200),



Figure .10 : Spectrophotomètre UV-VISIBLE (optizen1200),

- Plaque agitatrice avec régulateur de température (IKAMAG RTC),
- Centrifugeuse Hettich
- Verreries ordinaires (bêcher, erlenmeyer, ballon tricol, burette ,) et de mesure (fiolle jaugée, pipette, éprouvette,).

*Stratégie de
travail
Préparation des
matériaux et
matériaux
hybrides*

Chapitre II

Chapitre II: Préparation des matériaux et matériaux hybrides

Nous présentons dans cette partie la synthèse et la caractérisation des phases HDL et présenter la méthode de synthèse de quatre types de HDL à base de cation trivalent (Al^{3+}) et de cations bivalents (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}).

Nous avons utilisé les techniques suivantes : la diffraction de rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), les analyses BET ,et analyses élémentaires

II.1 Synthèses et caractérisations des HDLs

II.1.1 synthèse de Al-Zn-Cl

Les phases HDL intercalées par des chlorures sont préparées par coprécipitation directe [176]. Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure 10.

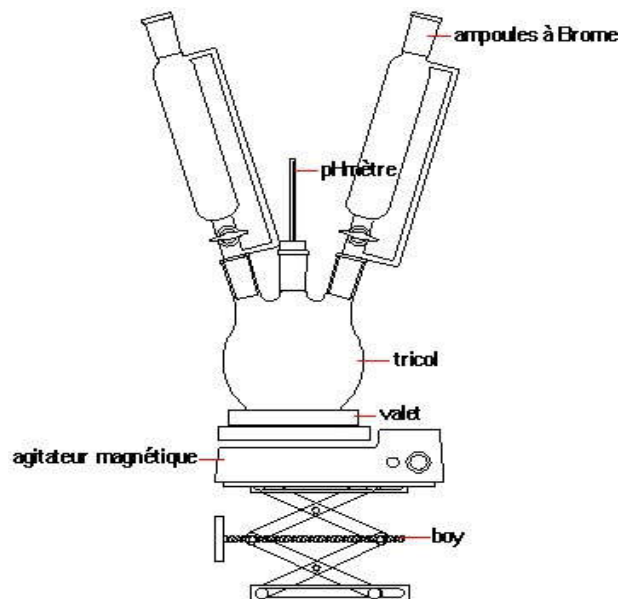


Figure .10: Montage du mélange des réactifs pour la synthèse des HDL.

Une solution de sels métalliques préparée à partir d'un mélange en proportions adéquates de solutions molaires de chlorures de M^{2+} et M^{3+} , est ajoutée en continu à débit constant dans un réacteur initialement rempli d'eau maintenue sous agitation.

Le pH du milieu réactionnel est contrôlé l'ajout de soude dans le réacteur. La phase HDL précipitée est maintenue sous agitation tout au long de l'addition des sels métalliques. Le précipité est ensuite séparé par une série de centrifugations et de lavages ou par filtration, et séché à l'air à température ambiante.

Les travaux d'autres auteurs [177] ont montré qu'il est possible de préparer [Zn-Al-Cl] avec des taux différents de métal trivalent. Dans notre cas, nous avons choisi le taux de trivalent $x=1/3$ afin de faciliter la comparaison ultérieure entre les différentes phases synthétisées.

Les conditions de préparation de [Zn-Al-Cl] :

Solution de sels métalliques : 150 mL de solution: $3 \times 10^{-2} \text{M}$ en ZnCl_2 et 10^{-2}M en AlCl_3
solution alcaline : Soude 1 M.

contenu initial du réacteur : 100 mL d'eau décarbonaté, pH=9

Condition de murissement : température ambiante.

Lavage : suspension dans 400 mL d'eau décarbonatée 3 fois.

Séchage : température ambiante.

II.1.1.1 Caractérisation

a-Spectroscopie infra rouge

Le spectre infrarouge présenté sur la figure est typique de ce qui est généralement observé pour les phases HDL [178].

IR (ν , cm^{-1}) : 3458 (δ v OH, L), 1620 (δ H_2O), 584 (ν M-O), 431 (δ O-M-O)

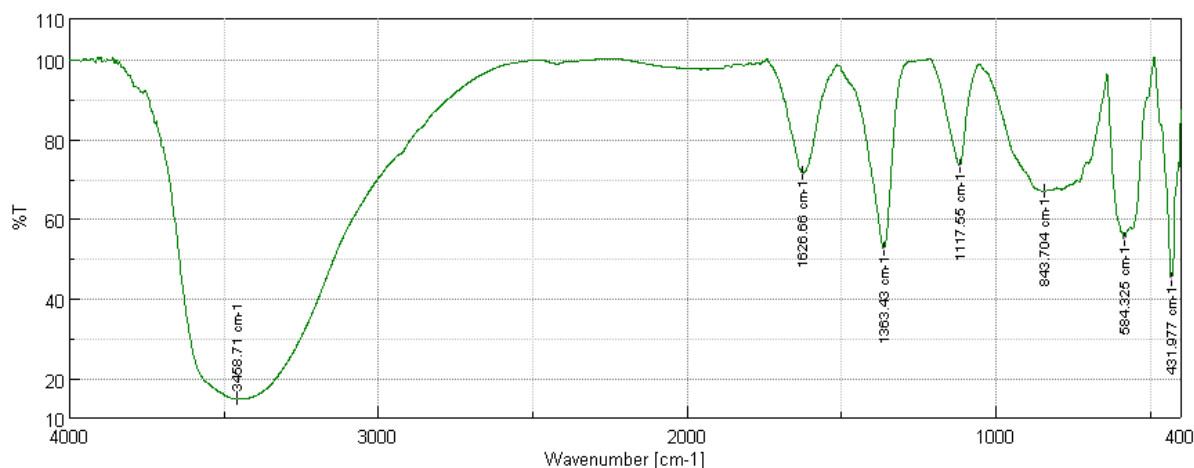


Figure .11: Spectre IR du HDL Zn-Al-Cl

b- Diffraction des Rayons X

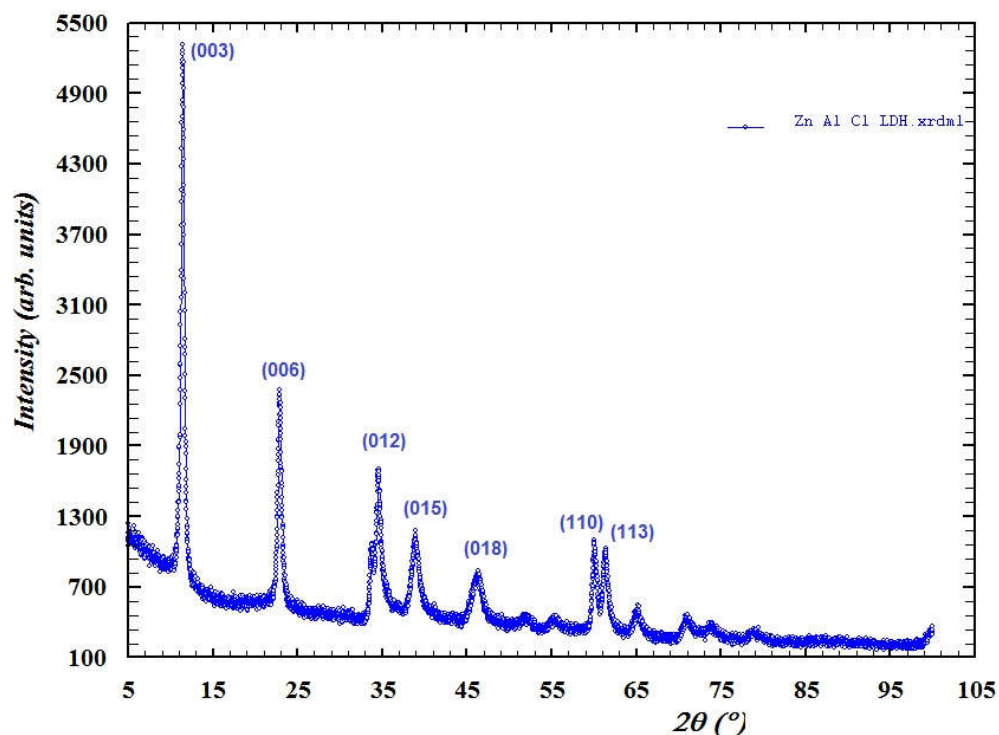


Figure .12 : Diagramme de diffraction des rayons X du Zn/Al-Cl.

D'après la **Figure .12**, nous observons sur ce diagramme la présence de deux types de réflexions, des raies symétriques selon les plans hkl suivant : (003), (006), (110) et (113) ainsi que des raies asymétriques selon les réflexions : (012), (015) et (018),

correspondant à des valeurs d'angles élevés caractérisant une phase pure unique de type hydrotalcite [179].

c-B E T

c.1 Aire spécifique

La mesure texturale (BET) a été effectuée à l'aide d'un appareil Quantachrome Autosorb-6. Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote N_2 à une température de 77 °K. Avant de démarrer les mesures d'adsorption, les échantillons subissent un dégazage pendant plusieurs heures sous vide.

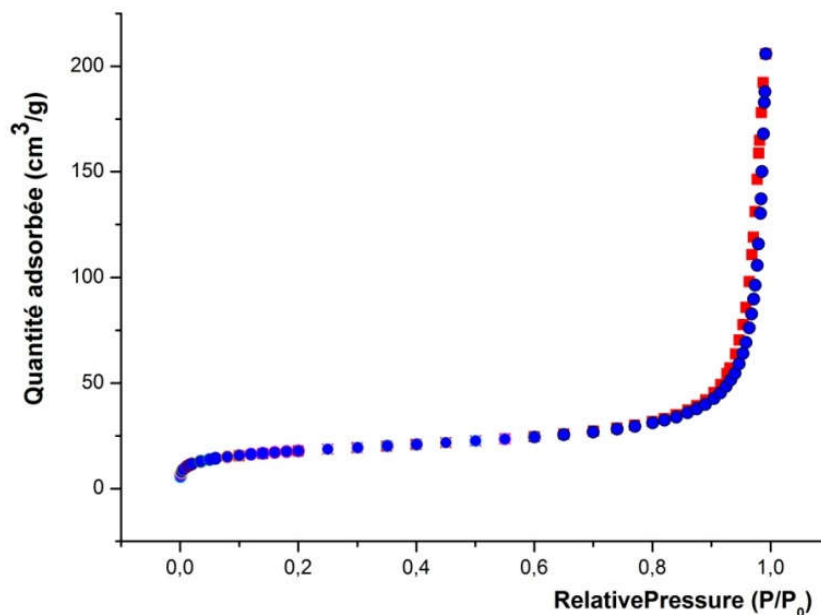


Figure .13 Isothermes d'adsorption/désorption du Zn/Al-Cl.

La figure .13 représente l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote du Zn/Al-Cl. L'allure des isothermes est de même type (II) selon la classification IUPAC. Le milieu est non poreux ou macroporeux, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire : épaissement progressif de la couche adsorbée.

Dans le **tableau.13** sont regroupés les valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux obtenues grâce à l'analyse.

Tableau .13 : Surface spécifique et la taille des pores du Zn/Al-HDL

	Surface spécifique (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)	Taille moyenne des pores (nm)
Zn/Al-Cl	62.4854	0.2908	18.6157

c.2 Analyse élémentaire

Les déterminations de compositions chimique (ou analyse élémentaire) sont non seulement représentées par un grand nombre de méthodes dans les études de provenance mais ce sont aussi celles qui sont le plus communément utilisées.

L'analyse élémentaire a été réalisée en utilisant une spectroscopie d'émission atomique Shimadzu ICPS-7500.

Les résultats de l'analyse élémentaire de l'hydroxyde double lamellaire Zn/Al-HDL sont regroupés dans le **tableau .14** suivant :

Tableau .14 : La composition chimique l'hydroxyde double lamellaire Zn-Al-HDL

Echantillon	Zn (wt %)	Al (wt %)	Cl (wt %)	P (wt %)	C (wt %)	Rapport molaire
Zn/Al-HDL	44.16	9.08	11.98	--	--	2.0

II.1.2 Synthèse de Al-Zn-SO₄

Le mode opératoire retenu pour la préparation est analogue à celui employé dans le cas de la matrice [Zn-Cl] sauf pour le pH [176].

- Solution de sels métalliques : 150 mL de solution:0,75M en ZnCl₂ et 0,25M en AlCl₃.
- Solution alcaline : Soude1,5M.
- Contenu initial du réacteur : 100mL d'une solution de Na₂SO₄ de1M.

Nous avons donc préparé la phase [Zn-Al-SO₄] à un pH de 10,5

II.1.2.1 Caractérisation

a-Spectroscopie infra rouge

L'étude par spectroscopie IR confirme la présence des anions sulfate qui se manifeste par différentes bandes en plus des bandes caractéristiques du HDL [185]

IR (ν , cm^{-1}): 3458 (dbv OH, L), 1620 (δ H₂O), 584(ν M-O), 430 (δ O-M-O), 2100 (SO_4^{2-}), 1352 (antisym S=O), 1112 (S-O); 842 (SO_4^{2-}).

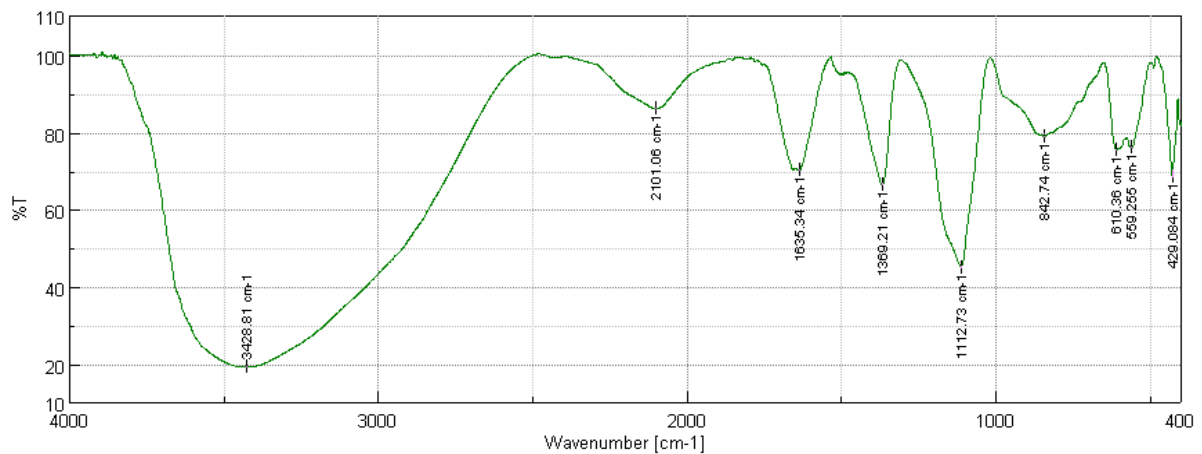


Figure .14: Spectre IR de HDL Zn-Al-SO₄

b-DRX

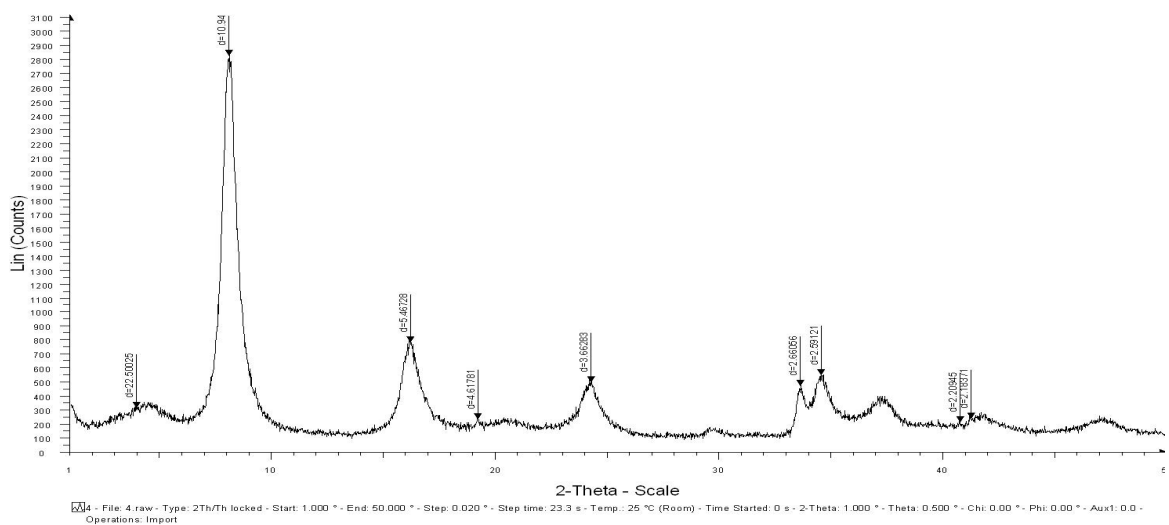


Figure .15 : Spectre DRX du HDL Zn-Al-SO₄

Les résultats de diffraction rayon X sont représentés dans la figure .15. Les pics de diffraction correspondant à la forme des hydroxydes double lamellaire sont observés ayant les valeurs d (Å) : 7.84, 3.91, 2.67, 2.60, 2.37 et 1.97 respectivement avec des indices de Miller (hkl) : (003), (006), (015), (118), (110) et (113). La symétrie du Zn-Al-SO₄ est rhomboédrique avec un groupe d'espace R-3m

c-BET

c.1 Aire spécifique

Dans le **tableau .15** les valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux obtenues grâce à l'analyse.

Tableau .15 : Surface spécifique et la taille des pores du Zn/Al-SO₄ HDL

	Surface spécifique (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)	Taille moyenne des pores (nm)
Zn/Al-SO ₄	62.5	0.30	18.62

D-Morphologie

Les images SEM de Zn-Al-SO₄-LDH sont présentées à la Figure.16. Les images montrent clairement que l'échantillon existe des particules lamellaires avec une structure de couche hexagonale, qui est la structure typique du matériau de type hydrotalcite.

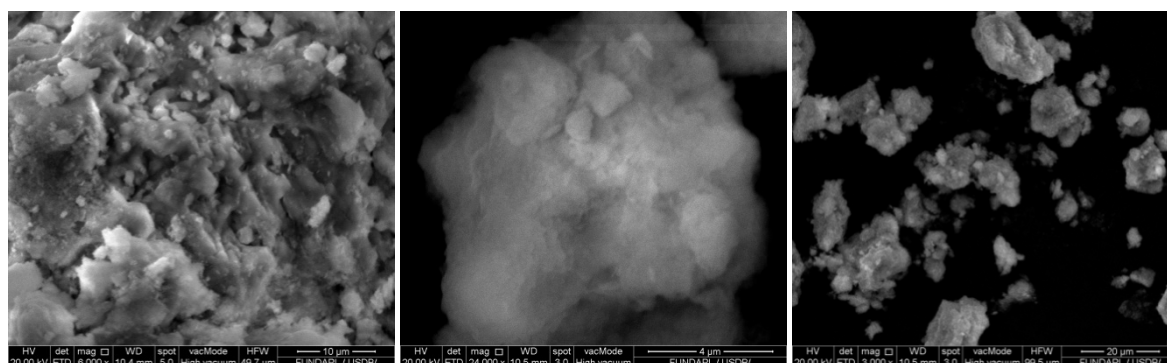


Figure .16: SEM image of ZnAl-SO₄

II.1.3 Synthèse de Ni-Al-CO₃

La synthèse de cette HDL a été réalisée par la coprécipitation d'une solution de sels de Ni²⁺ et d'Al³⁺ et d'une solution basique contenant (NaOH + Na₂CO₃) selon la méthode décrite en littérature [176]. Pour la synthèse, on a préparé deux solutions :

- La solution saline : dans 500 ml d'eau distillée on met du NiCl₂ · 6H₂O (0.66M) et du AlCl₃ · 6H₂O (0.33M)

- La solution basique : 500 mL d'eau distillée contenant NaOH (2M) et de Na₂CO₃ (1M)

II.1.3.1 Caractérisations

a-Spectroscopie infra rouge

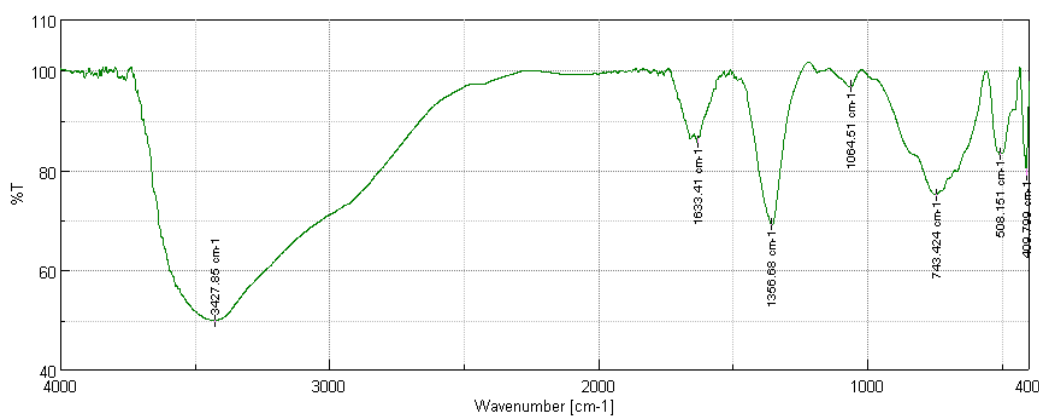


Figure .17 : Spectre IR de HDL Ni-Al-CO₃

Le spectre de ce matériau est typique des HDL avec une bande large et intense vers 3526 cm⁻¹ qui correspond à la vibration de valence des groupements ν (OH). Un pic relativement intense vers 1654 cm⁻¹ correspond à la vibration des molécules d'eau.

Aux bas nombre d'onde (<800 cm⁻¹) se manifestent les vibrations de valence ν_{M-O} entre le métal et les atomes d'oxygène, ainsi que les vibrations de formation des liaisons oxygène-métal-oxygène (431 cm⁻¹). Ces bandes sont une signature du feuillet, et la position de ces différents modes sur l'échelle de fréquences dépend de la nature des cations et de leurs proportions respectives.

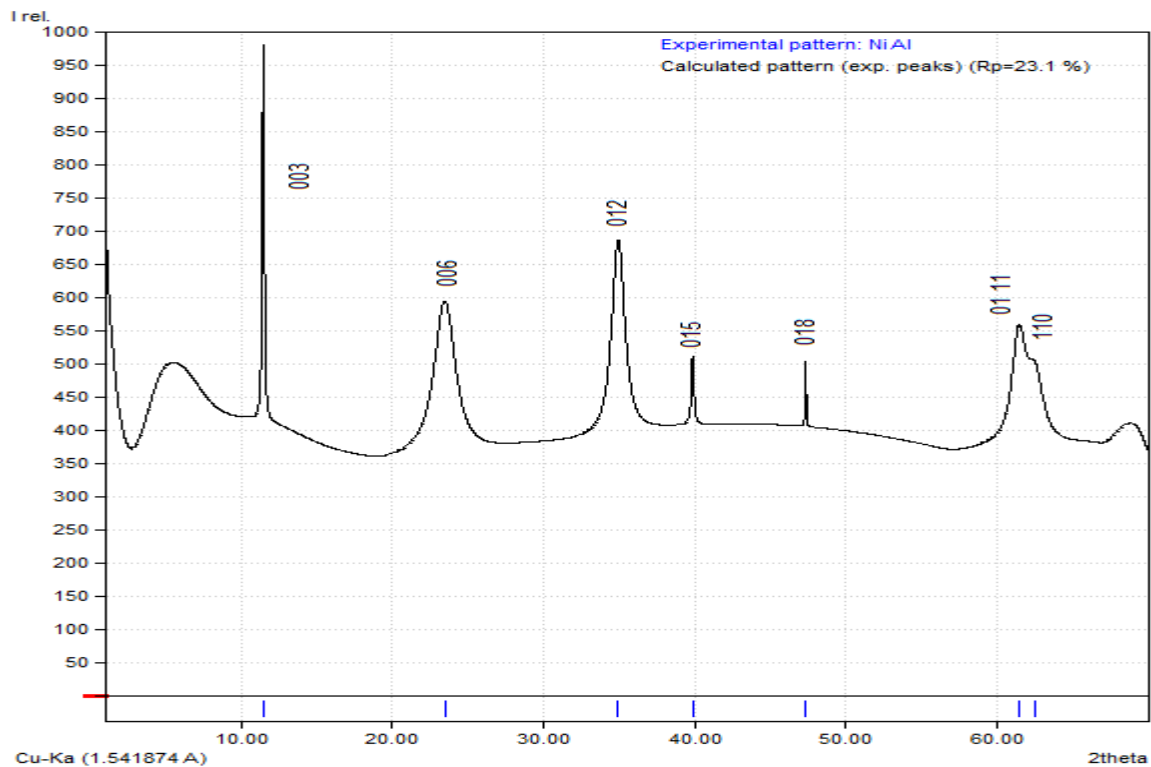
b-DRX

Figure .18: Spectre DRX du HDL Ni-Al-CO₃

La figure.18 nous représente l'analyse par diffraction des rayons X de l'hydroxyde double lamellaire Ni/Al. Nous constatons que l'intensité de la raie (003), caractéristique de la distance interlamellaire, est très forte, traduisant une bonne cristallinité de la phase étudiée. La valeur calculée de cette distance (d_{003}) obtenu est de l'ordre de 7.56 Å. La raies de la réflexion (110), qui représente la moitié de la distance métal-métal est de l'ordre de $d_{110} = 1.51$ Å.

Les pics caractéristiques observés, montrent que notre matériau appartient aux hydroxycarbonate avec des raies symétriques selon les plans hkl et des raies asymétriques correspondent à des valeurs d'angles élevés caractérisant une phase de type hydroxyde double lamellaire (HDL).

c-B E T**c.1 Aire spécifique**

La mesure texturale (BET) a été effectuée à l'aide d'un appareil Quantachrome Autosorb-6. Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote N₂ à une température de 77 °K. Avant de démarrer les

mesures d'adsorption, les échantillons subissent un dégazage pendant plusieurs heures sous vide.

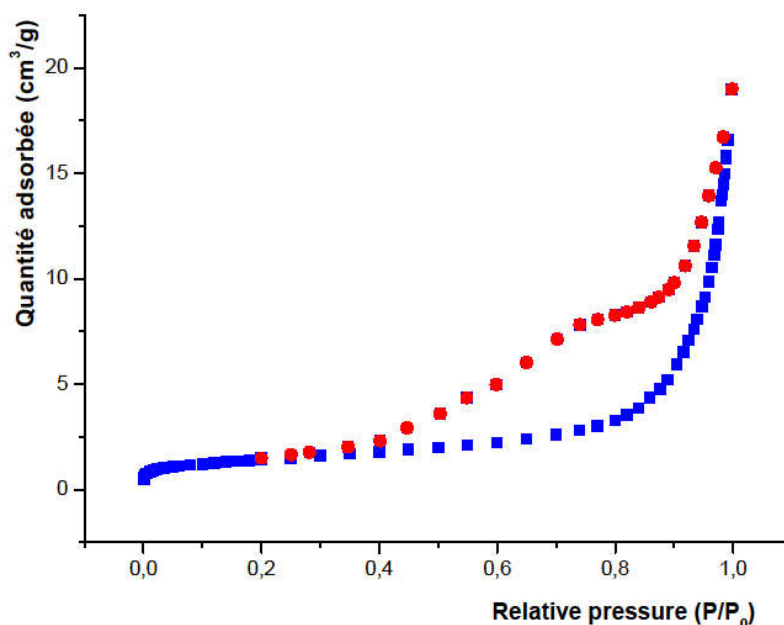


Figure .19 : Isothermes d'adsorption/désorption du Ni/Al-CO₃.

La figure .19 représente l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote du Ni/Al-CO₃. L'allure des isothermes est de même type (IV) selon la classification IUPAC. Elle correspond à une condensation capillaire. Le phénomène n'est pas réversible, on observe en général une hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption.

Tableau .16 : La surface spécifique et la taille des pores de l'hydroxyde double lamellaire Ni/Al-CO₃.

	Surface spécifique (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)	Taille moyenne des pores (nm)
Ni/Al-CO ₃ .	64,45	16,25	18,57

II .1.4 Synthèse de Ni-Al-Mg-CO₃

La synthèse de cette HDL a été réalisée par la Coprécipitation d'une solution de sels de Ni²⁺, Mg²⁺ et d'Al³⁺ et d'une solution basique contenant (Na₂OH + Na₂CO₃).

Pour la synthèse on a préparé deux solutions :

- La solution du sel : dans 500 mL d'eau distillée on met du $\text{Mg}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.33M) et $\text{Ni}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,33M) et du $\text{Al}(\text{Cl})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.33M)
- La solution basique : 500 mL d'eau distillée contenant NaOH (2M) et de Na_2CO_3 (1M)

II.1.5 Synthèse de Ni-Al-Mg-Zn- CO_3

La synthèse de cette HDL a été réalisée par coprécipitation d'une solution de sels de Ni^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} et d' Al^{3+} et d'une solution basique contenant ($\text{Na}_2\text{OH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$). Pour la synthèse on a préparé deux solutions :

- La solution du sel : dans 500 mL d'eau distillée on met du $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.22M) et $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,22M) et $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,22M) et du $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.33M)
- La solution basique : 500 mL d'eau distillée contenant NaOH (2M), et de Na_2CO_3 (1M)

L'addition simultanée des deux solutions obtenues se fait goutte à goutte sous agitation pendant 6 heures à température ambiante..

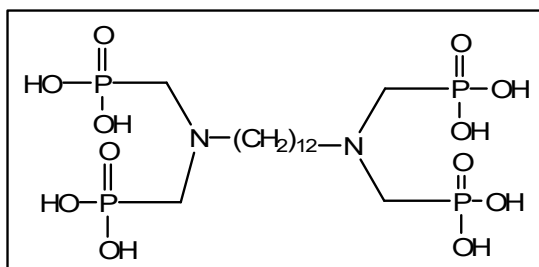
Durant la synthèse, le pH a été maintenu constant à 10. Ensuite le précipité obtenu a subi une opération de lavage dans le but d'éliminer les ions chlorures et le contenu en sodium, puis séché à 65°C pendant 24 heures, et enfin broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène.

II.2 Préparation des matériaux hybrides

II.2.1 L'acide diaminododécylphosphonique

Les polyamines en présence d'acide phosphoreux et de formaldéhyde dans l'eau sous des irradiations micro-ondes conduisent à une synthèse rapide d'acides diaminoalkylphosphoniques. [175]

2g de 1,12-diaminododecane (10mmol) placé dans un tube en quartz est ajouté un mélange d'acide phosphoreux 3,34g (40 mmol), d'eau (3mL) et d'acide chlorhydrique (3mL). L'ensemble est irradié pendant 2 mn à 240 W. Le produit précipite directement dans le tube, il est alors filtré, lavé à l'acétone et rincé à l'eau.



Rdt : 93 %

Aspect: Poudre blanche

Tf : 230 °C

Mw: 576 g/mole (C₁₆H₄₀N₂O₁₂P₄)**Figure .20:** Structure d'une molécule de l'acide diaminododécylphosphonique

RMN ¹H (D₂O, Na₂CO₃): 1.16 (m, 16H, CH₂); 1.58 (m, 4H); 3.1 (d, ²J_{HP}=11.2 Hz, 8H, CH₂P);
3.32 (t, J=7.7 Hz, 4H, N- CH₂)

RMN ³¹P (D₂O, Na₂CO₃): s, 7.8

RMN ¹³C (D₂O, Na₂CO₃): 22.9 (s, C₁); 25.13(s, C₂); 27.8 (s, C₃); 28. (s, C₄); 28.1 (s, C₅); 52.8 (d, ²J_{CP}=126.5 Hz, CH₂-P)

IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 2919 (vs OH); 2275 (vas P=O); 1151 ((vs P=O); 936 (vs P-O)

pkai: 2,3 3,9 6,3 10,1

Cette synthèse et sa caractérisation ont été réalisées au LCMT Caen (France)

II.2.2 Greffage par l'acide diaminododécylphosphonique

L'acide diaminododécylphosphonique (1.73×10^{-3} mol, 1 g) est dissout dans l'eau (50ml) et mélangés avec 20 g pour les deux HDLs [Zn-Al-Cl] et [Zn-Al-SO₄] (Rapport 1/20). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 24 heures. Il est filtré et séché à pendant 48 heures à température ambiante.[6]

II.2.2.1 Caractérisation

a Spectroscopie infra-rouge

a.1 Zn-Al-Cl

IR (ν , cm⁻¹) : 2930 (ν CH₂), 2857(ν N- CH₂), 1120 (ν P=O), 1020 (ν P-O)

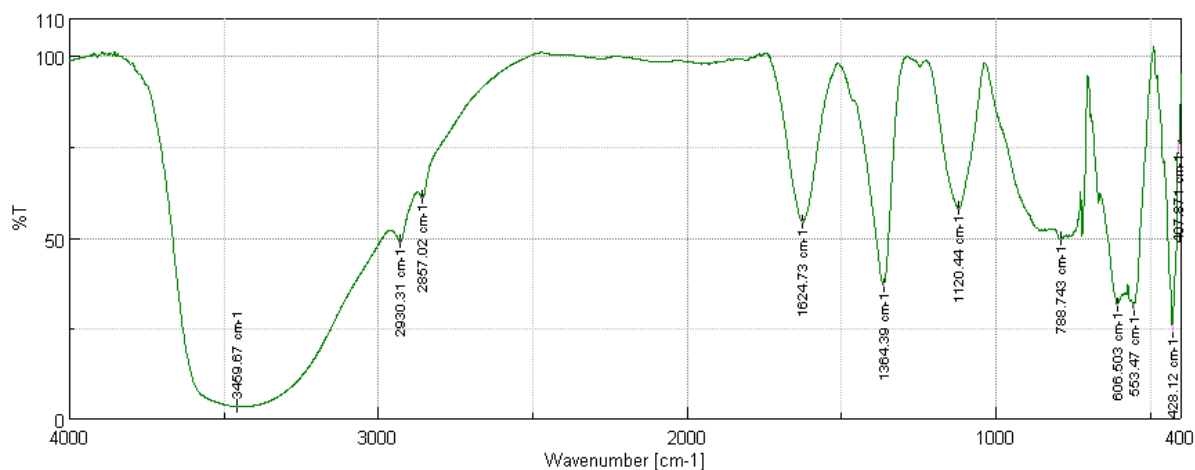


Figure .21: Spectre IR de l'HDL Zn-Al-Cl greffé à l'acidediaminododécylphosphonique
b-DRX

Le diffractogramme du Zn/Al-HDL a été obtenu à l'aide d'un diffractomètre à poudre PANanalytical X'PERT Pro équipé d'une anticathode en cuivre (raie $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). Le domaine observé de l'angle 2θ est compris entre 5 et 100

L'analyse par diffraction au rayon X (XRD) de l'hydroxyde double lamellaire Zn/Al-Cl intercalé par l'acide diaminododécylphosphonique (DDPA) a été faite et représentée dans la **figure .22**

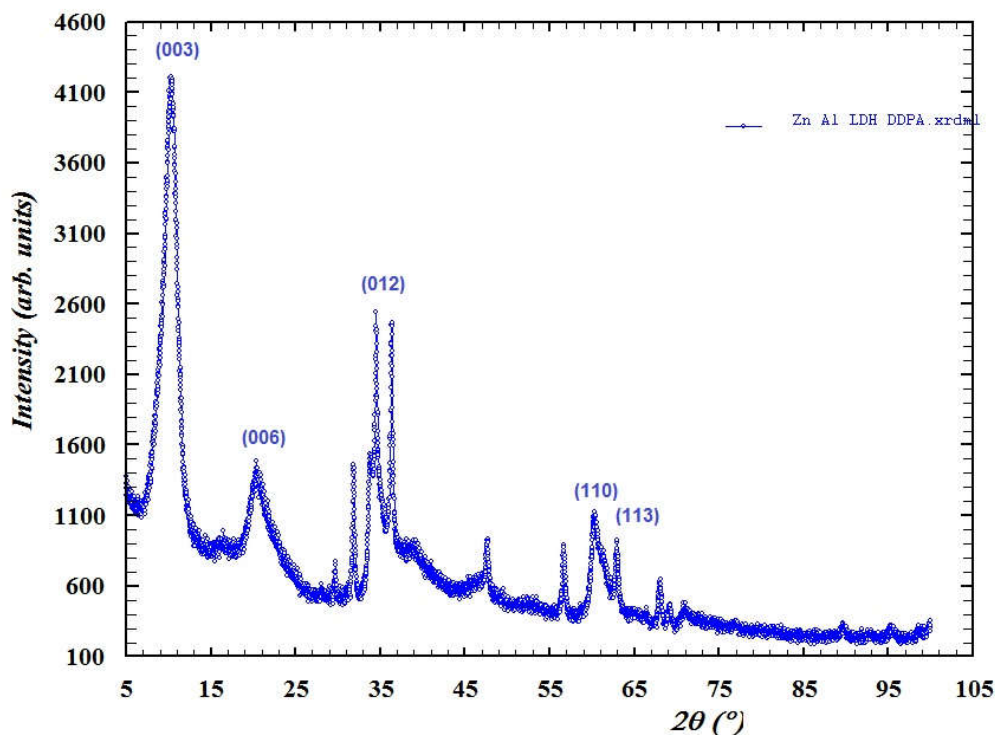


Figure .22 : Diagramme de diffraction des rayons X du Zn/Al-DDPA.

Les pics caractéristiques observés du Zn/Al-DDPA montrent que notre composé appartient aux hydroxycalcite avec des raies symétriques selon les plans hkl et des raies asymétriques correspondent à des valeurs d'angles élevés caractérisant une phase de type hydroxyde double lamellaire. La valeur calculée de la distance (d_{003}) obtenu est de l'ordre de 7.55 Å, en accord avec celle trouvée dans la littérature [6]. La raies de la réflexion (110), qui représente la moitié de la distance métal-métal est de l'ordre de $d_{110} = 1.53$ Å.

c-B E T

c.1 Aire spécifique

L'analyse de la surface spécifique et la taille des pores de l'hydroxyde double lamellaire Zn/Al-Cl intercalé par l'acide diaminododecylphosphonique (DDPA) a été faite et représentées dans la **figure 23**.

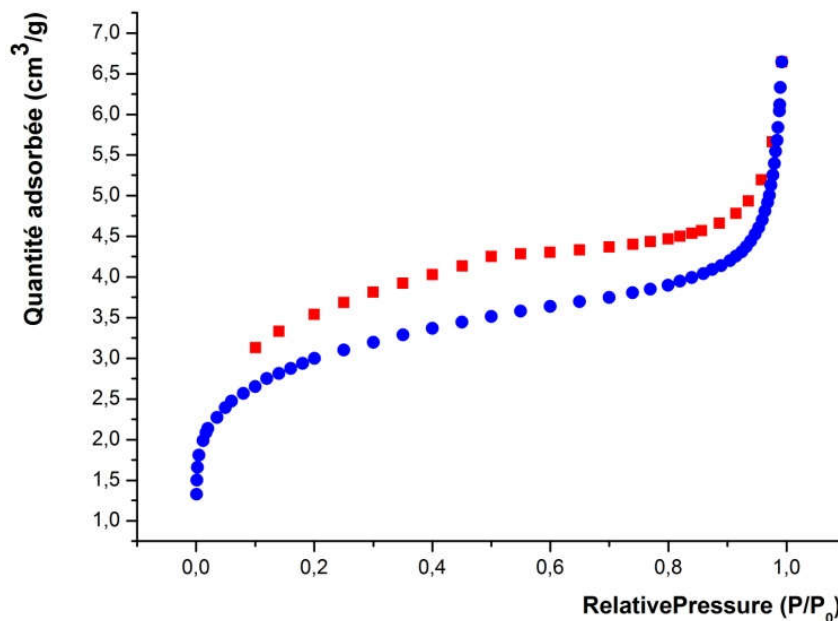


Figure .23 : Isothermes d'adsorption/désorption du Zn/Al-DDPA.

L'isotherme d'adsorption du Zn/Al-DDPA montré dans la Figure .23 est de type IV : elle est identique à celle de type II selon UIPAC aux basses pressions, un palier de saturation se développe aux hautes pressions. Elle correspond à un milieu mésoporeux dans lequel se produit une condensation capillaire donc le phénomène n'est pas réversible, on observe en générale une hystérésis entre les courbes d'adsorption/désorption.

La surface spécifique et la taille des pores de Zn/Al-DDPA sont montrées dans le tableau .17 ci-dessous :

Tableau .17 : Surface spécifique et la taille des pores du Zn/Al-DDPA.

	Surface spécifique (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)	Taille moyenne des pores (nm)
Zn/Al-DDPA	10.3297	0.009791	3.7912

c.2 Analyse élémentaire

Les déterminations de compositions chimique (ou analyse élémentaire) sont non seulement représentées par un grand nombre de méthodes dans les études de provenance mais ce sont aussi celles qui sont le plus communément utilisé.

L'analyse élémentaire a été réalisée en utilisant une spectroscopie d'émission atomique Shimadzu ICPS-7500

Les résultats de l'analyse élémentaire de l'hydroxyde double lamellaire Zn/Al-DDPA sont regroupés dans le tableau .18 suivant :

Tableau .18 : La composition chimique du Zn/Al-DDPA.

Echantillon	Zn (wt %)	Al (wt %)	Cl (wt %)	P (wt %)	C (wt %)	Rapport molaire
Zn/Al-DDPA	15.48	3.29	--	6.01	22.98	1.9

Les résultats obtenus par l'analyse élémentaire montrent une absence totale des ions de chlorure et une apparition des atomes de phosphore et de carbone dans la structure générale de notre nouveau matériau hybride Zn/Al-DDPA, ce qui nous confirme l'échange anionique entre les ions chlorure Cl⁻ et l'acide diaminododecylphosphonique DDPA avec une légère modification dans les rapports molaires entre le produit initial et le produit final.

a.2 Zn-Al-SO₄

IR (v, cm⁻¹) : 2930 (vCH₂), 2857(vN- CH₂), 1110 (v P=O), 984 (v P-O)

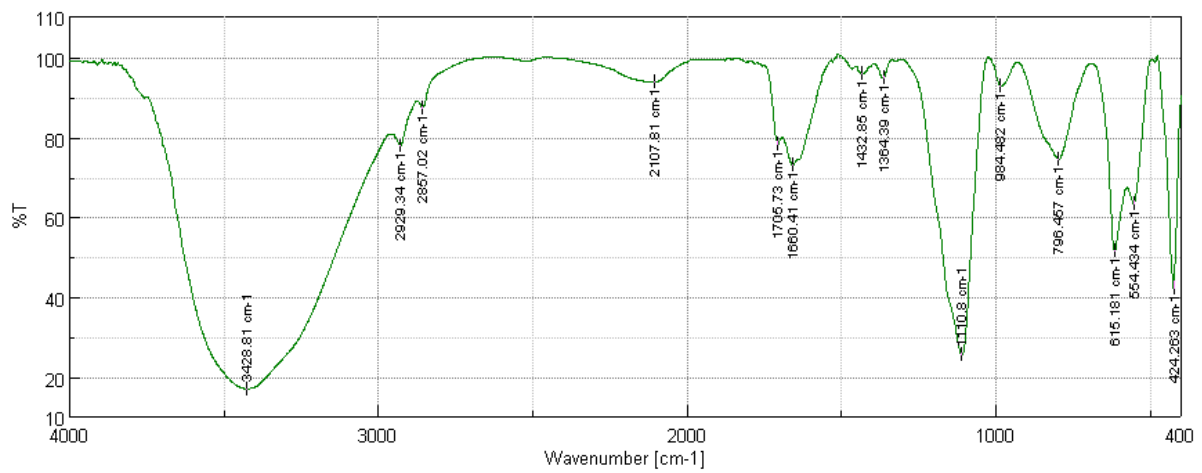


Figure .24: Spectre IR de l'HDL $ZnAlSO_4$ greffé à l'acide diaminododécylphosphonique

On remarque la présence des bandes caractéristiques de l'acide phosphonique, ce qui indique que les deux HDL sont greffés.

*Stratégie de
travail
Etudes
paramétrique de
la rétention*

Chapitre III

Chapitre III: Etude de la rétention des effluents

III.1 Utilisation des matériaux non greffés

Dans cette partie on a utilisé trois HDLs préparés par la méthode de coprécipitation directe pour la rétention des ions d' Al^{3+} .

III.1.1 Etude paramétrique de la rétention d' Al^{3+}

III.1.1.1 Courbe d'étalonnage

En solution aqueuse, xylénol orange de couleur rouge, réagit avec les ions d'aluminium rapidement pour former un complexe de couleur rouge brique, qui absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\text{max}} = 555 \text{ nm}$) [180].

La mesure de l'absorbance de plusieurs solutions d' Al^{3+} à des concentrations connues avec précisions et sous les conditions opératoires suivantes:

- Volume de la solution d'aluminium à analyser = 1 mL.
- Volume de la solution de xylénol orange à ajouter = 1 mL.
- Volume de la solution tampon à ajouter = 2 mL de pH = 4.4.

Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure .25

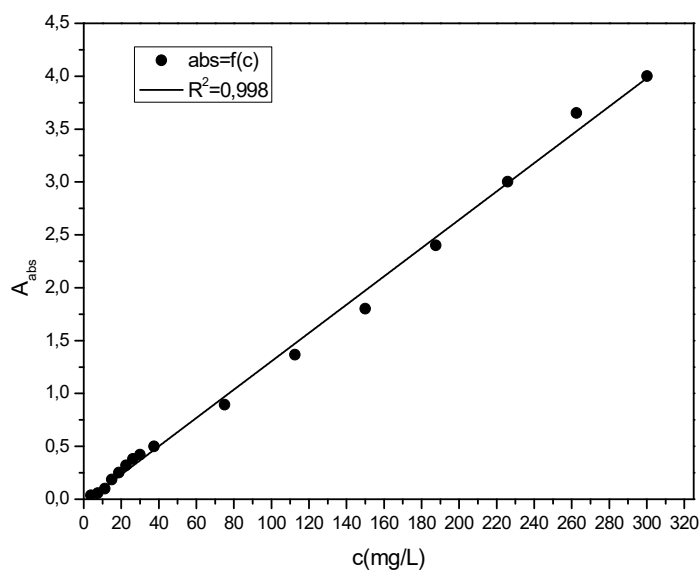


Figure .25 : Courbe d'étalonnage d' Al^{3+}

La courbe ci-dessus Figure .25 est linéaire sur l'intervalle de concentrations choisies, donc la loi de Beer – Lambert est vérifiée.

Une concentration en Al^{3+} est prise égale à 37,51 mg/L appartenant à la droite.

Afin de déterminer les meilleures conditions pour l'extraction d' Al^{3+} par les matériaux différents paramètres physico –chimique ont été étudiés.

La quantité d'extraction q_e , définis par la relation utilisée tout au long de ce travail :

$$q_e = \frac{(C(\text{initiale}) - C(\text{finale}))}{m} \times V$$

q_e : la capacité de sorption à l'équilibre

C_i et C_f sont respectivement les concentrations d' Al^{3+} à l'état initial et à l'équilibre (mg/L).

V : est le volume de la solution d' Al^{3+} traitée (10 mL).

M : est la masse molaire de $(Al(NO_3)_3, 9H_2O) = 375.13$ g/mol.

m : est la masse de la HDL synthétisé (0,025 g).

III.1.1.2 Effet de la vitesse d'agitation

➤ HDL Ni-Al

L'effet d'agitation est parmi les paramètres les plus importants dans une extraction. Dans ce travail, l'étude de ce paramètre est réalisée à des temps allant de 5 jusqu'à 60 minutes avec une masse d'HDL synthétisé de 0,025 g.

➤ Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la Figure .26 :

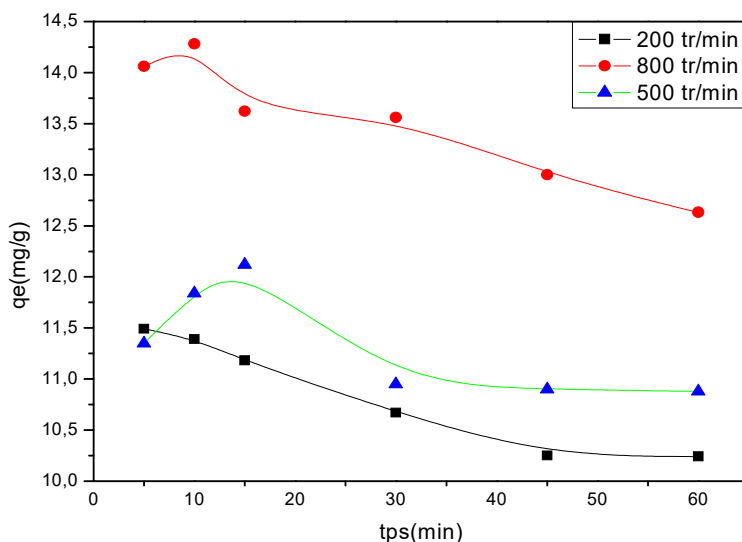


Figure .26 : Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention d' Al^{3+}
 $m_{\text{adsorbant}}=0,025 \text{ g}$, $T=25^\circ\text{C}$ $[\text{Al}^{3+}] = 37,51 \text{ mg/L}$

Plus l'agitation est forte = 800 tr /min, plus la quantité d'extraction des ions Al^{3+} est élevée. La meilleure quantité obtenue est de 14.28 mg/g et une agitation de 800 tr/min. Ceci est dû probablement au fait qu'il y a pas d'échange et que le cation est forcé pour s'insérer dans les feuillets du HDL par le phénomène de diadochy [181].

➤ Ni-Al-Mg

Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la Figure .27

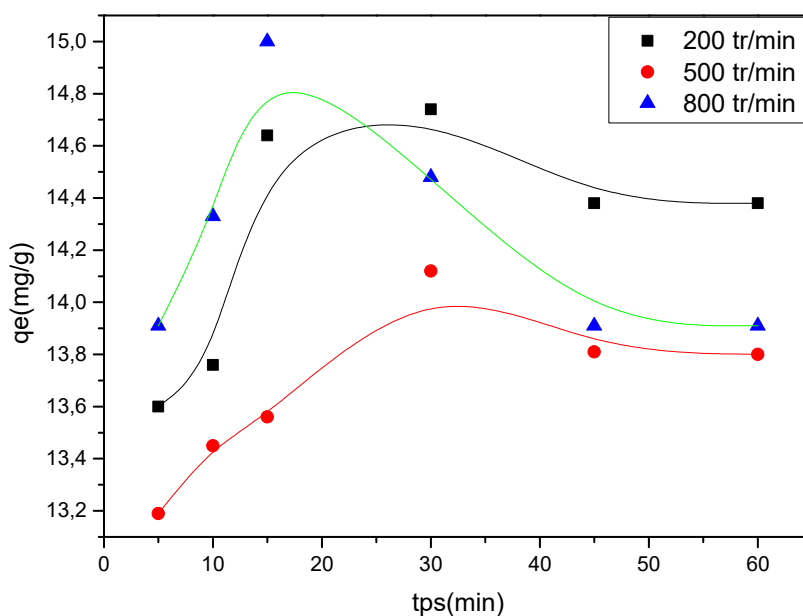


Figure .27 : Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention d' Al^{3+}
 $m_{\text{adsorbant}}=0,025 \text{ g}$, $T=25^\circ\text{C}$ $[\text{Al}^{3+}] = 37,51 \text{ mg/L}$

La meilleure quantité obtenue est de 15 mg/g et une agitation de 800 tr/min.

➤ Ni-Al-Mg-Zn

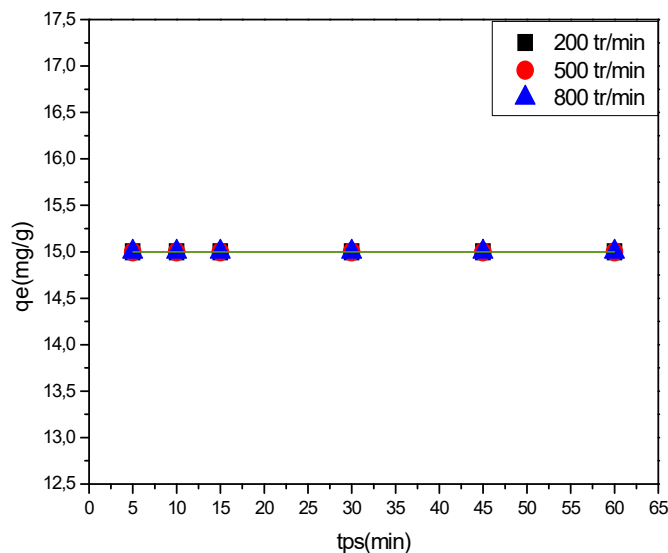


Figure .28 : effet de la vitesse d'agitation sur la rétention d' Al^{3+}
 $m_{\text{adsorbant}}=0,025$ g, $T=25^{\circ}\text{C}$ $[\text{Al}^{3+}] = 37,51$ mg/L

On remarque que quel que soit la vitesse d'agitation la quantité adsorbée reste constante =15 mg/g

On utilise la phase Ni-Al pour minimiser le coût. Le résultat étant très encourageant en cas de la coprécipitation des plusieurs cations d'une solution réelle.

III.1.1.3 Effet de pH

L'étude de l'effet du pH initial de la phase aqueuse, sur l'extraction d' Al^{3+} est réalisée en variant le pH de la phase aqueuse entre 2 et 7 et en gardant tous les autres paramètres constants.

Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la Figure .29 :

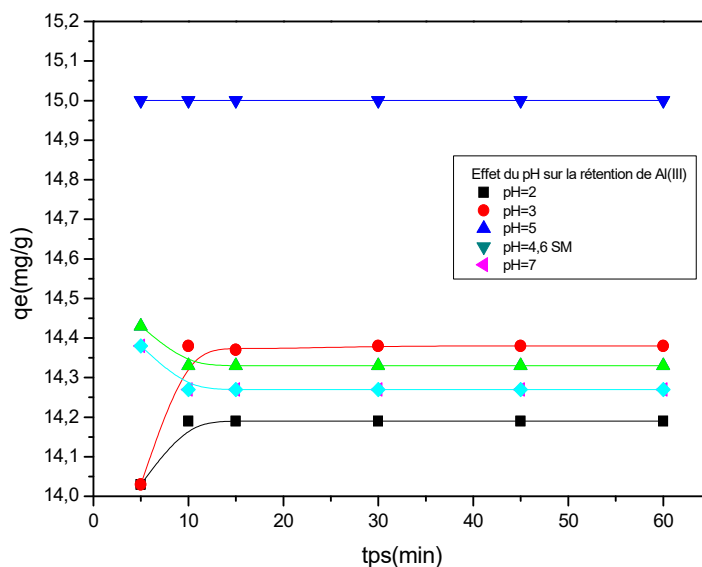


Figure .29 : Variation de quantité adsorbé en fonction du pH initial
 $T = 25^{\circ}\text{C}$, $m = 0,025 \text{ g}$, $V = 10 \text{ ml}$, $[\text{Al}^{3+}] = 37,51 \text{ mg/}$

On remarque que Plus le pH diminue, plus la quantité adsorbée diminue. L'acidité défavorise la rétention [182].

III.1.1.4 Effet de la quantité de l'adsorbant

L'effet de la masse de HDL sur l'adsorption d' Al^{3+} est représenté sur la Figure .30, on fait varier la masse d'HDL de 0.025 g à 0.05 g, la concentration d' Al^{3+} 37,51mg/L à un pH= 4,6 à température 24 °C, le temps de contact est de 5 à 60 min.

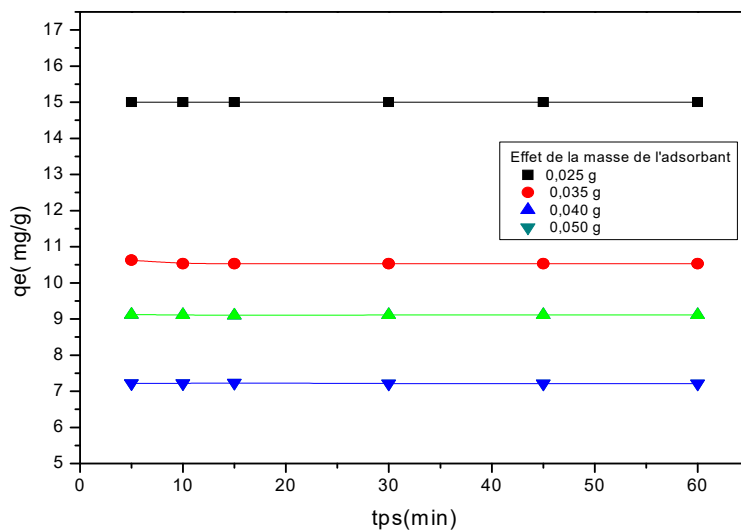


Figure .30: Etude de l'effet de la masse sur l'extraction d' Al^{3+}
 $T = 25^{\circ}C$, $V = 10mL$, $[Al^{3+}] = 37,51 mg/L$

Plus on augmente la masse de l'adsorbant plus la quantité adsorbée diminue. à cause de l'effet de colmatage de l'argile.

III.1.1.5 Effet de l'ajout de sel

L'étude de l'effet de sel sur l'extraction d'aluminium est réalisée en variant la concentration de $NaNO_3$ et KNO_3 (0,01, 0,1 et 1M). Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la Figure .31.

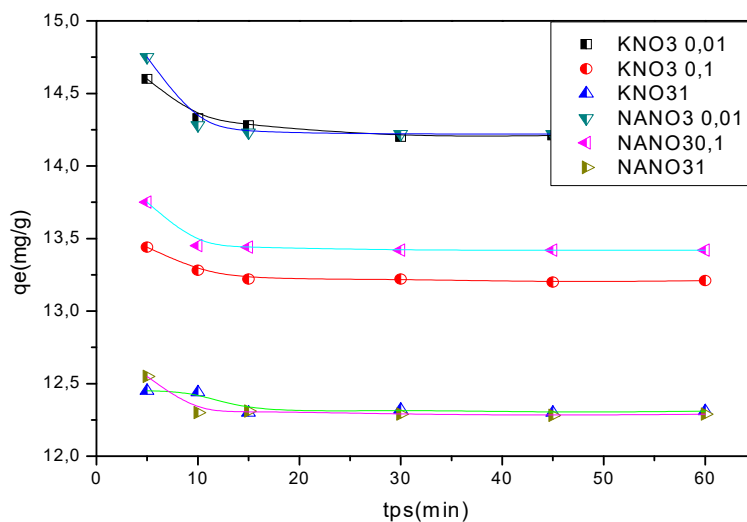


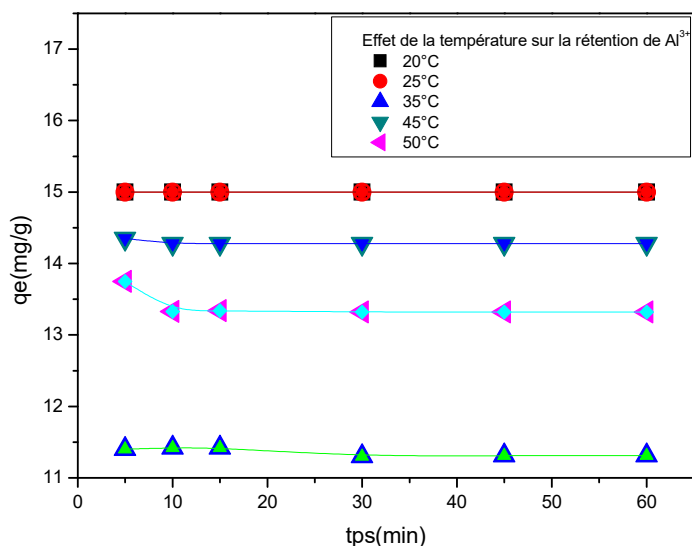
Figure .31: Etude de l'effet de l'ajout de sel sur l'extraction d' Al^{3+}

$$m = 0,025 \text{ g } T = 25^{\circ}\text{C}, V = 10\text{mL}, [Al^{3+}] = 37,51 \text{ mg/L}$$

L'ajout de sel affecte sur la quantité de polluant adsorbé quelque soit sa concentration. L'ajout du sel augmente le pH de la solution et donc le rendement est favorisé.

III.1.1.6 Effet de température

L'influence de la température a été étudiée avec des solutions d' Al^{3+} (10mL) à un pH=4,6 plongées dans un bain marie thermostaté pour préserver la température désirée constante, les valeurs des températures étudiées étaient (20,25 ,35 ,45 et 55).Le temps de contact est de 5 à 60 min. Les résultats sont résumés sur la Figure .32

**Figure .32:** Etude de l'effet de la température sur l'extraction d' Al^{3+}

$$m = 0,025 \text{ g}, V = 10\text{mL}, [Al^{3+}] = 37,51 \text{ mg/L}$$

On remarque que plus la température augmente, plus la rétention diminue. Ceci est en accord avec les travaux antérieurs. [183].

III.1.1.7 Les paramètre thermodynamiques

La détermination des paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) de l'extraction d' Al^{3+} par l'application, sur l'équilibre d'extraction, des relations thermodynamiques suivantes:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{III.1})$$

$$\Delta G^0 = -nR \ln K_d \quad (\text{III.2})$$

De ces deux équations, on tire l'expression suivante:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{III.3})$$

Avec

$$K_{ads} = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{III.4})$$

La capacité de sorption (q) de cadmium par la HDL est déterminée par la relation suivante:

$$q(\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V \cdot M}{m} \quad (\text{III.5})$$

q_e la capacité de sorption à l'équilibre

C_0 et C_e sont respectivement les concentrations d' Al^{3+} à l'état initial et à l'équilibre en mg/L.

V est le volume de la solution traitée (10 mL).

M est la masse molaire de $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 375.13 \text{ g/mol}$.

m est la masse de la HDL (0,025 g).

R constante des gaz parfaits ($R = 2,0 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), K_d est le coefficient de distribution de Al^{3+} entre les deux phases, aqueuse et solide.

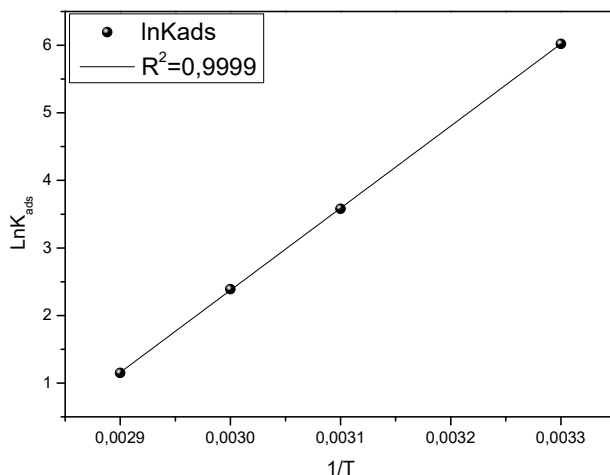


Figure .33 : $\ln K_d$ en fonction de l'augmentation de température lors de l'extraction d' Al^{3+}

La courbe de la figure .33 est une droite.

Les résultats des paramètres thermodynamiques obtenus sont regroupés dans le **tableau .19**

Tableau .19: Paramètres thermodynamiques de sorption de l'ion d' Al^{3+} par HDL

Paramètres Thermodynamiques	ΔH^0 , (kcal.mol^{-1})	ΔS^0 , ($\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	ΔG^0 , (kcal.mol^{-1})
Température(K)	-	-	298
Valeurs	- 24,15	-67,73	- 3.97

D'après ces résultats, on observe que l'énergie libre est négative. Ceci indique que l'adsorption est spontanée [184,185], le processus d'adsorption est une physisorption puisque les valeurs de ΔH^0 est inférieur à 20 KJ/mol [186.187].

ΔH^0 est négative, ce qui implique que le processus de l'adsorption est exothermique, ΔS^0 est négative, cela veut dire que les molécules d' Al^{3+} restent ordonnées au cour de processus d'adsorption [188, 189].

III.1.1.8 Modélisation des isothermes d'adsorption

III.1.1.8.1 Isotherme de Langmuir

La représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse à l'équilibre montre que l'isotherme est du type L (type I).

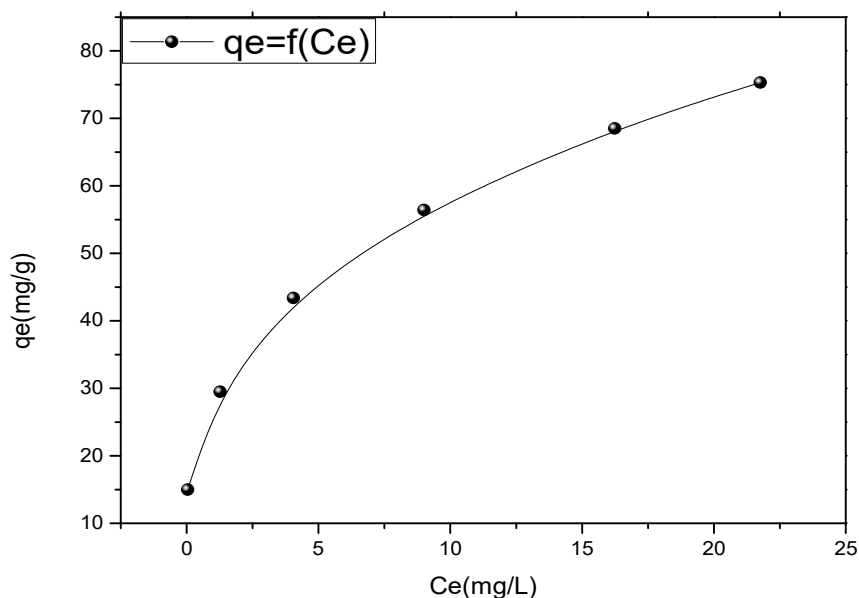


Figure .34 : Représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse.

L'isotherme obtenue est du type L. l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat. Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles.

L'application de l'équation (III.6) à nos résultats expérimentaux de l'étude de l'effet de la concentration initiale en Al^{3+} sur la capacité de sorption (q) a donné les résultats présentés dans le la Figure .34

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{qm} C_e + \frac{1}{qmKl} \quad (III.6)$$

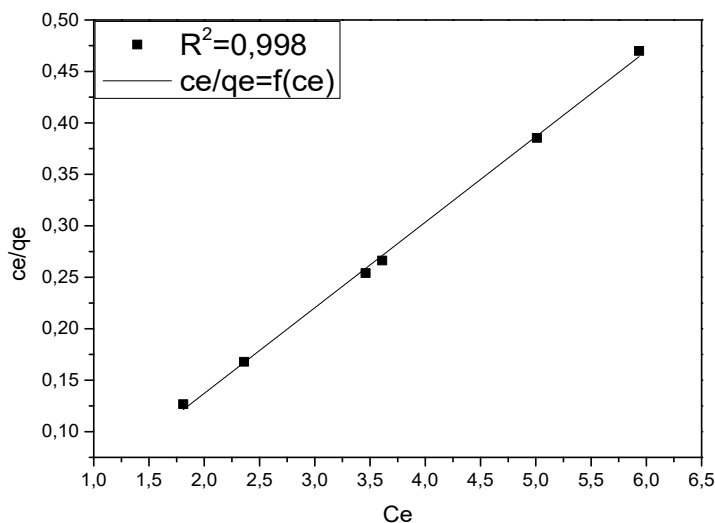


Figure .35: Linéarisation selon Langmuir pour l'extraction d' Al^{3+}

On obtient l'équation d'une droite de pente $\frac{1}{qm}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{qmKl}$

L'équation de Langmuir (III.7) peut être exprimée par un paramètre d'équilibre adimensionnel appelé RL défini par [190].

$$RL = \frac{1}{(1+kl \times C_0)} \quad (III.7)$$

$RL = 0.01$ alors l'adsorption est favorable

III.1.1.8.2 Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich (III.8) est appliquée pour l'adsorption de l'ion de l'aluminium sur notre HDL préparé. Les résultats expérimentaux obtenus à température ambiante sont présentés dans la Figure .36

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (III.8)$$

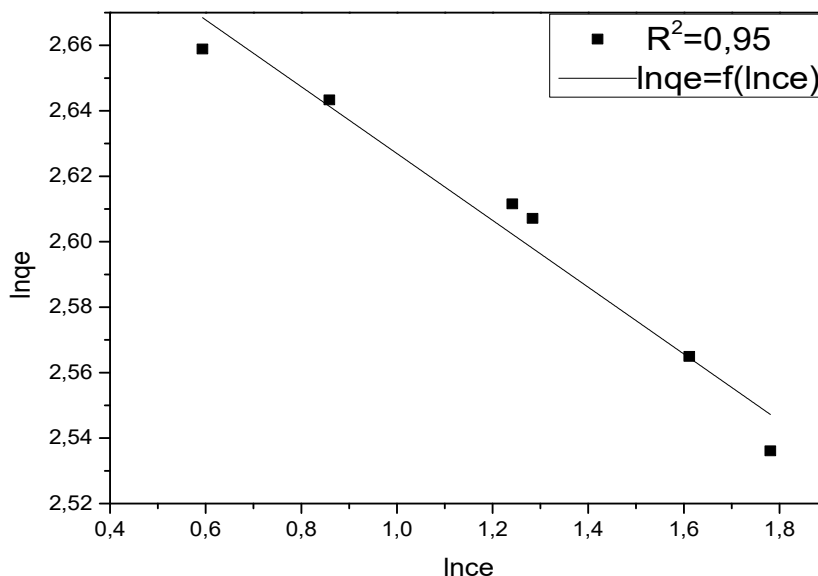


Figure .36 : Linéarisation selon Freundlich pour l'extraction d' Al^{3+}

La courbe de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ pour des concentrations initiales d' Al^{3+} est une droite

Tableau .20 : Récapitulatif des résultats des isothermes.

T (C°)	Modèle de Langmuir		Modèle de Freundlich	
	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	1/n	K_F
20	12.20	2.86	-0.102	15.33
55	12.15	2.59	-0.109	15.48
65	12.13	2.45	-0.32	22.87

Les résultats expérimentaux de la rétention d' Al^{3+} par Ni-Al sont vérifiés par l'équation de Langmuir.

III.1.1.8.3 Modèle de Dubinin–Radushkevich (D–R)

L'isotherme D-R (Dubinin et Radushkevich, 1947) [191] est couramment utilisé pour évaluer l'énergie libre apparente de la porosité et examiner la spécification de l'adsorption. Il est exprimé sous la forme linéarisée par l'équation suivante:

$$\ln q_e = \ln q_s - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{III.9})$$

Où q_s : est la capacité théorique de saturation (mg/g), β ($\text{mol}^2.\text{kJ}^{-2}$) est une constante liée à l'énergie d'adsorption, et ε est le potentiel de Polanyi donné par :

$$\varepsilon = RT \ln (1+ 1/C_e) \quad (\text{III.10})$$

Avec R : est la constante universelle des gaz ($8,314 \text{ J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), et T(K) est la température absolue. E est l'énergie libre moyenne de l'adsorption par molécule de l'adsorbant lors de son transfert à la surface du solide, et peut être déterminée par l'équation suivante:

$$E = 1/(2 \beta)^{1/2} \quad (\text{III.11})$$

Le tracé de $\ln q_e = f(\varepsilon^2)$ nous donne la droite de la pente β , et q_s est l'ordonnée à l'origine.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau .21 et la Figure .37 présente l'ajustement linéaire de ces lois.

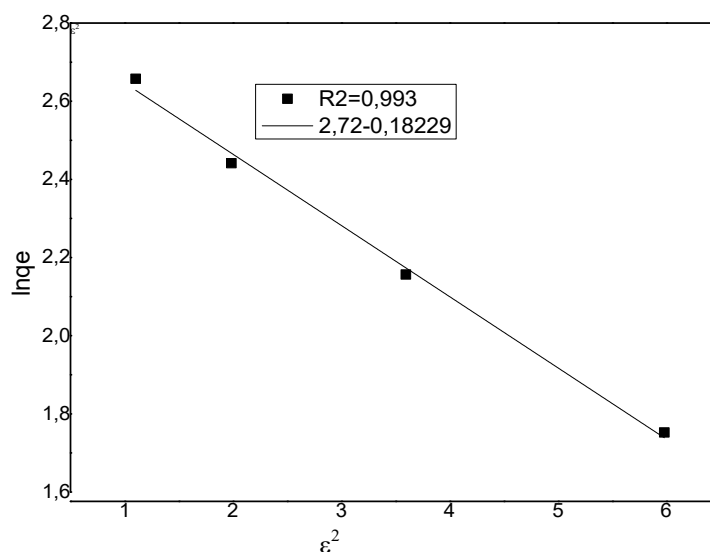


Figure .37 : Modèle de (D-R) pour l'extraction d' Al^{3+}

Tableau .21: Isotherme de (D-R)

Dubinin–Radushkevich

q_s (mg/g)	β ($\text{mol}^2.\text{kJ}^{-2}$)	E (kJ/mol)	R^2
15.18	0.182	1.66	0,993

L'isotherme D-R Figure .37 décrit nettement les données expérimentales de l'équilibre avec des coefficients de corrélation très élevés (≈ 0.99). Ce qui a été prouvé par [192,193].

En utilisant ce modèle, les énergies d'adsorption du Al^{3+} pour le HDL est calculé $E = 1,66$ (kJ /mol). Cette valeur indique la prédominance des réactions d'adsorption de type physique ($E < 8$ kJ/mol) [194].

III.1.1.9 Modélisation des cinétiques d'adsorption

III.1.1.9.1 Modèle cinétique second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre a pour équation mathématique la relation linéaire suivante:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{(qe2.K)} + \frac{t}{qe} \quad (III.12)$$

Le modèle cinétique du pseudo second ordre représente la relation qui lie le rapport entre le temps d'agitation et la capacité de rétention à ce temps, inférieur au temps d'équilibre, et le temps de contact entre l'adsorbant et l' Al^{3+} .

La courbe de $\frac{t}{qt}$ en fonction de t est présentée dans la Figure .38

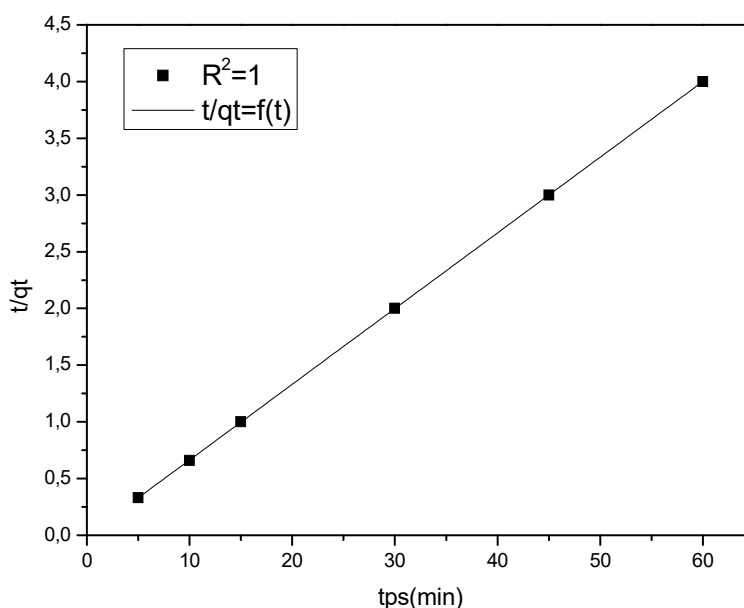


Figure .38: Linéarisation du pseudo second ordre

Une bonne concordance entre les quantités expérimentales et calculées a été obtenue en utilisant le modèle de pseudo-second-ordre, comme en témoignent les valeurs élevées de R^2 . De même, ce modèle cinétique a été trouvé afin de mieux représenter la cinétique d'adsorption d' Al^{3+} sur HDL.

Tableau .22 : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption d'aluminium sur HDL

Pseudo 2 ^{ème} ordre	q _e exp (mg/g)	K ₂ (g/min. mg)	q _e cal (mg/g)	R ²
	14,30	1.11	15.15	0.9999
Modèle de diffusion	q _e exp (mg/g)	K _{in} t(mg/g/min ^{1/2})	Ci (mg/g)	R ²
Etape 1	14,30	0,65	12 ,38	0.92
Etape 2	14,30	-0.48	13.30	0.91

III.1.1.9.2 Modèle de la diffusion intraparticulaire

Le transfert de soluté est généralement caractérisé soit par l'étape de transfert de masse externe ou la diffusion intraparticulaire ou tous les deux. Pour étudier l'existence de la diffusion intraparticulaire lors de l'adsorption. L'équation la plus utilisée est celle donnée par [195].

$$qt = K_{int} t^{(1/2)} + C_i \quad (III.13)$$

Où **K_{int}** :est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire (mg /g/min^{1/2}).

C_i : est l'ordonnée à l'origine (mg/g), il représente l'effet de l'épaisseur de la couche limite [196].

L'effet de cette couche est proportionnel à l'augmentation de l'intersection C_i, ce qui indique un rôle important de la diffusion externe [197]. Lorsque la diffusion intraparticulaire est la seule étape de limitation de la vitesse de l'ensemble du processus d'adsorption, alors la courbe qt en fonction de t^{1/2} passe par l'origine [198]. En outre, si les données montrent une multi-linéarité alors une combinaison de diffusion influe sur le processus d'adsorption [199].

Dans notre cas, l'ensemble des lignes issues de la fonction qt = f (t^{0.5}) sur la figure15 ne passe pas par l'origine, ce qui montre que la diffusion du polluant dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de sorption.

Nous avons pu distinguer une double linéarité reflète l'existence de deux étapes ; dans un premier temps, le taux d'adsorption élevé, résultant de la diffusion du film externe et à travers la couche limite de la surface extérieure de l'adsorbant.

Dans un second temps, le procédé d'adsorption est contrôlé par la diffusion intraparticulaire, ce qui caractérisé par un ralentissement du taux d'adsorption, et elle connue comme l'étape de limitation de vitesse [198]. Ces deux phases sont impliquées simultanément lors de l'adsorption [196].

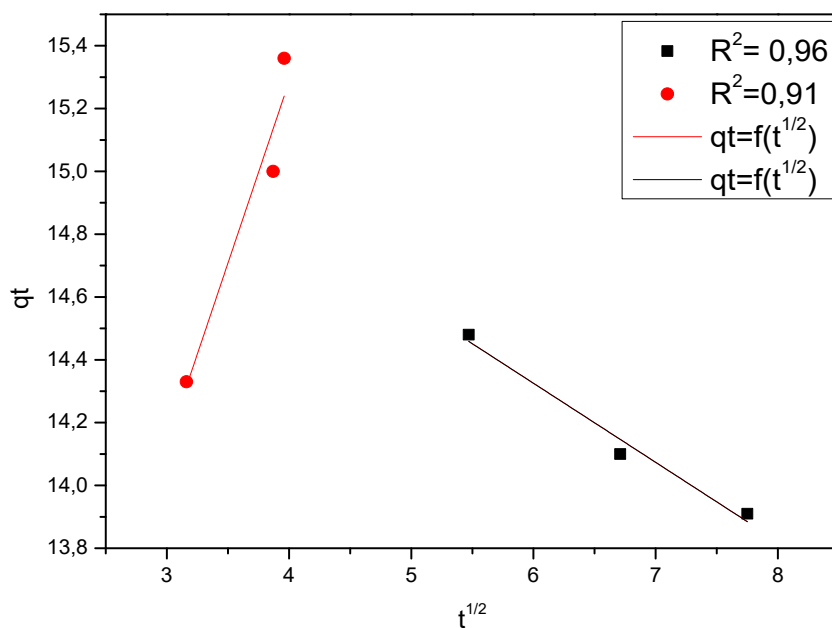


Figure .39 : Modèle de diffusion des particules

III.1.2 Etude paramétrique des lanthanides (cérium, lanthane)

Pour cette partie on a utilisé le matériau HDL: Ni-Al-CO₃

III.1.2.1 Courbes d'étalonnage

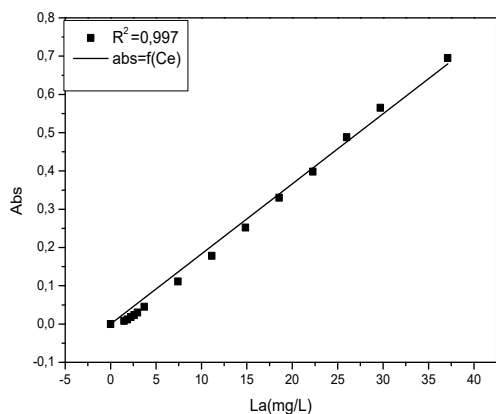


Figure .40 : Courbe d'étalonnage La³⁺

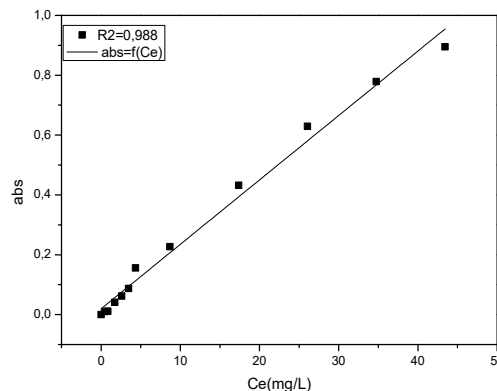


Figure .41 : Courbe d'étalonnage Ce³⁺

En solution aqueuse, l'Arsénazo III, de couleur violette, réagit avec les ions de lanthane et cerium rapidement pour former un complexe de couleur turquoise, qui absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\max} = 550 \text{ nm}$).[199]

Les résultats obtenus sont représentés sur les Figures .40 et .41

Les courbes ci-dessus sont linéaires sur l'intervalle de concentration choisi, donc la loi de Beer – Lambert est vérifiée.

Une concentration des lanthanides est prise égale à (35,12 mg/L, 43,42 mg/L) appartenant à la droite.

III.1.2.2 Effet de la vitesse d'agitation

L'étude de ce paramètre a été réalisée à des temps allant de 5 jusqu'à 60 minutes avec une masse d'HDL synthétisé de 0,025 g.

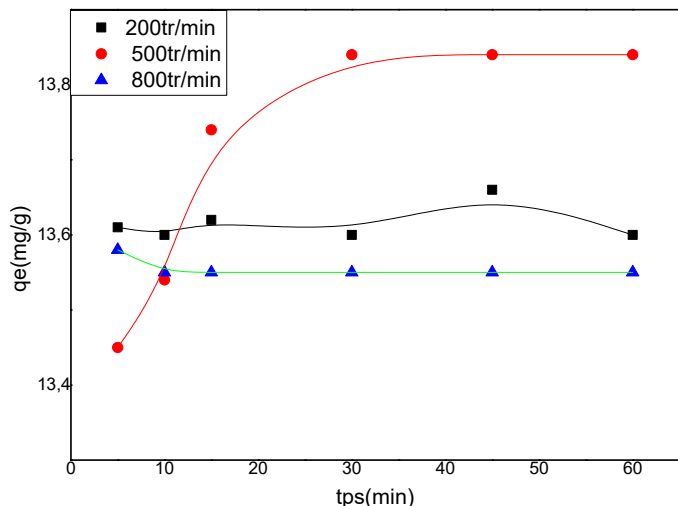


Figure .42 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction de La³⁺ T=25C°, m=0,025, [La³⁺] = 35,12 mg/L

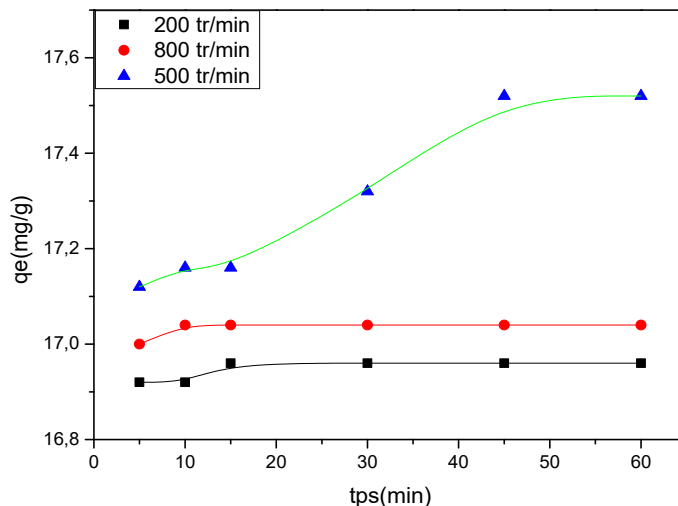


Figure .43: Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction de Ce³⁺ T=25C°, m=0,025g, [Ce³⁺]=43,42mg/L

Plus l'agitation est moyenne de 500 tr /min, plus la quantité d'extraction des ions de lanthane et cérium est élevé. La meilleure quantité obtenue est de 13.8 mg/g pour le lanthane et de 17,6 mg/g pour cérium et une agitation de 500 tr/min.

III.1.2.3 Effet de masse de l'adsorbant

L'effet de la masse de HDL sur l'adsorption des lanthanides est représenté sur les Figures .44, 45, on fait varier la masse d' HDL de 0.025g à 0.1g, le temps de contact est de 5 à 60 min.

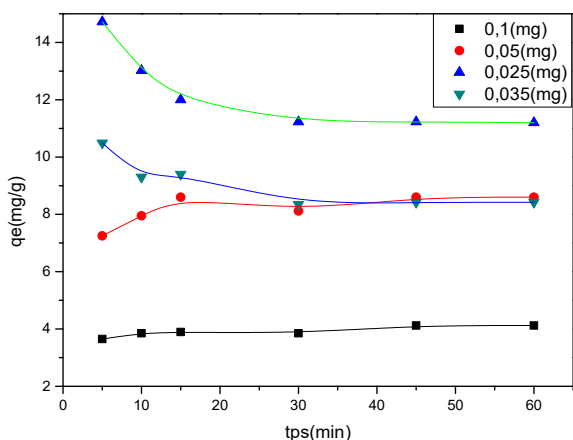


Figure .44: effet de masse sur l'extraction de La³⁺ [La³⁺] = 35,12mg/L T=25C°

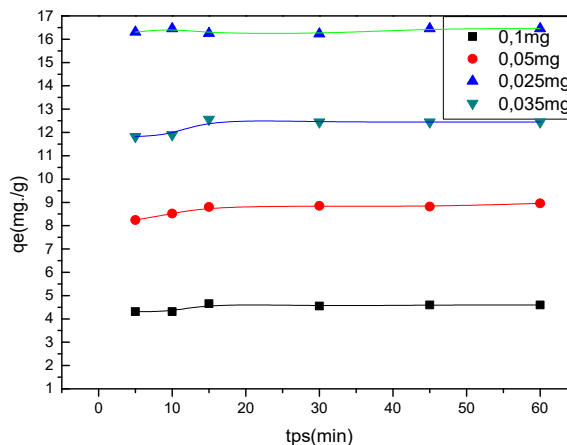


Figure .45: effet de masse sur l'extraction de Ce³⁺ T=25C°, [Ce³⁺]=43,42mg/L

On remarque que plus la masse de l'adsorbant augmente, plus la quantité adsorbée diminue. Ceci est en accord avec beaucoup de travaux antérieurs.

III.1.2.4 Effet de concentration de l'effluent

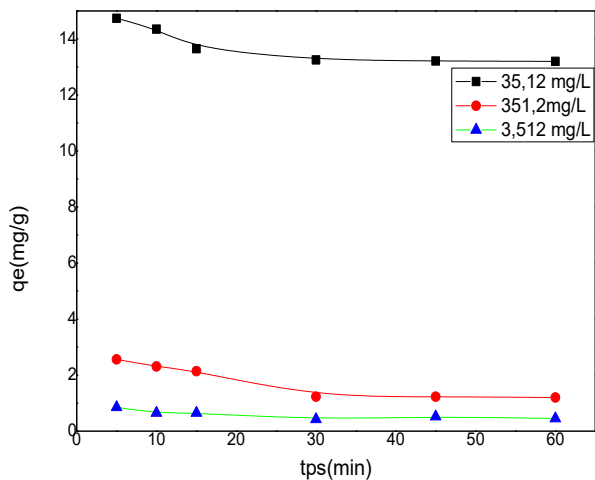


Figure .46 : Effet de concentration sur l'extraction de La³⁺
T=25C°, m=0,025 [La³⁺]= 35,12mg/L

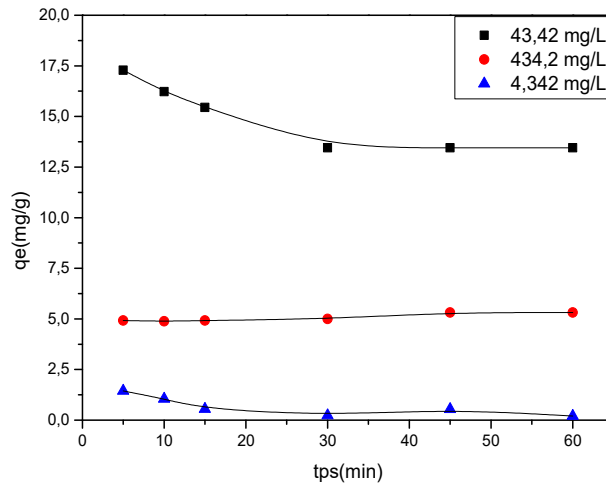


Figure .47 :Effet de concentration sur l'extraction de Ce³⁺
T=25C°, m=0,025,[Ce³⁺]=43,42mg/L

Ceci est accord avec les résultats obtenus précédemment.

III.1.2.5 Effet de Ph de la solution initiale

L'étude de l'effet du pH est réalisée en variant le pH de la phase aqueuse et en gardant tous les autres paramètres constants.

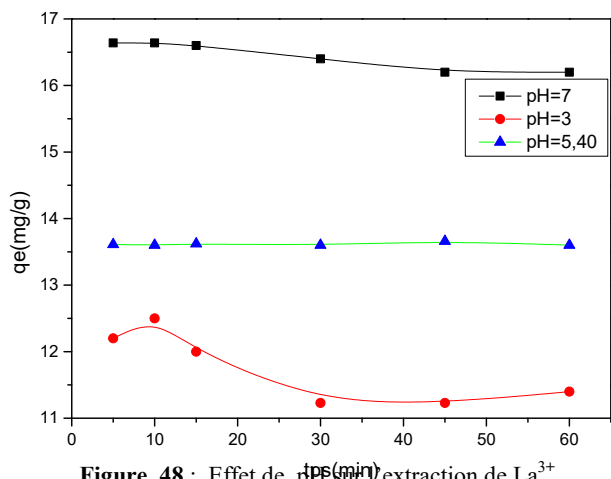


Figure .48 : Effet de pH sur l'extraction de La³⁺
T=25C°, m=0,025 [La³⁺]= 35,12mg/L

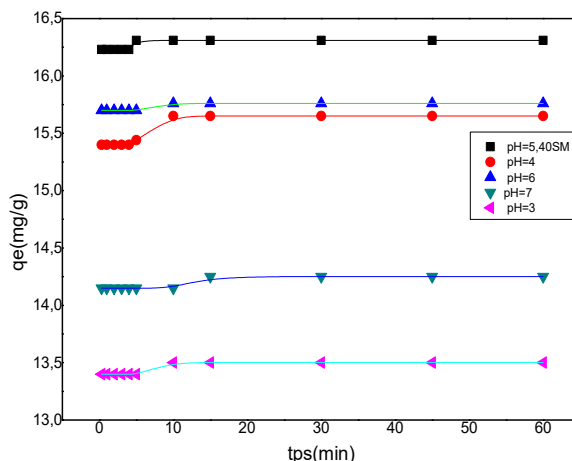


Figure .49:Effet de pH sur l'extraction de Ce³⁺
T=25C°, m=0,025,[Ce³⁺]=43,42mg/L

On remarque qu'à pH=7, la meilleure quantité adsorbée est obtenue. Les HDLs adsorbent mieux en milieu faiblement acides à neutre.

III.1.2.6 Effet de l'ajout de sel

L'étude de l'effet de sel sur l'extraction des lanthanides est réalisée en variant la concentration de NaNO_3 et KNO_3 . Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur les Figures .50 et .51

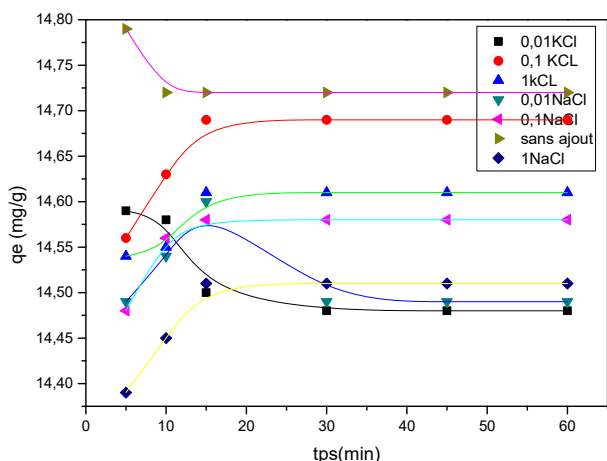


Figure .50 : Effet de sel sur l'extraction de La^{3+}
 $T=25\text{C}^\circ$, $m=0,025$ [La^{3+}]= 35,12mg/L

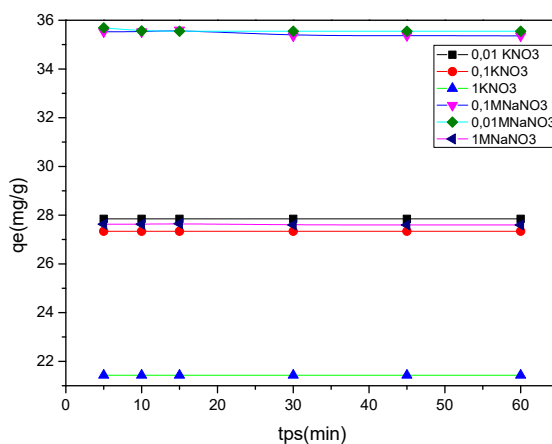


Figure .51: Effet de sel sur l'extraction de Ce^{3+}
 $T=25\text{C}^\circ$, $m=0,025$, [Ce^{3+}]=43,42mg/L

Ceci est accord avec les résultats obtenus précédemment.

III.1.2.7 Effet de température

L'influence de la température a été étudiée dans un bain marie thermostaté pour préserver la température désirée constante, les valeurs des températures étudiées étaient (20,25 ,35 ,45 et 55). Le temps de contact est de 5 à 60 min. les résultats sont résumés sur les Figures .52 et .53.

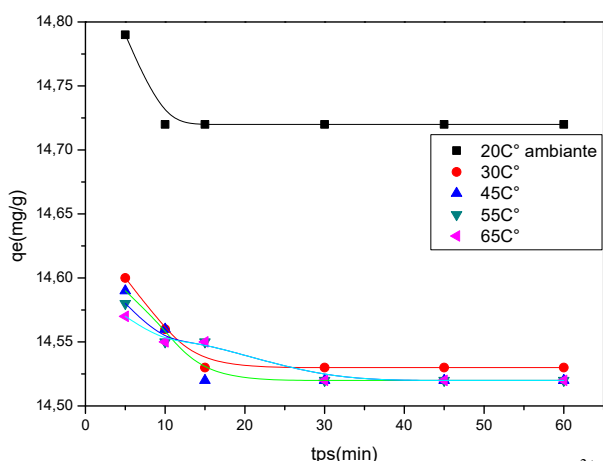


Figure .52 : Effet de température sur l'extraction de La^{3+}
 $m=0,025$ [La^{3+}]= 35,12mg/L

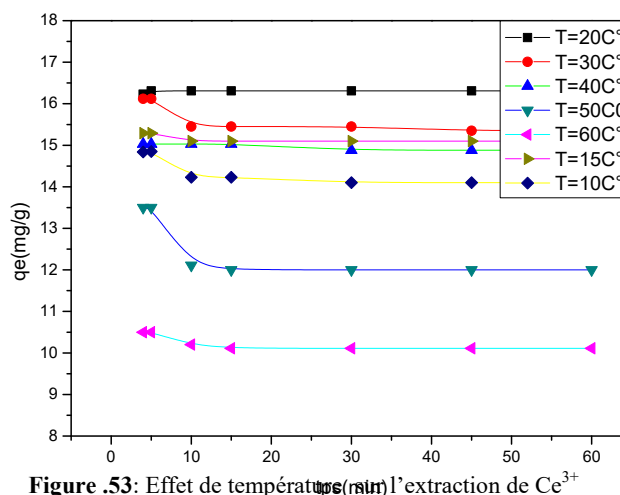


Figure .53: Effet de température sur l'extraction de Ce^{3+}
 $m=0,025$, [Ce^{3+}]=43,42mg/L

Plus on augmente la température plus l'adsorption diminue pour les deux lanthanides

III.1.2.8 Les paramètres thermodynamiques

La détermination des paramètres thermodynamiques (ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0) de l'extraction de Ce^{3+} et La^{3+} par l'application, sur l'équilibre d'extraction, des relations thermodynamiques précédentes.

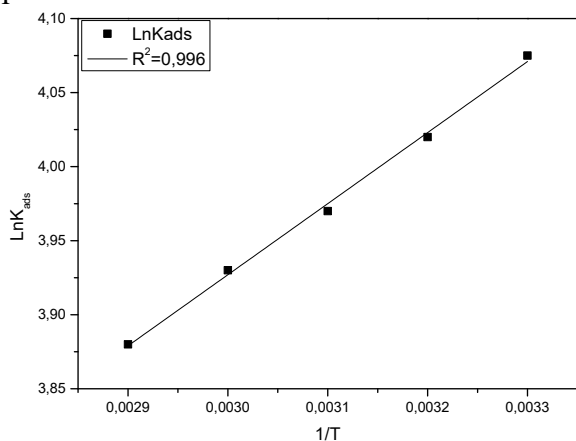


Figure .54 :LnKads en fonction de 1/T pour La^{3+}

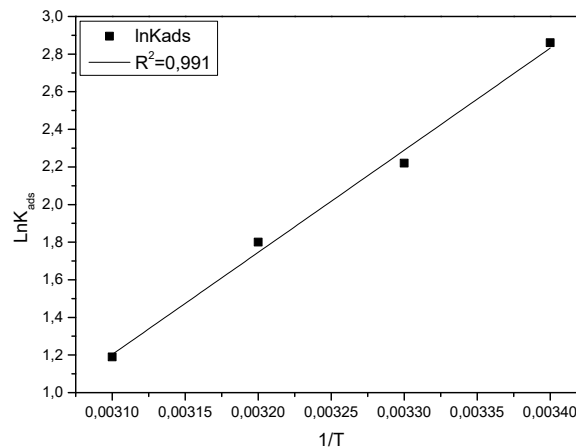


Figure .55:LnKads en fonction de 1/T pour Ce^{3+}

Les résultats des paramètres thermodynamiques obtenus sont regroupés dans le **tableau .23**

Tableau .23 : Récapitulatif des paramètres thermodynamique

Paramètres Thermodynamiques	ΔH^0 , (kcal.mol ⁻¹)		ΔS^0 , (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)		ΔG^0 , (kcalmol ⁻¹)	
Température(K)	-		-		298	
	Ce^{3+}	La^{3+}	Ce^{3+}	La^{3+}	La^{3+}	Ce^{3+}
Valeurs	-10,79	-0,95	-31,05	-4,93	-1,54	-2,95

D'après ces résultats, on observe que l'énergie libre est négative dans tous les cas. Ceci indique que l'adsorption est spontanée [184,185] quelque soit la température, le processus d'adsorption est une physisorption puisque les valeurs de ΔH^0 sont inférieures à 20 KJ/mol [186.187].

L'enthalpie libre est négative, ce qui implique que le processus de l'adsorption est exothermique, ΔS^0 est négative, cela veut dire que les molécules du Ce^{3+} et La^{3+} restent ordonnées au cours de processus.

III.1.2.9 Isotherme d'adsorption

III.1.2.9.1 Isotherme de Langmuir

La représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse à l'équilibre montre que l'isotherme est du type L (type I).

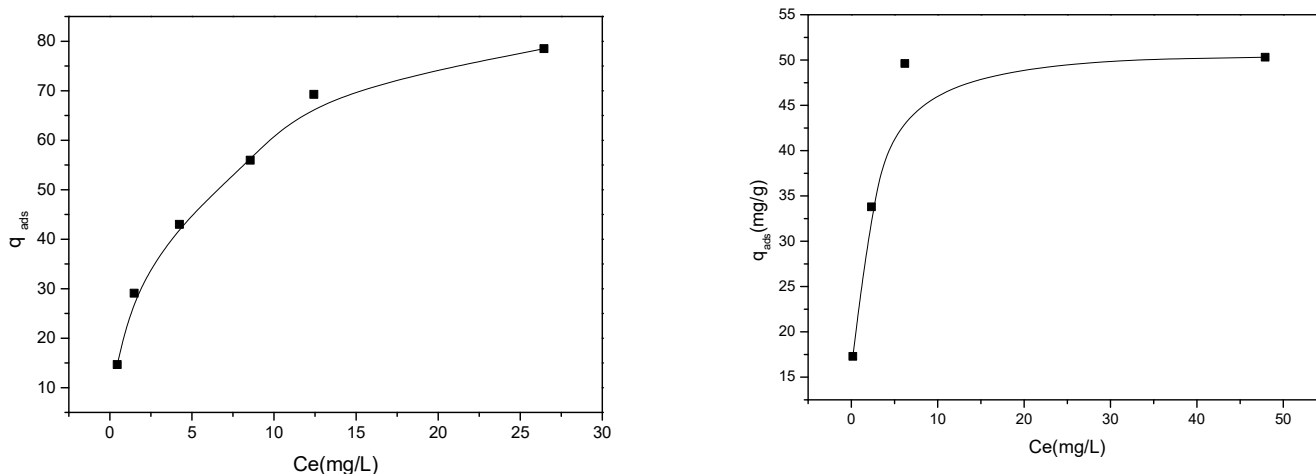


Figure .56 : Représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse (La, Ce)

Les isothermes obtenues pour la rétention des ions La et Ce sont du type L.

L'application de l'équation (III.6) à nos résultats expérimentaux de l'étude de l'effet de la concentration initiale de La^{3+} et Ce^{3+} sur la capacité de sorption (q) a donné les résultats présentés dans les Figures .57 et .58

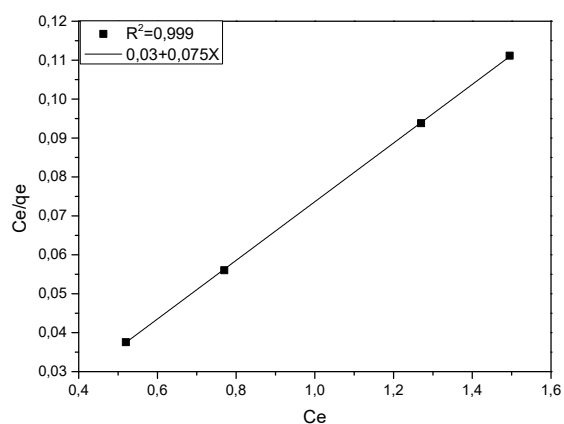


Figure .57: Linéarisation selon Langmuir pour l'extraction du La^{3+}

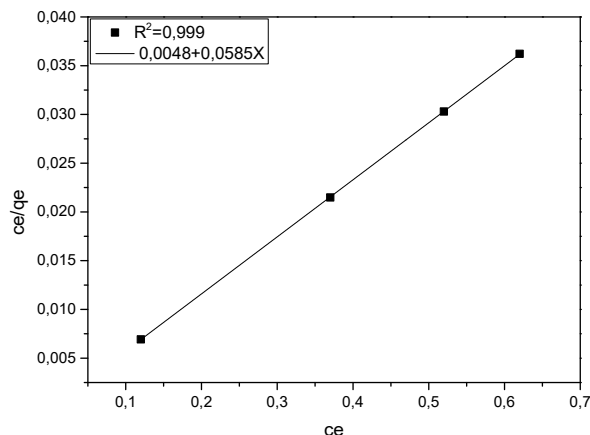


Figure .58: Linéarisation selon Langmuir pour l'extraction du Ce^{3+}

On obtient l'équation d'une droite de pente $\frac{1}{qm}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{qmKl}$.

L'équation de Langmuir peut être exprimée par un paramètre d'équilibre adimensionnel appelé, R_L

III.1.2.9.2 Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich (III.8) est appliquée pour l'adsorption de l'ion de La^{3+} et Ce^{3+} sur notre HDL préparé. Les résultats expérimentaux obtenus à température ambiante sont présentés dans les Figures .59 et .60.

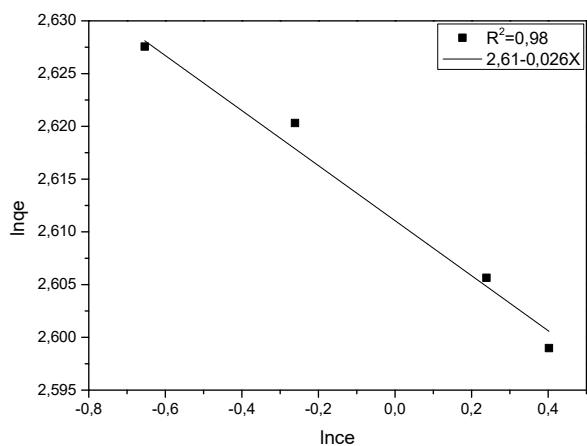


Figure .59: Linéarisation selon Freundlich pour l'extraction du La^{3+}

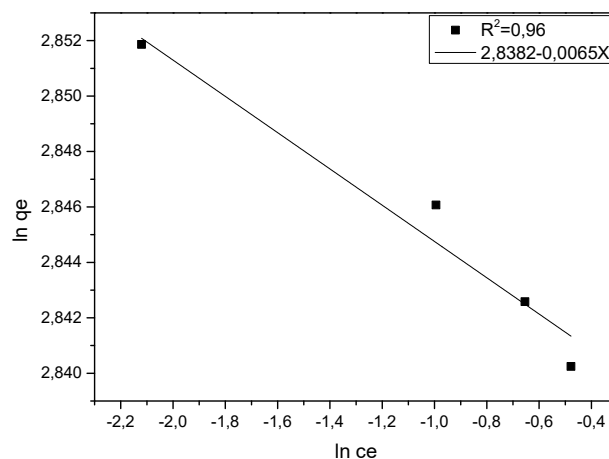


Figure .60: Linéarisation selon Freundlich pour l'extraction du Ce^{3+}

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau .24.

Tableau .24 : Récapitulatif des résultats de l'isotherme de l'adsorption

Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich			
Q_m (mg/g)		K_L (l/mg)		$1/n$		K_F	
La	Ce	La	Ce	La	Ce	La	Ce
13,33	17,24	2,5	11,6	-0,026	-0,0065	13,60	16,94

Le modèle de Langmuir vérifie les résultats expérimentaux obtenus.

III.1.2.9.3 Modèle de Dubinin–Radushkevich (D–R)

Le tracé de $\ln q_e = f(\varepsilon^2)$ nous donne la droite de la pente β , et q_s est l'ordonnée à l'origine. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau .25 et les figures .61 et .62 présentent l'ajustement linéaire de ces lois.

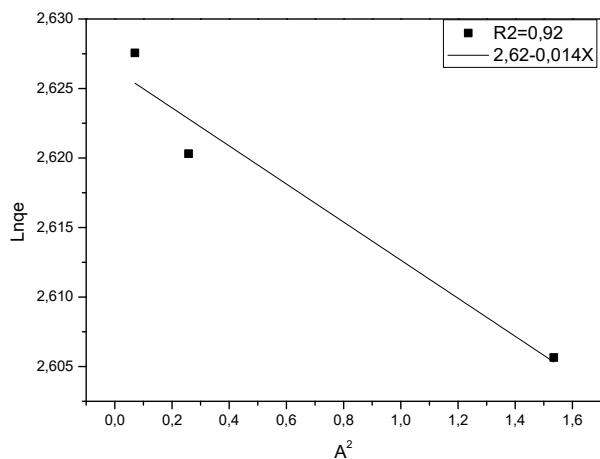


Figure .61 : modèle de (D–R) pour l'extraction du La^{3+}

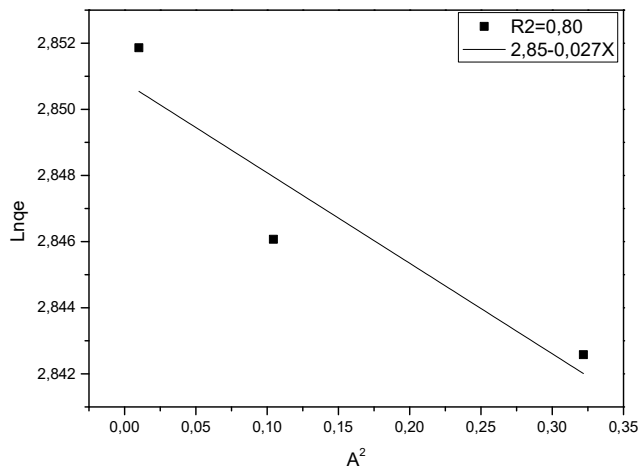


Figure .62: modèle de (D–R) pour l'extraction du Ce^{3+}

Tableau .25 : Isotherme de Dubinin-Radushkevich

Dubinin–Radushkevich

	q_s (mg/g)	β ($\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$)	E (kJ/mol)	R^2
La^{3+}	13,63	0,14	1,89	0,92
Ce^{3+}	17,28	0,3	1,29	0,83

L'isotherme D-R (Figure .61 et .62) décrit nettement les données expérimentales de l'équilibre avec des coefficients de corrélation très élevés (≈ 0.99). Ce qui a été prouvé par [191,192]. En utilisant ce modèle, les énergies d'adsorption du La^{3+} et Ce^{3+} pour le HDL sont calculés = 1,89 et 1,29 (kJ /mol). Ces valeurs indiquent la prédominance des réactions d'adsorption de type physique ($E < 8$ kJ/mol). [193]

III.1.2.10. Modélisation des cinétiques d'adsorption

III.1.2.10.1 Cinétique premier ordre

Dans ce modèle (modèle de Lagergren), on suppose que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la quantité (q_t) adsorbée à cet instant et que l'adsorption peut être réversible

La loi de vitesse s'écrit:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (\text{III.13})$$

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre représente la relation qui lie la différence entre la capacité de rétention à l'équilibre et la capacité de rétention à un temps inférieur au temps d'équilibre et le temps d'agitation de l'adsorbant

Les deux courbes de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps d'agitation, à des concentrations, sont représentées dans Les Figure .63 et Figure .64

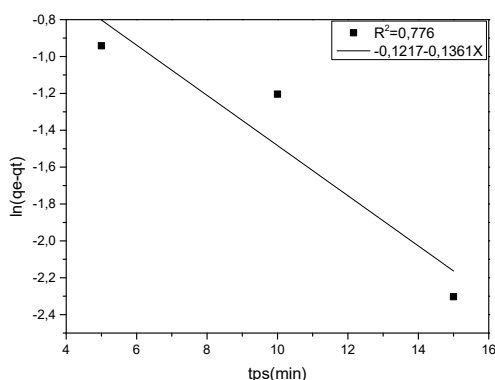


Figure .63 : Linéarisation du pseudo premier ordre pour les ions La^{3+}

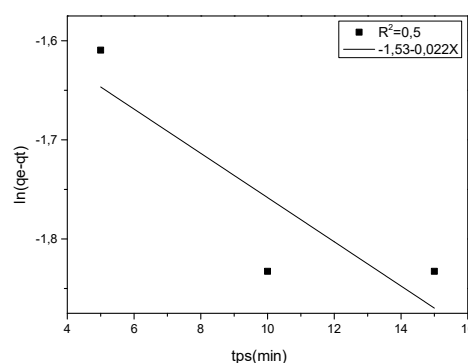


Figure .64 : Linéarisation du pseudo premier ordre pour les ions Ce^{3+}

III.1.2.10.2 Cinétique second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre (III.12) représente la relation qui lie le rapport entre le temps d'agitation et la capacité de rétention à ce temps, inférieur au temps d'équilibre, et le temps de contact entre l'adsorbant et les ions de La^{3+} et les ions de Ce^{3+}

La courbe de $\frac{t}{qt}$ en fonction de t est présentée dans la Figure .65 et la Figure .66

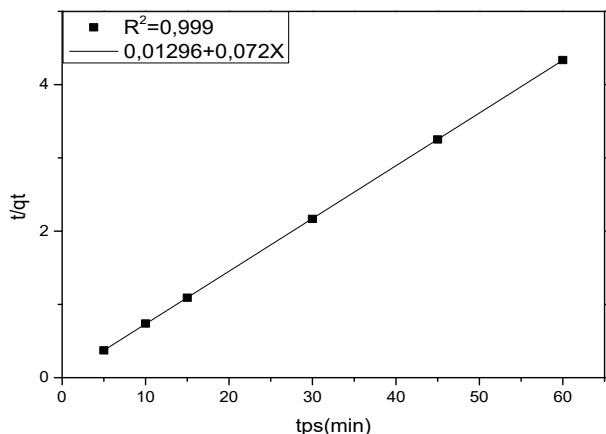


Figure .65 : Linéarisation du pseudo second ordre pour les ions La³⁺

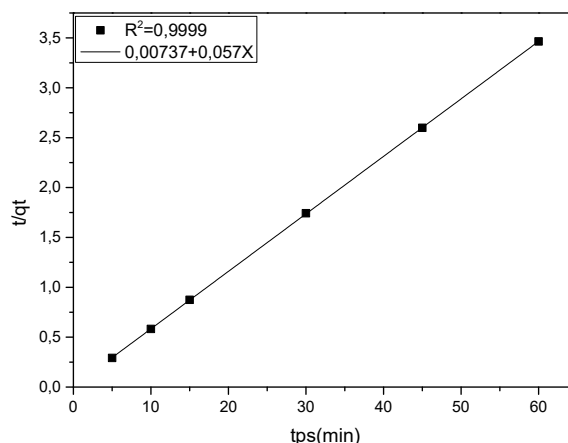


Figure .66 : Linéarisation du pseudo second ordre pour les ions Ce³⁺

La rétention des ions lanthanides est suivie d'une cinétique du pseudo-second ordre.

III.1.2.11 Modèle de la diffusion intra particulaire

Le transfert de soluté est généralement caractérisé soit par l'étape de transfert de masse externe ou la diffusion intraparticulaire ou tous les deux. Pour étudier l'existence de la diffusion intraparticulaire lors de l'adsorption. L'équation la plus utilisée est celle donnée par [195].

$$qt = K_{int} t^{(1/2)} + C_i \tag{III.14}$$

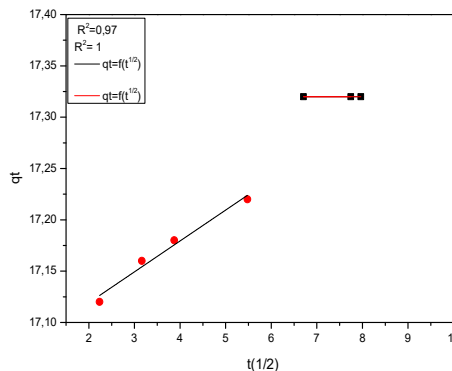
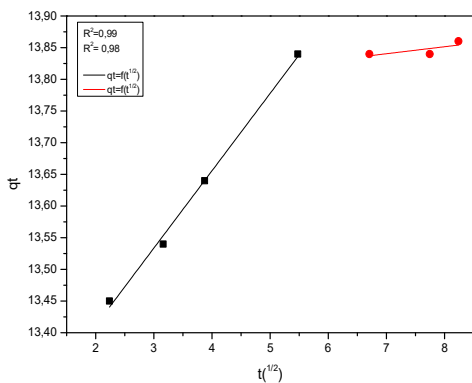


Figure .67 : modèle de diffusion intraparticulaire

Tableau .26: Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption des lanthanides sur HDL

	Qe exp (mg/g)		K1(l/min),K2(g/min .mg)		Qe (mg/g)		R ²	
	La	Ce	La	Ce	La	Ce	La	Ce
Pseudo 1 ^{er} ordre	0,88	0,21	0,136	0,022	13,8	17,6	0,77	0,5
Pseudo 2 ^{eme} ordre	13,89	17,54	0,39	0,44	13,8	17,6	0,999	0,999
Model de diffusion	Qe exp(mg/g)		Kint(mg/g /min ^{1/2})		Ci(mg/g)		R ²	
	La	Ce	La	Ce	La	Ce	La	Ce
Etape 1	13,16	17,05	0,122	0,03	13,8	17,6	0,994	0,97
Etape 2	13,84	17,32	0	0	13,8	17,6	-	-

L'ensemble des lignes issues de la fonction $q_e = f(t^{0.5})$ sur la figure. 43 ne passe pas par l'origine, ce qui montre que la diffusion du polluant dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de sorption. Nous avons pu distinguer une double linéarité reflète l'existence de deux étapes ; dans un premier temps, le taux d'adsorption élevé, résultant de la diffusion du film externe et à travers la couche limite de la surface extérieure de l'adsorbant.

III.1.3 Etudes paramétriques des colorants (rouge ponceau et rouge Congo)

Pour l'adsorption des colorants on a utilisé le matériau Zn-Al-SO₄

III.1.3.1 Courbe d'étalonnage

Les colorants ont été préparés à partir de la solution aqueuse, elle est préparée dans l'eau distillée.

$\lambda_{\max} = 500\text{nm}$ pour le rouge congo et $\lambda_{\max} = 520\text{ nm}$ pour le rouge ponceau

La courbe d'étalonnage nous indique la concentration du colorant.

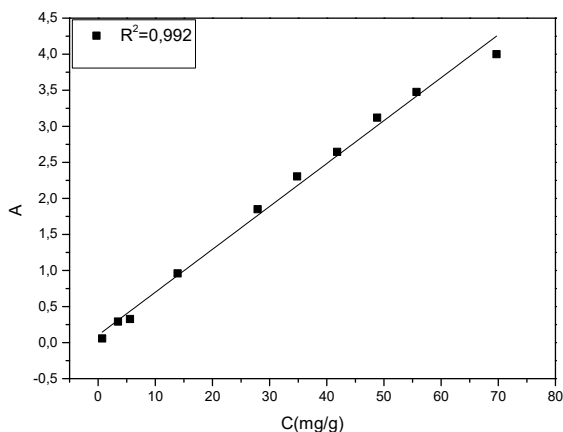


Figure .68: Courbe d'étalonnage Rouge Congo

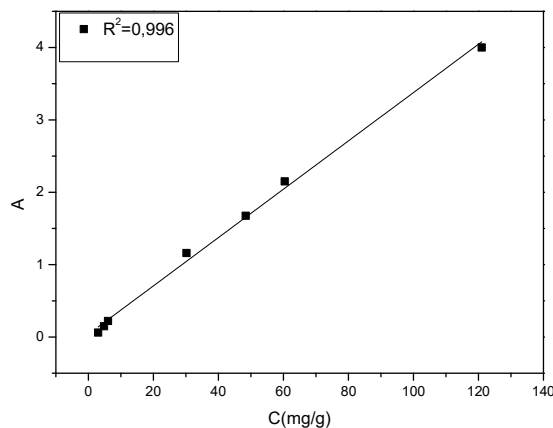


Figure .69 : Courbe d'étalonnage de Rouge Ponceau

Les courbes ci-dessus sont linéaires sur l'intervalle de concentration choisi, donc la loi de Beer – Lambert est vérifiée.

Une concentration de R .C est prise égale (55,73 mg/L) appartenant à la droite et une concentration de R .P est prise égale (48.36 mg/L) .

III.1.3.2 Effet de la vitesse d'agitation

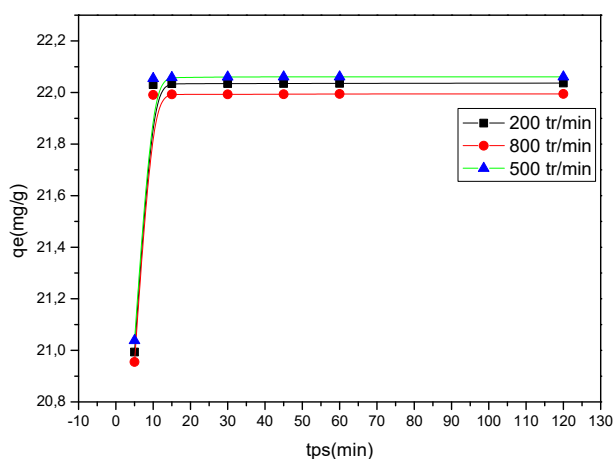


Figure .70: la quantité de R. C en fonction du temps d'agitation $m=0,025g$ et $C=55,73mg/l$. $T=25^{\circ}C$

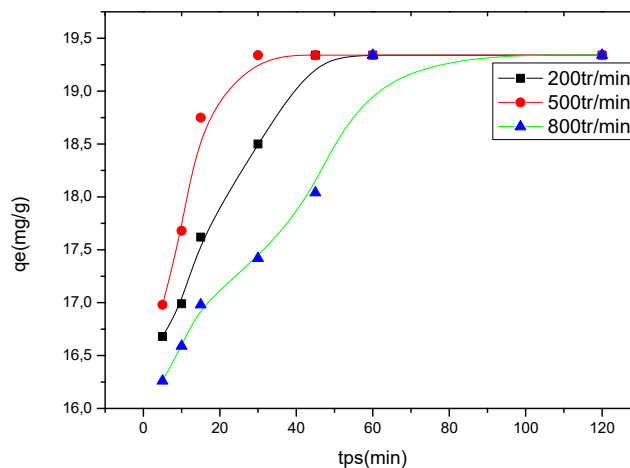


Figure .71: la quantité de R. P en fonction du temps d'agitation $m=0.025g$ et $C=48.36 mg/l$. $T = 25^{\circ}C$

Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur les Figures.70 et .71:

La meilleure quantité adsorbée est une agitation de 500tr/min pour les deux colorants.

III.1.3.3 Effet de concentration

Les résultats obtenus sont résumés sur les figures .72 et 73

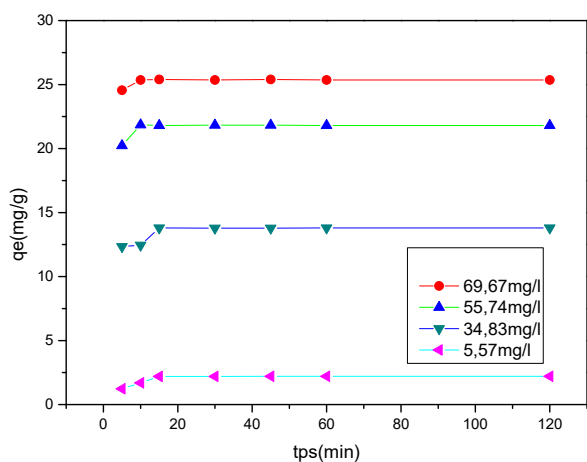


Figure .72 : effet de concentration sur l'extraction de R.C $T=25^{\circ}C$, $m=0,025$

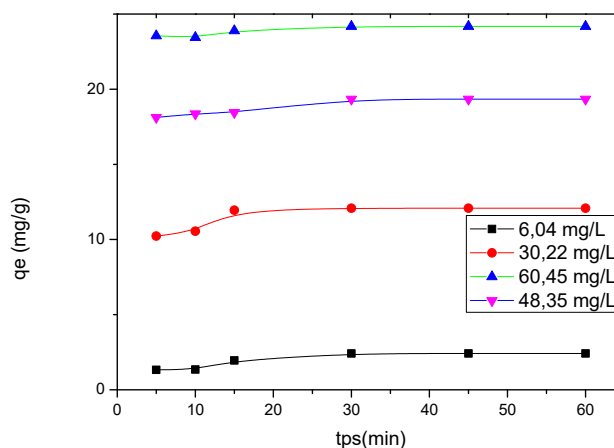


Figure .73 :effet de concentration sur l'extraction de R.P $T=25^{\circ}C$, $m=0,025$

Plus la concentration des colorants augmente plus la quantité adsorbée augmente.

III.1.3.4 Effet de masse

Les résultats résumés sur les figures suivantes :

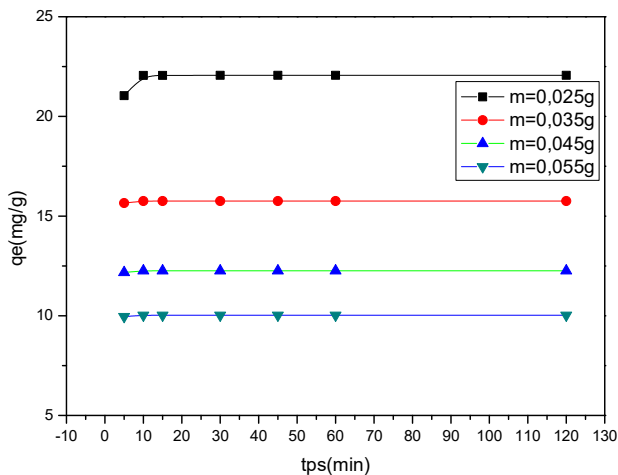


Figure .74 : Effet de masse sur l'extraction de R.C
T=25°C, [R.C]= 55,73mg/L

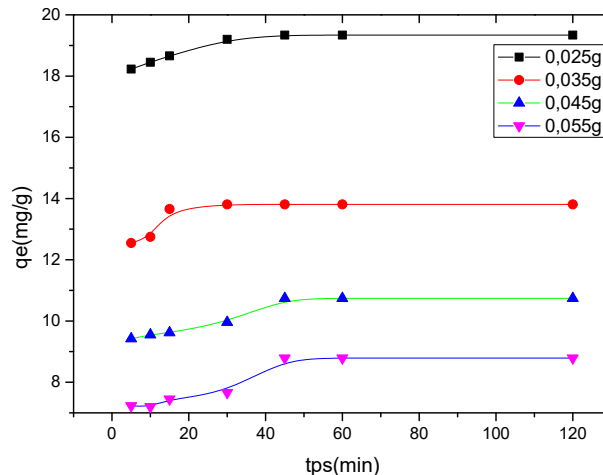


Figure .75 : Effet de masse sur l'extraction de R.P
T=25°C, [R.P]=48,36mg/L

Plus la masse de HDL augmente plus la quantité adsorbée diminue.

II.1.3.5 Effet de sel

Les résultats obtenus résumés sur les figures suivantes :

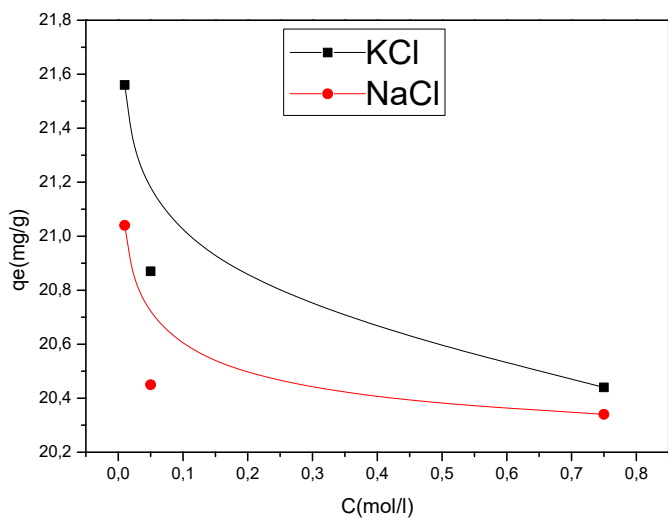


Figure .76 : Effet de Sel sur l'extraction de R.C
T=25°C, m=0,025 [R.C]= 55,73mg/L

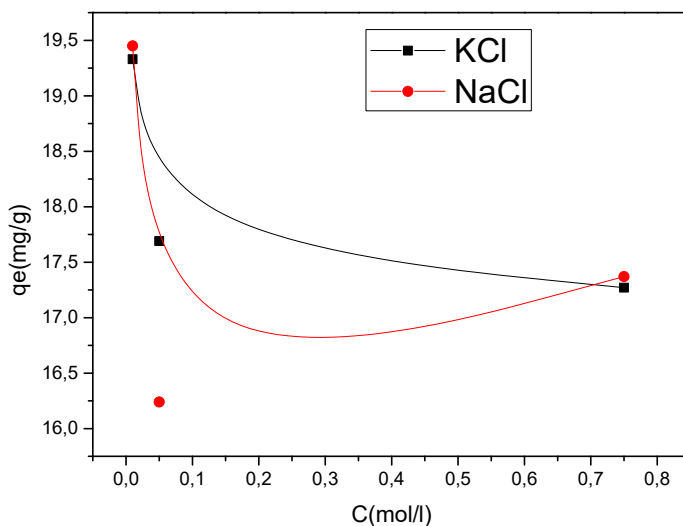


Figure .77: Effet de sel sur l'extraction de R.P
T=25°C, m=0,025, [R.P]=48,36mg/L

Plus on augmente la concentration de sel ajouté plus la quantité adsorbée diminue.

III.1.3.6 Effet de pH

Les résultats obtenus résumés sur les figures .78 et .79

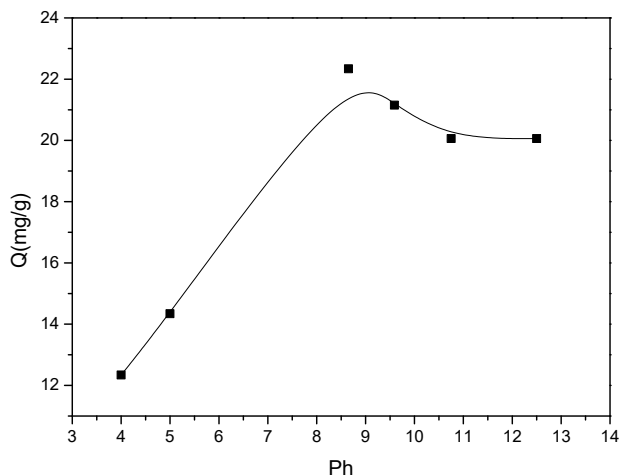


Figure .78 : Effet de pH sur l'extraction de R.C
T=25C°, m=0,025 [R.C]= 55,73mg/L

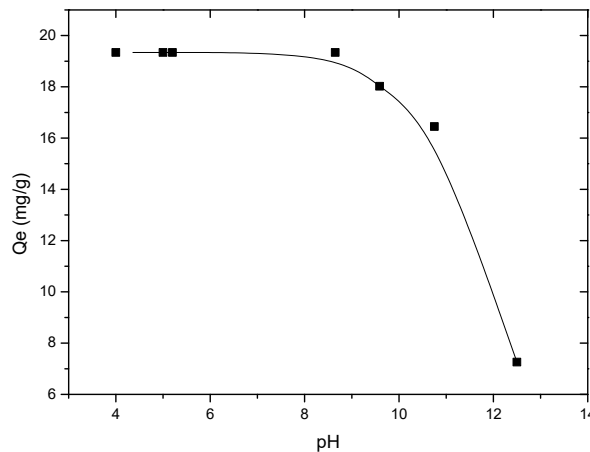


Figure .79 : Effet de pH sur l'extraction de R.P
T=25C°, m=0,025, [R.P]=48,36mg/L

Pour le premier colorant rouge congo plus le pH est basique plus la quantité adsorbée augmente mais le contraire pour le rouge ponceau plus le pH est basique plus la quantité adsorbée diminue.

III.1.3.7 Effet de température

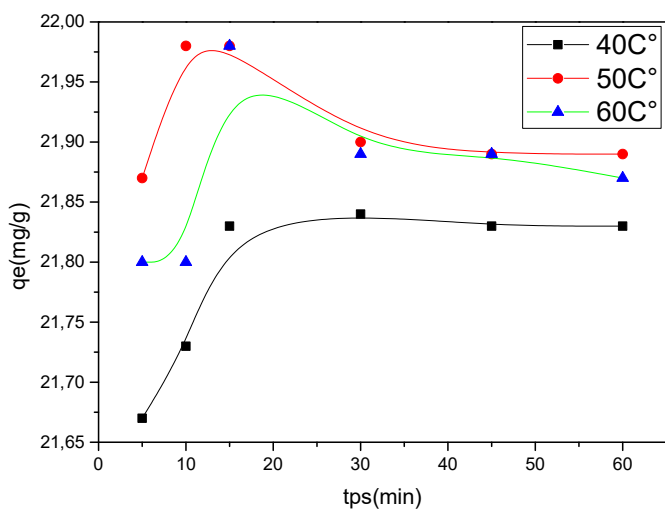


Figure .80 : Effet de température sur l'extraction de R.C
m=0,025 [R.C]= 55,73mg/L

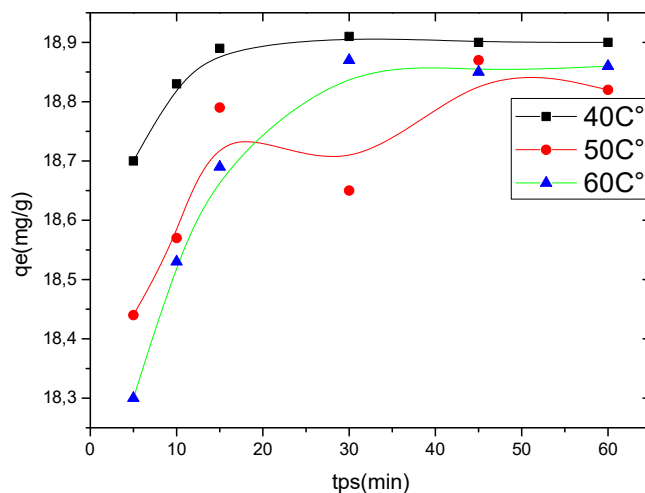


Figure .81: Effet de température sur l'extraction de R.P
m=0,025, [R.P]=48,36mg/L

On remarque que plus la température augmente, plus la rétention diminue. Ceci est en accord avec les travaux antérieurs [200].

III.1.3.8 Les paramètres thermodynamiques

La détermination des paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) de l'extraction de RP et RC par l'application, sur l'équilibre d'extraction, des relations thermodynamiques précédentes.

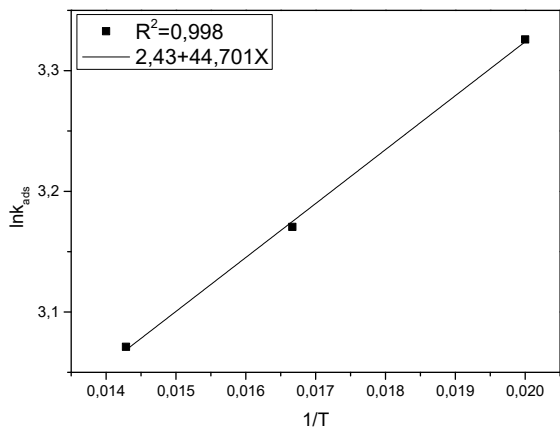


Figure .82 :lnKads en fonction de 1/T pour RC

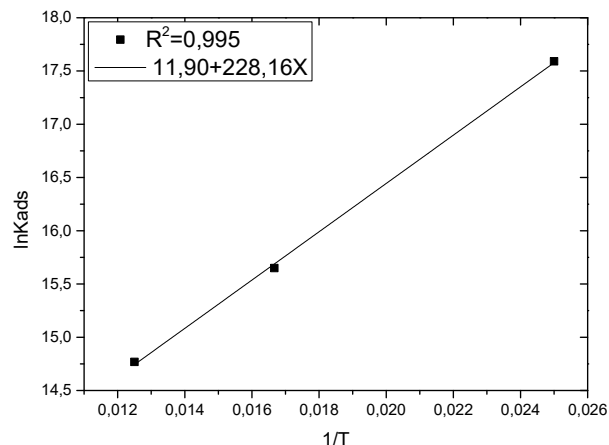


Figure .83 :lnKads en fonction de 1/T pour R P

Les résultats des paramètres thermodynamiques obtenus sont regroupés dans le **tableau .27**

Tableau .27 : les paramètres thermodynamique des colorants

Paramètres Thermodynamiques	ΔH^0 , (kcal.mol ⁻¹)	ΔS^0 , (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG^0 , (kcalmol ⁻¹)
Température(K)	-	-	298
	RC	RP	RC
	RP	RC	RP
Valeurs	-0,088	-0,453	4,83
			23,64
			-1,55
			-7,61

D'après ces résultats, on observe que l'énergie libre est négative dans tous les cas. Ceci indique que l'adsorption est spontanée quelque soit la température, le processus d'adsorption est une physisorption puisque les valeurs de ΔH^0 sont inférieures à 20 KJ/mol.

L'enthalpie libre est négative, ce qui implique que le processus de l'adsorption est exothermique, les valeurs de ΔS^0 indiquent un petit désordre pour les deux colorants.

III.1.3.9 Isothermes d'adsorption

III.1.3.9.1 Isotherme de Langmuir

La représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse à l'équilibre montre que l'isotherme est du type L (type I).

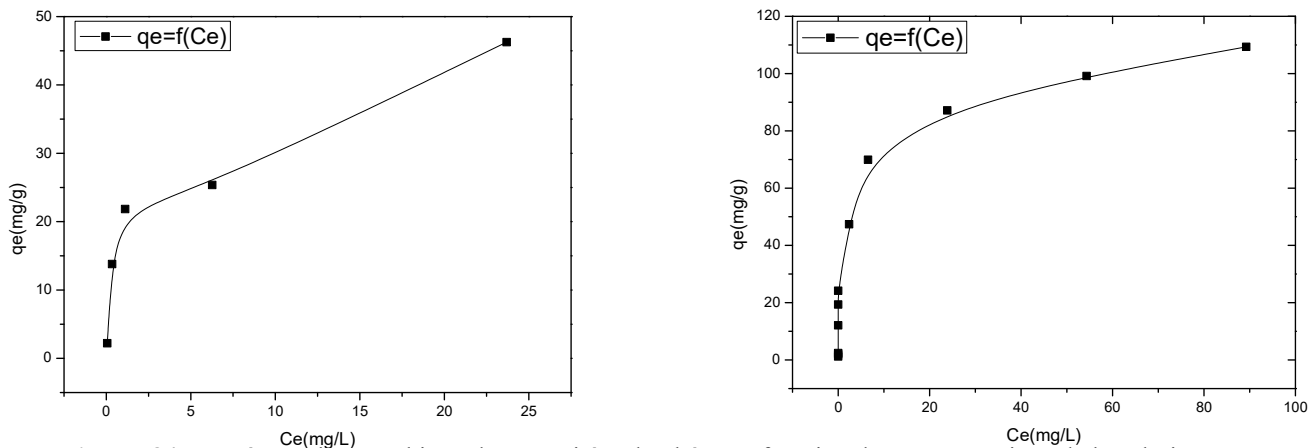


Figure .84: Représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse (RC ,RP)

L'application de l'équation (III.6) à nos résultats expérimentaux de l'étude de l'effet de la concentration initiale de RC et RP sur la capacité de sorption (q) a donné les résultats présentés dans les figures .85 et .86

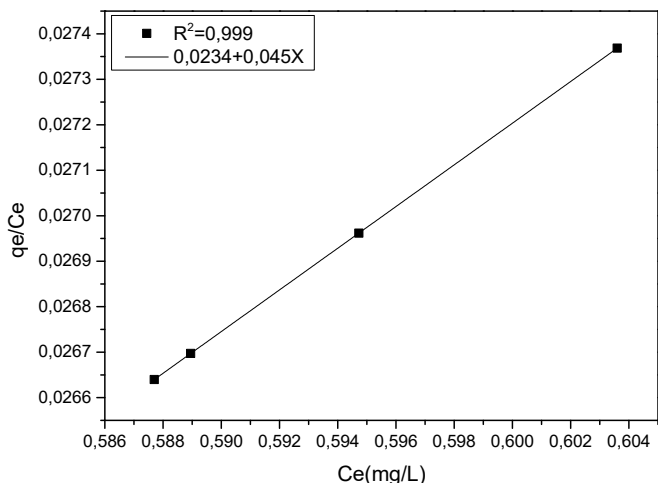


Figure .85: linéarisation selon Langmuir pour l'extraction du RC

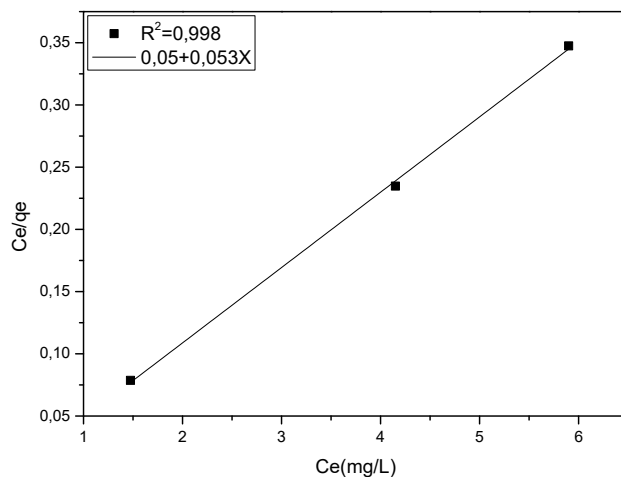


Figure .86: linéarisation selon Langmuir pour l'extraction du RP

On obtient l'équation d'une droite de pente $\frac{1}{qm}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{qmKl}$

L'équation de Langmuir peut être exprimée par un paramètre d'équilibre adimensionnel appelé, R_L .

III.1.3.9.2 Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich (III.8) est appliquée pour l'adsorption de l'ion de RC et RP sur notre HDL préparé. Les résultats expérimentaux obtenus à température ambiante sont présentés dans les Figures .87 et .88.

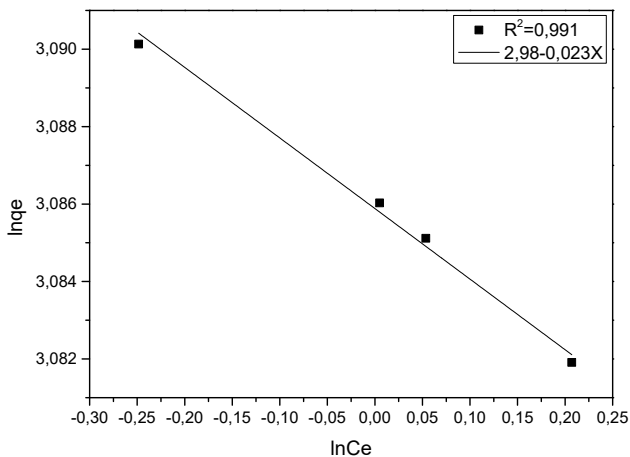


Figure .87: linéarisation selon Freundlich pour l'extraction de RC

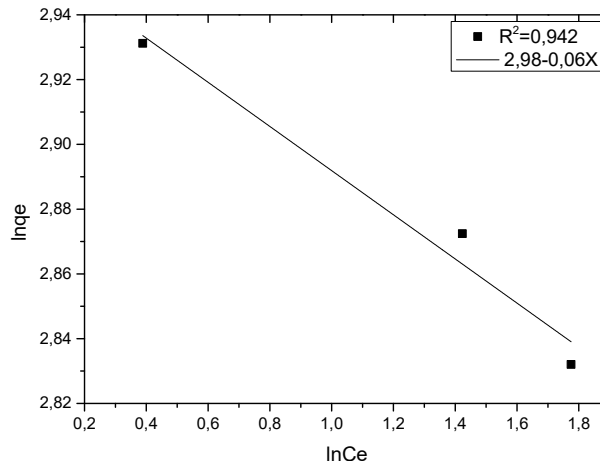


Figure .88: linéarisation selon Freundlich pour l'extraction du RP

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau .28.

Tableau .28 : les isothermes de l'adsorption

Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich			
Q _m (mg/g)		K _L (l/mg)		1/n		K _F	
RC	RP	RC	RP	RC	RP	RC	RP
22,22	18,86	0,52	0,94	-0,023	-0,06	21,75	19,68

Le modèle de Langmuir décrit fidèlement les résultats de rétention des deux colorants.

III.1.3.9.3 Isotherme de D-R

Le tracé de $\ln q_e = f(\varepsilon^2)$ nous donne la droite de la pente β , et q_s est l'ordonnée à l'origine. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau .29 et les Figures .89 et .90 présentent l'ajustement linéaire de ces lois.

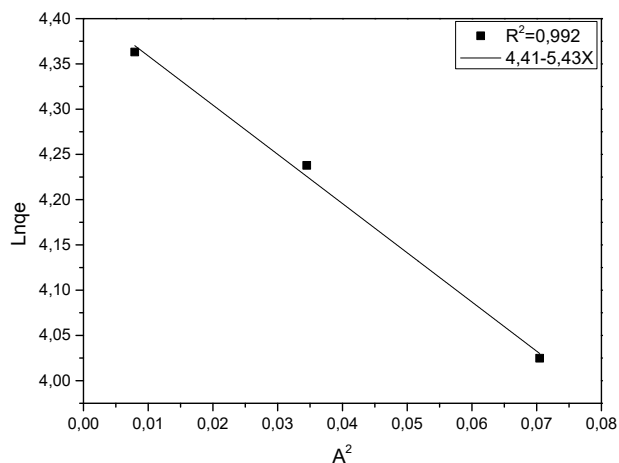


Figure .89 : modèle de (D-R) pour l'extraction du RC

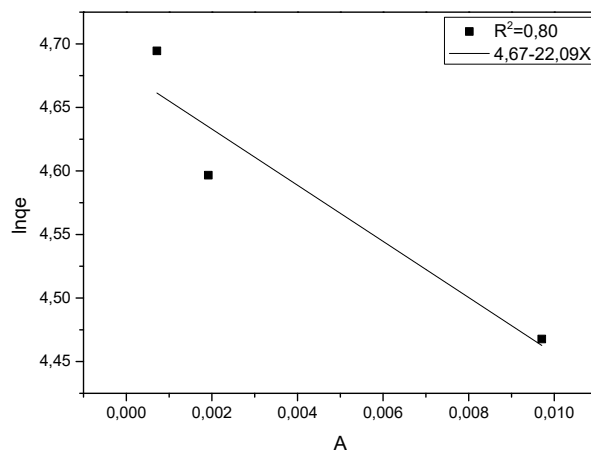


Figure .90: modèle de (D-R) pour l'extraction du RP

Tableau .29 : Isotherme de D-R des colorants

Dubinin–Radushkevich

	q_s (mg/g)	β (mol ² .kJ ⁻²)	E (kJ/mol)	R^2
RC	82,27	5,43	0,130	0,992
RP	96,54	22,09	0,032	0,803

Ces valeurs indiquent la prédominance des réactions d'adsorption de type physique ($E < 8$ kJ/mol)

III.1 .3.10 Cinétique d'adsorption

III.3.10.1 Cinétique premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre représente la relation qui lie la différence entre la capacité de rétention à l'équilibre et la capacité de rétention à un temps inférieur au temps d'équilibre et le temps d'agitation de l'adsorbant.

Les deux courbes de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps d'agitation, à des concentrations, sont représentées dans Les Figures .91 et Figure .92

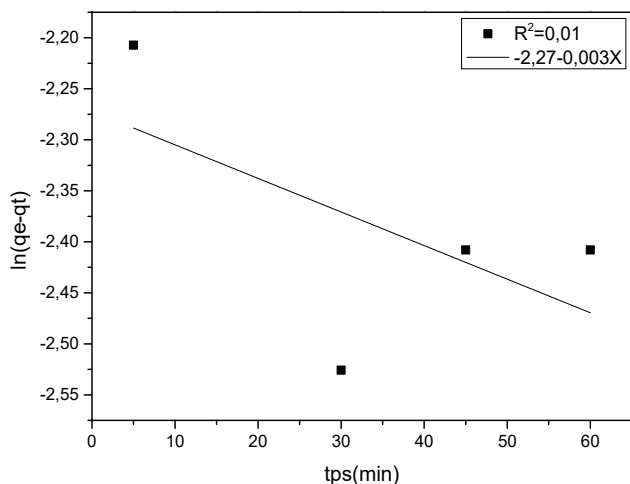


Figure .91: linéarisation du pseudo premier ordre pour RC

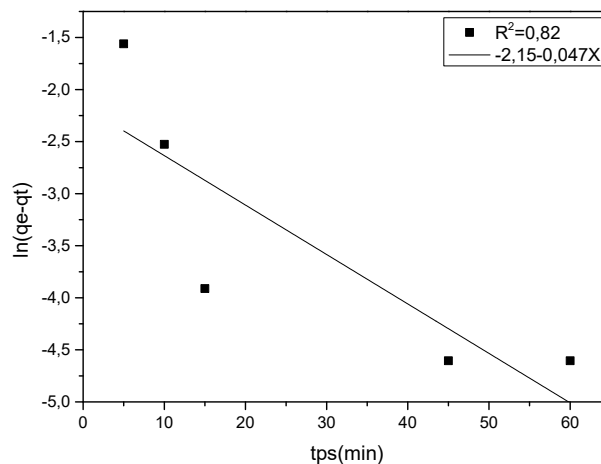


Figure .92 : linéarisation du pseudo premier ordre pour RP

III.1.3.10.2 Cinétique deuxième ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre représente la relation qui lie le rapport entre le temps d'agitation et la capacité de rétention à ce temps, inférieur au temps d'équilibre, et le temps de contact entre l'adsorbant et les polluants.

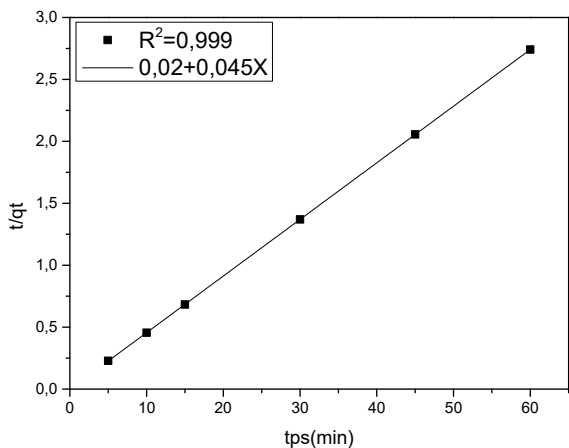


Figure .93 : linéarisation du pseudo second ordre pour RC

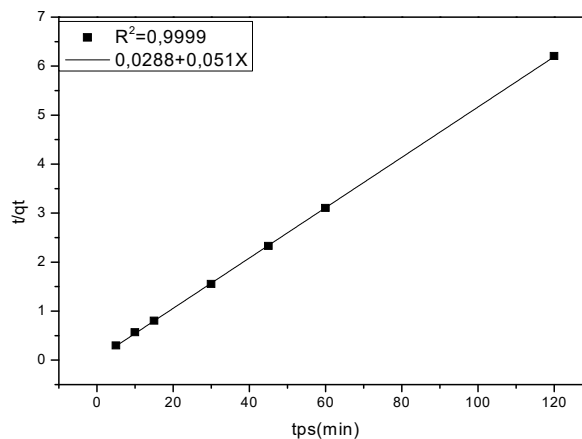


Figure .94 : linéarisation du pseudo second ordre pour RP

La courbe de $\frac{t}{qt}$ en fonction de t est présentée dans les figures

III.1.3.11 Modèle de la diffusion intra particulaire

L'ensemble des lignes issues de la fonction $q_e = f(t^{0.5})$ sur les figures ne passe pas par l'origine, ce qui montre que la diffusion du polluant dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de l'adsorption

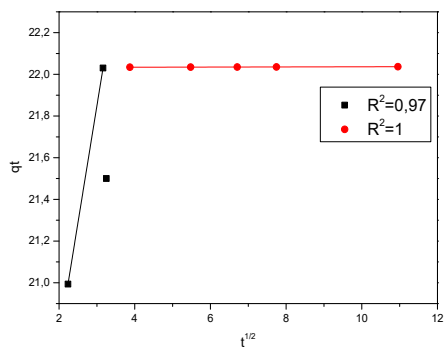


Figure .95 : Modèle de diffusion des particulaire de RC

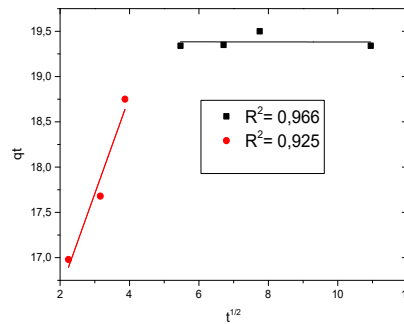


Figure .96 : Modèle de diffusion des particulaire de RP

Tableau .30 : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption des colorants sur HDL

	Qe exp (mg/g)		K1(l/min),K2(g/min .mg)		Qe (mg/g)		R ²	
	RC	RP	RC	RP	RC	RP	RC	RP
Pseudo 1 ^{er} ordre	22,08	19,34	0,003	0,047	0,10	0,11	0,01	0,82
Pseudo 2eme ordre	22,08	19,34	9,87	10,75	22,22	19,60	0,999	0,999
Model de diffusion	Qe exp(mg/g)		Kint(mg/g /min ^{1/2})		Ci(mg/g)		R ²	
	RC	RP	RC	RP	RC	RP	RC	RP
Etape 1	22,03	14,29	3,55×10 ⁻⁴	1,07	22,03	19,34	0,97	0,925
Etape 2	22,03	19,38	1,12	-3,21×10 ⁻⁴	18,50	19,34	-	0,50

III.2 Utilisation des matériaux hybride

Dans cette partie on a utilisé le matériau hybride (HDL greffé par un acide phosphonique diamminododécyle phosphonique)

III.2.1 Études paramétrique de la rétention des métaux lourds (Cd²⁺ et de Pb²⁺)

III.2.1.1 Courbe d'étalonnage

En solution aqueuse, l'Arsénazo III, de couleur violette, réagit avec les ions cadmium rapidement pour former un complexe de couleur bleue, qui absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\max} = 600 \text{ nm}$). [201]

La courbe d'étalonnage a été réalisée permettant la détermination de la concentration du polluant, en utilisant l'Arsénazo III en spectroscopie UV/Visible. On a réalisé un dosage à des différentes concentrations connues de plomb (II) avec précisions utilisant l'arsénazo (III), afin de déterminer une concentration optimale du polluant qui sera utilisée le long de cette étude. [202]

Les résultats obtenus sont représentés sur les Figures .97 et 98 :

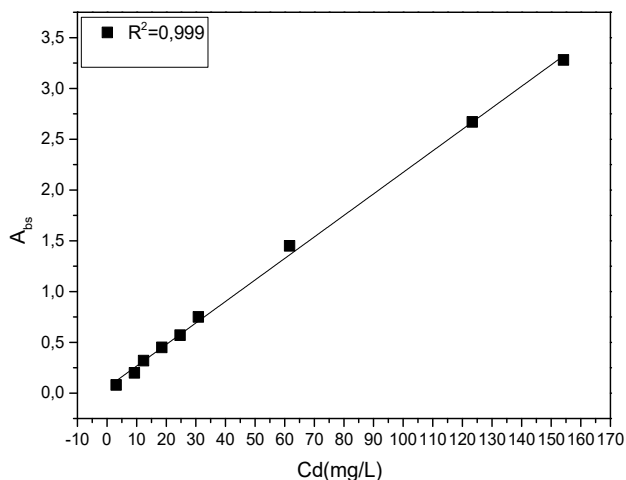


Figure.97: Courbe d'étalonnage du cd^{2+}

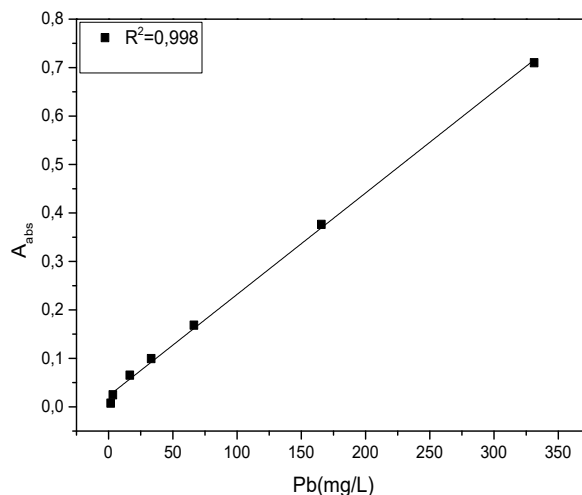


Figure .98 : Courbe d'étalonnage du pb^{2+}

La courbe ci-dessus Figure .97 et .98, est linéaire sur l'intervalle de concentration choisi, donc la loi de Beer – Lambert est vérifiée.

Une concentration en Cd^{2+} est prise égale à 10^{-4} M appartenant à la droite.

III.2.1.2 Effet de la vitesse d'agitation

L'étude de ce paramètre est réalisée à des temps allant de 0 jusqu'à 240 minutes avec une masse d'HDL greffé de 0,1 g.

Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur les Figures .99 et 100 :

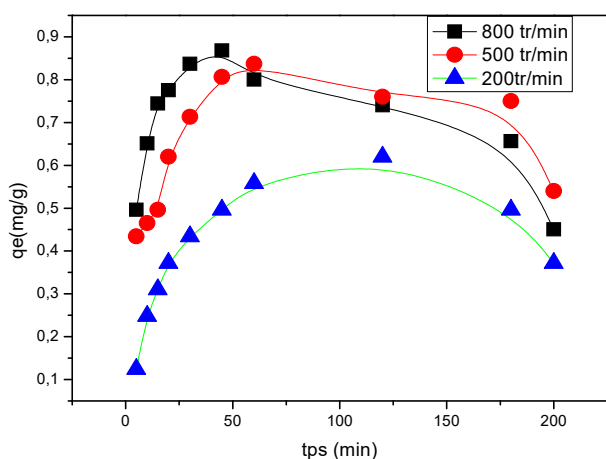


Figure .99: la quantité ad de Cd^{2+} en fonction de vitesse d'agitation $m=0,1g$ et $C=30,83mg/L$. $T=25c^{\circ}$

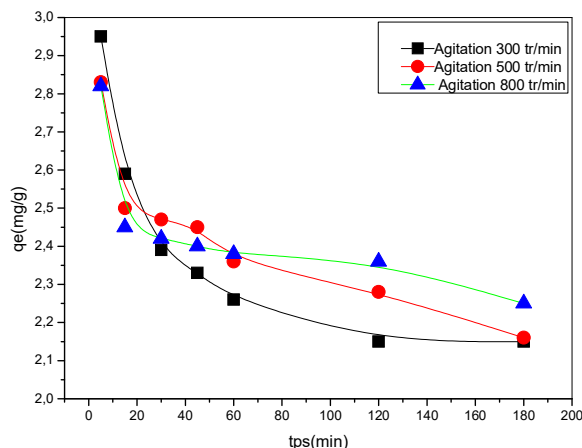


Figure .100: la quantité ad de Pb^{2+} en fonction de vitesse d'agitation $m= 0.1g$ et $C= 48.36 mg/L$. $T = 25^{\circ}C$

On remarque que plus l'agitation est forte plus le rendement d'extraction des ions Cd^{2+} est élevé ceci est en accord avec les travaux antérieurs. Le meilleur rendement obtenu est de 29% (0,9 mg/g) et une agitation de 800 tr/min pour les ions Cd^{2+}

Pour les ions de Pb^{2+} l'agitation de 300 tr / min nous a donné une quantité maximale de 2.95 mg/g (soit 80%) après 5 minutes d'agitation. Ceci est dû probablement à la présence de l'acide phosphonique qui présente des propriétés chélatantes très importante avec les métaux lourds [6].

III.2.1.3 Effet de masse

L'effet du support sur l'extraction de cadmium et plomb est réalisée de différentes quantités de HDL greffé soit (0,2-0,5 et 1g), Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur les Figures.

101 et 102.

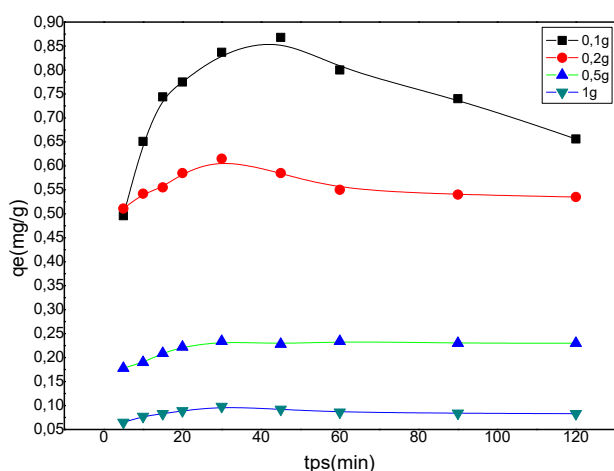


Figure .101 : Effet de masse sur l'extraction de Cd^{2+}
 $T=25C^{\circ}$, $[Cd]=30,83$ mg/L

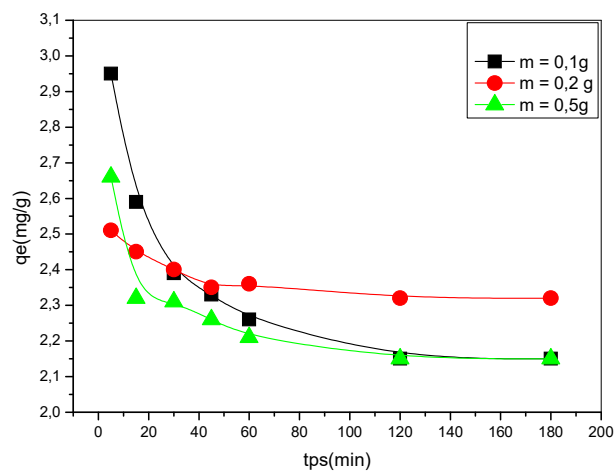


Figure .102: Effet de masse sur l'extraction de Pb^{2+}
 $T=25C^{\circ}$, $[Pb]= 33,21$ mg/L

Nous observons que le rendement maximum de 41% est obtenu avec 0,1 g de support et avec une agitation forte 800tr/min. Sauf que cette amélioration n'est pas nette pour n'utiliser qu'une petite masse d'adsorbant pour les ions de Cd^{2+}

La quantité maximale 2.95 (mg /g) est obtenu avec 0.1 g de support et avec une agitation de 300 tr/min pour les ions Pb^{2+}

III.2.1.4 Effet de pH

L'étude de l'effet du pH initial de la phase aqueuse, sur l'extraction de cadmium et plomb est réalisée par l'ajout d'une solution d'acide (HNO_3) et ajuster le pH (pH=2, 4, 6) et en gardant tous les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur les figures 103 et

104

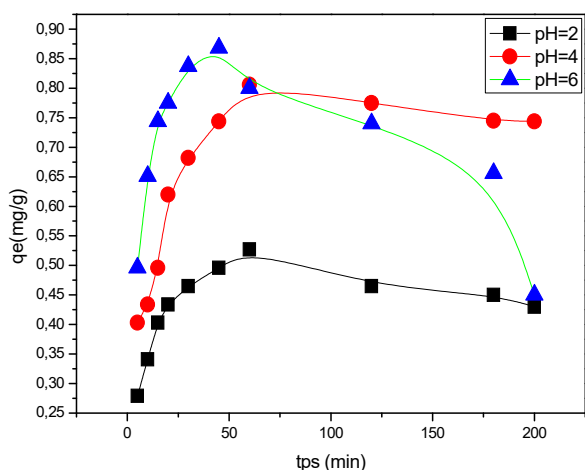


Figure .103 : Effet de pH sur l'extraction de Cd^{2+}
 $T=25C^{\circ}$, $[Cd]=30,83$ mg/L

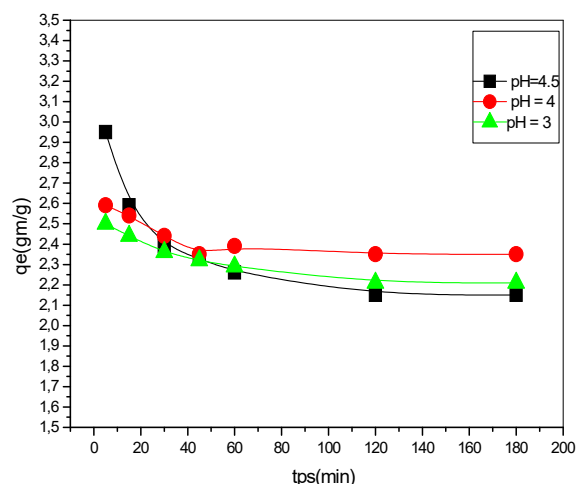


Figure .104 : Effet de pH sur l'extraction de Pb^{2+}
 $T=25C^{\circ}$, $[Pb]= 33,21$ mg/L

Plus la solution est acide, moins les ions Cd^{2+} et Pb^{2+} sont extraits ceci est probablement dû à la compétition entre les deux cations en solution (Cd^{2+} , Pb^{2+} et H^{+}) et il apparaît que les protons l'emportent.

L'acidité défavorise la rétention des métaux lourds.

III.2.1.5 Effet de sel

L'étude de l'effet de sel sur l'extraction de cadmium et plomb est réalisée en variant la concentration de $NaNO_3$ (0,01, 0,1 et 1M). Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur les figures 105 et 106.

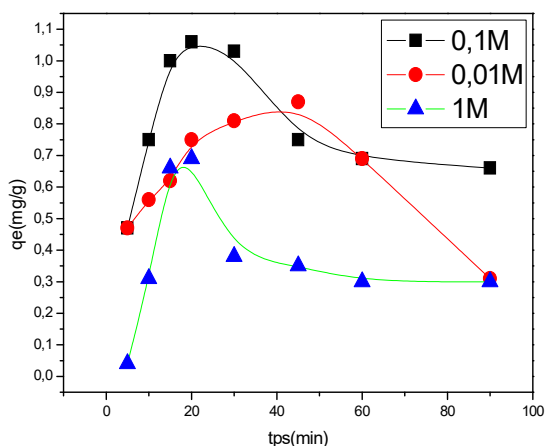


Figure .105 : Effet de sel sur l'extraction de Cd^{2+}
 $T=25C^{\circ}$, $[Cd]=30,83$ mg/L

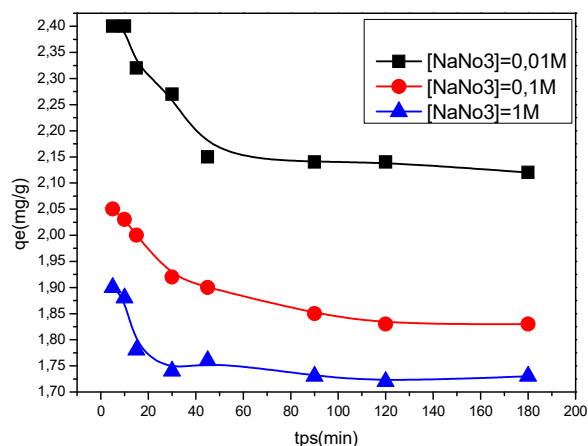


Figure .106 : Effet de sel sur l'extraction de Pb^{2+}
 $T=25C^{\circ}$, $[Pb]= 33,21$ mg/L

D'après les résultats obtenus, le meilleur rendement d'adsorption (33%) est obtenu après ajout de 0,01M de nitrate de sodium. Ceci peut être expliqué par le fait que les ions nitrates peuvent

remplacer les chlorures dans l'espace interfeuillet créant ainsi plus de place améliorant ainsi le rendement. Néanmoins les ions Na^+ entrent en compétition avec les ions Cd^{2+} et Pb^{2+} .

III.2.1.6 Effet de la température

L'effet de la température sur l'extraction de l'ion cadmium et plomb est étudié aux températures 25, 35, 45, 55 et 65 °C, les résultats obtenus sont rassemblés représentés par les figures 107 et 108.

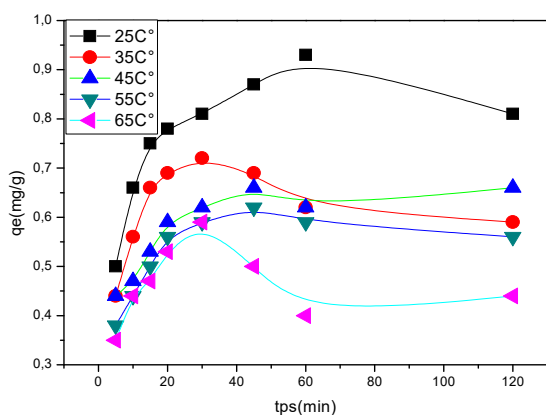


Figure .107 : Effet de température sur l'extraction de Cd^{2+}
[Cd]=30,83 mg/L

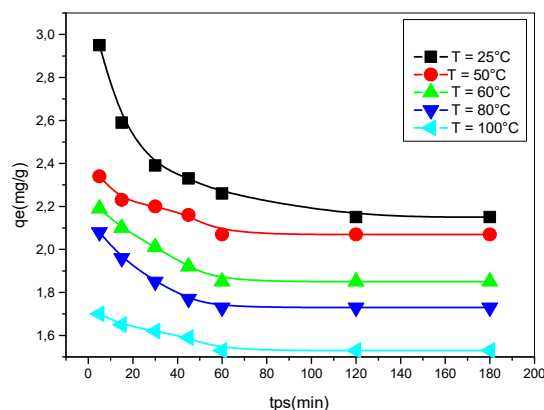


Figure .108: Effet de température sur l'extraction de Pb^{2+}
[Pb]= 33,21mg/L

Les résultats obtenus étaient prévisibles car l'adsorption est un phénomène exothermique et donc plus la température est basse plus le rendement est élevé.

III.2.1.7 Etude thermodynamique

La détermination des paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) de l'extraction de Cadmium et plomb par l'application, sur l'équilibre d'extraction, des relations thermodynamiques (III.1),(III.2),(III.3),(III.4),(III.5)

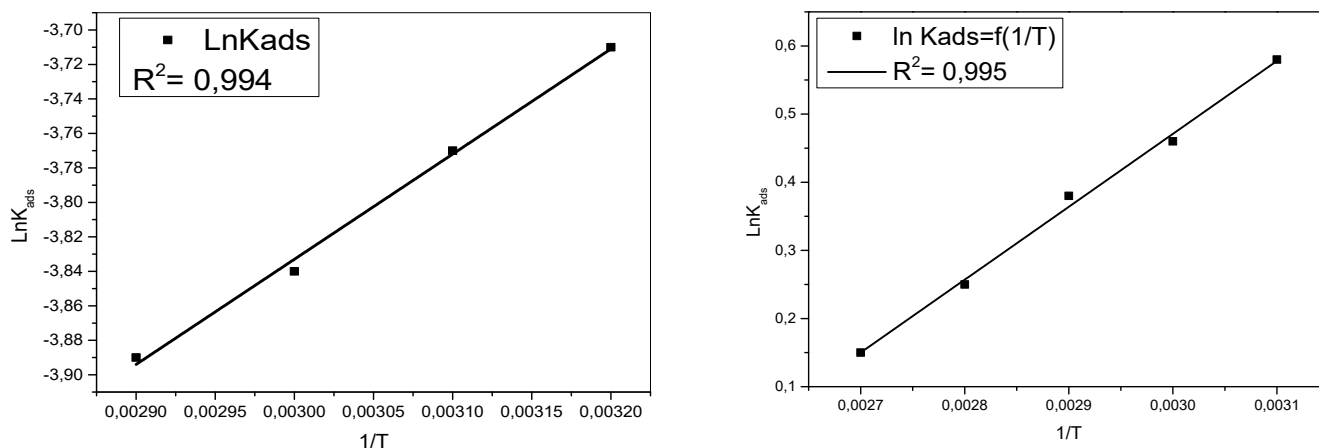


Figure .109 : $\ln K_d$ en fonction de l'augmentation de température lors de l'extraction de Cd^{2+} et Pb^{2+} .

Tableau .31 : Les différents paramètres thermodynamiques

Paramètres Thermodynamiques	ΔH^0 , (kcal.mol ⁻¹)		ΔS^0 , (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)		ΔG^0 , (kcalmol ⁻¹)	
	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺
Température(K)	-		-		298	
Valeurs	-1,216	-2,126	11,29	-5,442	-4,580	-0,50

D'après ces résultats, on observe que l'énergie libre est négative dans tous les cas. Ceci indique que l'adsorption est spontanée

L'enthalpie est négative, ce qui implique que le processus de l'adsorption est exothermique, ΔS^0 est négative, cela veut dire que les molécules du Pb^{2+} restent ordonnées au cours de processus d'adsorption et la valeur positive de ΔS^0 pour les ions de Cd^{2+} veut dire que les molécules sont désordonnées

III.2.1.8 Isotherme d'adsorption

III.2.1.8.1 Isotherme de Langmuir

L'application de l'équation (III.6) à nos résultats expérimentaux de l'étude de l'effet de la concentration initiale de Cd^{2+} et Pb^{2+} sur la capacité de sorption (q) a donné les résultats présentés dans les Figures 110 et 111.

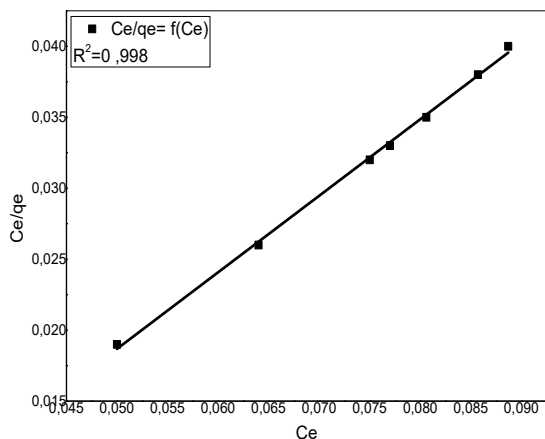


Figure .110 : linéarisation selon Langmuir du Cd^{2+}

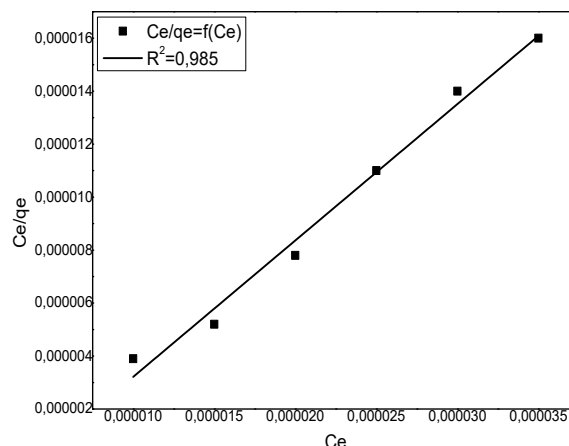


Figure .111: linéarisation selon Langmuir du Pb^{2+}

Les figures précédentes montrent que la courbe C_e/q_e en fonction de C_e est une droite.

III.2.1.8.2 Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich (III.8) est appliquée pour l'adsorption de l'ion de Cd^{2+} et Pb^{2+} sur notre HDL greffé. Les résultats expérimentaux obtenus à température ambiante sont présentés dans les Figures .112 et .113.

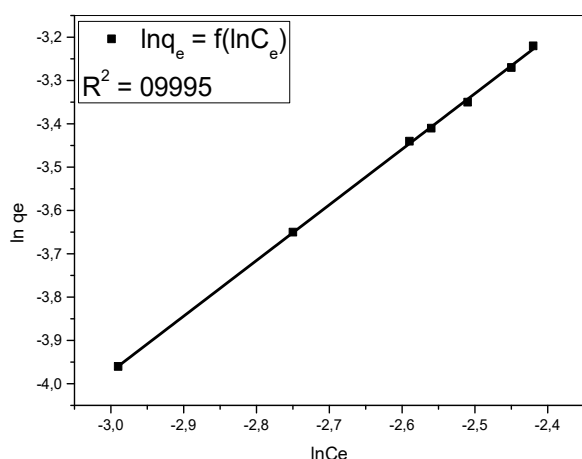


Figure .112 : linéarisation selon Freundlich du Cd^{2+}

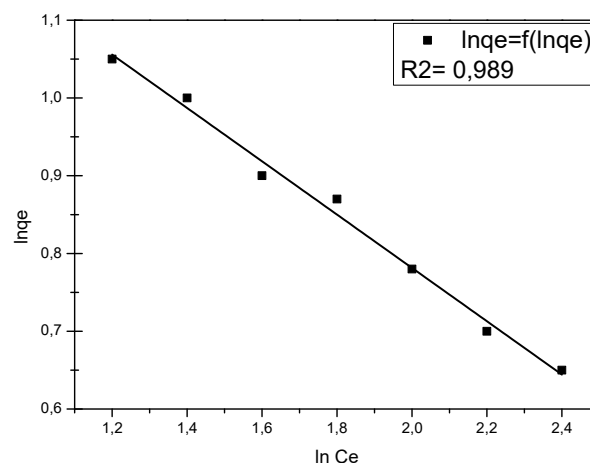


Figure .113: linéarisation selon Freundlich du Pb^{2+}

La courbe de $\ln q_e$ en fonction de $\ln q_t$ pour des concentrations de cadmium et du plomb

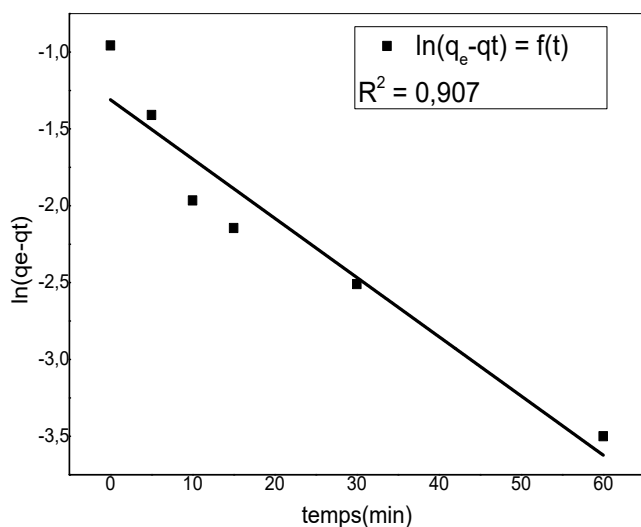


Figure.114 : linéarisation du pseudo 1^{er} ordre du Cd^{2+}

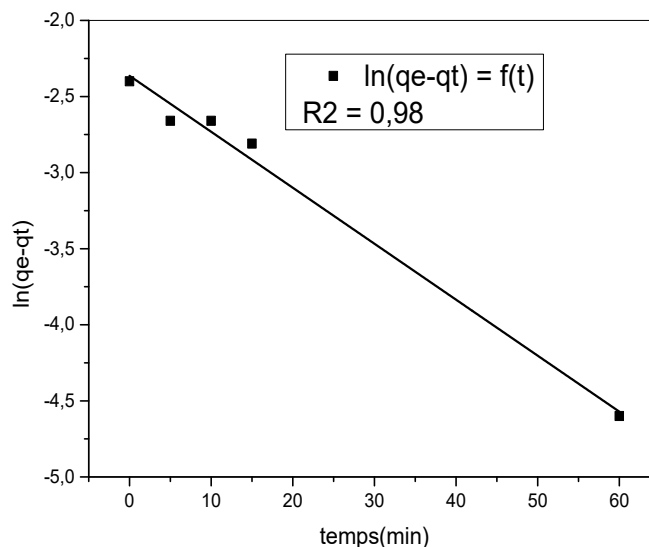


Figure .115: linéarisation du pseudo 1^{er} ordre du Pb^{2+}

différentes est une droite.

L'adsorption est confirmée par les deux modèles pour les ions de cadmium.

L'équation de Langmuir décrit fidèlement les données expérimentales de l'adsorption du pb^{2+} par HDL greffé.

III.2.1.9 Modèle cinétique

III.2.1.9.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre représente la relation qui lie la différence entre la capacité de rétention à l'équilibre et la capacité de rétention à un temps inférieur au temps d'équilibre et le temps d'agitation de l'extractant.

Les deux courbes de $\ln (q_e - q_t)$ en fonction du temps d'agitation, à des concentrations, sont représentées dans Les figures .114 et figure .115.

III.2.1.9.2 Modèle du pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre représente la relation qui lie le rapport entre le temps d'agitation et la capacité de rétention à ce temps, inférieur au temps d'équilibre, et le temps de contact entre l'extractant et les polluants.

La courbe de $\frac{t}{qt}$ en fonction de t est présentée dans les Figures .116 et 117.

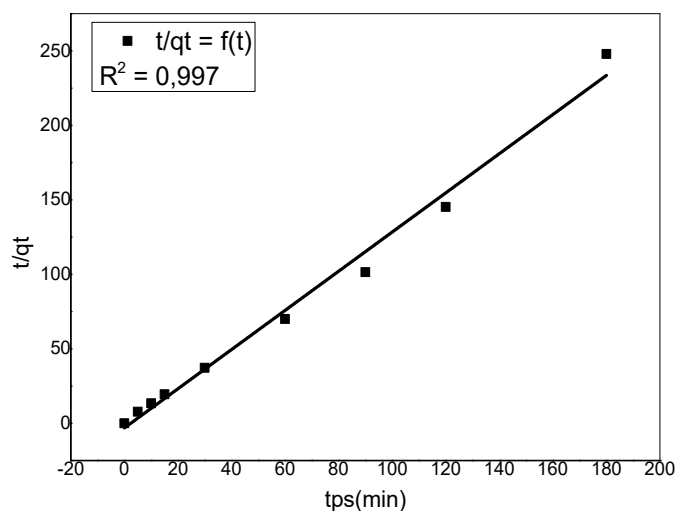


Figure .116 : linéarisation du pseudo 2^{er} ordre du Cd²⁺

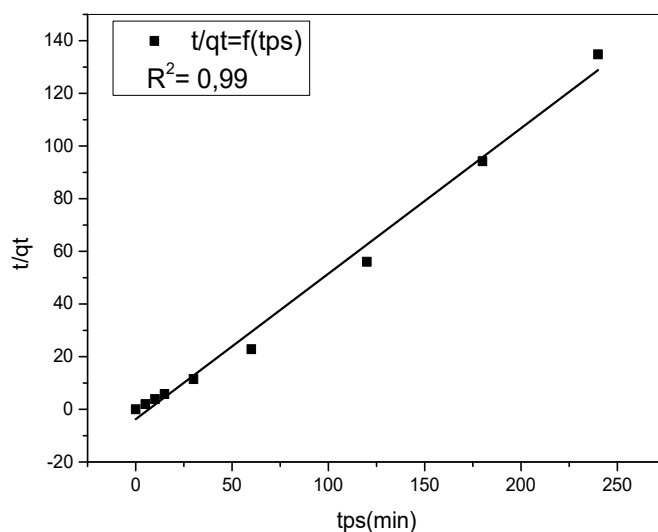


Figure .117: linéarisation du pseudo 2^{er} ordre du Pb²⁺

Dans les figures .116 et .117 on remarque que la courbe est une droite. Le coefficient de corrélation obtenu (0,997), ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique de l'extraction de l'ion du cadmium et plomb par HDL greffé. Le modèle du second ordre décrit une adsorption rapide sur les sites réactifs et une adsorption lente sur les sites de faible énergie.

III.2.1.9.3 Modèle de la diffusion intra particulaire

L'ensemble des lignes issues de la fonction $q_e = f(t^{0.5})$ sur les figures ne passent pas par l'origine, ce qui montre que la diffusion du polluant dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de l'adsorption

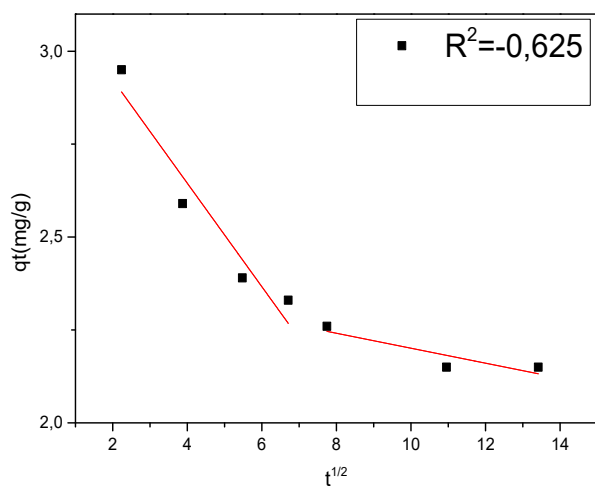


Figure .118 :linéarisation diffusion intra particulaire du Cd^{2+}

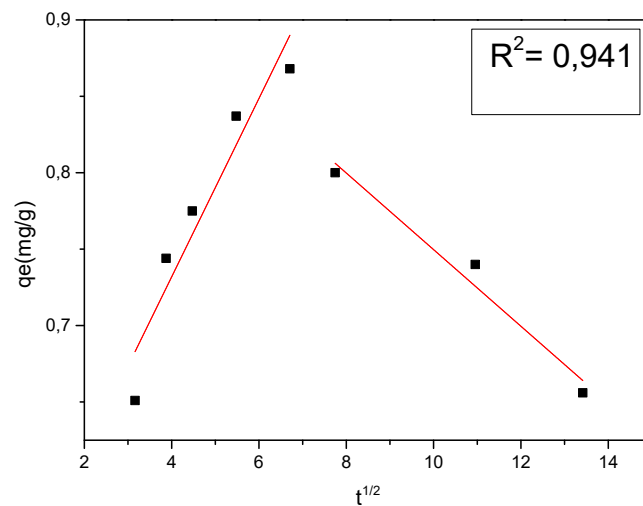


Figure .119: linéarisation diffusion intra particulaire du Pb^{2+}

Conclusion

Les HDLs et HDLS greffés se sont révélés être des bons adsorbants avec un rendement très important surtout pour les ions d' Al^{3+} , ils pourraient être utiles pour le traitement industriel aqueux

*Conclusion
générale et
perspective*

Conclusion générale et perspective

Ce travail a été mené afin de répondre à un enjeu environnemental majeur qui est la pollution des eaux et sa répercussion sur les différentes composantes de l'environnement notamment les effluents de l'industrie. Au cours de ce travail nous avons appliqué une méthode qui s'avère efficace, peu coûteuse et facile à mettre en place. Cette méthode est l'adsorption des effluents sur les hydroxydes doubles lamellaires la synthèse de ces matériaux a été réalisée par la méthode de coprécipitation. Ainsi que des matériaux hybrides en greffant les HDLs aux acides phosphoniques. Nos produits ont été caractérisés par : DRX, BET, FTIR, RMN.

La réalisation de ce projet s'est effectuée en deux étapes, une étude de rétention par des HDLs pour les ions (Al^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , rouge congo et rouge ponceau) et une étude de rétention par des HDLs greffés par un acide aminophosphonique pour les ions (Cd^{2+} , Pb^{2+}).

La première étape s'est articulée autour de trois volets : une étude cinétique, une étude de l'isotherme et une étude des effets des paramètres physicochimiques sur le phénomène d'adsorption (pH, masse de l'adsorbant et température). Nous avons utilisé deux types d'HDLs Ni-Al- CO_3 (Al^{3+} , lanthanides) et Zn-Al- SO_4 (colorants).

L'étude cinétique s'est effectuée pour estimer le temps de contact nécessaire entre adsorbant (HDLs) et adsorbé (effluents). Nous avons pu montrer que ce temps nécessaire est aux environs de 15 minutes pour la phase [Ni-Al- CO_3] et les ions d' Al^{3+} , environ de 40 minutes pour les ions lanthanides et environ de 10 minutes pour la phase [Zn-Al- SO_4] et les colorants. Trois modèles ont été testés le pseudo premier ordre et pseudo second ordre et modèle de diffusion intra-particule il s'est avéré que le pseudo second ordre représente mieux les résultats expérimentaux.

La modélisation des isothermes d'adsorption correspond bien aux données expérimentales, cependant le modèle de Langmuir s'est avéré le mieux adapté pour caractériser le comportement en L. L'isotherme D-R (Dubinin et Radushkevich) est couramment utilisé pour évaluer l'énergie libre apparente de la porosité et examiner la spécification de l'adsorption, les énergies d'adsorption calculées indiquent la prédominance des réactions d'adsorption de type physique ($E < 8$ kJ/mol) confirme l'étude thermodynamique d'après la valeur de ΔH° sont inférieure à 20 KJ/mol.

La deuxième partie consiste de tester les HDLs [Zn-Al-Cl] greffé par un acide aminophosphonique pour la rétention des métaux lourds (Pb^{2+} , Cd^{2+}) s'est avéré très efficace surtout avec les ions de Pb^{2+} avec un rendement $R=83\%$ et un rendement $R=41\%$ pour les ions de Cd^{2+}

Le temps de contact nécessaire entre la phase [Zn-Al-Cl] greffé et les ions de Pb^{2+} est aux environ de 15 min et pour les ions de Cd^{2+} est aux environ de 50 minutes.

Deux modèles ont été testé le pseudo premier ordre et pseudo second ordre et modèle de diffusion intra-particule il s'est avéré que le pseudo second ordre représente mieux les résultats expérimentaux. La modélisation des isothermes d'adsorption correspond bien aux données expérimentales, cependant le modèle de Langmuir mieux adapté pour caractériser comportement en L.

Perspective

En perspective,

- Nous comptant synthétisés d'autres hydrotalcites
- Greffés de nouvelles molécules
- Tester les matériaux obtenus vis à vis d'autres effluents
- Tester la co-précipitation de plusieurs cations dans la même solution (Solution réelle)
- Tester la rétention dynamique en utilisant les hydrotalcites et leurs matériaux hybride

Ce travail de thèse a fait l'objet des communications et publications suivantes :

Articles internationaux

- ✓ *Messaadi Mahassene; Kaid M'hamed; Kadari Mohamed; Mouffok Ben Ali; Didier Villemin. The intercalation of Zn/Al HDL by the diamino dodecyl phosphonic acid: synthesis and properties of adsorption of cadmium (2016). Advanced Materials Manufacturing & Characterization Vol 6 Issue 1*

- ✓ *Messaadi Mahassene, Kaid M'hamed, Ammam Abdelkader, Didier Villemin. Removal of congo red by a synthesized layered double hydroxide Zn-AL-SO₄. International Journal of Ecosystems and Ecology Science (IJEES) Vol. 12 (2): 553-566 (2022)*

Communication Internationale

Congrès international sur les énergies renouvelables 29-03-2017 (Tunis).

Communication nationale

- *Séminaire sur l'économie verte du développement des zones humides (SAIDA).*
- *Séminaire de L'ONA (NAAMA).*
- *Journée de biologie (Ain Hadjar SAIDA).*

Références bibliographiques

- [1] V.K. Gupt, Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management* 90 2313–2342.
- [2] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros. (2004) Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.* 30 953–971.
- [3] H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P.Vats, U.C. Banerjee, (2005) Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 35 p219–238.
- [4] Wilde EW, Berry CJ, Goli MB_. (2002) Toxicity of gadolinium to some aquatic microbes. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* ; 68(3): 420-7.
- [5] M.A.Didi, M.Kaid, D.Villemin. (2008) Dodecylhydroxydiphosphonic acid for Solvent Extraction.; *Solvent Extract and Ion Exchange.*, 26,113-127.
- [6] Messaadi Mahassene; Kaid M’hamed; Kadari Mohamed ; Mouffok Ben Alia ; Didier Villemin (2016) . *Advanced Materials Manufacturing & Characterization Vol 6 Issue 1.*
- [7] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, (1991)*Catal. Today*, pages 173-301.
- [8] E.Manasse, *Atti. Soc. Toscana*, (1915) *SC. Nat. Proc. Verb.*, pages 24, 92.
- [9] A. de Roy, C. Forano, J.P. Besse, V. Rives, editor,(2001) *Layered Double Hydroxides : presentand Future*, Nova science Publishers, New York,
- [10] R. Allmann, *Acta Cryst*, (1968),a new rhombohedral polytype,12 R,of cadmium iodide B 24, 972-977.
- [11] H.F.W. Taylor, *Miner*, (1969) preparation and characterization Zn-Al hydrotalcite like colmpound *Mag.*, 37, 338.
- [12] H.F.W. Taylor, *Miner*, (1973) Preparation and Activity of Cu–Al Mixed Oxides via Hydrotalcite-like Precursors for the Oxidation of Phenol Aqueous Solutions *Mag.*, 39, 377.
- [13] X. Duan, D.G. Evans,D.M.P. Mingos, editor,(2005) *Layered Double Hydroxides: structure and bonding*, Springer Berlin Heidelberg, New York.
- [14] R.M. Martin-Aranda., M.L. Rojas-Cervantes., A.J. Lopez-Peinado., J.de D Lopez- Gonzalez. (1993) *J. Mol. Catal.*, 85.253.

-
- [15] J.S. Beck, J.C.Vartuli, W.J.Roth, M.E.Leonowicz, C.T.Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 10834.
- [16] I. Matos, E. Pérez-Mayoral, E. Soriano, A. Zukal, R. M. Martín-Aranda, A. J. Lopez-Peinado, I. Fonseca, J. Cejka. *Chem. Eng., J.*, 161 377.
- [17] I. Sobczak, M. Ziolk, E. Pérez-Mayoral, D. Blasco-Jiménez, A. J. Lopez-Peinado, R.M. Martín-Aranda, (2012). *Catal. Today*, 179. 159.
- [18] C. TIAR, (2010). «Etude de l'élimination du 2, 4,5 trichlorophénol sur les hydroxydes doubles lamellaires organophiles », mémoire de magistère en chimie, Université de Ferhat Abbas, Sétif.
- [19] H.Tamura, J. Chiba, M. Ito, T. Takeda, S. Kikkawa, Y. Mawatari, M. Tabata, (2006), *Journal of Colloid and Interface Science*, 300, 648–65.
- [20] D. Blasco-Jimenez, I. Sobczak, M. Ziolk, A. J. Lopez-Peinado, R. M. Martin-Aranda, (2010). *Catal. Today*, 152. 119.
- [21] D. Blasco-Jiménez, A. J. Lopez-Peinado, R. M. Martin-Aranda, M. Ziolk, I. Sobczak, (2009). *Catal. Today*, 142. 283.
- [22] A. Rimola, D. Costa, M. Sodupe, J.-F. Lambert, P. Ugliengo, (2013). *Chem. Rev.*, 113. 4216.
- [23] F. Tielens, C. Gervais, J.-F. Lambert, F. Mauri, D. Costa, (2008) *Chem. Mater.*, 20 3336.
- [24] P. Ugliengo, M. Sodupe, F. Musso, I.J. Bush, R. Orlando, R. Dovesi, (2008). *Adv. Mater.*, 20.4579.
- [25] Y.L. Zhao, S.Koppen, T. Frauenheim. *J. Phys.*, (2011). *Chem. C*, 115. 9521.
- [26] M. Nonella, S. Seeger, (2010). *Chem. Phys.* 378.73.
- [27] A. Rimola, M. Sodupe, P. Ugliengo, *J. Phys.*, (2009). *Chem. C*, 113.5741.
- [28] T.P.M. Goumans, C.R.A. Catlow, W.A. Brown. *J.*, (2008). *Chem. Phys.*, 128. 134709.
- [29] H. Guesmi, F. Tielens. *J. Phys.*, (2012). *Chem. C*, 116.994.
- [30] S. Bordiga, I. Roggero, P. Ugliengo, A. Zecchina, V. Bolis, G. Artioli, R. Buzzoni, G. Marra, F. Rivetti, G. Spano, C. Lamberti. *J.*, (2001). *Chem. Soc. Dalton Trans*, 342. 3921.

-
- [31] V. Bolis, C. Busco, P. Ugliengo. J. Phys, (2006). Chem. B, 110 . 14849.
- [32] C.A. Demmelmaier, R.E. White, J.A. van Bokhoven, S.L. Scott,(2009). J. Catal., 262.44.
- [33] J. Handzlik,R. Grybos, F. Tielens. J. Phys,(2013).Chem. C, 117. 81-38
8149
- [34] C. Mousty, F. Leroux, Recent Pat. Nanotechnol., 6 (2012) 174-192.
- [35] M. Bouziani, (2006) L'eau dans tous ses états, édition Dar El Gharb.
- [36] J. B. Sirven: (2006) Détection des métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS), Bordeaux-France.
- [37] P. Jennrich, Schwermetalle – Ursache für Zivilisationskrankheiten, (2007).Les métaux lourds cause de maladies de civilisation, Editions Co'med, Hochhei.
- [38] L. Sanita Di Toppi et R . Gabbrielli, (1999), Response to cadmium in higher plants. Environ Exp. Bot. 41, 05-130.
- [39] D. Baize et T. Sterckeman, (2001),Of the necessity of knowledge of the natural pedogeochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. Sci. Tot. Environ. 264, 127-139.
- [40] K. D. El-Djabine(Constantine; 06/Nat/2005) Evaluation et comportement des métaux lourds (Cd – Cr – Cu – Ni – Pb – Zn et Mn) dans les sols à vocation agricole et végétation naturelle soumise à une pollution atmosphérique (El-Hadjar – Annaba – Algérie), Influence de la végétation sur la dynamique de ces métaux.
- [41] P. Andujar, L. Bensefa-Colas, A. Descatha,(2009) Acute and chronic cadmium poisoning; RevMed Interne.
- [42] A. Pichard,(2004)Cadmium et ses dérivés; INERIS;
- [43] J. M. Brignon: Mai,(2005) Cadmium et ses dérives; INERIS–DRC–MECO.
- [44] A. Damien: Paris,(2006)guide du traitement des déchets; 4eme édition; DUNOD;.
- [45] V. M. Fthenakis,(2004). Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production; Renewable and Sustainable Energy Reviews; 8; 303–334.
- [46] R. Lauwerys ,(2007).Toxicologie industrielle et intoxication professionnelles. Edition Masson , P :203-225.
- [47] Bliefert et Perraud,(2009) *Chimie de l'environnement deuxième édition*, Boeck .

-
- [48] International Lead and Zink Study Group (2009) (Groupe d'Étude International du Plomb et du Zinc).
- [49] PROJET COBIAS,(2009)deliverable D14.version finale BRGM/5740-FR.
- [50] CorridorLoretta Y. L(February 2009)Retention Capacity and Environmental Mobility of Pb in Soils along Highway, pp 211–227 Volume 170. [51] Micak N,(2001).Total and organic lead distribution in water, sediment and organism from theeastern. Adriatic coast. Chemical speciation and bioavailability; (1314), p 121-128.
- [52] Desnous S,(1998).Le plomb dans les réseaux de distribution d'eau potable. Mem. DUESS,DEP, univ. Picardie, Amiens, 52 p.
- [53] Harter. R.D,(1983).Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zink and nickel soil. SOC,Am jour, 47, p.47-51.
- [54] Le plomb dans l'environnement quel risque pour la santé (INSERM, 1999)
- [55] Fréjaville J.-P., Garnier R., Jaeger A., Flammarion Médecine-Sciences, 5ème édition, Paris(2000). Sous-Direction des pathologies et de la santé ,Bureau des maladies chroniques enfants et vieillissement (SD5D).
- [56] Lanthony J,(1960) L'Aluminium et les alliages légers. Paris : Presses Universitaires de France, ; 113p.
- [57] Breuer H,(2000)Généralités et chimie minérale. In : Breuer H, ed. Atlas de la chimie. Paris : Librairie Générale Française, : 15- 125.
- [58] Yokel RA,(2003) Aluminium chelation : chemistry, clinical, and experimental studies and the search for alternatives to deferrioxamine. J Toxicol Environ Health. ; 41 : 131- 174.
- [59] Grinberg I,(1994) l'aluminium un si léger métal. Paris, Gallimard,; 128 p.;
- [60] Severus H, (1989) The Use of Aluminium–Especially as Packaging Material- in the Food Industry. Aluminium in food and environment, proceeding, Royal society of chemistry, London. 88-101.
- [61] Rao Jagannatha KS and Rao VG,(1995) Aluminium leaching from utensils – a kinetic study. Internat J Food Sci Nutr.; 46 : 31-38.
- [62] Lione A,(1985)Aluminum toxicology and the aluminum-containing medications. Pharm Ther.; 29 : 255-285; -188.

-
- [63] Alfrey AC, (1976) Le Gendre GR and Kaehny WD. The dialysis encephalopathy syndrome: Possible aluminium intoxication. *N Engl J Med.*; 294 : 184.
- [64] Pennington JAT and Schoen SA,(1995)Estimates of dietary exposure to aluminium. *Food Addit Contam.*; **12**(1): 119-128.
- [65] Fimreite N, Hansen OQ and Pettersen HC, (1997) Aluminium concentrations in selected foods prepared in aluminium cookware, and its Implications for human health. *Bull Environ Contam Toxicol.*; **58** : 1-7.
- [66] Buclez B,(1997)L'aluminium au contact des aliments et la santé. *Ann Fals Exp Chim.*; **90**: 207-216.
- [67] Calop J, (1975) Les éléments trace dans les poussières atmosphériques recueillies en milieu urbain. Thèse de pharmacie, Grenoble.
- [68] Sandell EB and Onishi H, (1977)Photometric determination of traces of metal.; 4ème Ed. New York, Wiley et Sons.
- [69] Scott N,(2003)l'Aluminium et la santé. ARAP, Agriculture and Agri- Food, Canada, Ottawa.,; 4p.
- [70] Bérubé D and Brûlé DG,(1999)A field aluminium speciation method to study the aluminium hazard in water. *Fresenius J Anal Chem.*; **363** : 566-570.
- [71] Gauthier E, Fortier I, Courchesne F, Pepin P, Mortimer J and Gauvreau D,(2000)Aluminum forms in drinking water and risk of Alzheimer's disease. *Environ Res.*; **84** : 234-246.
- [72] Harasick RF,(1995)Trunk line condition assessment programme, Proceeding of the American Water Works Association, Annual Conference, AWWA, Denver, Colorado, USA.
- [73] Krishnan SS, McLachlan DR, Krishnan B, Fenton SS and Harrison JE,(1988)Aluminum toxicity to the brain. *Sci Total Environ.*; **71**: 59-64.
- [74] Zatta PF, Nicolini M, and Corain ,(1991)Aluminium (III) Toxicity and Blood-Brain Barrier Permeability. In : Nicolini M, Zatta PF, Corain B, eds. *Aluminium in chemistry, Biology, and Medicine*. Cortina international, Verona (Raven Press, New York),: 97-112.
- [75] Aremu DA and Meshitsuka , (2005) Accumulation of aluminum by primary cultured astrocytes from aluminum amino acid complex and its apoptotic effect. *Brain Res.*; **1031** : 284-296.

-
- [76] Karilik SJ, Eichhorn GL, Lewis PN and Crapper DR,(1980)Interaction of AluminiumSpecies with Deoxyribonucleic Acid. *Biochemistry*.; **19** : 5991- 5998.
- [77] Wu J, Du F, Zhang P, Khan IA, Chen J and Liang Y,(2005)Thermodynamics of the interaction of aluminum ions with DNA: implications for the biological function of aluminum. *J Inorg Biochem*.; **99** : 1145-1154.
- [78] Crapper DR, Krishnan SS and Dalton AJ, (1973) Brain aluminum distribution in Alzheimer'sdisease and experimental neurofibrillar degeneration. *Science*.; **180** : 511-513.
- [79] Crapper DR, Quittkat S, Krishnan SS, Dalton AJ, De Boni U,(1980)Intranuclear aluminiumcontent in Alzheimer's disease, dialysis encephalopathy and experimental aluminiumencephalopathy. *Acta Neuropathol (Berl)*.; **50** : 19-24. [80] Wedrychowski A, Schmidt WN and Hanilica LS,(1986)The in Vivo Cross-linking of Proteins and DNA by Heavy Metals. *J Biol Chem*.; **261** : 3370-3376.;
- [81] JKosagi S, Jagannatha R, Bachoti Sridhara R, Daesety V and Kanteti VSP ,(1993)Alterationof superhelical state of DNA by Aluminium(Al). *Biochim Biophys Acta*.; **1772** : 17-20.
- [82] Dunstan CR, Hills E, Norman AW, Bishop JE, Mayer E, Wong SY, Johnson JR, George CR, Collett P and Kalowski S,(1985)The pathogenesis of renal dystrophy : role of vitamin D,aluminium, parathyroid hormone, calcium and phosphorus. *Q J Med*.; **55** : 127-144.
- [83] Savory J and Wills MR,(1984) Dialysis fluids as a source of aluminium accumulation. *Contrib Nephrol*.; **38**: 12-23.
- [84] Mahieu ST, Navoni J, Millen N, del Carmen Contini M, Gonzalez M and Elías M. (2004) Effects of aluminum on phosphate metabolism in rats: a possible interaction with vitaminD3 renal production. *Arch Toxicol*.; **78** : 609-616.
- [85] Martyn CN,(1992) The epidemiology of Alzheimer's disease in relation to aluminium Aluminium in Biology and Medicine. *Ciba Foundation Symposium*.; **169** : p.69.
- [86] Salamon R and Dartigues JF,(1999)Epidemiology of Alzheimer's disease : the Paquid experience. *Bull Acad Natl Med*.; **183** : 129-140.
- [87] Castor, S.B. and Hedrick, J.B, (2006) Rare Earth Elements. *Industrial Minerals Volume, 7th Edition, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, Colorado, 769-792*).
- [88] Habashi F,(1997) Handbook of extractive metallurgy, vol 3. Wiley-VCH, Toronto. 1759 p.
- [89] Chakhmouradian & Wall, , (october 2012) elements vol. 8, pp. 333–340,

-
- [90] Cotton S, (2006) Lanthanide and actinide chemistry. John Wiley & Sons LTD, West Sussex, United Kingdom. 263 p.
- [91] Goonan TG (2011) Rare earth elements-end use and recyclability. USGS, États-Unis. 22 p
- [92] Binnemans K, Jones PT, Blanpain B, Van Gerven T, Yang Y, Walton A & Buchert M (2013) Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of Cleaner Production* 51:1-22.
- [93] Schijf J,(1992) Aqueous geochemistry of the rare earth elements in marine anoxic basins. *Geologica Ultraiectina* 85:1-256.
- [94] Dodson JR, Hunt AJ, Parker HL, Yang Y & Clark JH, (2012) Elemental sustainability: Towards the total recovery of scarce metals. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 51:69-78
- [95] EPA, (2012) Rare earth elements: a review of production, processing, recycling, and associated environmental issues. EPA 600/R-12/572. US Environmental Protection Agency, US. 135 p
- [96] Kulaksiz S & Bau M, (2013) Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers. *Earth and Planetary Science Letters* 362:43-50.
- [97] Gonzalez V, Vignati DAL, Leyval C & Giamberini L, (2014) Environmental fate and ecotoxicity of lanthanides: Are they a uniform group beyond chemistry? *Environment international* 71(0):148-157.
- [98] Xinde C, Xiaorong W & Guiwen Z, (2000) Assessment of the bioavailability of rare earth elements in soils by chemical fractionation and multiple regression analysis. *Chemosphere* 40(1):23-28.
- [99] Sneller FEC, Kalf DF, Weltje L & Van Wezel AP, (2000) Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for rare earth elements (REEs). (National Institute Of Public Health And The Environment).
- [100] Weltje L, Verhoof LRCW, Verweij W & Hamers T, (2004) Lutetium speciation and toxicity in a microbial bioassay: Testing the free-ion model for lanthanides. *Environmental Science & Technology* 38(24):6597-6604.
- [101] Hirano S, Suzuki KT ,(1996)Exposure, metabolism, and toxicity of rare earths and related compounds. *Environ. Health Perspect.*; 104 (S1):185-95

-
- [102] Wilde EW, Berry CJ, Goli MB ,(2002)Toxicity of gadolinium to some aquatic microbes. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*; 68(3): 420-7
- [103] Babula P, Adam V, Opatrilova R et al.,(2008)Uncommon heavy metals, metalloids and their plant toxicity. *Environ. Chem. Lett.*; 6(4):189-213
- [104] Briner W, Rycek RF, Moellenberndt A et a,(2000)Neurodevelopmental effects of lanthanum in mice. *Neurotoxicol. Teratol.*; 22(4):573-81
- [105] Feng L, Xiao H, He X et al,(2006)Neurotoxicological consequence of long-term exposure to lanthanum. *Toxicol. Lett.*; 165(2): 112-20
- [106] Damment SJP, Cox AG, Secker R ,(2009)Dietary administration in rodent studies distorts the tissue deposition profile of lanthanum carbonate; brain deposition is a contamination artefact? *Toxicol. Lett.*; 188(3):223-9.
- [107] Yang J, Liu Q, Zhang L_ et al,(2009) Lanthanum chloride impairs memory, decreases pCaMK IV, pMAPK and pCREB expression of hippocampus in rats. *Toxicol. Lett.* ; 190(2):208-14.
- [108] Che Y, Cui Y, Jiang X_,(2009)Effects of lanthanum chloride administration in prenatal stage on one-trial passive avoidance learning in chicks. *Biol. Trace Elem. Res.*; 127:37-44.
- [109] He X, Zhang Z, Zhang H et a,(2008)Neurotoxicological evaluation of long-term lanthanum chloride exposure in rats. *Toxicol. Sci.*; 103(2):354-61.
- [110] Yuguan Z, Min Z, Luyang L, Zhe J, Chao L, Sitao Y, Yanmei D, Na L & Fashui H, (2009) Effects of cerium on key enzymes of carbon assimilation of spinach under magnesium deficiency. *Biol Trace Elem Res* 131(2):154-164.
- [111] Abraham JL, Thakral C, (2008) Tissue distribution and kinetics of gadolinium and nephrogenic systemic fibrosis. *Eur. J. Radiol.*; 66(2):200-7
- [112] Thomsen HS . Is NS,(2008)only the tip of the “gadolinium toxicity” iceberg? *J. Magn. Reson. Imaging*; 28(2):284-6..
- [113] Les effets neurotoxiques des terres rares : avancées récentes Pierre-Marie BADOT)
- [114] WELHAM., (2000). The theory of dyeing (and the secret of life). *J. Soc. Dyers Colour*, Vol 116, p140-143.
- [115] INRS, (2004). *Dermatoses professionnelles aux colorants, document pour le médecin de travail N°100*, France, 4^{ème} trimestre.
- [116] ROBERT D., PARRA S., PULGARIN C., KRZTON A., WEBER J.V, (2000). *appl. surf. sci*, vol 167, p51-58.

-
- [117] GUILLARD C., LACHHEB H., HOUAS A., KSIBI M., ELALOUI M., HERRMANN J.M, (2003). Photochem. Photobiol. A: Chem, Vol 158, p27-36.
- [118] BARKA N, (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, p40-65.
- [119] REDDY M C, (2006). Removal of direct dye from aqueous solution with an adsorbent made from tamarind fruit shell, an agricultural solid waste, J. Sci. Ind. Res, Vol 65, p443-446.
- [120] SALLEH M A M., MAHMOUD D K., KARIM W A., IDRIS A, (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, Desalination, Vol 280, p1-13
- [121] SHORE J., (1990). Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties. Volume 1-colorants. BTTG-Shirley, Society of dyers and colourists, Manchester, Angleterre.
- [122] ERRAIS E, (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse Université de Strasbourg, France, p75-86.
- [123] MANSOURI L, (2010). Dégradation des matières organiques (colorants) en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancés, Thèse de Magister, Université Badji mokhtar Annaba, p 23-27.
- [124] W.T. Tsai, C.Y. Chang, M.C. Lin, S.F. Chien, H.F. Sun, M.F. Hsieh, (2001) Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste ZnCl₂ activation, Chemosphere 45, 51–58
- [125] Bouraada, M. Lafjah, M.S. Ouali, L.-C, (2008). de Menorval, Basic dye removal from aqueous solutions by dodecylsulfate- and dodecyl benzene sulfonate intercalated hydrotalcite, J. Hazard. Mater. 153, 911–918
- [126] S.M.Venkat, (2007). Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dyes from aqueous solution —; J. Dyes and Pigments, 13, 269-278
- [127] Wang, M., Zhang, J., Ding, N., Chen, (2014), Detection of Ponceau 4R in foods based on an expanded graphite paste electrode. Intern. J. Environ. Anal. Chem., Vol. 94, pp. 223-232.
- [128] Amin, A., Abdel hameid, H., Abd elstar, H, (2010) Effect of food azo dyes tartrazine and carmoisine on biochemical parameters related to renal, hepatic function and oxidative stress biomarkers in young male rats. Food and Chemical Toxicology, Vol. 48, pp.2994–2999.

-
- [129] Meyer, O., Hansen, E.V,(1975)A study of the embryo toxicity of the food colour Ponceau 4R in rats. Toxicology, , Vol. 5, pp. 201-207.
- [130] Momma, J., Kawamata, K., Takada, K., Horiuchi, S., Tobe, M,(1981)A study on teratogenicity of new coccine, Food Red No. 102, in mice. Bull. Natl. Inst. Hyg. Sci, , Vol. 99, pp. 73-78.
- [131] Li, N., Lei, M,(2012) Adsorption of ponceau 4R from aqueous solutions by polyamidoamine–cyclodextrin crosslinked copolymer. J Incl Phenom Macrocycl Chem, , Vol. 74, pp. 167-176.
- [132] Stoeckli F., Lavanchy A., Hugi-Cleary D.; In: Meunier F Editor, (1998) «Fundamentals of Adsorption. FOA-6», Paris : Elsevier, 75-80.
- [133] Statterfield. C. N ,(1978)Heterogenous catalysis in practice ; cours dispensé au Massachusett Institut of technology.
- [134] Suzuki M,(1990)Adsorption engineering. Elsevier.
- [135] M. Bouvet,(2005)Transfert dans des sols routiers des métaux lourds issus de l'utilisation de déchets, Thèse de doctorat, Institut Nationalpolytechnique de Lorraine, Ensaia .
- [136] Naib ,(2006)Etude du procédé d'adsorption du phénol sur charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes .
- [137] Limousin g, gaudetj. P, charletl, szenknetz, barthèsev.et Krimissa M. Sorption isotherms, (2007) a review on physical bases modeling and measurement applied geochemistry, vol.22, pp.294-275.
- [138] V. Lenoble.(2003) Elimination de l'arsenic pour la production de l'eau potable : Oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, Thèse de doctorat université de Limoge .
- [139] F. Stoeckli, A. Slasli, A. Guillot, D. Hugi-Cleary,(2002). Microporous and Mesoporous Materials 51, 197.
- [140] A. Slygin ; AA. Frumkin, (1935)Acta. phys. Chim. URSS ; 3, 791.
- [141] Brunauer, (1944) « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press.
- [142] J.C.Judd et D.D.Harbeck, (1991) Gallium solvent extraction from sulfuric acid solutions using OPAP. Separation Science and Technology. 1641-1653.

-
- [143] W.D. Arnold, D.R.McKamey and C.F.Base,(1982) Effects of organic and aqueous phase composition on uranium extraction from phosphoric acid .Ind.Ing. Chem. Process,21, 301-308.
- [144] D.A.Luke, A.Magdics, S.L.Paris, R.E,(1982)Worthington, Deprotonation of an alkylphenylacidphosphateextractant.U.S. Patent, 4325918,.
- [145] J.M. Lehn,(1997) La chimie supramoléculaire, concepts et perspectives , De Boeck Université, Ed.
- [146] Hurst, Peter; Hay, Alastair; Dudley, Nigel, (1991) Pesticide Handbook. Ed.
- [147] R. Engel,(1987) Synthesis of Carbon-Phosphorus Bonds, CRC Press, Fla.
- [148] T. Largman et S. Sifniades,(1983).Extraction of uranium from phosphoric acid using supported extractants. U.S Patent, 4402917. .
- [149] M. Horigushi, and Makoto Kandatsu.(1959) Isolation of 2-Aminoethane Phosphonic Acid from Rumen Protozoa, Nature.,184,90.
- [150] J.D.Smith; MA O'Malley,(1978)Control of phosphonic acid and phosphonolipid synthesis inTetrahymena. Biochem, Biophys.Acta., 528,394-398.
- [151] A.M.Cook, C.G.Daughton and M. Alexander,(1978) Phosphonate utilization by bacteria. JBacteriol., 133,85-90.
- [152] S.Budavari (Ed),Merck ,(1989) Index, 11th.,Merk, Rahway , 1514.
- [153] A.G.McKay,R.M.Floyd and CJ Boyd,(1992) Phosphonic acid controls downy mildew Aust.J.Exp.Agric., 32,127-129.
- [154] B.Oeberg, (1989) Antiviral effects of phosphonoformate. pharmacol. Ther., 40,213-285.
- [155] K.Shiraki, T.Okuna ; K. Yamanishi; M. Takahashi,(1989) Phosphonoacetic acid inhibitsreplication of human herpesvirus-6. Antiviral Research.,12,311-318.
- [156] K.S.Ehrlich, M.A.Jackson et al, Ann.Int.Med,(1989), 110,710-713.
- [157] M.A.Jackson, J.J.O'Donnell, J Mills,(1989) Foscarnet treatment of cytomegalovirus retinitis in patients with the acquired immunodeficiency syndrome. Antimicrob.Agents chemotherapy., 33,736-741
- [158] N.V.Thakur,(1992) Uranium and rare earths extraction Division. Bhabha atomique researchcentre. India.
- [159] Ignacio Sainz.Diaz. A. Hernández-Laguna and Yves G. Smeyers,(1997) Electronic structure and conformational properties of (carboxy-alkenyl)-phosphonic acids., 390,127-138

-
- [160] Rapport d'activité. Laboratoire des réactions sélectives de l'institut de chimie moléculaire d'Orsay. (1999).
- [161] G.M. Kosolapoff, (1950) "Organophosphorus Compound" John Wiley et Sons, Inc., NY., chap.
- [162] L.D. Freedman and G.O. Doak, (1957) Conjugation in non-coplanar systems involving a tetrahedral phosphorus atom Chem. Rev., 57, 479.
- [163] G. Bram, A. Loupy and D. Villemin, (1992) Microwave activation of reactions on inorganic solid supports. K. Smith editor. chap 12: 303-326.
- [164] Rahn und Perren (1971) Xylenol orange, a fluorochrome useful in polychrome sequential labelling of calcifying tissues", in: Stain Technol., , 46, S. 125–129.
- [165] A. Kadous, thèse de doctorat, (2011). Extraction de l'ion uranyle par procédés d'extractions Solide- Liquide & membrane liquide supportée, Université de Tlemcen,.
- [166] C.j. Miller, J.R. Del Mastro, the use of selective extraction chromatographic columns as an alternative to solvent extraction for the separation of uranium followed by the use of Arsenazo III as a colorimetric reagent for uranium determination, IDAHO National Engineering Laboratory, INEL 94/0040.
- [167] J. Balzarini, Z. Hao, P. Herdewijin, D.G. Johns et E. De Clerq; (1991) Proc. Nat. Acad. Sci. USA., 88, pp .1499.
- [168] Pércio A. M. Farias and Aniy K. Ohara. (1992) Adsorptive Stripping Voltammetric Behaviour Of Uranium Chelates Of Some Azo Compounds .; Fresenius' Journal of Analytical Chemistry., 342, 87- 90.
- [169] G.E. Collins, Q. Lu, (2001) Microfabricated capillary electrophoresis sensor for uranium (VI), Analytica Chimica Acta., 436, 181-189
- [170] V. M. Ivanov and N. V. Ermakova., (2001) Optical and Chromaticity Characteristics of Arsenazo III Complexes of Rare-Earth Elements Journal of Analytical Chemistry. 56, 519–523.
- [171] Hans Rohwer , Neale Collier, Eric Hosten, (1995) Spectrophotometric Study Of Arsenazo III And Its Interactions With Lanthanides. Analytica Chimica Acta., 314 , 219-223.
- [172] B. Buděšinský, (1963) Spectrophotometric investigation of the reaction of arsenazo III and its complexes with rare earths. Collect. Czech. Chem. Commun., 28, 2902-2913.
- [173] Sawin, S. B, (1971) Organic Reagents of Arsenazo III Group , Atomizdat.. 58.

-
- [174] V. M. Shkinevet al, (1985) Extraction of Complexes of Lanthanides and Actinides with ArsenazoIII in an Ammonium Sulfate-Poly (Ethylene Glycol)-Water Two-Phase System. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.*, 88, 115-120.
- [175] kaid m'hamed, (2009) « synthèse d'acides phosphoniques & preparation de catalyseurs applications a la catalyse et a l'extraction du Zn(II), Cu(II) et La(III) » thèse de doctorat en chimie, catalyse et environnement université de Tlemcen.
- [176] Gastuche. M.C, Brown. G, Mortland. M. M, (1967). Mixed magnesium-aluminium hydroxides. I. Preparation and characterization of compounds formed in dialysed systems *Clay Minerals*, 7, p 177.
- [177] Miyata. S, (1975) ,The Syntheses of Hydrotalcite-Like Compounds and Their Structures and Physico-Chemical Properties—I: the Systems $Mg^{2+}-Al^{3+}-NO_3^-$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-ClO_4^-$, $Ni^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$ and $Zn^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$, *Clay and Clay Minerals*, 23(5), P 36. .
- [178] El Malki. K, (1991). thèse d'université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand.
- [179] C. R. *Chimie* 17 (2014) 860–868/*Ind. Eng. Chem.* 47 (14), pp 4905–4908.
- [180] E. A. Basher*, M. A. Z. El Tayeb, (2014) H-Point Standard Addition Method for Simultaneous Determination of Zinc (II) and Aluminum (III) Ions, *Advances in Analytical Chemistry* 4(1): 13-19.
- [181] Sridhar Komarneni, Naofumi Kozai and Rustum (1998) Roy Novel function for anionic clays: selective transition metal cation uptake by diadochy. *J. Mater. Chem.*, 1998, 8, 1329-1331
- [182] J. Das, B.S. Para, N. Baliarsingh, K.M. Parida, (2006) adsorption of phosphate by layered double hydroxides in Aqueous solutions. *Appl. Clay Sci* 32 p.252
- [183] Ziani Hanane, M'hamed Kaid, Ikhoul Djamilia, Abdelkader Ammam, D. Villemin. (2021) Preparation, characterization and antibacterial applications of ZnAl-LDH with the diaminododecylphosphonic acid intercalation. *South Asian J Exp Biol*; 11 (5): 600-604;
- [184] Lei Yu, Yong-ming lu. (2014) The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J. Environ. Chem. Eng.* 2220-2229.
- [185] A.K. Kushwaha, N. Gupta, M.C. Chattopadhyaya, (2011) Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *Journal of Saudi Chemical Society*.

-
- [186] R. Ahmad, R. Kumar, (2010) Adsorptive of congo red dye from aqueous solution using baobab shell carbon. *Appl. Surf. Sci.* 257 1628-1633.
- [187] Z. Y. Zhang, I. M. O'Hara, G.A. Kent, W. O. S. Doherty. (2013) Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. *Ind. Crops Prod.* 42 41-49.
- [188] F. Colak, N. Atar, A. Olgun, (2009) Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Chem. Eng. J.* 150122-130.
- [189] N. Nasuha, B.H. Hameed, (2011) Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea. *Chem. Eng. J.* 166 783-786.
- [190] M. A. Ahmad, N. K. Rahman, (2011) Equilibrium, Kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. *Chem. Eng. J.* 170154-161.
- [191] Dubinin M.M., Radushkevich L.A., (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proc. Acad. Sci. Phys. Chem. Sect. USSR.* No.55, pp.331-333
- [192] S. Langergren, Zur theorie der sogenannten, (1988) adsorption gelöster stoffe. *Kungliga svenska, vetenskapsakademiens Handlingar*, 24 1-39.
- [193] O. Joseph, (2009). Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. *École doctorale Chimie de Lyon*.
- [194] Y. S. HO, G. McKay. (1998) Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng. J.* 70115-154.
- [195] A.K. Patil, V.S. Shrivastava, *Alternanthera bettzichiana*, (2010) plant powder as low cost adsorbent for removal of congo red from aqueous solution, *Int. J. Chemtech Res.* 2 842-850.
- [196] M. Dogan, M. Alkan, O. Demirbas, Y. Ozedemie, C. Ozemetin, (2006) Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 124 89-101.
- [197] M.A.M. Salleh, D.K. Mahmoud, W.A. Karim, A. Idris, (2011) Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, *Desalin.* 280 1-13.
- [198] A. E. Ofomaja. (2008) Sorptive removal of methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre : effect of fibre dose. *Biochem. Eng. J.* 40 8-18.

[199] Carmen Hogendoorn,^a Paula Roszczenko-Jasińska,^b N. Cecilia Martinez-Gomez,^b Johann de Graaff,^c Patrick Grassl,^c Arjan Pol,^a Huub J. M. Op den Camp,^a and Lena J. Daumann^c, (2018) Facile Arsenazo III-Based Assay for Monitoring Rare Earth Element Depletion from Cultivation Media for Methanotrophic and Methylotrophic Bacteria <https://doi.org/10.1002/anie.201803000>.

[200] Kadari Mohamed, Kaid M'hamed, Mouffok Ben Ali & Didier Villemin.(2016).The intercalation of Zn/Al HDL by the Diamino Dodecyl Phosphonic Acid: Synthesis and properties of adsorption of basic fuchsine. Journal of the Chinese Advanced Materials Society, 1-10.

[201] V.Michaylova L.Yuroukova, (1974), Arsenazo III as a spectrophotometric reagent for zinc and cadmium *analytica chimica Acta* pages 73-82.

[202] V.Michaylova N.Kuleva, (1980) Arsenazo III as a spectrophotometric reagent for determination of lead.

