

# Remerciements

*Ce travail a été réalisé dans un premier temps au Laboratoire 1 de la chimie minérale de l'Université de Moulay Taher de Saida , nous souhaitons remercier monsieur Ben M'hamed Hadj pour son aide, sa présence et gentillesse.*

*Nous voudrions avant tous remercier Monsieur **M'hamed Kaid** notre encadreur d'avoir dirigé ce travail. Son aide constante et sa compétence nous ont été d'un grand profit tout au long de ce travail.*

*Nos remerciements les plus vifs vont à présider le jury de soutenance.*

*Nos vifs remerciements vont à L'examineur et de juger notre modeste travail*

*Un grand merci au Co-encadreur M<sup>elle</sup> Mahassine Khadidja pour nous avoir aidé à finaliser de ce mémoire.*

# **Sommaire**

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste d'abréviations

Introduction générale .....	1
CHAPITRE I : Revue bibliographique sur l'adsorption	
I-1 Définition.....	3
I-2 Nature de l'adsorption.....	3
I-2-1 L'adsorption chimique.....	3
I-2-2 L'adsorption physique .....	4
I-3 Spécificité de l'adsorption.....	4
I-3-1 Nature du solide.....	4
I-3-2 Nature du soluté.....	4
I-4 Facteurs influençant l'adsorption.....	4
I-4-1 Concentration.....	4
I-4-2 Vitesse d'adsorption.....	4
I-4-3 Température et pH de la solution.....	5
I-4-4 Nature de l'adsorbant.....	5
I-4-5 La nature de l'adsorbat.....	5
I-4-6 Présence d'espèces compétitives.....	5
I-4-7 Orientation des molécules.....	5
I-4-8 Surface spécifique.....	6
I-4-9 Distribution diamètres des pores.....	6
I-5 Les isothermes d'adsorption.....	7
I-5-1 Théorie de LANGMUIR.....	10
I-5-2 Théorie de B.E.T. ....	11
I-5-3 Equation de FREUNDLICH.....	12
I-6 Les applications de l'adsorption.....	13
I-7 La désorption.....	14
I-8 conclusion.....	14

Chapitre II: Echangeurs ioniques.....	17
II-1 Introduction.....	18
II-2 Historique de la découverte des HDLs.....	18
II-3 Propriétés structurales des HDLs.....	18
II-3-1 Structure.....	18
II-3-2 Nature des cations M(II) et M(III) .....	21
II-3-3 Proportion d'eau dans le domaine interlamellaire.....	21
II-4 Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires.....	23
II-5 Méthode de synthèse des HDLs.....	24
II-5-1 Co-précipitation.....	24
II-5-1-1 Co-précipitation à faible sursaturation.....	25
II-5-1-2 Co-précipitation à forte sursaturation.....	25
II-5-2 Echange anionique.....	26
II-5-3 Reconstruction.....	27
II-5-4 Traitement post-synthèse.....	27
II-6 Applications des HDLs.....	27
II-6-1 Applications liées aux propriétés d'échange et d'adsorption.....	27
II-6-2 Applications en catalyse.....	28
II-6-3 Applications dans le domaine médical.....	28
II-7 Conclusion.....	28
 CHAPITRE III : Extraction liquide-solide	
III.1 Introduction.....	32
III.2 Principe général .....	32
III.3 I. Divers types d'extraction.....	32
III.3 I.1 l'extraction liquide-liquide.....	33
III.3 I.2 l'extraction liquide-solide .....	33
III.3 I.2.1 Processus de transfert de matière.....	33
III.3 I.2.2 Facteurs intervenant dans l'extraction .....	34
III.3 I.2.2.1 Nature et état du solide et du soluté .....	34
III.3 I.2.2.2 Nature du solvant.....	35
III.3 I.2.2.3 Température.....	35
III.3 I.2.2.4 Degré d'agitation.....	35
III.3 I.2.2.5 Concentration résiduaire en soluté.....	35
III.3 I.2.2.6 Humidité.....	36

CHAPITRE IV : TERBIUM (élément de transition)	
IV.1 Introduction.....	37
IV.2 Propriétés du Terbium.....	37
IV.3 Utilisations du Terbium.....	38
IV.4 Toxicité de Terbium .....	38
IV.4.1 sur la santé.....	38
IV.4.2 sur l'environnement.....	38
CHAPITRE V : Xylénol orange	
V.1 Généralité.....	40
Chapitre VI : Aperçu général sur les extractants organophosphorés	
VI.1 Introduction .....	47
VI.2 Dérivés organiques du phosphore.....	47
VI.3 Classification des Extractants organophosphorés.....	48
VI.3.1 les extractants organophosphorés acides.....	48
VI.3.2 Extractants organophosphorés neutres.....	48
VI.3.3 Extractants organophosphorés bifonctionnels.....	48
Chapitre VII : Spectroscopie UV/Visible	
VII.1 Introduction.....	51
VII.2 Techniques d'analyse.....	51
VII.3 Dosage par spectrophotométrie UV/Visible.....	51
VII.3.1 Spectroscopie d'Absorption UV/Visible, Fondements théoriques et Ap..	51
VII.3.2 La loi de Beer Lambert.....	52
VII.3.3 Le matériel .....	54
VII.3.3.a Spectrophotomètres mono-faisceau .....	54
VII.3.3.b Spectrophotomètres à double faisceau.....	55
VII.4 Conclusion.....	55
PARTIE I : Produits et matériels	
I.1 Introduction .....	57
I. 2 Produits chimiques utilisés.....	57

I.3 Appareils et verreries utilisés.....	58
I.4 Préparation des produits.....	58
I.4.1 Préparation de la solution Xynolone Orange à $10^{-3}$ mol.L <sup>-1</sup> .....	58
I.4.2 Préparation d'une solution tampon à pH≈6.1.....	58
I.4.3 Préparation d'une solution de Tb <sup>+++</sup> de concentration $10^{-3}$ mol/l .....	58

## PARTIE II : Préparation des matériaux

II.1 Introduction.....	59
II.2 Dispositif expérimental .....	59
II.3 Préparation et caractérisation de la phase [Mg-Al-SO <sub>4</sub> ] .....	60

## Partie IV: Étude paramétrique ( HDL non greffé)

III.1 Courbe d'étalonnage.....	62
III.2 Etude paramétrique.....	62
III.2.1 Détermination du temps d'équilibre pour HDL non greffé.....	63
III.2.2 Effet de la concentration .....	64
III.2.3 Effet de support (masse) .....	64
III.2.4 Effet de pH .....	65
III.2.5 Effet de sel .....	66
III.2.6 Effet de la température.....	67
III.3 Isotherme d'adsorption.....	68
III.3.1 Isotherme de Langmuir.....	68
III.3.2 Isotherme de Freundlich.....	69
III.4 Modèle cinétique.....	70
III.4.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	70
III.5.2 Modèle du pseudo second ordre.....	70

## PARTIE IV : HDL greffé

IV.1 Détermination du temps d'équilibre pour HDL greffé.....	72
IV.2 Effet de sel .....	72
IV.3 Effet de pH .....	73
IV.4 Effet de la concentration .....	74
IV.5 Effet de support.....	74

IV.6 Effet de la température.....	75
IV.7 Isotherme d'adsorption.....	75
IV.7.1 Isotherme de Langmuir.....	75
IV.7.2 Isotherme de Freundlich.....	76
IV.8 Modèle cinétique.....	77
IV.8.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	77
IV.8.2 Modèle du pseudo second ordre.....	77

## VI. Caractérisation

VI.1 Spectroscopie infra rouge.....	79
-------------------------------------	----

Conclusion et perspectives.....	80
---------------------------------	----

Résumé Abstract

Remerciements

## Liste des Figures

Numéro des figures	Titre	pages
Fig. II.1	Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrocalcites	19
Figure II-2	Montage de la synthèse des HDL	60
Figure II-3	Schéma de méthodes de synthèse des HDLs	24
Figure IV.1	Le spectre électromagnétique	32
Figure IV.2	Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type mono faisceau à monochromateur	55
Figure V.3	Représentations schématiques de spectrophotomètres de type double faisceau	55
Figure V .1	molecule del'orange xylénol	40
Figure III.1	Réactions de synthèse des organophosphorés d'après Mannich	48
Figure V.2	molecule de xylenolorange a partir de Ph=4.5	40
Figure II.2.1	Montage du mélange des réactifs pour la synthèse des HDL.	59
Figure IV.1.1	Courbe d'étalonnage du terbium	62
Figure IV.1	Le spectre électromagnétique	52
Figure IV.2.1	Evolution de la quantité d'extraction de terbium en fonction du temps d'agitation	63
Figure IV.2.2	Effet de la concentration du Tb sur l'extraction	64
Figure IV.2.3	Etude de l'effet de la quantité du support sur l'extraction du Tb	65
Figure IV.2.4	effet du pH de la solution aqueuse du Tb sur le rendement d'extraction	66
Figure IV.2.5	Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction du Tb	66

Figure III.2.6	Effet de la température sur l'extraction du Tb	67
Figure IV.3.1	Représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse	68
Figure IV.3.2	linéarisation selon Langmuir pour l'extraction du Tb	69
Figure IV.3.3	linéarisation selon Freundlich pour l'extraction du Tb(III)	69
Figure IV.4.4	linéarisation du pseudo premier ordre	70
Figure IV.4.5	linéarisation du pseudo second ordre	71
Figure V.1	Evolution de la quantité de masse d'extraction de terbium en fonction du temps d'agitation	72
Figure V.2	Effet de la force ionique sur la quantité d'extraction du terbium	73
Figure V.3	effet du pH de la solution aqueuse du terbium sur la quantité d'extraction	73
Figure V.4	Effet de la concentration du terbium sur l'extraction	74
Figure V.5	Etude de l'effet de la quantité du support sur l'extraction du terbium	74
Figure V.6	Effet de la température sur l'extraction du terbium	75
Figure V.7.1	linéarisation selon Langmuir	76
Figure V.7.2	linéarisation selon Freundlich	76
Figure V.8.1	linéarisation du pseudo premier ordre	77
Figure V.8.2	linéarisation du pseudo second ordre	78
Fig.V.9	Spectre FT-IR Mg <sub>2</sub> Al HDL simple	79

## Liste des tableaux

<i>Numéro du tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Pages</i>
<i>Tableau I-1</i>	Tableau I.1 : Caractéristiques structurales de quelques argiles anioniques naturelles	20
<i>Tableau II-2</i>	Tableau II.2 : les cations II, III susceptibles de former un HDL	21
<i>Tab III.1</i>	Tableau III.1 : les propriétés chimiques de terbium	37
<i>Tab II.3.1</i>	Tableau II.3.1 : Conditions expérimental pour la synthèse de [Mg-Al-SO <sub>4</sub> ]	61

## *Liste des abréviations*

***Tb*** : Terbium

***HDL***: hydroxydes double lamellaires

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

***q<sub>e</sub>*** : la capacité de sorption du polluant par la HDL à l' équilibre (mg/g)

***Abs*** : absorbance

***R%*** : le rendement

***R*** : coefficient de corrélation

***C<sub>0</sub>*** : concentration initiale

***C<sub>e</sub>*** : concentration à l' équilibre

***M<sub>w</sub>*** : masse molaire

## Résumé

Ce travail concerne la préparation des matériaux et l'étude de l'extraction liquide-solide des cations Terbium(III) par un HDL greffé à l'acide 1,12-dodécylbisphosphonique.

Avant tout, on a effectué l'étude de certains paramètres opératoires optimaux qui gouvernent ce procédé; pour le Terbium(III) les différents rendements ont été calculés en employant l'Orange Xylénol; qui présente une grande importance dans la détermination spectrophotométrique des cations  $Tb^{+3}$  par UV/Visible après extraction.

Pour le Terbium(III) à  $T=45^{\circ}C$ , sous une agitation moyenne en travaillant avec une concentration de  $[Tb]=10^{-4}M$  et une masse d'HDL greffé  $m=0,1g$  le rendement maximal obtenu est égal à 28,61% .

Les rendements de rétention du colorant atteignent 69,44% et les paramètres optimaux sont :  $T=45^{\circ}C$ ,  $[Xynolone\ Orange]=10^{-4}M$  agitation moyenne, 0,1g d'HDL greffé .

**Mots clés** : Extraction Liquide-solide, adsorption, HDL, Acides 1,12-dodécylbisphosphonique, Xynolone Orange, Tb(III) .

## Abstract

This work is the study of the liquid-solid extraction of Tb(III) cations by a 1,12-dodecylbisphosphonic acid grafted in an LDH, then extracting of Xylénol orange with an ungrafted LDH.

Above all, it has made the study of certain optimal operating parameters that govern this process, for Tb(III) the individual extraction yield were calculated using the Xylénol orange, which has a great importance in the spectrophotometric UV / Visible determination of  $Tb^{+3}$  cations after extraction.

Concerned Terbium its determination by UV / Vis is direct without using an indicator.

At  $T = 25^{\circ}C$  .

Keywords: Liquid-solid extraction, adsorption, LDH, 1,12-dodecylbisphosphonic acid, Xylénol orange, Tb(III).

## **Abstract**

This work is the study of the liquid-solid extraction of Tb(III) cations by a 1,12-dodecylbisphosphonic acid grafted in an LDH, then extracting of Xylénol orange with an ungrafted LDH.

Above all, it has made the study of certain optimal operating parameters that govern this process, for Tb(III) the individual extraction yield were calculated using the Xylénol orange, which has a great importance in the spectrophotometric UV / Visible determination of Tb<sup>+3</sup> cations after extraction. Concerned Terbium it determination by UV / Vis is direct without using an indicator.

At T = 25 ° C,

**Keywords:** Liquid-solid extraction, adsorption, LDH, 1,12- dodecylbisphosphonique acid, Xylénol orange, Tb(III).

# Introduction générale

---

## Introduction générale

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (métaux lourds, colorants, phénols,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Les métaux lourds sont, en effet, des espèces hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration. Ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y'a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption. Divers chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle ou synthétique avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds et en composés organiques à partir de solutions. Parmi ces matériaux naturels, les HDL qui ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption. Ces matériaux sont caractérisés par leur capacité d'adsorption, une importante surface spécifique.[1]

L'objectif essentiel de notre travail consiste à préparer un HDL et expérimenter de nouvelles conditions de sorption d'un cation métallique ( $Tb^{+3}$ ) sur un matériau hybride issu du greffage de l'acide 1,12- dodecylbisphosphonique [2] par l'HDL non greffé.

# Introduction générale

---

## Référence

- [1] L. Amrouche: Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes. Mémoire de magister. 2011
- [2] Didier Villemin; Bernard Moreau; M'hamed Kaid; Mohamed Amine Didi. Rapid One-pot Synthesis of Alkane-alpha,omega-diylbisphosphonic Acids from Dihalogenoalkanes under Microwave Irradiation. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2010,185:8,1583-1586

## **CHAPITRE I : Revue bibliographique sur l'adsorption**

### **I-1 Définition**

L'adsorption est définie comme étant un phénomène physico-chimique qui se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Suivant la nature des phases contigües, on peut distinguer cinq types d'interface : gaz-solide / gaz-liquide / liquide-liquide / liquide-solide / solide-solide, l'adsorption par un solide peut être définie comme, étant, le phénomène d'élimination de molécules d'une phase gazeuse ou liquide par la surface de ce solide, dans ce cas, le terme surface, doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux à laquelle s'ajoute pour un solide poreux la surface interne engendrée par les fissures et les pores.

L'espèce adsorbée est appelée adsorbat et la surface adsorbante ou le support de l'adsorption est appelé adsorbant, l'adsorption est un phénomène de surface universel, cette surface a donc tendance à combler le manque de liaisons en captant les atomes et les molécules passant à proximité.[1][2]

### **I-2 Nature de l'adsorption:**

On distingue deux types d'adsorption :

#### **I-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 K cal/ mol.

#### **I-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.[3]

### **I-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.

#### **I-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...).

#### **I-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.

### **I-4 Facteurs influençant l'adsorption :**

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est nettement moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides. Ce qui est sans doute, a de nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes difficile à interpréter. Ces différents facteurs sont : [4]

#### **I-4-1 Concentration :**

On observe, en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich lorsque les concentrations dissoutes sont faibles. On remarque alors que l'adsorption passe fréquemment par un maximum puis décroît pour devenir négative. [5]

#### **I-4-2 Vitesse d'adsorption :**

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est moins rapide. La viscosité de la solution

doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, il est donc vraisemblable qu'en diminuant la viscosité on augmente la vitesse.[6]

#### **I-4-3 Température et pH de la solution :**

En général, l'adsorption des polluants organiques typiques augmente avec une réduction du pH et de la température, et vice versa. La désorption partielle peut même se produire si le pH est augmenté sensiblement.

#### **I-4-4 Nature de l'adsorbant :**

Etant donné que la substance à adsorber doit se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, en général, l'adsorbant travaillant en phase gazeuse a des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase liquide. Dans ce cas, les adsorbants agissent tout d'abord par leur surface externe. La polarité de la surface correspond à l'affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont appelés « hydrophiles », d'autre part, les adsorbants non polaires sont en général dits « hydrophobes ».[7][8]

#### **I-4-5 La nature de l'adsorbat :**

Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface polaire, de même, moins une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbant sur la surface de l'adsorbant entraîne l'élévation d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne).[8]

#### **I-4-6 Présence d'espèces compétitives :**

En général, la présence de la compétition diminue la capacité de chaque espèce sur l'adsorbant Ferrandon et Bouabane(2001) ont étudié l'influence d'alcools aliphatiques sur l'adsorption d'acides aminés .[9]

#### **I-4-7 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 .[9]

**I-4-8 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.[9]

**I-4-9 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.[9]

**I-5 Les isothermes d'adsorption:**

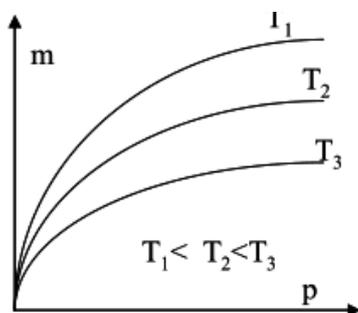
La performance d'une adsorption dépend en grande partie de l'équilibre entre les deux phases. Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires.[4]

L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la concentration en soluté adsorbé et la concentration en soluté dans la phase fluide. Il y a trois grandes familles de représentation de l'équilibre:[11]

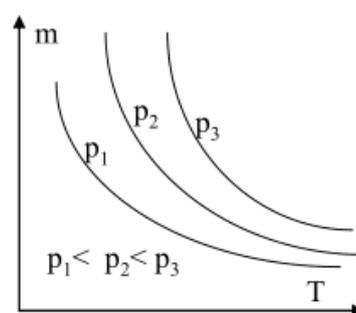
- les isothermes où l'on porte la masse de soluté ( $m$ ) adsorbé par l'unité de masse de l'adsorbant en fonction de la pression partielle du gaz dans la phase vapeur à température constante

- les isobares qui traduisent les variations de  $m$  en fonction de la température à pression partielle constante de l'adsorbat dans la phase gazeuse

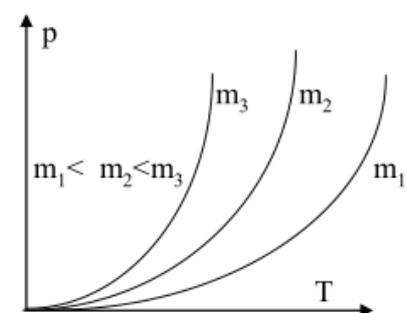
- les isostères qui donnent la pression partielle du soluté dans la phase gazeuse en fonction de la température à masse adsorbée constante.



Les isothermes



Les isobares



Les isostères

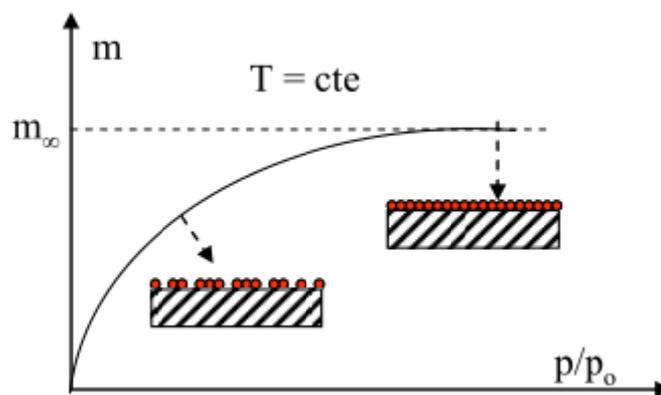
**LES ISOTHERMES :**

BRUNAUER a classé les isothermes d'adsorption en cinq types généraux : [11]

- type 1 : c'est le type de LANGMUIR. La forme est hyperbolique et la courbe  $m = f(p/p_0)$  approche asymptotiquement une valeur limite constante. Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et en adsorption chimique

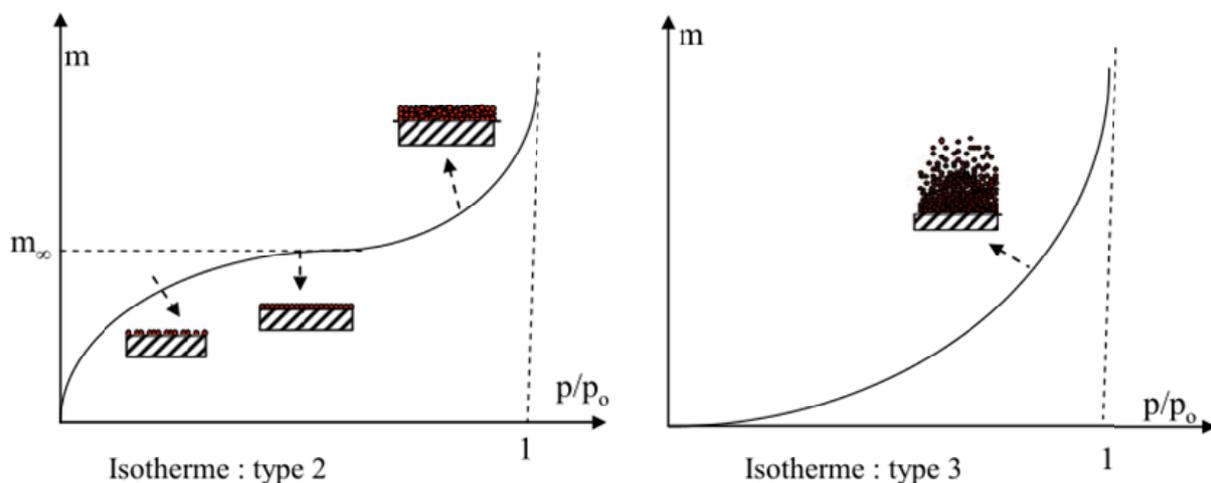
-Remarque :

$p$  représente la pression partielle ou la tension de vapeur du soluté, et  $p/p_0$  l'activité ou la saturation relative du soluté.



- type 2 : c'est le type appelé sigmoïde. La courbe  $m = f(P/P_0)$  admet une asymptote pour  $P/P_0 = 1$ . C'est le type le plus fréquent et selon BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T.), la première partie de la courbe correspond à une adsorption monomoléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie

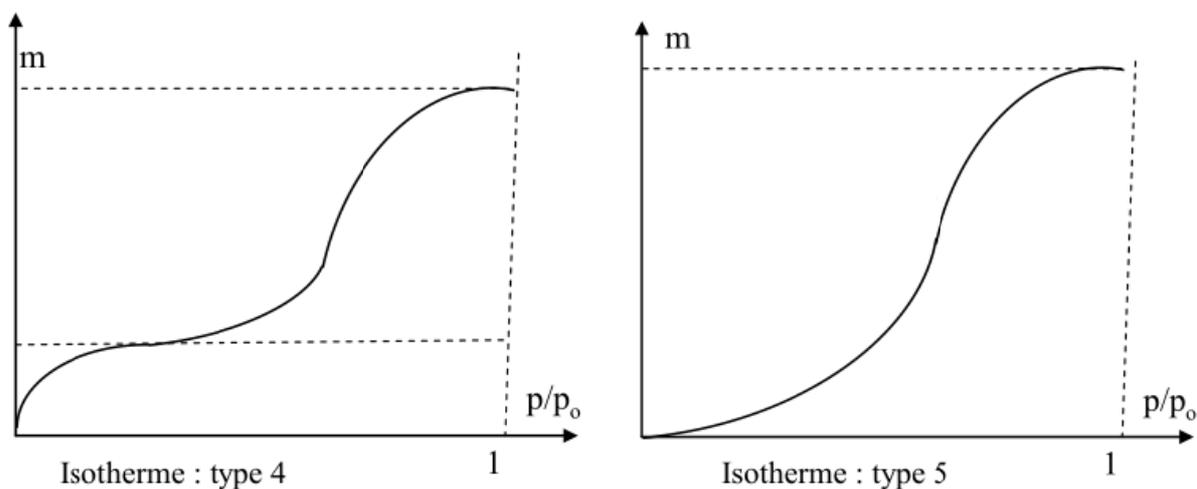
- type 3 : La concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées (masse). La quantité de gaz adsorbée croît sans limite jusqu'à ce que  $P/P_0$  tende vers 1. Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant. La chaleur



d'adsorption correspondant à ce type d'isotherme est inférieure à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat.

- type 4 : les isothermes de ce type sont semblables à celles de type 2 mais la quantité adsorbée de gaz atteint une valeur finie pour  $P/P_0 = 1$ . Dans ce cas, il y a un phénomène de condensation capillaire, le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarités.

- type 5 : les isothermes de ce type ressemblent à celles du type 3 pour les valeurs les plus faibles de  $P/P_0$ . Pour des valeurs plus élevées de la saturation relative, il y a une ressemblance avec les isothermes du type 4. Il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie.



L'adsorption du soluté est en général limitée à la monocouche. En effet, les interactions soluté-solide sont assez fortes pour concurrencer avec succès les interactions solvant-solide dans la monocouche. Mais ce n'est plus le cas dans les couches suivantes.

Toutefois l'adsorption du soluté en multicouche a été observée dans certains cas, en se basant sur la forme des isothermes établies et sur le fait que la surface spécifique évaluée à partir de l'hypothèse d'une monocouche est trop faible. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse de solide et la concentration de la phase fluide.

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues de solide dans des volumes de solution à traiter, et après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de la solution.

On peut calculer la quantité adsorbée à l'aide de l'équation suivante:

$$X/m = (C_0 - C_e) \cdot V / m, \text{ d'où :}$$

$C_0$ : concentration initiale du soluté adsorbé en (mg/l);

$C_e$ : concentration du métal à l'équilibre dans la solution en (mg/l);

$X$  : masse du métal fixée en (mg/l) ;

$m$  : masse de l'adsorbant;

$(X/m)$ : quantité du métal adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g);

$V$  : volume de la solution (L).

Les isothermes les plus connues sont celles de Langmuir qui reposent sur des hypothèses rarement satisfaisantes notamment en ce qui concerne l'homogénéité de la surface mais elles restent les plus utilisées.[12]

L'isotherme de Freundlich est assez proche de celle de Langmuir aux à des concentrations moyennes. Les deux modèles Langmuir et Freundlich sont convenablement appliqués pour l'adsorption monocouche. Par contre l'isotherme de BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T) est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches.

**I-5-1 Théorie 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 monomoléculaire
  
- ✓ l'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface

LANGMUIR a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface. Il a établi une équation de la forme :

$$\frac{m}{m_{\infty}} = \frac{k_L P}{1 + k_L P}$$

Où :  $k_L$  est une fonction de la température et de l'enthalpie d'adsorption d'une molécule de soluté. Les sites étant considérés comme isoénergétiques et les molécules adsorbées parfaitement indépendantes les unes des autres, cette enthalpie d'adsorption est donc constante.

$m$  : est la masse de soluté adsorbé à la pression partielle  $P$  par l'unité de masse d'adsorbant frais

et  $m_{\infty}$  : est la masse qui serait adsorbée si toute la surface était complètement recouverte par une couche monomoléculaire de soluté

L'équation de LANGMUIR représente assez convenablement les isothermes de type 1.

Si la pression partielle  $P$  est très faible, l'équation (1) s'écrit :

$$m = m_{\infty} k_L P$$

l'isotherme est ainsi linéaire et on retrouve la loi d'HENRY.

Si  $P$  est très grande, alors  $m \cong m_{\infty}$  et la quantité adsorbée devient indépendante de la pression partielle.

Dans l'intervalle de pression intermédiaire, on peut écrire l'équation de LANGMUIR sous la forme :

$$\frac{P}{m} = \frac{1}{k_L m_{\infty}} + \frac{P}{m_{\infty}}$$

Si l'on porte  $P/m$  en fonction de  $P$  à température constante, on obtient une droite de pente  $1/m_{\infty}$  et d'ordonnée à l'origine  $1/(k_L m_{\infty})$ , ce qui permet de déterminer  $k_L$  et  $m_{\infty}$ . [12]

### I-5-2 Théorie de B.E.T.

BRUNAUER, EMMETT et TELLER ont proposé une généralisation de la théorie de LANGMUIR à l'adsorption en couche multimoléculaires à la surface du solide. Les auteurs ont adopté des hypothèses semblables à celles émises par LANGMUIR. La principale différence résulte du fait que les molécules de soluté peuvent s'adsorber sur les sites déjà occupés. La chaleur libérée au cours de l'adsorption sur de tels sites est alors égale à la chaleur normale de liquéfaction. L'équation d'équilibre obtenue à partir de cette théorie et pour un nombre infini de couche est :

$$\frac{m}{m_{\infty}} = \frac{C \left( \frac{P}{P_0} \right)}{\left( 1 - \frac{P}{P_0} \right) \left[ 1 + (C - 1) \frac{P}{P_0} \right]}$$

où

$m$  : est la masse réellement adsorbée par unité de masse d'adsorbant

$m_{\infty}$  : la masse qui serait adsorbée si l'adsorbant était entièrement recouvert d'une monocouche

$P$  : la pression partielle de soluté

$P_{\infty}$  : la tension de vapeur du soluté

Le paramètre  $C$  est une fonction de la température, de la chaleur d'adsorption des molécules sur la première couche et de la chaleur de liquéfaction.

L'équation de B.E.T. peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{m \left( 1 - \frac{P}{P_0} \right)} = \frac{1}{m_{\infty} C} + \frac{C - 1}{m_{\infty} C} \frac{P}{P_0}$$

En portant les variations observées du terme  $(P/P_0)/[m(1 - P/P_0)]$  en fonction de la saturation relative  $(P/P_0)$  de la phase gazeuse en soluté, on obtient un enregistrement linéaire dont l'ordonnée à l'origine  $[1/(m_{\infty} C)]$  et la pente  $[(C - 1)/(m_{\infty} C)]$  permettent d'évaluer la masse  $m_{\infty}$  qui correspond à un recouvrement complet de la surface de l'adsorbant suivant une couche monomoléculaire de soluté. Connaissant le volume et la surface occupés par une molécule adsorbée, on déduit facilement la surface spécifique.

Notons que l'équation de B.E.T., pour un nombre  $n$  fini de couches, s'écrit sous la forme :

$$\frac{m}{m_{\infty}} = \frac{C P / P_0}{1 - P / P_0} \left[ \frac{1 - (n + 1) (P / P_0)^n + n (P / P_0)^{n+1}}{1 + (C - 1) P / P_0 - C (P / P_0)^{n+1}} \right]$$

Si :  $C > 1$  et  $n = 1$  : on obtient une isotherme de type 1

$$\frac{m}{m_{\infty}} = \frac{C P / P_0}{1 + C P / P_0}$$

$C > 1$  et  $n > 1$  : on obtient une isotherme de type 2

$C < 1$  et  $n > 1$  : une isotherme de type 3

### I-5-3 Equation de FREUNDLICH

Dans de nombreux cas, l'isotherme d'adsorption peut être représentée d'une manière satisfaisante par l'équation la plus ancienne et qui a été proposée par FREUNDLICH :

$$m = k P^{1/n}$$

où

$m$  : est la masse de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant

$P$  : la pression partielle du soluté dans la phase gazeuse

$k$  et  $n$  sont des constantes empiriques

Mc GAVACK et PATRICK ont donné une autre forme à cette équation :

$$m = k' \left( \frac{P}{P_0} \right)^{1/n}$$

Ces équations sont très utilisées dans la pratique industrielle.

Pour l'adsorption du liquide, l'équation de FREUNDLICH est généralement écrite sous la forme :

$$V (C_0 - C^*) = k (C^*)^{1/n}$$

où  $C_0$  : est la concentration initiale en soluté dans le liquide

$C^*$  : la concentration à l'équilibre

$V$  : le volume de la solution par unité de masse d'adsorbant  $k$  et  $n$  des constantes

### **I-6 Les applications de l'adsorption:**

Les applications de l'adsorption sont nombreuses. Nous avons déjà rappelé que le phénomène d'adsorption des substances réagissantes par un catalyseur solide joue habituellement un rôle décisif dans la catalyse hétérogène, tant en milieu gazeux qu'en solution. Les adsorbants solides sont aussi largement utilisés pour purifier les gaz ou les solutions de leurs impuretés ou souillures. Il faut citer en particulier l'application du charbon actif dans les masques à gaz, à la suite de travaux de (N.Zéliniski), qui permit de sauver des milliers de vies humaines. De nombreux procédés industriels de purification et d'assèchement de divers gaz, ainsi que les processus de clarification et de décoloration des solutions dans la production des sucres, du glucose, des produits pétroliers. Parfois le processus d'adsorption est utilisé pour extraire un produit précieux qui se trouve à l'état d'impureté dans un gaz ou une solution; par exemple lorsqu'il s'agit de récupérer un solvant volatil (benzène, acétone, etc...), on fait passer l'air à travers une couche de charbon actif ou de silicagel qui l'adsorbe. Le solvant se dégage à l'état pur lorsqu'on chauffe l'adsorbant ou qu'on le fait traverser par un jet de vapeur d'eau.

De même on peut récupérer de l'or qui se trouve dans une solution aqueuse sous forme d'un complexe de chlorure d'or III par adsorption sur une alumine, silice, kaolin.

Les phénomènes d'adsorption sont très importants pour des processus de coloration. Ainsi lorsqu'on teint la laine, il se produit d'abord une adsorption du colorant, suivie d'une réaction chimique en surface.[13]

### **I-7 La désorption [18]**

La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption : les liaisons ioniques entre ions, molécules et substrat se brisent et les ions ou molécules précédemment adsorbés se détachent du substrat, elle met en jeu la rupture des liaisons entre ion ou molécule et surface adsorbante. L'ion ou la molécule sont ainsi désorbés et rejoignent la phase liquide (solution du sol).

### **I-8 conclusion**

Afin d'estimer les quantités adsorbées, la spectrophotométrie UV/V a été utilisée.

**Bibliographies**

- [1] **R. M. Barrer.** *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves.* Academic Press. 1978.
- [2] **R.C. Bansal. J.-B. Donnet. F. Stoeckly.** *Active carbon.* Marcel Dekker Inc. 1988.
- [3] **H. Jankowska. A. Swiatkowski. J. Choma .** *Active carbon.* Ellis Horwood Limited. 1991.
- [4] **EDELIN F.** L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux Ed. Cebedoc Sprl, Liège, 1998.
- [5] **MASSCHELEIN W.J.** Processus unitaires du traitement de l'eau potable. Ed. CEBEDOC Sprl, Liège, 1996.
- [6] **UBAGO-PEREZ R., CARRASCO-MARIN F., FAIREN-JIMENEZ D., MORENO-CASTILLA.** Granular C. and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, vol.92, pp. 64-70.
- [7] **TCHOBANOGLIOUS G., BURTON F. , STENSEL H. D.;** *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse* Metcalf Eddy, Inc.fourth edition; 2002; 1848 page.
- [8] **ADAMSON, A. W.** *Physical Chemistry of Surfaces*, 2nd ed.;Interscience: New York, 1960.
- [9] **NAIB N.** Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, 2006.
- [10] **RAMESH A, LEE D.J, WONG J.W.,** Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents 2005. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 291. pp.588 -592.
- [11] **LIMOUSIN G, GAUDET J.P, CHARLET L, SZENKNET S, BARTHÈSE V. et KRIMISSA M.** Sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement, *Applied Geochemistry*, vol. 22, 2007, pp.294-275.
- [12] **ZHOU Z. et GUNTER W.D.** The nature of the surface charge of kaolinite, *Clays and clay minerals*, 1992, vol. 40, N° 3, pp. 365-368.

[13] **FRITZ w.** et **SCHUNDLER EU**, Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon—II: Adsorption kinetics in batch reactors *Chem. Eng Sci.*, 1981, pp.721-736.

[14] **SHEINDORF CH.** et **REBHUN M. A** Freundlich-Type Multicomponent Isotherm *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 79, No. 1, 1981, pp. 136-142.

[15] **MURALI** et **AYLMORE**. Competitive adsorption during solute transport in soil: 2. Simulation of competitive region, India. *Soil Sci*, 1983, 135 (4), pp.203-213.

[16] **D.M. Ruthven**. *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley and Sons. 1984.

[17] **R. T. Yang**. *Gas separation by adsorption processes*. Butterworths. 1987.

[18] **M. Suzuki**. *Adsorption engineering*. Elsevier. 1990.

## Chapitre II: Echangeurs ioniques

### II-1 Introduction [1]

Les matériaux type hydrotalcites (ou hydroxydes doubles lamellaires, HDL) appartiennent à une large classe de composés lamellaires inorganiques à caractère basique avec une forte capacité à l'insertion d'anions. Découverts en Suède au milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle, ils doivent leur nom au fait qu'une fois broyés ils ressemblent à du talc.

En 1915, E. Manasse (professeur de minéralogie à l'Université de Florence) proposa la première formule pour le composé hydrotalcite naturel. Cette formule  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  est la première à mettre clairement en évidence l'importance de la présence d'ions carbonates dans la structure.

La composition des hydrotalcites résulte donc d'un mélange d'hydroxycarbonates d'aluminium et de magnésium et se trouvent dans le milieu naturel, sous forme de feuillets déformés ou de masse fibreuse. Une structure identique à celle des hydrotalcites, appelée pyroaurite, car elle a l'aspect de l'or une fois chauffée, mais composée d'hydrocarbonates de magnésium et de fer, a été découverte à la même période.

Un long délai s'est écoulé entre la découverte des composés hydrotalcites et la publication de leur structure. Ceci est dû à leur caractère non stœchiométrique et à la difficulté de former un monocristal adapté à des analyses de diffractions des rayons X. En effet, les derniers travaux publiés par Allmann et Taylor étaient essentiellement consacrés à la structure pyroaurite (pour laquelle des monocristaux étaient disponibles). Les hydrotalcites ont été, quant à elles, étudiées bien plus tard.

Ce n'est qu'au début des années 70 que les premières applications dans des domaines tels que la catalyse ou l'échange d'ions ont été proposées pour les composés hydrotalcites. En 1971, Miyata et coll. publièrent les premiers travaux sur les hydrotalcites utilisées comme catalyseurs basiques. En 1975, Bröcker et Kaempfer, puis Miyata en 1977, utilisèrent ces composés comme catalyseurs d'hydrogénation.

Les hydrotalcites appartiennent à la famille des argiles anioniques qui sont moins représentées dans la nature que les argiles cationiques. Cependant, les composés de type hydrotalcite ont trouvé de nombreuses applications comme catalyseurs (hydrogénation polymérisation, antiépéptines échangeurs d'ions, tamis moléculaires, absorbants, retardateurs de flamme ou stabilisateurs en pharmacologie.

## II-2 Historique de la découverte des HDLs [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8,9]

La découverte des HDL date du milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle, mais leur première description structurale a été établie en 1910. Les premières publications concernant ces matériaux mentionnaient la présence d'hydroxydes mixtes, mais il fallut attendre 1920 pour mettre en évidence la présence d'anion.

Les premiers travaux de synthèse ont été initiés en 1930 par Treadwell et Bernasconi, qui ont remarqué que la précipitation de  $Mg^{2+}$  en présence de  $Al(OH)_3$  s'effectuait à un pH inférieur à celui nécessaire pour précipiter  $Mg(OH)_2$ . Ainsi, ils ont interprété ces résultats comme provenant d'un complexe d'adsorption mais n'ont pas réalisé le lien avec le minéral correspondant (hydrotalcite). Les premières synthèses d'hydrotalcite ont été effectuées vers 1940 par Feitknecht en ajoutant une solution basique à une solution contenant des cations métalliques M(II) et M(III). La structure fut alors décrite comme des couches successives d'hydroxydes de magnésium et d'hydroxydes d'aluminium. Enfin, la structure telle qu'elle est connue aujourd'hui a été mise en évidence dans les années 1970 par différents groupes de recherche.

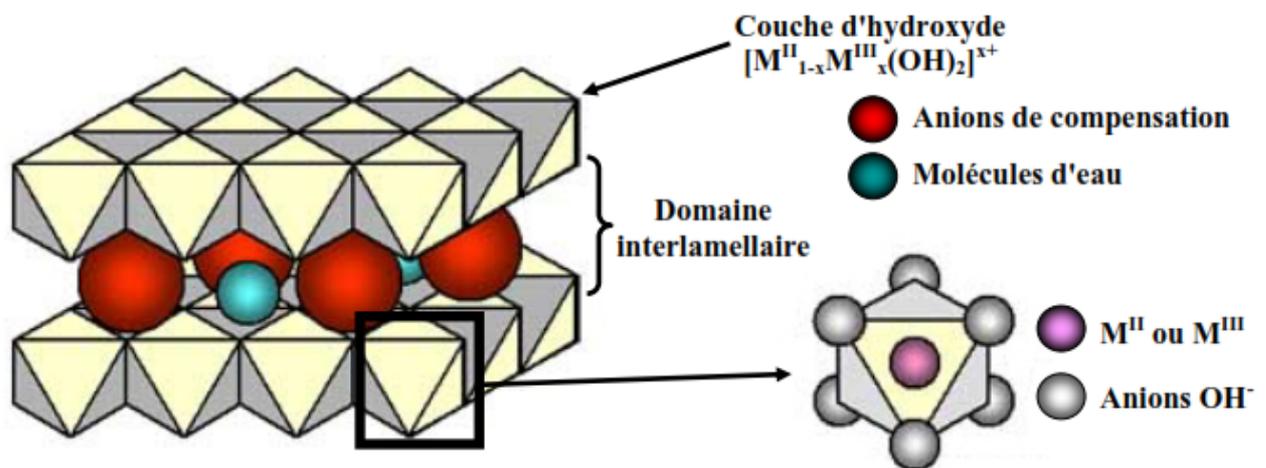
## II-3 Propriétés structurales des HDLs

### II-3-1 Structure

Afin de mieux appréhender l'architecture des hydrotalcites (ce nom sera pris comme générique pour tous les composés isomorphes du composé référence de composition  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ), rappelons les caractéristiques de la structure de type brucite (hydroxyde de magnésium,  $Mg(OH)_2$ ) dont elle dérive.

Celle-ci est constituée par un enchaînement d'octaèdres dont les centres sont occupés par des ions  $Mg^{2+}$  et les sommets par des groupements hydroxyles. Les octaèdres partagent leurs arêtes et forment ainsi une chaîne infinie de feuillets. Les feuillets sont empilés les uns au-dessus des autres et leur cohésion est assurée par des liaisons hydrogène.

Pour les structures dérivées de l'hydrotalcite, une partie des ions  $Mg^{2+}$  de la brucite est remplacée par des cations trivalents (ex:  $Al^{3+}$  dans le cas des hydrotalcites et Fe pour les pyroaurites) générant ainsi une charge positive. Cette charge positive est compensée par des anions (ions carbonates dans le cas de l'hydrotalcite naturelle par exemple) qui se répartissent de manière aléatoire dans le domaine interlamellaire, assurant ainsi la neutralité électrique de l'ensemble. Dans ce domaine interlamellaire se trouve également des molécules d'eau



**Figure I-1** : Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrotalcites [10]

Les anions de compensation (organiques et inorganiques) et l'eau peuvent "circuler" assez librement dans le domaine interlamellaire après rupture des liaisons hydrogène. Les groupements hydroxyles des feuillets de brucite sont, directement ou par l'intermédiaire de l'eau, liés aux anions de compensation par des liaisons hydrogène [11]

En ce qui concerne la structure cristalline des hydrotalcites, les paramètres de la cellule unité  $a$  et  $c$  dépendent de la nature des cations divalents et trivalents (donc de leur rayon ionique). Communément le paramètre  $c$  est considéré comme étant trois fois l'épaisseur ( $c'$ ) d'une couche type brucite et d'une intercouche.

Le tableau-1- ci-dessous rassemble les caractéristiques des principales argiles anioniques naturelles de formule générale  $M_6 M'2 (OH)_{16} CO_3, 4H_2O$  (M : métal divalent ; M' : métal trivalent). Les structures se différencient essentiellement par la valeur du paramètre c entre les deux polytypes reportés (3R ou 2H).[ 12]

**Tableau I-1** : Caractéristiques structurales de quelques argiles anioniques naturelles

Nom et composition chimique	Paramètre de la cellule unité		Symétrie	Références
	a (Å)	c (Å)		
Hydrotalcite $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3,4H_2O$	3,05	22,81	3R	23
Manasseite $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3,4H_2O$	3,10	15,60	2H	24
Pyroaurite $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3-4,5H_2O$	3,11	23,41	3R	21
Sjögrenite $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3-4,5H_2O$	3,11	15,61	2H	21
Stichtite $Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3,4H_2O$	3,10	23,40	3R	24,25
Barbertonite $Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3,4H_2O$	3,10	15,60	2H	24,25
Takovite $Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3,4H_2O$	3,02	22,59	3R	26
Reevesite $Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3,4H_2O$	3,08	22,77	3R	27,28

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



- M(II) un métal divalent tel  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ....
- M(III) un métal trivalent comme  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ...
- $A^{n-}$  étant l'anion de compensation ( $CO_3^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,....

Cette formule générale montre clairement qu'il est possible de synthétiser un grand nombre de composés avec des stœchiométries différentes, voire même avec plus de deux métaux et de deux anions différents.

Pour obtenir une structure de type hydrotalcite, il est nécessaire que la valeur x soit

comprise entre 0,1 et 0,5, mais l'obtention d'une structure pure n'est possible que pour des valeurs  $x$  restreintes entre 0,20 et 0,33. En effet, pour des valeurs  $x$  hors de cet intervalle, on obtient soit des hydroxydes, soit des composés de structures différentes (mélange de phases). Lorsque l'ion trivalent est  $\text{Al}^{3+}$  et l'ion divalent est  $\text{Mg}^{2+}$ , des valeurs élevées de  $x$  entraînent la formation de phases  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et, inversement, des valeurs faibles de  $x$  entraîne la formation de domaines  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . [13, 14, 15].

### II-3-2 Nature des cations M(II) et M(III)

Les cations ayant un rayon ionique voisin de celui du magnésium, peuvent conduire à la formation d'HDL. 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. Le tableau 2 ci-dessous, regroupe tous les cations divalents et trivalents susceptibles d'intervenir dans une structure de type HDL. [16, 17]

**Tableau II-2** : les cations II, III susceptibles de former un HDL

M(II)	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
Rayon ionique (Å)	0,30	0,65	0,69	0,72	0,74	0,74	0,76	0,80	0,97	0,98
M(III)	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
Rayon ionique (Å)	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

### II-3-3 Proportion d'eau dans le domaine interlamellaire

Des molécules d'eau sont également situées dans le domaine interlamellaire, dans les sites inoccupés par les anions de compensation. Généralement, la quantité d'eau est déterminée par la perte de masse mesurée grâce à des analyses thermogravimétriques [18, 19, 20, 21, 22, 23]. Cependant, il est également possible de retrouver une estimation quantitative "maximale" d'eau en se basant sur le nombre de sites présents dans le domaine interlamellaire auxquels sont soustraits les sites occupés par les anions.

Sur la base des travaux de Miyata [23, 24], une formule générale assez simple peut être avancée :

$$m = 1 - N \times \frac{x}{n} \quad (15)$$

Avec :

$N$  = nombre de sites occupés par les anions,

$n$  = charge de l'anion,

$x$  =  $M(\text{III})/(M(\text{II})+M(\text{III}))$  ( rapport atomique).

En considérant l'exemple d'une hydrotalcites avec des ions carbonates en tant qu'anions de compensation, la formule se simplifie à :

$$m = 1 - 3 \times \frac{x}{2} \quad (16)$$

D'après Taylor, cette formule doit être extrapolée à l'aide d'une constante pour mieux rendre compte de la réalité.

$$m = 1 - 3 \frac{x}{2} + d \quad \text{Avec } d = 0.125 \quad (17)$$

Mascolo et coll [25] préconisent dans le cas de  $\text{MgAlOH}$  d'utiliser la relation suivante :

$$m = 0.81 - x \quad (18)$$

Dans tous les cas et quelle que soit la formule adoptée, une augmentation de la valeur  $x$  entraîne une diminution de la quantité d'eau dans le domaine interlamellaire.

Par exemple, en se basant sur les travaux de Miyata, pour le composé

$Mg_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2CO_3$ ,  $m$  est égal à 0,625. Ramené à des valeurs entières, cela donne la formule suivante:  $Mg_6Al_2(OH)_{16}.CO_3.5H_2O$ . La valeur relative  $m$  calculée à partir des travaux de Miyata ( $m_{relative} = 5$ ) est donc supérieure à celle mesurée pour l'hydrotalcites naturelle  $m_{relative} = 4$ .

Comme l'atteste ces résultats, ces méthodes de calcul ne sont donc pas totalement fiables et il est donc très difficile d'estimer, à priori, la quantité d'eau réelle localisée dans le domaine interlamellaire.

#### II-4 Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

Pour synthétiser un HDL nous avons besoin du montage décrits dans la figure suivante :

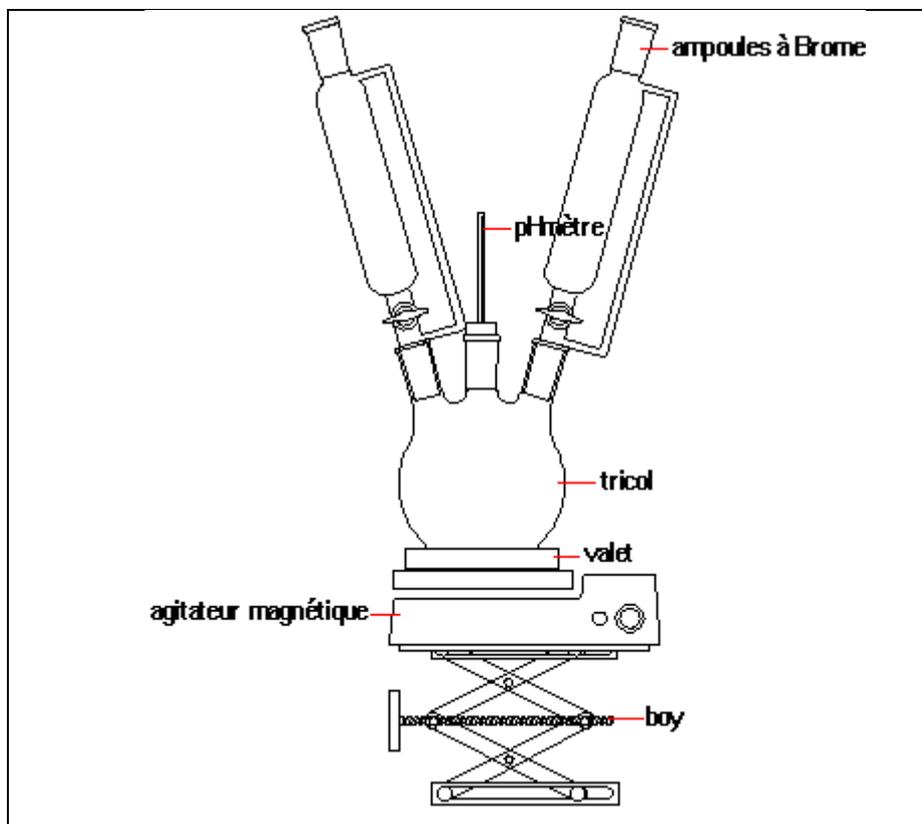


Figure II-2 : Montage de la synthèse des HDL

## II-5 Méthode de synthèse des HDLs

De nombreuses méthodes d'obtention de la phase HDL ont été développées, permettant d'exalter une propriété particulière comme la taille des cristallites (pouvant varier de quelques nanomètres à plusieurs microns), leur morphologie, l'aire spécifique, la cristallinité, etc. Seules les trois voies de synthèse les plus utilisées sont détaillées ici, et schématiquement représentées sur la figure 5

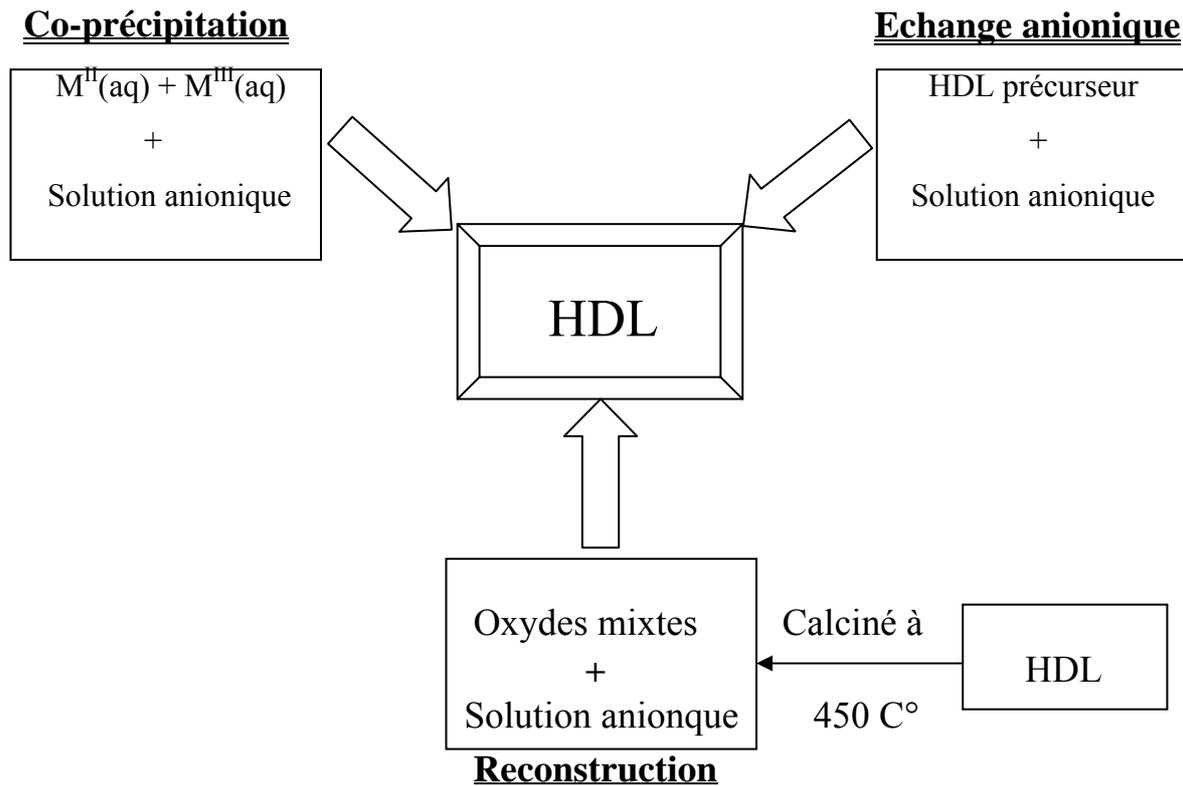


Figure II-3 : Schéma de méthodes de synthèse des HDLs

### II-5-1 Co-précipitation

C'est la méthode la plus utilisée et la plus simple à mettre en œuvre. Elle consiste à précipiter les sels métalliques par addition d'une solution basique (contenant l'anion que l'on souhaite intercaler). Il est généralement nécessaire de se placer dans des conditions de sursaturation afin de garantir la précipitation des cations métalliques, et ainsi, que la composition de la phase HDL est celle souhaitée.

Cette méthode « universelle » permet d'obtenir une grande variété de compositions cationiques et anioniques différentes avec une charge du feuillet bien définie. Il existe deux types de co-précipitation : la co-précipitation à forte sursaturation et la

co-précipitation à faible sursaturation.

### II-5-1-1 Co-précipitation à faible sursaturation

De manière générale, cette méthode de synthèse s'effectue par ajout lent d'une solution cationique, comprenant des sels de métaux divalents et trivalents dans les proportions souhaitées dans le feuillet, dans une solution aqueuse comprenant l'anion que l'on désire intercaler. Une seconde solution basique est ajoutée progressivement dans le réacteur de sorte à maintenir le pH à une valeur souhaitée.

L'affinité de l'anion pour la phase HDL ainsi que sa concentration en solution conditionnent la qualité du matériau synthétisé (pureté, cristallinité, ...). Un classement des affinités des anions pour les phases HDL est alors établi en fonction de la densité de charge et de la symétrie de l'anion [26] :  $\text{CO}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$

la forte affinité des carbonates, l'intercalation d'espèces anioniques autres requiert de travailler en atmosphère inerte afin d'éviter toute contamination de gaz carbonique dissous.

### II-5-1-2 Co-précipitation à forte sursaturation

Cette méthode consiste en l'ajout direct ou progressif de la solution basique dans la solution cationique contenant l'anion à intercaler. Cette méthode favorise la nucléation au dépend de la croissance, et donne généralement des cristallites de petite tailles. La présence d'impuretés est courante avec cette méthode puisque le pH de la solution change tout au long de la synthèse, et s'accompagne généralement de la formation d'hydroxy-sels ou d'hydroxydes simples.

La présence d'impuretés est courante avec cette méthode puisque le pH de la solution change tout au long de la synthèse, et s'accompagne généralement de la formation d'hydroxy-sels ou d'hydroxydes simples.

## II-5-2 Echange anionique

L'échange anionique est un mécanisme topotactique dans lequel l'anion initialement présent dans la structure est échangé par un autre anion compétiteur. Cette méthode trouve tout son intérêt lorsque les techniques de co-précipitation ne sont pas applicables, par exemple lorsque l'anion et le métal forment un précipité plus stable que la phase HDL.

D'un point de vue thermodynamique, la réaction d'échange dépend principalement des interactions électrostatiques entre le feuillet positif et l'anion intercalé mais également de l'énergie libre impliquée lors du changement de l'état d'hydratation du matériau. Ainsi, une augmentation de la température favorise le processus d'échange [27].

Pour que l'échange soit fructueux, quelques facteurs doivent être attentivement considérés :

- **L'affinité de l'anion à intercaler** : plus l'anion est chargé et plus son rayon ionique est petit, plus la capacité d'échange est grande.
- **Le milieu réactionnel** : en choisissant un solvant adéquat, il est possible d'élargir l'espace interfoliaire, et par conséquent, de faciliter les échanges. [28, 29]
- **LepH du milieu** : Dans le cas où une base est initialement intercalée dans la phase précurseur, une diminution du pH conduit à une diminution des interactions entre l'anion et la matrice hôte, et ainsi, favorise l'insertion d'un autre anion. Par exemple, dans le cas de phases HDL carbonatées, la baisse du pH favorise la formation de l'acide carbonique, dont l'expulsion de l'espace interfoliaire est favorisée par un bullage et la présence d'un anion compensateur. Cependant, le domaine de stabilité des HDL est tel que la réaction ne peut avoir lieu à des pH inférieurs à 4.
- **La composition chimique de la couche cationique** : La nature cationique du feuillet peut influencer la densité de charge du feuillet ainsi que l'état d'hydratation de l'interfeuillet, modulant ainsi la capacité d'échange de l'HDL correspondant.

Lors du processus d'échange, la cristallinité de la phase précurseur est généralement conservée. Ainsi, idéalement, la phase précurseur contient l'anion carbonate, dont sa symétrie est parfaitement adaptée à celle des sites interfoliaire. [30, 31].

### II-5-3 Reconstruction

La méthode de reconstruction se base sur une propriété très intéressante des HDL dénommée « effet mémoire ». Lors du traitement thermique d'une phase HDL (à une température n'excédant pas 450 °C), l'eau interfoliaire, l'anion et les groupements hydroxyles sont évacués de la matrice, qui se transforme alors en oxydes mixtes. L'anion initialement intercalé dans l'espace interfoliaire doit être volatile, et se décomposer totalement sans former de composés mixtes avec les cations de la matrice. Ainsi, les phases carbonatées sont généralement les plus adaptées, mais nous pouvons également utiliser des nitrates, ou encore des anions organiques. La mise en contact de ces oxydes mixtes avec une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler permet de reconstruire la matrice hydroxyde et la structure lamellaire [32-34].

Le succès de cette méthode réside dans le choix des conditions opératoires, à savoir la vitesse et la température de calcination. De ces paramètres dépendent la cristallinité finale et la pureté du matériau nouvellement formé [35-37].

### II-5-4 Traitement post-synthèse

Les traitements hydrothermaux sont généralement utilisés après une synthèse, afin d'améliorer le rendement et la cristallinité de la phase HDL. Certaines méthodes de synthèses nécessitent obligatoirement un recuit pour l'obtention du matériau. La distribution en taille des particules peut également être modulée par ces traitements hydrothermaux. Les meilleurs résultats sont obtenus en autoclave sous pression autogène

## II-6 Applications des HDLs

### II-6-1 Applications liées aux propriétés d'échange et d'adsorption

Les propriétés flexibles de l'interfoliaire confèrent aux matériaux une grande capacité d'échange anionique (CEA) [38].

Cette dernière est affectée par l'anion interfoliaire initialement présent, la densité de charge du feuillet, et la nature cationique du feuillet [26]. Trois différents mécanismes de

capture d'anion peuvent être identifiés : l'échange anionique, l'adsorption, et la reconstruction d'un HDL calciné par effet mémoire. Ainsi, de nombreuses molécules peuvent être piégées telles que des anions inorganiques ou organiques. Il a également été reporté l'intercalation de molécules organiques polaires [39]. La littérature étant extrêmement riche sur ce sujet, seuls quelques exemples remarquables sont détaillés ici.

Il est possible de piéger des cations par des processus d'adsorption avec les HDL. Par exemple, Lazaridis *et coll* ont étudié la capture de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  sur des HDL carbonatés  $Mg^{II}/Al^{III}$  calcinés et non calcinés et ont montré que les matériaux calcinés sont plus efficaces que les non calcinés [40]. Les mécanismes de reconstruction et d'échange anionique ont également montré leur efficacité pour la capture de polluants tels que des acides carboxyliques, des phénols, des pesticides etc ...

Les propriétés de piégeage ont été largement exploitées dans le cas d'oxoanions ( $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ , etc ...) ou encore d'anion monovalent ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ).

### II-6-2 Applications en catalyse

Ces matériaux sont utilisés comme support pour la condensation aldolique, l'estérification ou encore la polymérisation d'oléfine. Le support des métaux de transition sur des oxydes mixtes favorise la réduction catalytique sélective des NO par  $NH_3$  [41], la déshydrogénation oxydante du n-butane [42] ou encore la synthèse d'isobutyraldéhyde à partir de méthanol et de n-propanol [43]. L'immobilisation d'enzyme conduit à la conception de biocapteur puisque l'activité enzymatique n'est pas altérée et la résistance de l'enzyme est accrue. L'activité enzymatique peut alors être modulée en modifiant la densité de charge du feuillet [44-45].

### II-6-3 Applications dans le domaine médical

Les propriétés « antiacides » des HDL ont mené aux premières applications médicales de ces matériaux. Leurs propriétés de capture anionique permet également de piéger des phosphates dans les fluides gastro-intestinaux dans le but d'empêcher des développements pathologiques [46].

## II-7 Conclusion

les hydrotalcites peuvent être utilisés dans une variété d'applications. Modification de la structure par addition de zirconium et / ou des métaux alternatifs nous donne la possibilité d'adapter les

propriétés du produit en fonction de l'application spécifique. Les propriétés accordables comprennent: Activité de métal supporté, Basicité, Capacité, sorption / échange d'ions, La taille des particules et la Sélectivité.

## Bibliographie

- [1]T. V. Hughes et C. R. Chambers, U. S. Patent 405, (1889) 480.
- [2]Flink, G., Arkiv Kemi Min Geol, 1910. **3**: p. 1-166.
- [3]Flink, G., Z Kryst Min, 1914. **53**: p. 409-420.
- [4]Foshag, W.F., Proc US Nat Museum, 1920. **58**: p. 147-153.
- [5]eadewell, W.D. and E. Bernasconi, Versuche zur elektrometrischen Titration von Aluminium- und Magnesiumion nebeneinander. Helvetica Chimica Acta, 1930. **13**(4): p. 500-509.
- [6]Feitknecht, W., Über die  $\alpha$ -Form der Hydroxyde zweiwertiger Metalle. Helvetica Chimica Acta, 1938. **21**(1): p. 766-784.
- [7]Feitknecht, W. and M. Gerber, Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze III. Über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd. Helvetica Chimica Acta, 1942. **25**(1): p. 131-137.
- [8]Allmann, R., Magnesium aluminum carbonate hydroxide tetrahydrate: A discussion American Mineralogist, 1968. **53**: p. 1057-1059.
- [9]Ross, G.J. and H. Kodama, Properties of a synthetic magnesium-aluminum carbonate hydroxide and its relation ship to magnesium-aluminum double hydroxide, manasseite and hydrotalcite American Mineralogist, 1967. **52**: p. 1036-1047.
- [10]M. S. Hoogenraad, Thèse de l'Université d'Utrecht, (1995).
- [11]N. M. Rodriguez, J. Mater. Res., 12 (1993) 3233.
- [12]G. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, C. R. Martin, Nature, 393 (1998) 346.
- [13]X. Chen, Y. Zhang, X. P. Gao, G. L. Pan, X. Y. Jiang, J. Q. Qu, F. Wu, J. Yan, D. Y. Song, Int. J. Hydrogen Energy, 29 (2004) 743.
- [14]A. Chambers, C. Park, R. T. K. Baker, N. M. Rodriguez, J. Phys. Chem. B., 102 (1998) 4253.
- [15]N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, US Patent 5, 653 (1997) 951.
- [16]A. D. Lueking, R. T. Yang, N. M Rodriguez, R. T. K. Baker, Langmuir, 20 (2004) 714.
- [17]N. M. Rodriguez, M. S. Kim, R. T. K. Baker, J. Phys. Chem., 98 (1994) 108.
- [18] H. G. Schimmel, G. Nijkamp, G. J. Kearley, A. Rivera, K. P. De Jong, F. M. Mulder, Mat. Sci. Eng. B, 108 (2004) 124.

- [19]R. Gao, C. D. Tan, R. T. K. Baker, *Catal. Today*, 65 (2001) 19.
- [20]L. Li, F. Li, C. Liu, H. M. Cheng, *Carbon*, 43 (2005) 623.
- [21]P. Milani, M. Ferretti, A. Parisini, C. E. Bottani, M. A. Malvezzi, A. Cavalleri, *Carbon*, 36 (1998) 495.
- [22]F. Kokai, K. Takahashi, D. Kasuya, M. Yudasaka, S. Iijima, *App. Surf. Sci.*, 8085 (2002) 1.
- [23]Z. Yu, D. Chen, B. Totdal, A. Holmen, *Mat. Chem. Phys.*, 92 (2005) 71.
- [24]N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, *US Patent* 5, 653 (1997) 951.
- [25]Prasanna, S.V. and P.V. Kamath, Anion-exchange reactions of layered double hydroxides: interplay between coulombic and h-bonding interactions *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009. **48**(13): p. 6315-6320.
- [26]Hayashi, A. and H. Nakayama, Intercalation reaction of carbonate MgAl-layered double hydroxide using alcohol as solvent. *Chemistry Letters*, 2011. **40**: p. 276-278.
- [27]Hansen, H.C.B. and R.M. Taylor, The use of glycerol intercalates in the exchange of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> with SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> or Cl<sup>-</sup> in pyroaurite-type compounds. *Clay Minerals*, 1991. **26**: p. 311-327.
- [28]yi, N., H. Yamada, and T. Sasaki, Deintercalation of carbonate ions from carbonate-type layered double hydroxides (LDHs) using acid-alcohol mixed solutions. *Applied Clay Science*, 2011. **54**(2): p. 132-137.
- [29]Clearfield, A., Role of ion exchange in solid-state chemistry. *Chemical Reviews*, 1988. **88**(1): p. 125-148
- [30]Miyata, S., Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds. *Clays and Clay Minerals*, 1983. **31**(4): p. 305-311.
- [31]M.J. Hernandez, M.A. Ulibarri, J.L. Rendon, C.J. Rerna, *Thermochim. Acta*, 81 (1984) 311.
- [32]Rocha, J., et al., *Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and 27Al MAS NMR study*. *Journal of Materials Chemistry*, 1999. **9**(10): p. 2499-2503.
- [33]Stanimirova, T. and V. Balek, *Characterization of layered double hydroxide Mg-Al-CO<sub>3</sub> prepared by re-hydration of Mg-Al mixed oxide* *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008. **94**(2): p. 477-481.
- [34]Pérez-Ramírez, J., S. Abelló, and N.M. van der Pers, *Memory Effect of Activated Mg-Al Hydrotalcite: In Situ XRD Studies during Decomposition and Gas-Phase Reconstruction*. *Chemistry - A European Journal*, 2007. **13**(3): p. 870-878.
- [35]Klemkaite, K., et al., *Synthesis and characterization of layered double hydroxides with*

*different cations (Mg, Co, Ni, Al), decomposition and reformation of mixed metal oxides to layered structures.* Central European Journal of Chemistry, 2011. **9**(2): p.

275-282.

[36]Géraud, E., et al., *Three dimensionally ordered macroporous layered double hydroxides: Preparation by templated impregnation/coprecipitation and pattern stability upon calcination* Chemistry of Materials, 2008. **20**(3): p. 1116-1125.

[37]Perez-Ramirez, J., S. Abello, and N.M. vanderPers, *Influence of the Divalent Cation on the Thermal Activation and Reconstruction of Hydrotalcite-like Compounds.* Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(9): p. 3642-3650.

[38]Clearfield, A., *Role of ion exchange in solid-state chemistry.* Chemical Reviews, 1988. **88**(1): p. 125-148.

[39]Dimotakis, E.D. and T.J. Pinnavaia, *New route to layered double hydroxides intercalated by organic anions: precursors to polyoxometalate-pillared derivatives.* Inorganic Chemistry, 1990. **29**(13): p. 2393-2394.

[40]Lazaridis, N.K., *Sorption Removal of Anions and Cations in Single Batch Systems by Uncalcined and Calcined Mg-Al-CO<sub>3</sub> Hydrotalcite.* Water, Air, & Soil Pollution, 2003. **146**(1): p. 127-139.

[41]Pasel, J., et al., *Transition metal oxides supported on active carbons as low temperature catalysts for the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH<sub>3</sub>.* Applied Catalysis B: Environmental, 1998. **18**(3-4): p. 199-213.

[42]López Nieto, J.M., A. Dejoz, and M.I. Vazquez, *Preparation, characterization and catalytic properties of vanadium oxides supported on calcined Mg/Al-hydrotalcite.* Applied Catalysis A: General, 1995. **132**(1): p. 41-59.

[43]Dinka, P., K. Prandová, and M. Hronec, *Reaction of methanol and n-propanol over hydrotalcite-like catalysts containing vanadium oxide.* Applied Clay Science, 1998. **13**(5-6): p. 467-477.

[44] Ren, L., et al., *Some factors affecting the immobilization of penicillin G acylase on calcined layered double hydroxides.* Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2001. **16**(2): p. 65-71.

[45]Ren, L., et al., *Immobilization of penicillin G acylase in layered double hydroxides pillared by glutamate ions.* Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2002. **18**(1-3): p. 3-11.

## Chapitre III : Extraction liquide-solide

### Introduction

Les premiers anciens procédés d'élimination des métaux d'un sol consistaient à faire des lavages avec des détergents tels que le sulfonate de dodécyle de sodium (SDS). Ce sont des méthodes simples et faciles à réaliser mais présentaient de très faibles sélectivités, la stabilisation et la fixation des contaminants en les convertissant vers des formes insolubles et très stables telles que les métaux lourds en sulfures (CdS, HgS), le Chrome en oxyde.

Une autre alternative comportait la solidification et la stabilisation des métaux polluants dans du ciment Portland avant de les enterrer. Avec le développement de la chimie dans tous les domaines (métallurgie, agroalimentaire, colorant,.....etc.) et la diversification de polluants en quantité et qualité, le développement de nouvelles méthodes plus sélectives et plus efficaces est devenu donc nécessaire.

Plusieurs procédés se sont développés. Parmi les procédés les plus utilisés, on cite les séparations par précipitation, par distillation, par échangeur d'ions, par chromatographies par partage ou par adsorption, par électrolyse, par électrophorèse, par membrane...etc.

### Principe général [1]

Un moyen d'extraction est utilisé pour introduire sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange, sur la base de propriétés chimiques ou physiques. Le moyen d'extraction est pas ou peu miscible avec les composants principaux du mélange initial, et le composé à extraire possède plus d'affinité avec le moyen d'extraction qu'avec les composants principaux du mélange initial.

L'opération d'extraction se déroule en deux parties :

- une première phase de transfert du composé à extraire entre le mélange initial et le moyen d'extraction
- une deuxième phase de séparation du moyen d'extraction du mélange principal.

### I. Divers types d'extraction

On peut distinguer deux types d'extraction :

### **I.1 l'extraction liquide-liquide [2]**

Cette technique permet d'extraire une substance dissoute dans un solvant, à l'aide d'un autre solvant, appelé solvant d'extraction, dans lequel elle est plus soluble. Le solvant initial et le solvant d'extraction ne doivent pas être miscibles.

Pour effectuer une extraction liquide-liquide en laboratoire, on peut utiliser une ampoule à décanter ou un extracteur en continu.

### **I.2 l'extraction liquide-solide [2]**

L'extraction solide-liquide est l'opération fondamentale qui a pour but d'extraire, de séparer ou de dissoudre, par immersion dans un liquide ou par arrosage par un liquide, un ou plusieurs composants (solide ou liquide) mélangés à un solide.

C'est une opération très ancienne, utilisée pour retirer des plantes et de certains organes animaux des produits alimentaires, pharmaceutiques, colorants ou odoriférants, en vue de la production de breuvages, drogues, teintures ou parfums.

Le champ d'application de l'extraction solide-liquide étant très vaste, le grand nombre de vocables employés pour définir les opérations et les produits circulants impose la définition de quelques termes couramment utilisés. Le liquide d'extraction, appelé solvant, dissout un (ou plusieurs) composant cristallisé ou liquide, dénommé soluté, pour donner une solution ou extrait (solvant + soluté) et laisse un solide épuisé, appelé résidu, inerte ou insoluble, contenant très peu ou pas de soluté.

#### **I.2.1 Processus de transfert de matière [4]**

L'extraction solide-liquide est réalisée, en principe, par contact intime du solide avec le solvant et séparation mécanique de la solution d'avec le solide. Toutefois une certaine quantité de solution est retenue à la surface du solide, ce qui oblige parfois à procéder à un lavage par élution ou à l'opération nommée consiste à chasser, par évaporation, le solvant imbibé dans le résidu (séchage).

La totalité de l'opération se déroule en trois étapes théoriques le passage du soluté dans le solvant (ou dissolution) le lavage du solide par du solvant frais ou pauvre en soluté la séparation mécanique du solide.

### I.2.1 Facteurs intervenant dans l'extraction

Ils sont liés à l'état du solide et du soluté, à la nature du solvant, à la température, au degré d'agitation des phases, à la concentration résiduaire en soluté sur le solide et à l'humidité.

#### 1. Nature et état du solide et du soluté

La nature et l'état physique du solide et du soluté ont une importance primordiale et déterminent le mécanisme de transfert de matière.

Les solides à traiter se présentent sous forme de particules compactes de diverses grosseurs (cas d'un minerai), de fines particules précipitées lors d'une réaction chimique ou de fragments de consistance et de taille variées pour les matières premières d'origine végétale (graines, racines, feuilles).

Le soluté contenu dans ces corps est soit un solide, soit un liquide, stable ou non à la chaleur ou à l'atmosphère, réparti plus ou moins régulièrement à des teneurs variables dans le solide : [5]

- Si le soluté est dispersé uniformément dans le solide, les parties superficielles sont dissoutes en laissant un solide poreux ; le solvant doit ensuite pénétrer cette couche extérieure avant d'atteindre le soluté situé en profondeur, rendant le cheminement du solvant de plus en plus difficile, ce qui se traduit par une diminution de la vitesse d'extraction.
- Lorsque le soluté se trouve à une teneur importante dans le solide, la structure poreuse peut être détruite par dissolution du soluté avec production de fines particules, rendant la dissolution ultérieure du soluté plus facile ;
- Dans les matières végétales, il est généralement occlus dans des cellules d'où il est extrait par un mécanisme de dialyse ou de diffusion capillaire à travers les parois cellulaires.

Plus la matière est divisée finement et plus la surface d'échange (ou *interface*) est grande et plus le parcours moyen du soluté est petit. La fragmentation fine s'impose lorsque le soluté est occlus dans un réseau d'inerte, tels certains composés minéraux (cuivre dans les minerais pauvres), mais une grande finesse du solide peut devenir un inconvénient lors de la clarification des solutions car les particules d'inerte décantent plus difficilement.

La division fine du solide n'est pas une règle générale pour le traitement des matières d'origine organique.

Lorsque la membrane cellulaire est perméable (betterave à sucre), il est préférable de réduire le solide en fines lamelles (cossettes) afin de favoriser la dialyse du soluté en évitant le passage de composés indésirables qui doivent rester dans la cellule (albuminoïde dans l'exemple).

Lorsque la membrane cellulaire est imperméable (graines oléagineuses en général), la fragmentation est réalisée sous forme d'écailles ou de flocons. Cette méthode conduit à la rupture des cellules qui abandonnent leur soluté par diffusion dans le solvant.

## 2. Nature du solvant

Le solvant doit être sélectif, posséder une grande capacité de dissolution, une température d'ébullition peu élevée, une faible viscosité et être, si possible, non toxique, non inflammable et non explosif.

Un bon solvant, sélectif et volatil, fournit des solutions riches en soluté désiré tout en réduisant les opérations d'évaporation et de purification (raffinage).

Le choix d'un solvant à faible viscosité et de masse volumique peu élevée est recommandé pour faciliter la diffusion du solvant, l'agitation et la séparation mécanique.

Les principaux solvants utilisés sont l'eau, les alcools (méthanol, éthanol), les hydrocarbures (hexane) et les solvants halogénés.

## 3. Température [6]

Elévation de la température permet généralement l'accroissement de la solubilité et de la diffusivité du soluté et la diminution de la viscosité de la solution.

La température opératoire est limitée par les risques d'extraire des composés nuisibles, par les risques de dégradation thermique du soluté et par la sécurité de l'installation (risque d'incendie).

## 4. Degré d'agitation

L'agitation mécanique des particules dans le solvant, qui permet leur maintien en suspension et l'homogénéisation du milieu, a un effet toujours favorable sur l'opération.

## 5. Concentration résiduaire en soluté

La vitesse d'extraction est inversement proportionnelle au de saturation du solvant.

## 6. Humidité

Lors de l'utilisation de solvants hydrophobes, la diffusivité est inversement proportionnelle à la teneur en eau du solide.

## Bibliographie

[1] BACKHURST (J.R.), HARKER (J.H.) et PORTER (J.E.). – *Problems in heat and mass transfer*. E. Arnold, Londres (1964).

[2] Mc HUGH (M.) et KRUKONIS (V.). – *Supercritical fluid extraction - Principles and practice*. Butterworth Stoneham (1986).

[3] M. Le moniteur de l'internat. Tome 1. Toxicologie Sciences Mathématiques, Physiques et chimiques. Ed : Wolters Kluwer. 2005

[4] Richard Giasson. Cours de chimie de l'université de Montréal. Spectroscopie infrarouge. <http://www.chimie.umontreal>.

[5] Lafont R. Université Pierre et Marie Curie - UFR de Biologie. Méthodes physiques de séparation et d'analyse et méthodes de dosage des biomolécules C-Techniques spectroscopiques. <http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/lafont/spectro/C1.html>  
Consulte le 05.10.09

[6] S. B. Sawin, Analytical .Use Of Arsenazo III Determination of Thorium

**CHAPITRE IV : TERBIUM (élément de transition)****IV.1 Introduction**

Le terbium a été découvert par Carl Gustav Mosander (SE) en 1843. Étymologie du nom: vient de Ytterby, village de Suède. Le terbium est un métal (terre rare) gris-argenté, mou et ductile. Il s'oxyde lentement dans l'air. Il réagit avec l'eau froide. On trouve du terbium avec d'autres terres rares dans le sable monazite. Il en existe également dans le xénotime et l'euxénite qui sont des mélanges d'oxydes pouvant contenir jusqu'à 1% de terbium. Le terbium est utilisé en petites quantités dans certains lasers.

On extrait aujourd'hui le Terbium du sable de monazite (teneur d'environ 0,03 %) comme beaucoup d'autres lanthanides. [1]

**IV.2 Propriétés du Terbium**

Le Terbium est un métal faisant partie des lanthanides, d'aspect gris argenté. Comme les autres membres de la famille des lanthanides, il est malléable, ductile et assez mou pour être coupé avec un couteau. Il est assez stable dans l'air, et existe sous deux formes allotropiques, avec un changement de phase à 1 289 °C. [1]

**Propriétés chimiques**

Numéro atomique	65	<div style="background-color: #e6b89c; padding: 5px; text-align: center;"> <p>65</p> <p><b>Tb</b></p> <p>Terbium</p> <p>158.925</p> </div>  
Masse atomique	158,93 g mol <sup>-1</sup>	
Electronégativité de Pauling	1,2	
Masse volumique	8,3 g cm <sup>-3</sup>	
Température de Fusion	1356 °C	
Température d'ébullition	3230 °C	
Rayon atomique (Van der Waals)	0,177 nm	
Configuration électronique	[ Xe ] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	
Energie de première ionisation	563,5 kJ mol <sup>-1</sup>	
Energie de deuxième ionisation	1109,6 kJ mol <sup>-1</sup>	
Potentiel standard	- 2,39 V	

### IV.3 Utilisations du Terbium[1]

Écran à rayons X : le meilleur composé disponible actuellement pour les écrans à rayons X est l'oxysulfure de gadolinium dopé au Terbium.

Émission lumineuse verte : Substance phosphorescente pour tubes cathodiques.  
Activateur des phosphores verts pour tubes cathodiques.

Aimants ferreux

Piles à combustible

### IV.4 Toxicité de Terbium [2]

#### IV.4.1 sur la santé

Le terbium appartient à la famille des terres rares (lanthanides + scandium + Yttrium). Les terres rares ont tous des propriétés comparables. Les terres rares sont essentiellement présentes dans deux types de minerais: la monazite et la bastnaésite. Ils sont utilisés en catalyse, métallurgie, dans les verres et les céramiques et aussi dans certaines lampes (fluorescente,...).

On trouve peu de Terbium dans la nature, car il est présent dans des petites quantités. Le terbium est principalement dangereux sur le lieu de travail, car on peut alors en respirer les vapeurs et les gaz avec l'air. Ceci peut provoquer des embolies pulmonaires, surtout lors de longues expositions. En général, le terbium et les terres rares ont tendance à s'accumuler dans le foie lorsqu'ils sont absorbés.

#### IV.4.2 sur l'environnement

En général, le terbium et les terres rares sont rejetés dans l'environnement notamment par les industries productrices d'essence (catalyseur pour craquage, additifs). On rejettent aussi des terres rares dans l'environnement lorsqu'on jette certains équipements ménager (télévision par exemple). Le terbium s'accumule graduellement dans le sol et dans ses eaux et, finalement on va augmenter les concentrations en terbium et en terre rare chez l'homme, les animaux et dans le sol.

Chez les animaux aquatiques, le terbium provoque des dommages au niveau des membranes cellulaires, ceci a des influences négatives sur la reproduction et sur le fonctionnement du système nerveux.[2]

**Bibliographie**

- [1] College of General Education, Kyushu University, Ropponmatsu, Chuo-ku, Fukuoka, Japan 810 (Received 17 September 1981. Accepted 18 October 1981)
- [2] A. T. KANDIL and K. FARAH Nuclear Chemistry Department, Atomic Energy Establishment, Cairo, Egypt (First received 8 September 1978; received in revised form 5 January 1979)

## CHAPITRE V : Xylénol orange

### V.1 Généralité

L'orange de xylénol est colorant de la famille des triarylméthane et des sulfonephthaléines. C'est l'analogue sulfuré du violet de phthaléine. Il est notamment utilisé comme indicateur pour des titrages par complexométrie.[1]

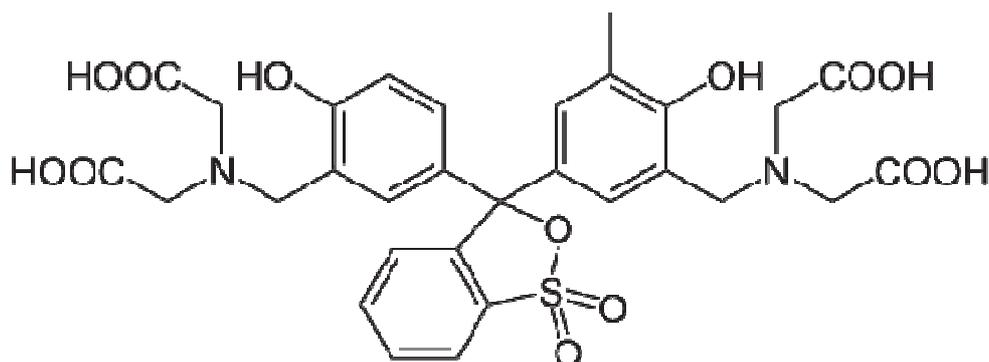
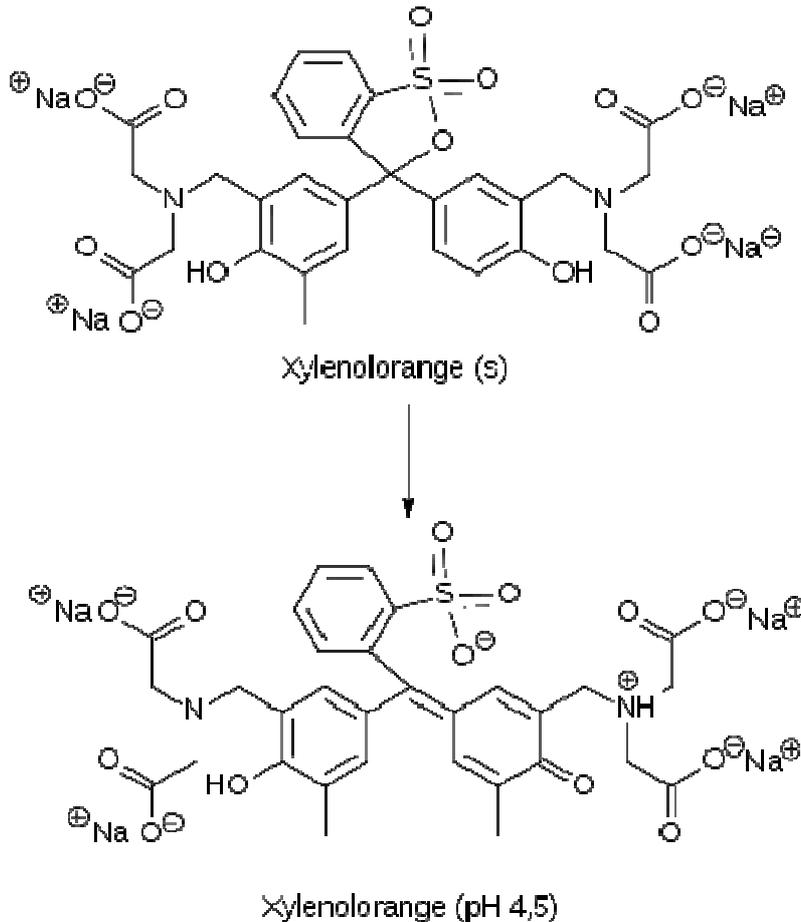


Figure V .1 : molécule del'orange xylénol [2]

- Formule moléculaire brute : C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>13</sub>S
- UICPA 3,3'-bis(N,N- bis(carboxyméthyl)aminométhyl)crésolsulfonephthaléine
- Masse molaire 672,656 ± 0,036 g/mol

L'orange de xylénol possède une fonction acide sulfonique (sous la forme de sulfonate, pouvant être hydrolysée), quatre groupes carboxyle, deux groupes amine, et deux fonctions alcool phénolique, pouvant chacune être protonée ou déprotonée. À pH≈4,5, l'orange de xylénol prend une teinte jaune dorée<sup>2</sup>. 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[3].



Une solution à 1 % en orange de xylénol a un pH de 8,1[4].

L'orange de xylénol possède un maximum d'absorption près de 546 nm et un maximum d'émission vers 580 nm[5], 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[6]. Il permet aussi de visualiser des micro-fissures à la surface des os, car des ions métalliques libres se lient alors à la surface[7][8].

## Bibliographie

- [1]. Masse molaire calculée d'après « Atomic weights of the elements 2007 » [archive], sur [www.chem.qmul.ac.uk](http://www.chem.qmul.ac.uk).
- [2]. (de) UNI Saarland: Skriptum zur Komplexometrie [archive].
- [3]. (de) Universität Leipzig, Institut für analytische Chemie: Ausgewählte Titrationsen [archive].
- [4]. Datenblatt Xylenolorange [archive] bei Acros, abgerufen am 19. Februar 2010.
- [5]. (de) Olympus Fluorochrome Tabelle [archive]
- [6]. Rahn und Perren: "Xylenol orange, a fluorochrome useful in polychrome sequential labelling of calcifying tissues", in: *Stain Technol.*, 1971, 46, S. 125–129.
- [7]. Lee et al., "Sequential labelling of microdamage in bone using chelating agents", in: *J Orthop Res*, 2000, 18, S. 322–325.
- [8]. [http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no\\_produit=19](http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no_produit=19)

## Chapitre VI : Aperçu général sur les extractants organophosphorés

### VI.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 [1], agents plastifiants, agents de flottation, additifs dans les carburants, stabilisateurs, antioxydants, agents ignifuges, surfactants [2], antiviraux [3], agents complexant ou extractant [4, 5, 6], etc.....

Parmi ces multiples applications, l'extraction et l'enrichissement des solutions contenant des métaux rares occupent une place prépondérante au vu de leurs grandes sélectivités.

Les composés organophosphorés attractants présentent une grande stabilité thermique. Ils sont caractérisés par un centre actif formé d'un atome de phosphore entouré soit par des atomes d'oxygène et/ou par des groupements organiques ramifiés par des groupes alkyles. Ils agissent par échange cationique ou par complexation.

Dans ce travail, on ne s'intéressera qu'à l'application seule d'organophosphoré, l'acide diaminodécylphosphonique synthétisé et caractérisé.

### VI.2 Dérivés organiques du phosphore

Les dérivés organiques du phosphore sont très utilisés dans différents domaines industriels:

- L'industrie métallurgique (nettoyage et protection ou revêtement anticorrosifs),
- Réactifs de flottation,
- Matières premières dans la préparation des matières plastiques incombustibles,
- Anti-oxygènes,
- Dans les réactions entre dérivés organiques et minéraux,
- En biologie (insecticides, herbicides et autres),

Enfin, les organophosphorés sont des extractants très sélectifs pour les métaux. A l'échelle industrielle, leurs développements connaissent, aujourd'hui, une croissance spectaculaire [7].

### VI.3 Classification des Extractants organophosphorés

La recherche d'agents extractants efficaces nécessite une connaissance approfondie des complexes qui peuvent se former, en solution et/ou phase solide, entre ces ligands et les ions, tant d'un point de vue thermodynamique que cinétique [7]. Ils sont classés en famille, comme suit:

#### VI.3.1 les extractants organophosphorés acides

Agissent par échange de cations, tels que:

- L'acide di (2-ethylhexyl) phosphonique (D2EHPA),
- L'acide di (2-ethylhexyl)dithiophosphonique (DEHTPA),
- L'acide 2-ethylhexylphosphonique; acide mono-2-ethylhexyl ester (HEHEHP),
- L'acide di (2, 4, 4-trimethylpentyl) phosphinique (DTMPPA).

#### VI.3.2 Extractants organophosphorés neutres

Agissent par solvation, tels que:

- Tri-butylphosphate (TBP),
- L'oxyde tri-noctylphosphine (TOPO),
- Sulfidetriisobutylphosphine.

#### VI.3.3 Extractants organophosphorés bifonctionnels

Agissent par échange de cations et/ou par solvation, tels que:

- Oxyde o-methyldihexylphosphine acide o'-hexyl-2-ethylphosphorique
- Oxyde octylphenyl-N,N-diisobutylcarbamoylemethylphosphine

Pour la synthèse des molécules aminophosphoniques, il existe de nombreuses méthodes pour introduire la fonction amine dans des molécules organiques.

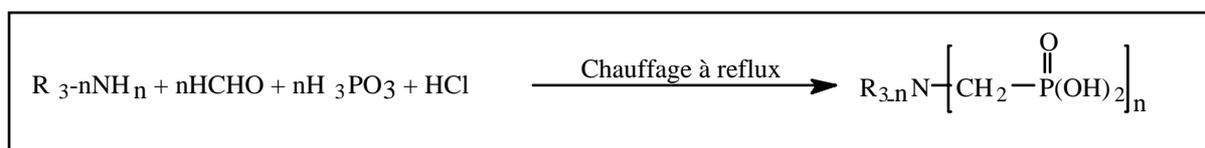


Figure III.1 : Réactions de synthèse des organophosphorés d'après Mannich

La réaction de type Mannich 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 azotée peut intervenir au niveau de la complexation

### Conclusion

Les organophosphorés sont réputés d'être de bon extractants et qui ont fait l'objet de plusieurs études en extraction liquide-liquide. Afin de diminuer ou d'éviter l'utilisation de solvants organiques, il est intéressant de les employer greffés sur un support solide et de constater leurs propriétés chélatantes.

**Bibliographie**

- [1] J.C.Judd et D.D.Harbuck, Gallium solvent extraction from sulfuric acid solutions using OPAP. *Separation Science and Technology*. 1991, 1641-1653.
- [2] W.D. Arnold, D.R.McKamey and C.F.Base, Effects of organic and aqueous phase composition on uranium extraction from phosphoric acid. *Ind. Ing. Chem. Process* 1982, 21, 301-308.
- [3] D.A.Luke, A.Magdics, S.L.Paris, R.E. Worthington, Deprotonation of an alkylphenyl acidphosphate extractant. *U.S. Patent*, 4325918, 1982.
- [4] J.-M. Lehn, « La chimie supramoléculaire, concepts et perspectives », De Boeck Université, Ed. 1997.
- [5] Hurst, Peter; Hay, Alastair; Dudley, Nigel. *Pesticide Handbook*. Ed. 1991
- [6] R. Engel ; *Synthesis of Carbon-Phosphorus Bonds*, CRC Press, Fla. 1987.
- [7] N. Belkhouche; mémoire de magister: Contribution à l'étude de l'extraction liquide - liquide du cuivre d'un mélange de sels d'acétates de Cu (II) et de Ni (II) par D2EHPA; Tlemcen; 2001.

## Chapitre VII : Spectroscopie UV/Visible

### VII.1 Introduction

Les métaux peuvent être analysés par des méthodes chimiques (volumétriques et gravimétriques) et/ou par des méthodes instrumentales (méthodes spectroscopiques, .....).

Les méthodes spectroscopiques sont des techniques d'analyse qui permettent de connaître la composition chimique beaucoup plus rapidement que les dosages classiques. Elles permettent des analyses simultanées de divers composants avec une grande rapidité, sur une faible quantité d'échantillon, récupérable si nécessaire, et avec un coût relativement faible.[1]

### VII.2 Techniques d'analyse

a- Les techniques classiques les plus utilisées sont:

- Dosage par complexométrie,
- Dosage par Colorimétrie visuelle
- Dosage par potentiométrie

b- Les techniques modernes

Les techniques modernes les plus utilisées actuellement sont: L'UV/Visible, la spectrométrie d'émission atomique à plasma induit,(Inductively-Coupled-Plasma/Atomic-Emission-Spectrometry) (ICP/AES), la spectrométrie de masse à source plasma,(Inductively-Coupled-Plasma/Mass- Spectrometry), (ICP/MS), la spectroscopie optogalvanique, la fluorescence en four de graphite, l'analyse par activation neutronique (NAA), la voltampérométrie d'adsorption impulsionsnelle à redissolution cathodique (Differential Pulse Adsorption Cathodic Stripping Voltammetry) (DPACSV), la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (SAAE), la spectrométrie d'absorption atomique à flamme (SAAF) et la Polarographie.[2]

### VII.3 Dosage par spectrophotométrie UV/Visible

#### VII.3.1 Spectroscopie d'Absorption UV/Visible, Fondements théoriques et Application

La spectrophotométrie UV/Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre est relativement pauvre en informations sur la structure des composés moléculaires.

En revanche, l'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert. La méthode s'applique non seulement aux composés qui présentent une absorption mais également aux composés dont un dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption.

Le domaine spectral concerné est subdivisé en trois plages appelées proche UV, visible et très proche IR (185 - 400; 400 - 800; 800 - 1100 nm; (Figure IV.1). La plupart des spectrophotomètres commerciaux recouvrent la gamme allant de 190 à 950 nm. [3]

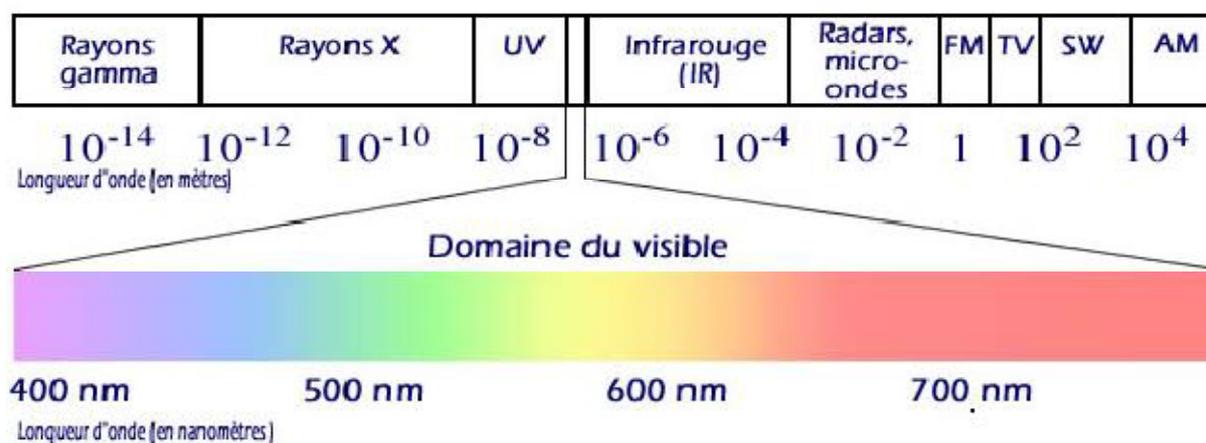


Figure IV.1: Le spectre électromagnétique[4]

### VII.3.2 La loi de Beer Lambert

De nouvelles techniques basées sur la spectroscopie d'absorption ont commencé à se développer depuis une dizaine d'années, et subissent aujourd'hui un regain d'intérêt grâce aux riches possibilités qu'elles offrent. Elles sont basées sur une loi toute simple appelée loi de Beer-Lambert qui lie linéairement le taux d'absorption à la concentration de l'espèce absorbante. Cependant, cette linéarité est conditionnée en pratique par la résolution du spectromètre ainsi que par le produit de la concentration par la longueur d'absorption. L'écart par rapport à certaines valeurs de ces deux paramètres conduit à la déviation de la loi d'absorption par rapport à sa linéarité .

Si un faisceau de photon d'intensité initiale  $I_0$  traverse une cuve de longueur  $L$  (généralement 1 cm) contenant une solution de concentration  $C$  (mol.L<sup>-1</sup>), l'intensité  $I$  une fois la cuve traversée aura comme relation .

$$I = I_0 e^{-\epsilon lc} \quad (IV.1)$$

$\epsilon$ : est appelé le coefficient molaire d'absorption.

L'intensité lumineuse n'est pas toujours l'information la plus intéressante à traiter, c'est pourquoi on définit la transmittance (T), souvent exprimée en pourcentage est définie comme suite:

$$T = I/I_0 \quad (IV.2)$$

C'est la grandeur que l'on retrouve en ordonnée des spectres IR.

On rencontre aussi l'absorbance, unité utilisée en spectrophotométrie UV-visible, définie par:

$$A = \log (I/I_0) = -\log T \quad (IV.3)$$

L'absorbance peut donc s'écrire sous la forme: [5]

$$A = \epsilon \cdot L \cdot c \quad (IV.4)$$

Où A est l'extinction, l'absorbance ou densité optique, L = épaisseur de la cuve toujours exprimé en cm, et  $\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire ou d'absorption molaire, C'est une grandeur intrinsèque d'un composé dans des conditions données, dépend de la nature du corps absorbant, de la longueur d'onde, de la température et indépendant du solvant il s'exprime en L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> et C est la concentration de l'analyte exprimée en mol.L<sup>-1</sup>.

- Si  $\epsilon$  et L sont donnés, l'absorbance est en principe proportionnelle à la concentration. Deux facteurs peuvent modifier cette proportionnalité: la concentration et la sensibilité du détecteur,
- Si la solution est trop concentrée, il peut y avoir des interactions soluté-solvant voire soluté-soluté,
- La loi n'est vérifiée que dans un domaine limité de l'absorbance, entre 0 et 2,
- utilisée pour de nombreux dosages d'espèces chimiques colorés. Pour des composés incolores, il est parfois possible de préparer des complexes colorés.

A une longueur d'onde donnée, et en faisant la mesure avec des cuves de même épaisseur (L), on aura une proportionnalité entre l'absorbance mesurée et la concentration du corps absorbant.

La loi de Beer- Lambert n'est vérifiée rigoureusement que sous les conditions suivantes:

- La lumière utilisée doit être monochromatique,

- La concentration de la substance absorbante ne doit pas être trop élevée (risque d'avoir réflexion de lumière),
- Solutions sans troubles et non fluorescentes,
- La dilution ne déplace pas l'équilibre de la réaction (un échantillon coloré est un complexe et sa réaction est réversible),
- L'analyse est déterminée par comparaison à une courbe d'étalonnage déterminée expérimentalement.

On choisira toujours la longueur d'onde qui correspond à une absorption maximale. Tous les corps en solution absorbent la lumière, aussi bien que le verre des cuves. Il est donc nécessaire de déterminer cette absorption parasite par un essai à blanc dans lequel on mesure l'absorption d'une solution contenant tous les constituants sauf le corps à analyser. Les conditions d'analyse doivent être les mêmes (température, pH, manipulateur,.....). [6]

### VII.3.3 Le matériel

#### VII.3.3.a Spectrophotomètres mono-faisceau

Il existe dans le commerce différents modèles de spectrophotomètres. Tout d'abord les spectrophotomètres de type mono-faisceau dont un schéma de principe est représenté sur la figure IV.2

Lorsqu'une espèce chimique est solubilisée dans un solvant et placée dans une cellule de mesure, l'absorption mesurée correspond à trois absorptions différentes :

- l'absorption due à la cellule qui peut être en verre, en quartz ou en polymère,
- l'absorption due au solvant,
- l'absorption due à l'espèce chimique dissoute.

Les deux premières absorptions ne sont pas dues à l'espèce analysée. Il faut donc les retrancher. Pour ce faire, on mesure l'absorbance de la cellule avec du solvant et on soustrait l'absorbance ainsi obtenue (le blanc) à l'absorbance mesurée avec l'espèce que l'on veut étudier. Ceci est rendu possible par l'additivité des absorbance.

Il est nécessaire de faire un blanc lorsqu'on utilise un appareil mono-faisceau.

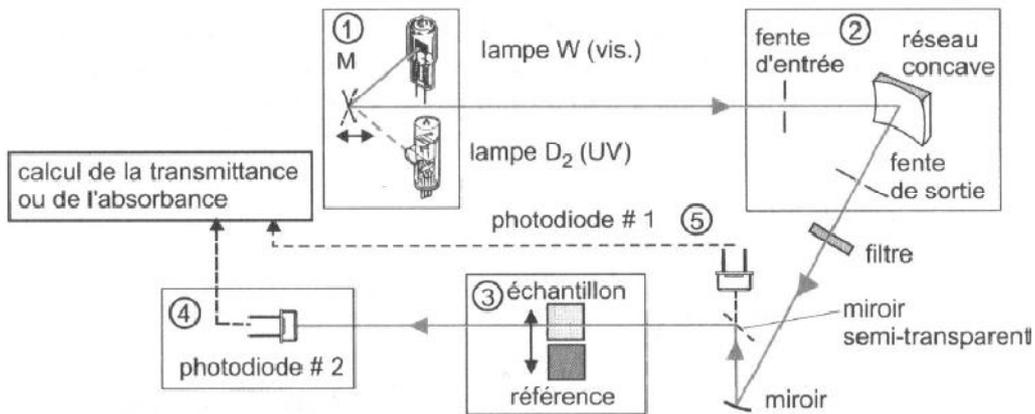


Figure IV.2 : Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type mono faisceau à monochromateur [6]

### VII.3.3.b Spectrophotomètres à double faisceau

Les spectrophotomètres à double faisceau (Figure V.3), avec lesquels il n'est pas nécessaire de faire des blancs ou des lignes de bases, sont les plus répandus. Un faisceau traverse le compartiment échantillon et le second le compartiment référence. La soustraction du blanc est faite automatiquement par le logiciel de traitement.

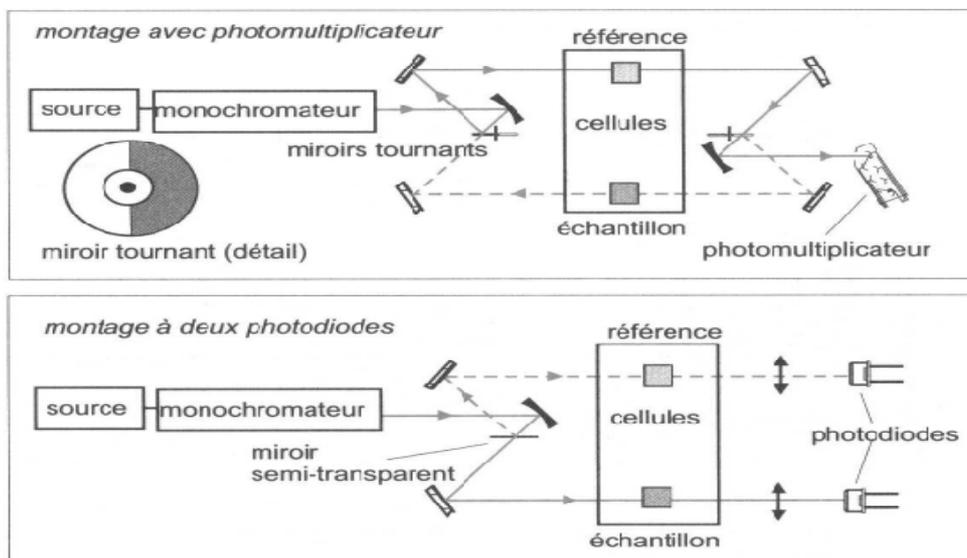


Figure V.3 : Représentations schématiques de spectrophotomètres de type double faisceau. [6]

### VII.4 Conclusion

Afin d'utiliser cette méthode, on a recourt soit à un indicateur coloré si la solution est incolore ou à la solution elle-même si elle colorée initialement.

## Bibliographie

- [1] BACKHURST (J.R.), HARKER (J.H.) et PORTER (J.E.). – *Problems in heat and mass transfer*. E. Arnold, Londres (1964).
- [2] Mc HUGH (M.) et KRUKONIS (V.). – *Supercritical fluid extraction - Principles and practice*. Butterworth Stoneham (1986).
- [3] M. Le moniteur de l'internat. Tome 1. Toxicologie Sciences Mathématiques, Physiques et chimiques. Ed : Wolters Kluwer. 2005
- [4] Richard Giasson. Cours de chimie de l'université de Montreal. Spectroscopie infrarouge. <http://www.chimie.umontreal>.
- [5] Lafont R. Université Pierre et Marie Curie - UFR de Biologie. Methodes physiques de séparation et d'analyse et méthodes de dosage des biomolécules C-Techniques spectroscopiques. <http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/lafont/spectro/C1.html>  
Consulte le 05.10.09
- [6] S. B. Sawin, Analytical .Use Of Arsenazo III Determination of Thorium

## PARTIE I : Produits et matériels

### I.1 Introduction

Le chapitre entamé est consacré à la description du protocole expérimentale ainsi que la technique d'analyse utilisée.

Notre travail concerne l'étude de la sorption de l'ion Terbium présent en solution aqueuse par une HDL Synthétisée

L'extraction liquide-solide est la technique utilisée, lors de cette étude, pour la rétention du métal.

Différents paramètres ont été mis en évidence afin d'étudier leur effet sur la capacité de sorption, et qui sont:

- Effet de temps d'agitation.
- Effet de la vitesse d'agitation
- Effet de concentration de polluant.
- Effet de support.
- Effet de pH.
- Effet de l'ajout de sel.
- Effet de température

### I. 2 Produits chimiques utilisés

Les réactifs utilisés lors du travail expérimental sont:

- Xynolone Orange ( $C_{31}H_{28}N_2Na_4O_{13}S$ ).
- $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  de masse molaire  $M_W = 666,42$  g/mol,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  de masse molaire  $M_W = 246,48$  g/mol,
- NaOH de masse molaire  $M_W = 40$  g/mol,  $Na_2SO_4$  de masse molaire  $M_W = 142,04$  g/mol
- $Na_2SO_4$  de masse molaire  $M_W = 142,04$  g/mol et  $HNO_3$  de masse molaire  $M_W = 63,01$  g/mol,  $KNO_3$  de masse molaire  $M_W = 84,99$  g/mol.
- L'acide acétique  $CH_3COOH$  0,2M et  $M_W = 60,05$  g/mol.
- acétate de sodium  $CH_3COONa$  0,2M et  $M_W = 82,0338$  g/mol.

### I.3 Appareils et verreries utilisés

- pH mètre (Adwa) muni d'une électrode en verre combinée
- Balance analytique (DENVER INSTRUMENT),
- Spectrophotomètre UV-VISIBLE (OPTIZEN 3220UV),
- Plaque agitatrice avec régulateur de température (IKAMAG RTC),
- Centrifugeuse Hettich
- Verreries ordinaires (bêcher, erlenmeyer, ballon tricol, burette, ..... ) et de mesure (fiolle jaugée, pipette, éprouvette, .....).

### I.4 Préparation des produits

#### I.4.1 Préparation de la solution Xynolone Orange à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Dans une fiolle jaugée de 10 mL, introduire une masse Xynolone Orange = 0,033g. Dissoudre dans un minimum d'eau distillée puis compléter jusqu'au trait de jauge.

Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

#### I.4.2 Préparation d'une solution tampon à $\text{pH} \approx 6.1$

Préparation d'une solution de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{CH}_3\text{COONa}$  de 0,1 M de volume de 500ml

#### I.4.3 Préparation d'une solution de $\text{Tb}^{+++}$ de concentration $10^{-3} \text{ mol/l}$

$$m_{\text{Tb}^{3+}} = 0,31\text{g}/100\text{ml}$$

## **PARTIE II : Préparation des matériaux**

### **II.1 Introduction**

Nous présentons dans cette partie la synthèse et la caractérisation des phases HDL intercalées par des anions chlorures. Après avoir examiné les différentes méthodes de synthèse communément décrites dans la littérature pour la préparation des phases de type HDL, nous détaillerons la mise au point du protocole de synthèse des phases [Mg-Al]. La mise au point des conditions de préparation des composés [Mg-Al]

### **II.2 Dispositif expérimental**

Les phases HDL intercalées par des chlorures sont préparées par co-précipitation directe. Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure II.2.1.

Une solution de sels métalliques préparée à partir d'un mélange en proportions adéquates de solutions molaires de chlorures de MII et MIII, 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.

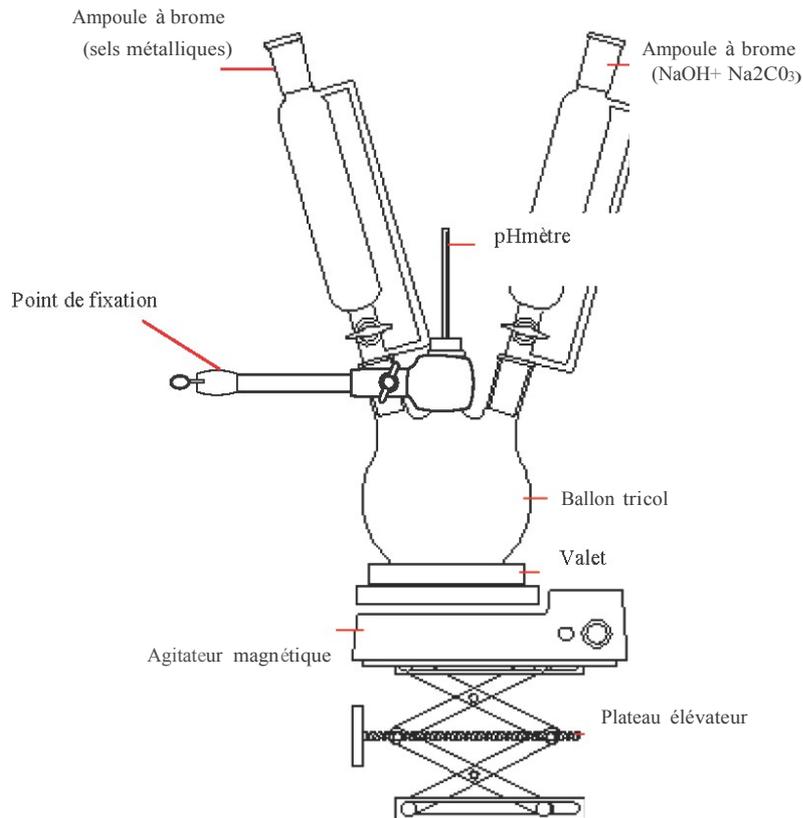


Figure II.2.1 : Montage du mélange des réactifs pour la synthèse des HDL.

### II.3 Préparation et caractérisation de la phase [Mg-Al-SO<sub>4</sub>]

La synthèse de cette phase a déjà fait l'objet de plusieurs études au laboratoire et plusieurs méthodes ont été explorées, et chronologiquement la première à avoir été préparée au cours de ce travail. Nous reprenons pour celle-ci le processus d'élaboration et les méthodes de caractérisation de façon plus détaillée

Les travaux d'autres auteurs ont montré qu'il est possible de préparer [Mg-Al-SO<sub>4</sub>] 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 [Mg-Al-SO<sub>4</sub>] sont données dans le tableau (II .3. 1)

Tableau II.3.1: Conditions expérimental pour la synthèse de [Mg-Al-SO<sub>4</sub>]

<p style="text-align: center;">Réactifs</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Solution de sels métalliques</li> <li>- solution alcaline</li> <li>- contenu initial du réacteur</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 100 ml de solution: Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.18H<sub>2</sub>O et Mg(SO<sub>4</sub>).7H<sub>2</sub>O . Na (SO<sub>4</sub>)</li> <li>-Soude NaOH 1 M.</li> <li>- 100 ml d'eau distillée</li> </ul>
<p style="text-align: center;">Déroulement de la réaction</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- vitesse d'addition des sels métalliques</li> <li>- point de consigne du pH</li> <li>- température</li> <li>- Condition de mûrissement</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 3ml/min.</li> <li>- <math>9 \leq \text{PH} \leq 10</math></li> <li>- température ambiante</li> <li>- 24 heures dans les eaux mères à température ambiante</li> </ul>
<p style="text-align: center;">Traitement post-synthèse</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- lavage</li> <li>- séchage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- eau distillée</li> <li>- A température ambiante.</li> </ul>

### Partie III: Étude paramétrique( HDL non greffé)

#### III.1 Courbe d'étalonnage

En solution aqueuse, xylenol, de couleur rouge brique, réagit avec les ions terbium rapidement pour former un complexe de couleur jaune, qui absorbe dans le domaine visible ( $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$ )

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.1.1:

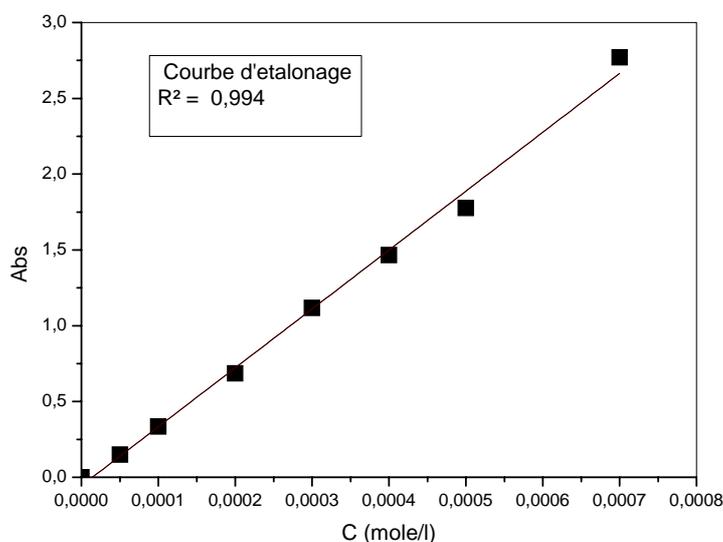


Figure IV.1.1: Courbe d'étalonnage du terbium

La courbe ci-dessus figure IV.1.1 est linéaire sur l'intervalle de concentration choisi, donc la loi de Beer – Lambert est vérifiée.

Une concentration en terbium est prise égale à  $10^{-4} \text{ M}$  appartenant à la droite.

#### III.2 Etude paramétrique

Afin d'optimiser les conditions d'extraction de terbium les effets de plusieurs facteurs physico-chimiques sont étudiés.

### III.2.1 Détermination du temps d'équilibre pour HDL non greffé

$$R\% = \frac{(Abs(initial) - Abs(finale))}{Abs(initial)} \times 100$$

Avec R% : le rendement

L'effet du temps de contact entre les deux phases 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 0 jusqu'à 120 minutes avec une masse d'HDL non greffé de 0,1 g.

Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur les figures IV.2.1 :

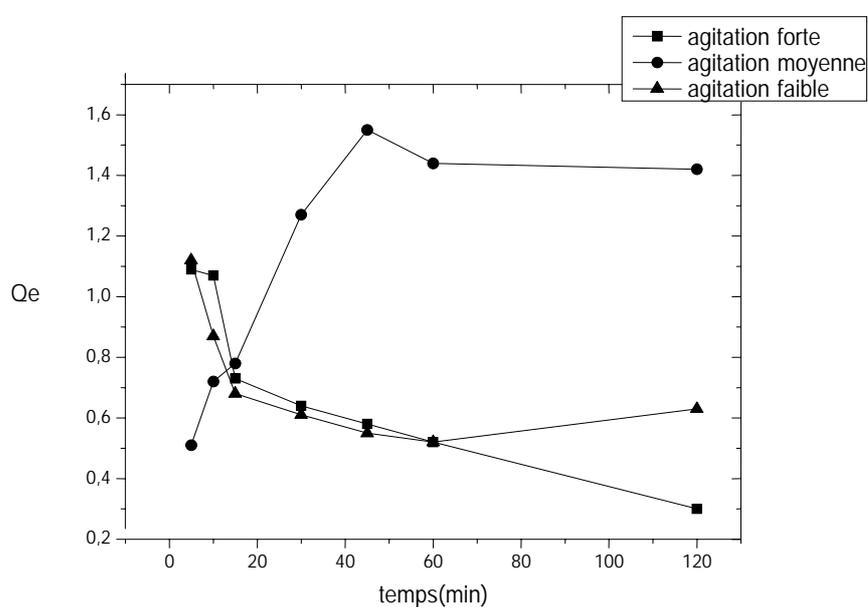


Figure IV.2.1 : Evolution de la quantité d'extraction de terbium en fonction du temps d'agitation  
 $m_{\text{adsorbant}} = 0,1 \text{ g}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$

On remarque que plus l'agitation est moyenne plus la quantité d'extraction des ions terbium est élevée ceci est en accord avec les travaux antérieurs. Le meilleur rendement obtenu est de 36% et une agitation moyenne.

### III.2.2 Effet de la concentration

L'effet de la concentration de terbium sur l'extraction est résumé sur la figure IV.2.2:

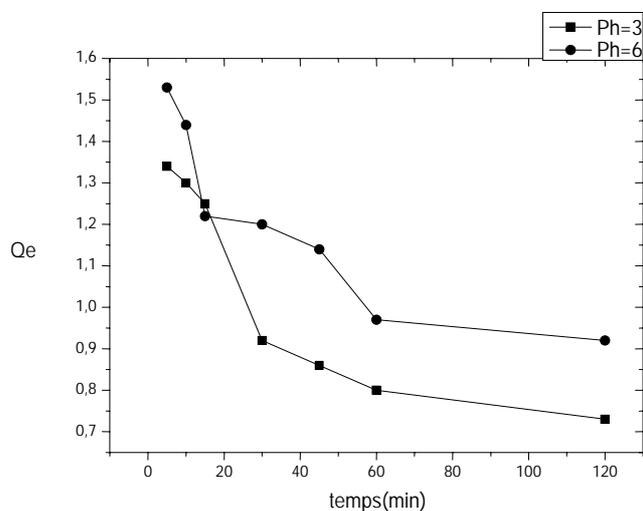


Figure IV.2.2: Effet de la concentration du Tb sur l'extraction

$$m_{\text{adsorbant}}=0,1 \text{ g}, T=25^{\circ}\text{C}$$

### III.2.3 Effet de support (masse) :

L'effet du support sur l'extraction de terbium est réalisée en prenant une solution de terbium de concentration de  $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  de même volume (10ml) et de différentes quantités de HDL non greffé soit (0,2 et 0,5), Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure IV.2.3

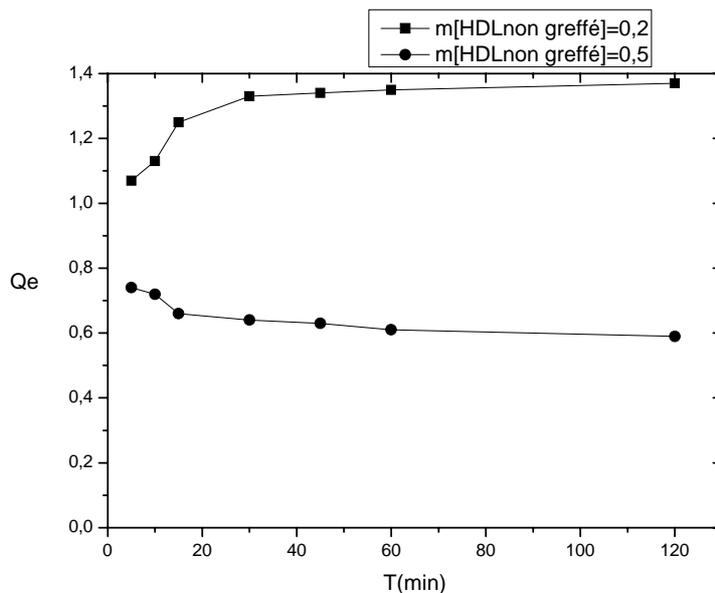


Figure IV.2.3 : Etude de l'effet de la quantité du support sur l'extraction du Tb

$$T = 25^{\circ}\text{C}$$

On remarque que le rendement maximum de 32% est obtenu avec 0.2 de support et avec une agitation moyenne.

### III.2.4 Effet de pH

L'étude de l'effet du pH initial de la phase aqueuse, sur l'extraction de terbium est réalisée par l'ajout d'une solution d'acide ( $\text{KNO}_3$ ) et ajuster le pH (pH=2 et 6) et en gardant tous les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure IV.2.4

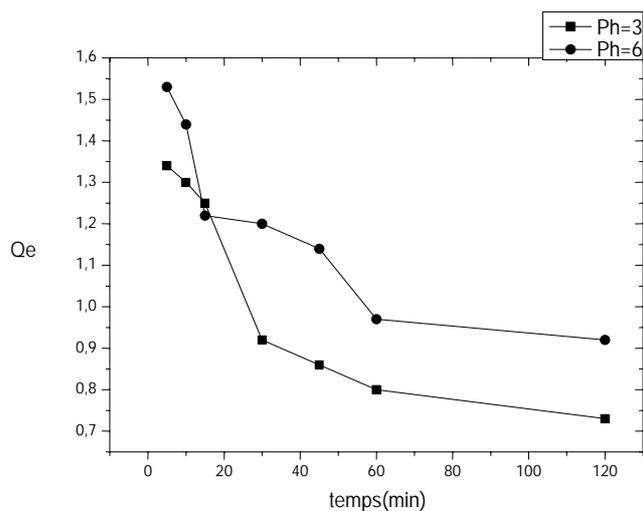


Figure IV.2.4: effet du pH de la solution aqueuse de Tb sur le rendement d'extraction

$$m_{\text{adsorbant}} = 0,1 \text{ g}, T = 25^\circ\text{C}$$

### III.2.5 Effet de sel

L'étude de l'effet de sel sur l'extraction de terbium est réalisée en variant la concentration de  $\text{NaNO}_3$  (0,01, 0,1 et 1M). Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure IV.2.5

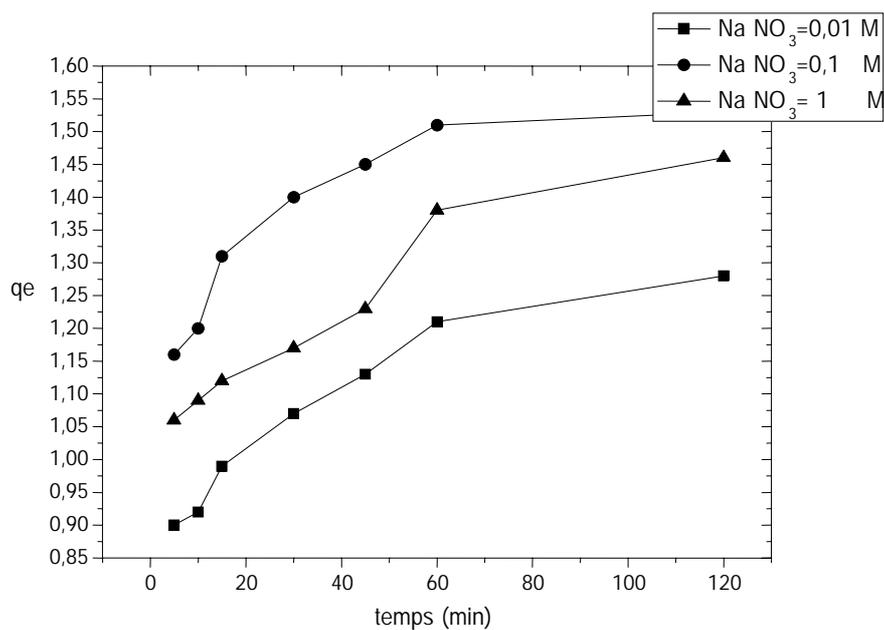


Figure IV.2.5: Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction du Tb

$$m_{\text{adsorbant}} = 0,1 \text{ g}, T = 25^\circ\text{C}$$

D'après les résultats obtenus, le meilleur rendement d'adsorption (28%) est obtenu après ajout de 0,1M de nitrate de sodium. Ceci peut être expliqué par le fait que les ions  $\text{Na}^+$  peuvent remplacer les chlorures dans l'espace interfeuillelet créant ainsi plus de place améliorant ainsi le rendement. Néanmoins les ions  $\text{Na}^+$  entrent en compétition avec les ions Tb

### III.2.6 Effet de la température

L'effet de la température sur l'extraction de l'ion terbium est étudié aux températures, 45,65 et 80 les résultats obtenus sont rassemblés représentés par la figure III.2.6

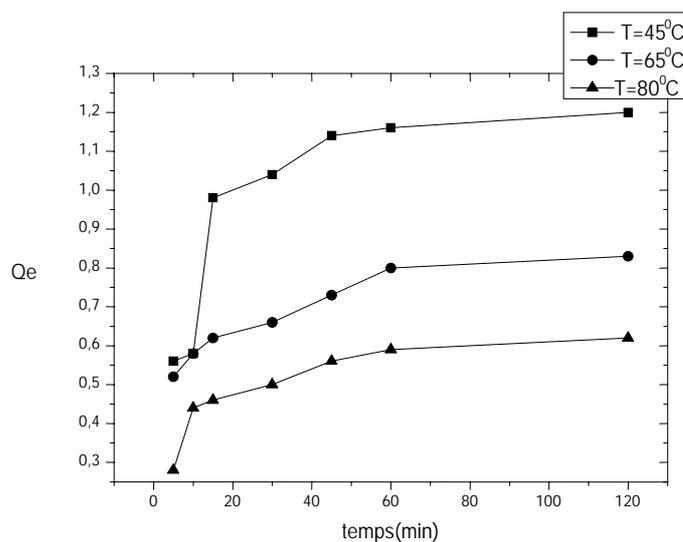


Figure III.2.6 : Effet de la température sur l'extraction du Tb

$$m_{\text{adsorbant}} = 0,1 \text{ g}$$

### III.3 Isotherme d'adsorption

#### III.3.1 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).

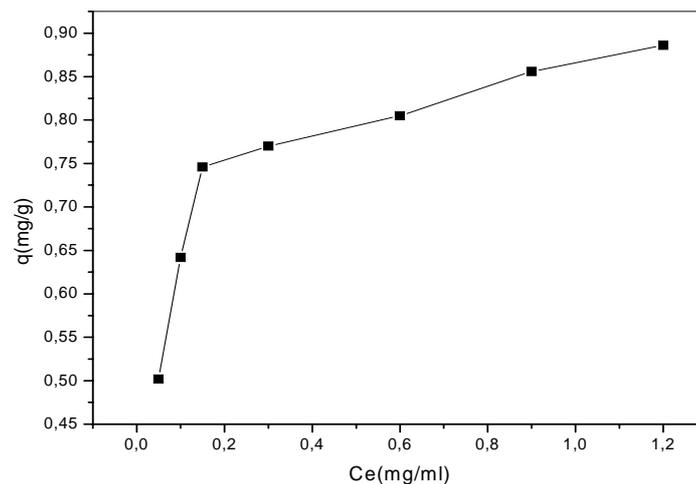


Figure IV.3.1: Représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse

L'application de l'équation (IV.3) à nos résultats expérimentaux de l'étude de l'effet de la concentration initiale en cadmium sur la capacité de sorption ( $q$ ) a donné les résultats présentés dans le la figure (IV.3.1)

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

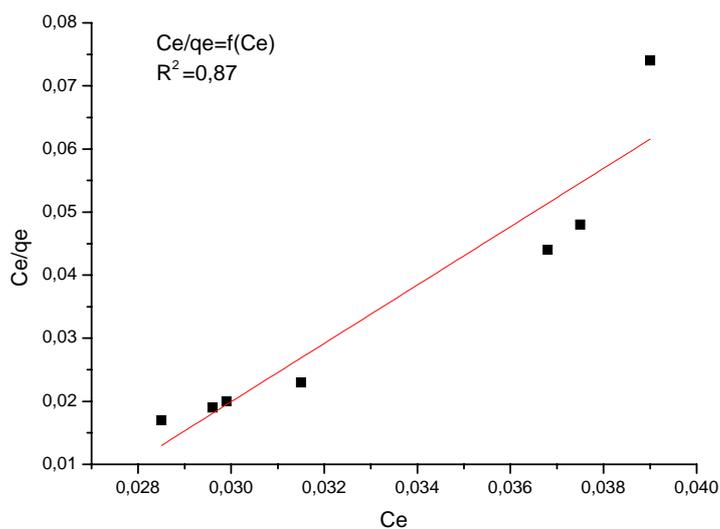


Figure IV.3.2 : linéarisation selon Langmuir pour l'extraction du Tb

### III.3.2 Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich (IV.4) est appliquée pour l'adsorption de l'ion du Terbium sur notre HDL préparé. Les résultats expérimentaux obtenus à température ambiante sont présentés dans la figure

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{IV.4})$$

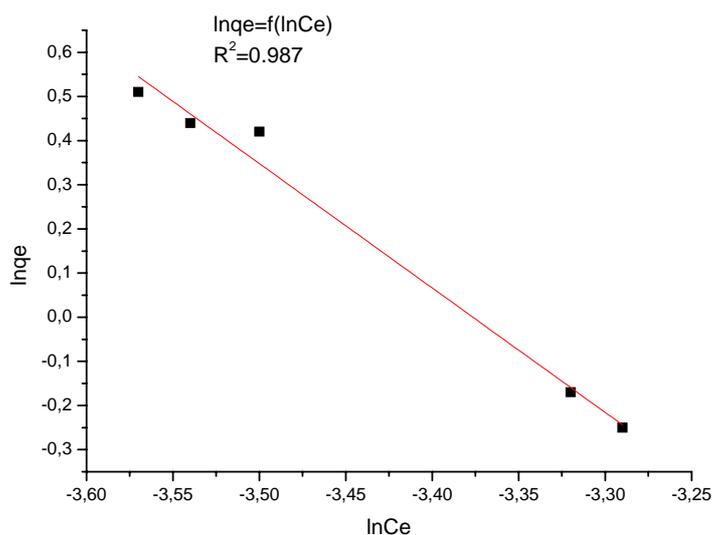


Figure IV.4.3 : linéarisation selon Freundlich pour l'extraction du Tb(III)

La courbe de  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln c_e$  pour des concentrations initiales de Terbium différentes est une droite alors cette adsorption suit l'isotherme de Freundlich

### III.4 Modèle cinétique

#### III.4.1 Modèle cinétique du pseudo 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:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (\text{IV.5})$$

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 deux concentrations initiales en Terbium, sont représentées dans la figure IV.4.4

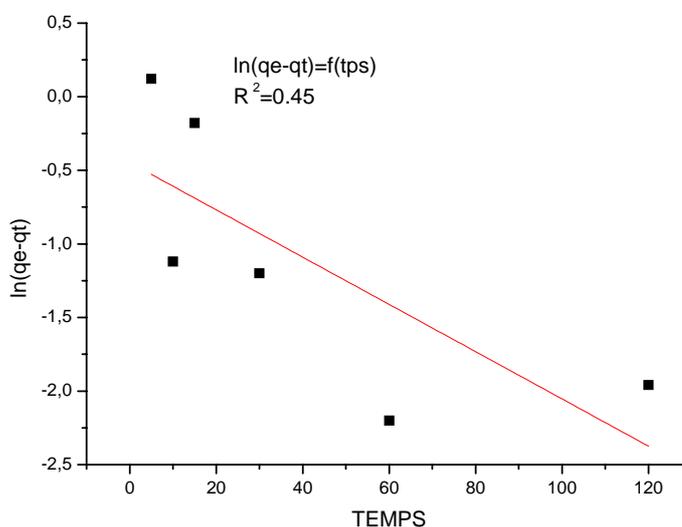


Figure IV.4.4 : linéarisation du pseudo premier ordre

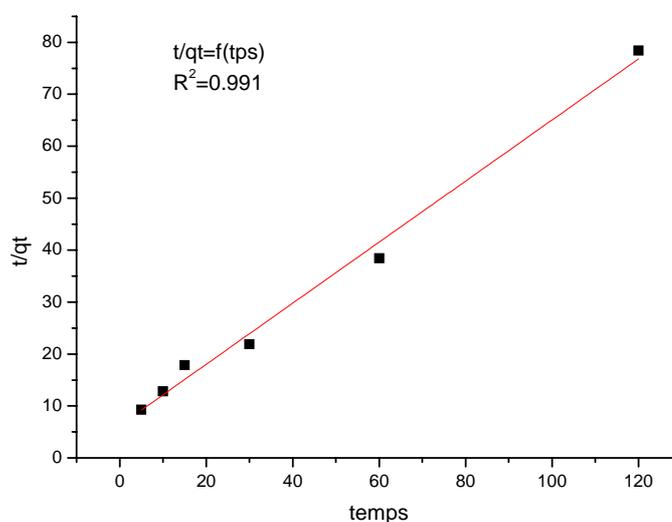
#### III.5.2 Modèle du pseudo second ordre

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

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{(qe2.K)} + \frac{t}{qt} \quad (IV.6)$$

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 le Terbium

La courbe de  $\frac{t}{qt}$  en fonction de t est présentée dans la figure IV.4.5



FigureIV.4.5: linéarisation du pseudo second ordre

Dans cette figure, on remarque que la courbe est une droite. Le coefficient de corrélation obtenu (0,991) est élevé par rapport à celle de premier ordre, ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique de l'extraction de l'ion du Terbium par HDL. Le modèle du second ordre décrit une adsorption rapide sur les sites réactifs et une adsorption lente sur les sites de faible énergie

## PARTIE V : HDL greffé

### V.1 Détermination du temps d'équilibre pour HDL greffé

L'étude de ce paramètre est réalisée à des temps allant de 0 jusqu'à 120 minutes avec une masse d'HDL greffé de 0,1 g.

Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur les figures V.1 :

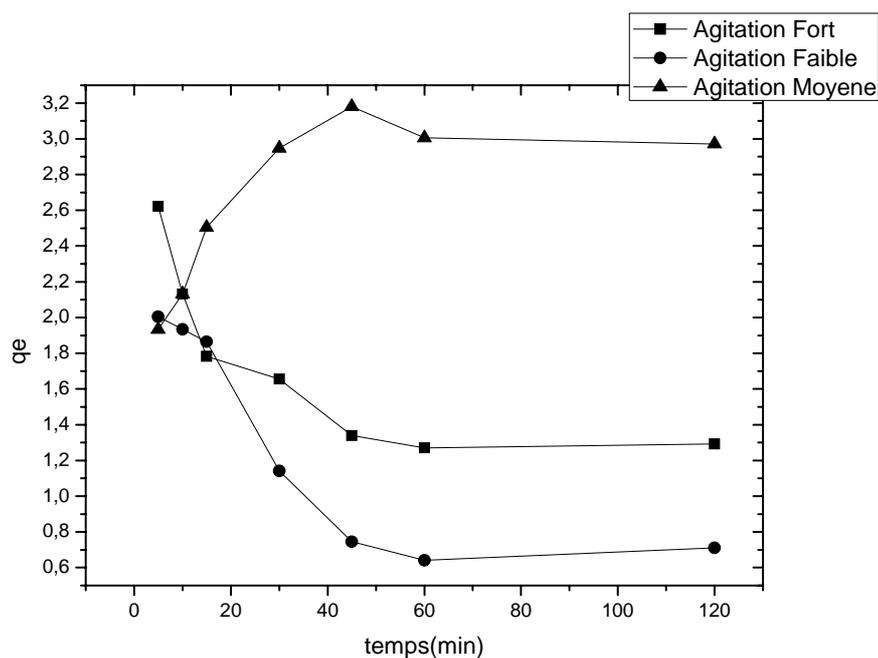


Figure V.1 : Evolution de la quantité de masse d'extraction de terbium en fonction du temps d'agitation  
 $m_{\text{adsorbant}}=0,1 \text{ g}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$

Le meilleur rendement obtenu est de 75% et une agitation moyenne.

### V.2 Effet de sel

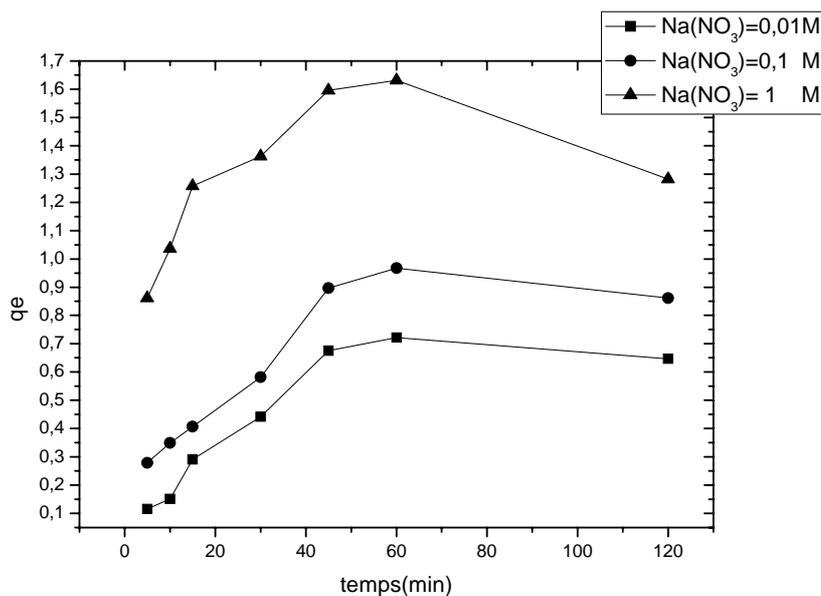


Figure V.2: Effet de la force ionique sur la quantité d'extraction du terbium

$m_{\text{adsorbant}} = 0,1\text{ g}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$

### V.3 Effet de pH

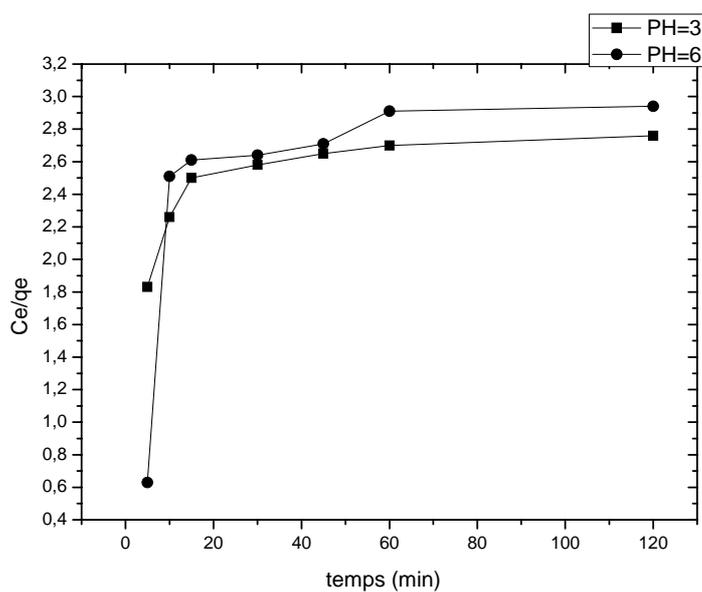


Figure V.3: effet du pH de la solution aqueuse du terbium sur la quantité d'extraction

$m_{\text{adsorbant}} = 0,1\text{ g}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$

## V.4 Effet de la concentration

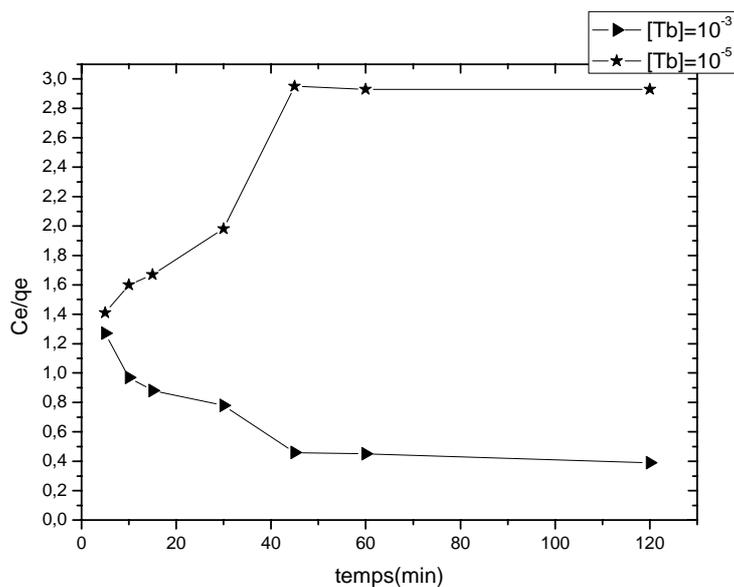


Figure V.4: Effet de la concentration du terbium sur l'extraction

$$m_{\text{adsorbant}}=0,1 \text{ g}, T=25^{\circ}\text{C}$$

## V.5 Effet de support

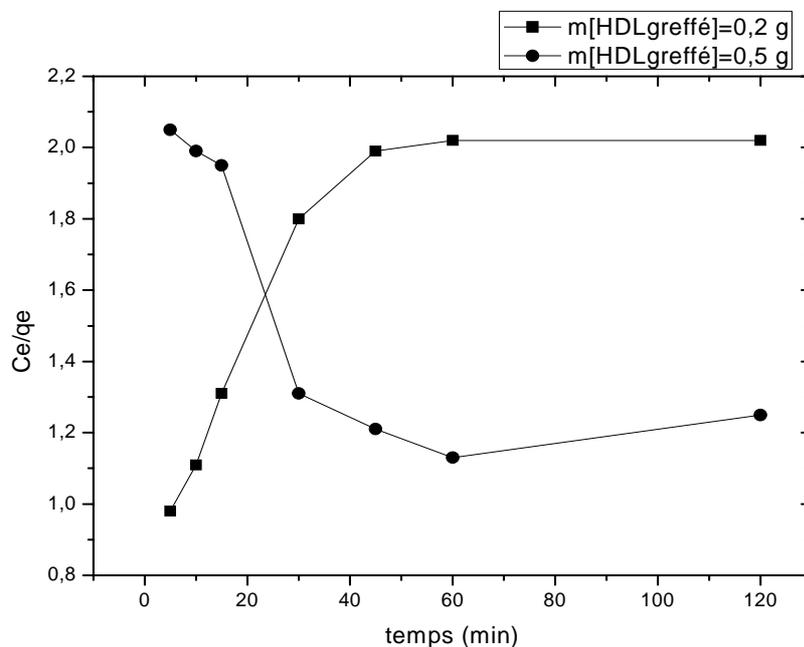


Figure V.5 : Etude de l'effet de la quantité du support sur l'extraction du terbium

$$T = 25^{\circ}\text{C}$$

## V.6 Effet de la température

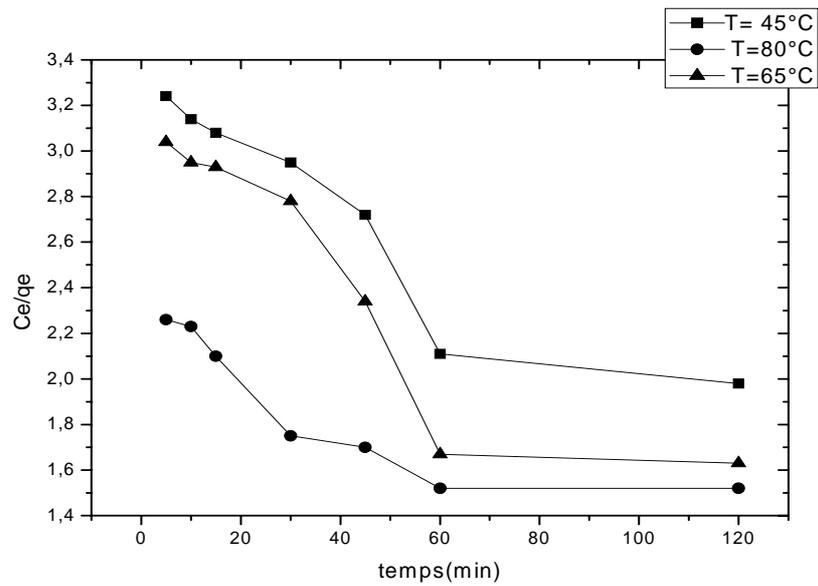


Figure V.6 : Effet de la température sur l'extraction du terbium

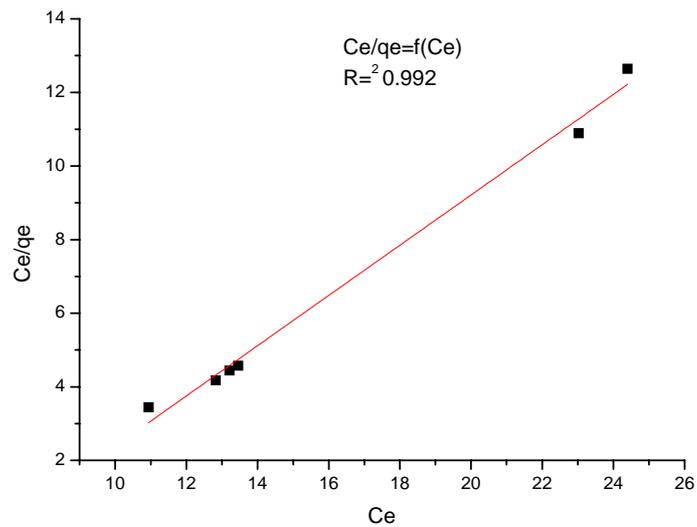
$$m_{\text{adsorbant}} = 0,1\text{g}$$

## V.7 Isotherme d'adsorption

### V.7.1 Isotherme de Langmuir

Pour les HDLs greffé

L'application de l'équation ( ) donné les résultats présentés dans le la figure (V.7.1)

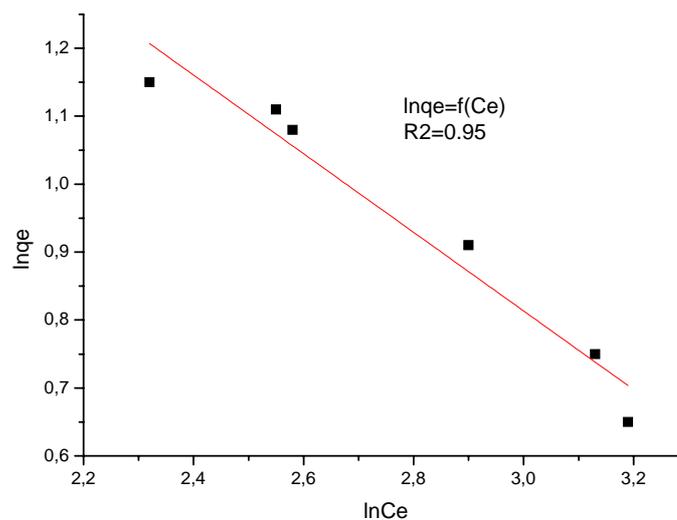


FigureV .7.1: linéarisation selon Langmuir

La figure précédente montre que la courbe  $Ce/q_e$  en fonction de  $Ce$  est une droite

### V.7.2 Isotherme de Freundlich

Les résultats expérimentaux obtenus à température ambiante sont présentés dans la figure V.7.2



FigureV.7.2 linéarisation selon Freundlich

L'adsorption est confirmée par le modèle de langmuir

## V.8 Modèle cinétique

### V.8.1 Modèle cinétique du pseudo 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:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (\text{V.8})$$

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 deux concentrations initiales en uranyle, sont représentées dans la figure V.8.1

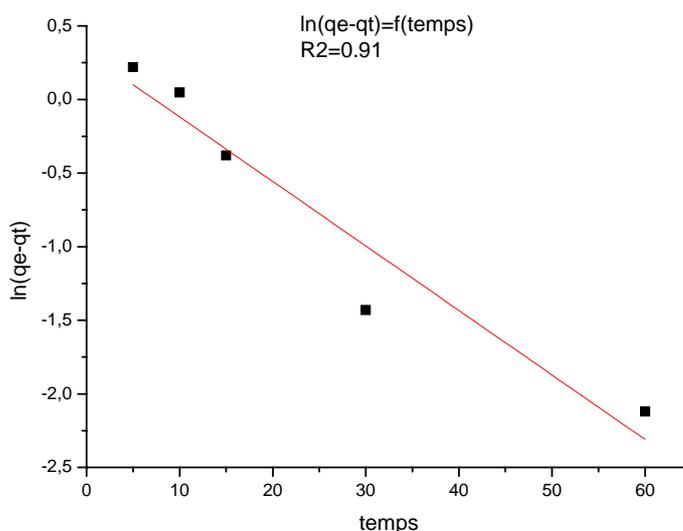


Figure V.8.1 : linéarisation du pseudo premier ordre

### V.8.2 Modèle du pseudo second ordre

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

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{(q_e^2 K)} + \frac{t}{qt} \quad (\text{V.9})$$

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 le cadmium.

La courbe de  $\frac{t}{qt}$  en fonction de t est présentée dans la figure V.8.2

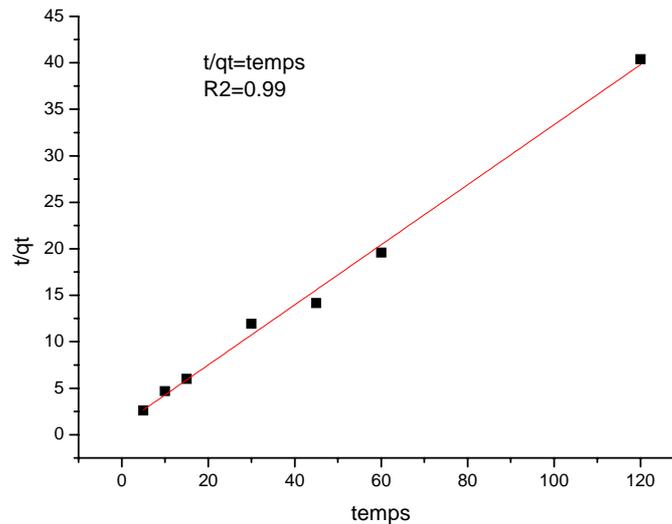


Figure V.8.2: linéarisation du pseudo second ordre

Dans cette figure V.8.2 on remarque que la courbe est une droite. Le coefficient de corrélation obtenu (0,99) est élevé par rapport à celle de premier ordre, ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique de l'extraction par HDL greffé.

## VI. Caractérisation

### VI.1 Spectroscopie infra rouge

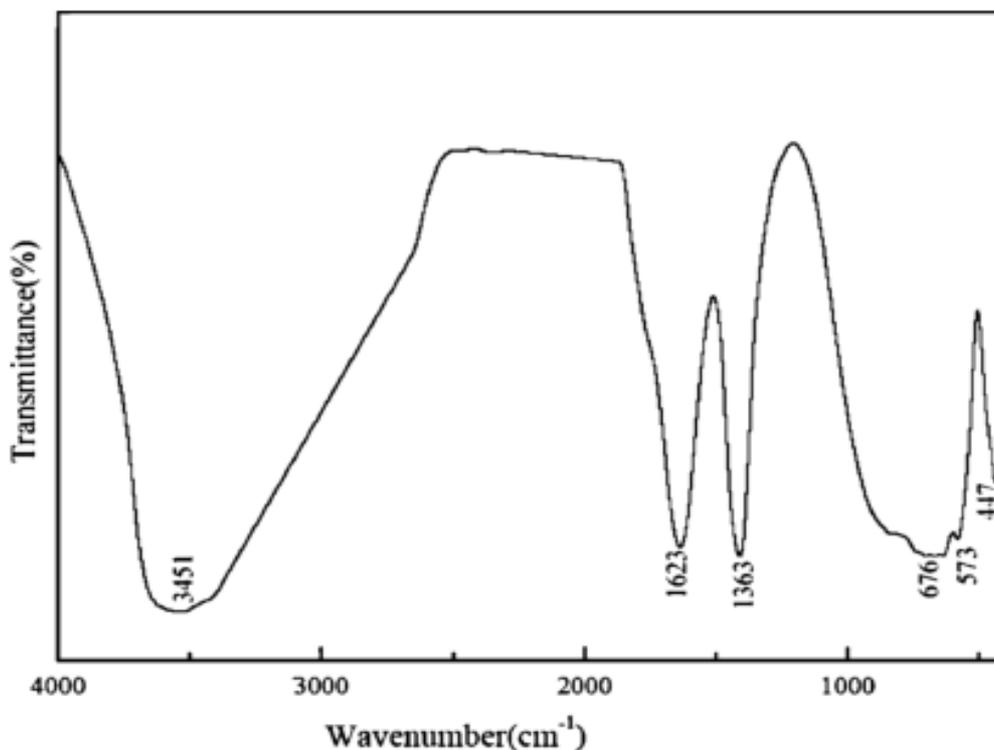


Fig.V.9 Spectre FT-IR Mg<sub>2</sub>Al HDL simple

Les principales bandes caractéristiques sont :

Une bande large vers 3451 cm<sup>-1</sup> qui correspond à la vibration de type Stretching de la structure O-H .

Une autre bande vers 1623 cm<sup>-1</sup> qui correspond à la vibration de type Bending de la structure H-O-H .

Une bande intense vers 1363 cm<sup>-1</sup> qui correspond à la vibration de type asymétrique Stretching de la structure CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> . ainsi la présence de la bande de la structure Carbonate vers 676cm<sup>-1</sup>.

Une bande vers 573cm<sup>-1</sup> peut être liée à des faibles vibrations telles que Mg-O-Al ou O-Mg-O .

En particulier, un pic aigu à 447 cm<sup>-1</sup> qui confirme la structure Mg<sub>2</sub>Al de HDL étudié.

## **Conclusion et perspectives**

L'objet de ce travail était la préparation d'un HDL, les greffés à l'acide 1,12-dodecylbispjonphonique et enfin les appliqués à la rétention des ions Tb(III) et du colorants Xynolone Orange ;

Dans un premier temps, nous avons préparés et caractérisés l'HDL par IR. Ce dernier a été greffé par l'acide 1,12-dodecylbispjonphonique. Les travaux réalisés précédemment au laboratoire ont permis de mettre au point une méthode de greffage.

Notre matériau hybride a été testé comme extractant solide liquide des cations Tb(III) suivi par spectroscopie UV/V en utilisant Xynolone Orange comme indicateur coloré. Le matériau a montré une bonne activité vis-à-vis de l'adsorption du cation et les résultats obtenus concordent bien avec les différents travaux réalisés auparavant.

Les paramètres optimaux obtenus pour le Mg-Al-SO sont : A 45°C et sous une moyenne 'agitation, une concentration de  $10^{-4}$  M du Terbium et 0,1g d'HDL nous a donné un rendement de 28.61 %.

Les rendements de rétention du colorant atteint 69.44% et les paramètres optimaux sont : T= 45°C, [Xynolone Orange]= $10^{-4}$ M agitation moyenne, 0,1g d'HDL greffé .

### **Perspectives**

Le présent travail a apporté une série de résultats concernant l'élaboration de phases HDL et l'obtention de nouveaux matériaux hybrides évitant l'utilisation des solvants organiques. Ceci va nous permettre d'étendre nos recherches vers d'autres HDLs.

Pour être menées à bien ces travaux nécessiterons

- Greffage d'autres molécules sur différents matériaux pour améliorer les résultats obtenus.
- Une étude approfondie pourra suivre quand à l'utilisation d'un mélange d'HDLs greffés ou non vis-à-vis de la rétention des différents polluants
- Une étude de sélectivité pourra se faire en utilisant de différents matériaux
- Une étude synergique pourra être menée