

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY DE SAÏDA



Faculté des sciences et de la technologie
Département de chimie

Mémoire de Master
Spécialité : Chimie
Option : Chimie Inorganique et environnement

Thème:

Préparation d'argile anionique, greffage avec acide 1,12-dodecylbisphosphonique. Applications à l'extraction Pb(II) et de la rhodamine B suivie par spectroscopie UV/Vis

Présentée par : Ali Cherif Ahmed
Kerbane Amina

Soutenu le 04/07/2013
Devant le membre de jury composé de :

Mr Kebir Taher	M.C.B	U. Saida	Président
Mr Houari Hamani	M.C.B	U. Saida	Examineur
Mr Adjdir Mahdi	M.C.B	U. Saida	Examineur
Mr M'hamed Kaid	M.C.A	U. Saida	Rapporteur

Année universitaire : 2012-2013

Dédicace

A tous ceux qui me connaissent

Amina

Dédicaces

A mes parents

A mes frères et mes sœurs

A mes amis

A tous ceux qui mon chers

AHMED

Remerciement

- *Avant tout nous devons remercier ALLAH le tout puissant qui nous a permis à terminer ce travail;*
- *Notre gratitude et vif remerciements à notre encadreur : Mr kaid M'hammed maitre de conférence à l'université Dr Molay Tahar, département de Chimie, pour toute son aide son appui, ses interventions, ses encouragements et ses conseils assez utiles et fructueux, qu'il n'a pas hésité à nous les accorder et qui nous a aidé à la réalisation de ce travail. Qu'il reçoit l'expression de remerciements les plus sincères;*
- *nous exprimons toute notre gratitude et notre sincères remerciements à Melle Boulenuar Imane doctorante à l'UDL de Sidi Bel Abbès, Co-encadreur de ce mémoire, d'avoir transmis ses connaissances en partageant son savoir sans concession.*

On la remercie infiniment pour nous avoir suivi au cours de ce travail, pour sa disponibilité, son enthousiasme et ses efforts ; Merci également pour tout ce que vous m'avez donné pour développer ce travail.

- *Nous tenons à remercier Mr Kebir qui nous a Honoré en acceptant de présider le jury;*
- *Nous remercions aussi les membres du jury () qui ont accepté d'évaluer ce Travail.*
- *Ensuite, nous remercions l'ensemble de nos collègues et amis ;*
Je pense n'avoir oublié personne, c'est l'essentiel !!
- *Enfin, j'espère que ce travail soit la bonne expression de ma gratitude.*

Ali Cherif Ahmed

Kerbane Amina

Résumé

Ce travail concerne la préparation des matériaux et l'étude de l'extraction liquide-solide des cations plomb(II) par un HDL greffé à l'acide 1,12-dodecylbisphonique, puis l'extraction de la Rhodamine par un HDL non greffé.

Avant tout, on a effectué l'étude de certains paramètres opératoires optimaux qui gouvernent ce procédé; pour le plomb(II) les différents rendements ont été calculés en employant l'arsénazo(III); qui présente une grande importance dans la détermination spectrophotométrique des cations Pb^{+2} par UV/Visible après extraction. Pour la Rhodamine c'est un colorant sa détermination par UV/Vis est directe sans utilisation d'un indicateur.

Pour le plomb(II) à $T=25^{\circ}C$, sous une agitation forte en travaillant avec une concentration de $[Pb]= 10^{-4}M$ et une masse d'HDL greffé $m=0,1g$ le rendement maximal obtenu est égal à 36,96% ; lors de l'ajout du KNO_3 le rendement a diminuer à 13,38%

Concernant la Rhodamine à $25^{\circ}C$ et sous une forte agitation pour une concentration de Rhodamine égal à 5.10^{-5} le rendement obtenu est égal à 33,05% qui a augmenter jusqu'à 53,51% la concentration 10^{-5} ; pour un effet de $PH=6$ le rendement à diminuer à 14,89% ; l'effet d'ajout a aussi diminué le rendement à 32,83% ; l'extraction est total à 100% pour une masse d'HDL $m=0,5g$.

Mots clés : Extraction Liquide-solide, adsorption, HDL, Acides 1,12-dodecylbisphosphonique, Arsénazo(III), plomb(II), Rhodamine

Abstract

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

Above all, it has made the study of certain optimal operating parameters that govern this process, for lead (II) the individual extraction yield were calculated using the Arsenazo (III), which has a great importance in the spectrophotometric UV / Visible determination of Pb^{+2} cations after extraction. Concerned Rhodamin it determination by UV / Vis is direct without using an indicator.

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

Keywords: Liquid-solid extraction, adsorption, LDH, 1,12- dodecylbisphosphonique acid, Arsenazo III, lead(II), Rhodamin.

TABLE DES MATIERES

Introduction général.....	1
Partie Théorique	
Chapitre I .La sorption	
I. Sorption	3
I.1 Absorption	3
I.2 Adsorption	3
I.2.1 Matériaux absorbants.....	4
I.2.2 Les différents types d'adsorption	4
I.2.3 Physisorption et Chimisorption	4
II. Facteurs inflencants l'équilibre d'adsorption.....	5
II.1 Surface spécifique	5
II.2 Porosité.....	5
II.3 Nature de l'absorbant	5
II.4 Polarité.....	5
II.5 pH.....	6
II.6 Température.....	6
III. Isothermes	6
III.1 Classification des isothermes d'adsorption.....	6
III.1.1 Les isothermes de type C	7
III.1.2 Les isothermes de type L	7
III.1.3 Les isothermes de type H.....	7
III.1.4 Les isothermes de type S.....	7
IV. Modélisation des isothermes concaves.....	8
IV.1 Les modèles de Freundlich	8
IV.1.1 Le modèle simple de Freundlich.....	9
IV.1.2 Le modèle modifié de Freundlich pour l'adsorption compétitive	9

IV.2 Les modèles de Langmuir	10
IV.2.1 Le modèle simple de Langmuir	10
IV.2.2 le modèle modifié de Langmuir pour l'adsorption compétitive	11
V. Isotherme de Temkin	11
VI. Isotherme B.E.T (BRUNAUER, EMMET et TELLER).....	13
VII. Utilisation	14
VIII. Modélisation de la cinétique de l'adsorption	14
IX. La désorption	15
Bibliographies	16

Chapitres II Echangeurs ioniques

Introduction	19
I. Historique de la découverte des HDLs	20
II. Propriétés structurales des HDLs	20
II.1 Structure	20
II.2 Nature des Cations M(II) et M(III).....	23
II.3 Proportion d'eau dans le domaine interlamellaire	23
III. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires	25
IV. Méthode de synthèse des HDLs	26
IV.1 Co-précipitation	26
IV.1.1 Co-précipitation à faible sursaturation.....	27
IV.1.2 Co-précipitation à forte sursaturation	27
IV.2 Echange anionique	28
IV.3 Reconstruction	29
V. Traitement post-synthèse	29
VI. Applications des HDLs.....	29
VI.1 Applications liées aux propriétés d'échange d'adsorption	29
VI.2 Applications en catalyse	30
VI.3 Applications dans le domaine médical.....	30

VII. Greffage.....	31
Introduction.....	31
VIII. Les acides phosphoniques.....	31
Introduction.....	31
VIII.1 Les composés organophosphorés.....	32
VIII.2 Acides phosphoniques.....	34
IX. Méthodes de fonctionnalisation.....	35
Conclusion.....	37
Bibliographies.....	38

Chapitre III Extraction Liquide-Solide

Introduction.....	42
Principe général.....	42
I. Divers types d'extraction.....	42
I.1 L'extraction liquide-liquide.....	43
I.2 L'extraction liquide-solide.....	43
I.2.1 Processus de transfert de matière.....	43
I.2.2 Facteurs intervenant dans l'extraction.....	44
II. Spectrophotométrie UV/Vis.....	46
II.1 Principe.....	46
II.2 Appareillage.....	48
III. Arsenazo III.....	48
Bibliographies.....	50

Chapitre IV Les Polluants

Introduction.....	51
I. Le Plomb.....	51
I.1 Description générale.....	51
I.2 Propriétés physicochimiques.....	51
I.2.1 Corrosion du Plomb.....	52

I.2.2 Solubilité du Plomb et des composés du Plomb	53
I.2.3 Spéciation en phase aqueuse.....	53
I.2.4 Oxydation du plomb	54
I.3 Isotope.....	54
I.4 Utilisation du Plomb	55
I.5 Impact sur la santé et sur l'environnement	56
I.5.1 Pollution atmosphérique par le plomb.....	56
I.5.2 La contamination de l'eau par le plomb	57
I.5.3 Le Plomb dans le sol.....	58
I.5.4 bioaccumulation du plomb sur les végétaux.....	58
I.5.5 Effet sur la santé	59
I.5.6 Métabolisme du Plomb	60
I.5.6 Mécanisme d'action du Plomb	60
I.5.7 Symptômes	61
Conclusion	61
II. Les colorants	62
Introduction.....	62
II. Type de colorants	62
II.1 Les colorants naturels	62
III. Les colorants synthétiques	63
IV. Les colorants azoïques.....	64
V. Les Rhodamines.....	65
Introduction.....	65
V.1 Autres dérivés rhodamine	66
VI. Rhodamine B	67
VI.1 Propriétés physicochimiques	68
VI.2 Solubilité.....	68
VI.3 Sécurité	68

Bibliographies	69
----------------------	----

Partie Expérimentale

Chapitre I : Réactifs et matériels utilisés

I. Réactifs Utilisés	72
II. Appareils utilisé	72

Chapitre II : Préparation et caractérisation des HDLs

II.1 Préparation des HDLs	73
II.1.2 Préparation de l'HDL (Ni-Fe-CO ₃)	73
a. Mode opératoire	73
b. Caractérisation	73
II.1.3 Synthèse de l'acide 1,12 dodocylbisphosphonique.....	74
a. Mode opératoire d'acide	74
b. Caractérisation	74
III.1.3 Préparation de l'HDL (Mg-Al-NO ₃).....	76

Chapitre III : Extraction du Pb (II) par HDL greffé

III.1 Courbe d'étalonnage	77
III.2 Méthode de titrage du plomb	77
III.3 Effet de force d'agitation	78
III.4 Effet de quantité de support	79
a. 0.2 g HDL greffé	79
b. 0.5 g HDL greffé.....	80
III.5 Effet de pH.....	80
III.6 Effet de concertation du polluant.....	81
III.7 Effet d'ajout du KNO ₃	82
III.8 Effet de température.....	83
III.1 Isotherme du Freundlich	83

III.9 Etude Cinétique	84
III.9.1 Cinétique d'ordre I.....	84
III.9.1.Cinétique d'ordre II.....	84
I. L'extraction de Rhodamine B par une HDL	85
I. Courbe d'étalonnage.....	85
II. Effet de force d'agitation	86
III. Effet de quantité de support	86
V. Effet de concertation du polluant.....	87
VI. Effet d'ajout du KNO_3	88
VII. Effet de température	88
II.7 Etude cinétique.....	89
II.8 Tracés des isothermes	90
VIII.1 Isotherme du Freundlich	90
Bibliographies.....	91
Conclusion et perceptives	92

Liste des figures

Figure -01- : Classe des isothermes d'après Gilles et al cité.....	9
Figure -02- : Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches.....	13
Figure -03- : Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrotalcites. ...	21
Figure -04 - : montage de la synthèse des HDL.....	25
Figure -05- : schéma de méthode de synthèse de HDLs.....	26
Figure -07- : Différentes réactions type Mannich	37
Figure -08- : Spectre électromagnétique de la lumière et domaine UV-Visible	46
Figure -09- : Principe de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire.....	47
Figure -10- : Appareillage de l'UV/Vis.....	48
Figure -11- : Structure de l'arsenazo III.....	48
Figure-12- : Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du PH	54
Figure -13- : Structure de la famille rhodamine	66
Figure -14- : Effet de force d'agitation.....	67
Figure -15- : Spectre IR d'HDL non greffé.....	74
Figure -16- : Spectre IR d'HDL greffé.....	75
Figure -17- : la courbe d'étalonnage du plomb II	77
Figure -18- : Effet de la force d'agitation sur le rendement d'extraction.....	78
Figure -19- : Effet de quantité de support 0.2g sur le rendement d'extraction.....	79
Figure -20- : Effet de quantité de support 0.5g sur le rendement d'extraction.....	80
Figure -21- : Effet de concentration du Pb II sur le rendement d'extraction.....	81
Figure-22- : Effet d'ajout du KNO ₃	82
Figure-23- : Effet de température	83
Figure-24- : Isotherme de Freundlich HDL greffé 0,1.....	83
Figure-25- : cinétique d'extraction de Pb II d'ordre I.....	84
Figure-26- : cinétique d'extraction de Pb II d'ordre II.....	84
Figure-27- : Courbe d'étalonnage.....	85
Figure-28- : Effet de la force d'agitation sur le rendement d'extraction de la rhodamine.....	86
Figure-29- : Effet de quantité de support sur le rendement d'extraction de la rhodamine.....	86
Figure-30- : Effet de concentration de la rhodamine B sur le rendement d'extraction.....	87
Figure-31- : Effet d'ajout du KNO ₃ sur le rendement de l'extraction de la rhodamine B.....	88
Figure-32- : Effet de température	88
Figure-33- : Cinétique d'adsorption d'ordre I	89
Figure-34- Cinétique d'adsorption d'ordre II.....	89
Figure-35- : Isotherme de Freundlich agitation forte.....	90

Liste des tableaux

Tableau -01- : Caractéristiques structurales de quelques argiles anioniques naturelles

Tableau -02- : les cations II, III susceptibles de former un HDL

Tableau -03- : Principales familles de composés organophosphorés

Tableau -04- : Colorations de divers complexes formés avec Arsenazo III

Tableau -05- : caractéristiques physico-chimiques du plomb

Tableau- 06- : les isotopes du plomb

Tableau -07- : propriétés physico-chimiques de la Rhodamine B

Tableau -08- : propriétés physique du nitrate de plomb

Tableau -09- : autres produits utilisés

Tableau -10- : propriétés physique de l'arsenazo III

Liste des abréviations

UV/VIS	: Spectroscopie ultraviolette et visible
A	: L'absorbance
ϵ	: Coefficient d'extinction molaire
I	: Intensité transmise
I_0	: Intensité incidente
K	: Constante de proportionnalité
C	: Constante de la solution en soluté absorbable
L	: Epaisseur de la solution traversée par le flux lumineux
Pb^{+2}	: Ions plomb
Fe^{+3}	: Ions fer
Ni^{+2}	: Ions nickel
HDL	: hydroxyde double lamellaire
Az III	: Arsenazo III Acide 1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonique acide-2,7-bis(azo-2)-phenylarsonique
M	: Métal
M^{+2}	: Métal divalent
M^{+3}	: Métal trivalent
T	: La température
Ce	: concentration du métal à l'équilibre dans la solution en (g/l)
Q	: quantité de soluté adsorbé par unité de masse adsorbée (g/g)
H	: L'enthalpie
S	: L'entropie

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 (Pb^{+2}) sur un matériau hybride issu du greffage de l'acide 1,12- dodecylbisphosphonique [2] et d'un composé organique (la Rhodamine) par l'HDL non greffé.

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

PARTIE THÉORIQUE

CHAPITRE I

LA SORPTION

Chapitre I: La sorption

Introduction

L'extraction par sorption suivie par une désorption est l'une des procédés les plus performants pour la récupération des métaux contenus dans les eaux ou bien les effluents; cependant dans ce chapitre nous allons étudier la sorption d'une façon générale [1].

I. Sorption

La sorption est le processus par lequel une substance est adsorbée ou absorbée sur ou dans une autre substance. Elle résulte de l'action de molécules de gaz ou de liquide mis en contact avec un matériau solide, et qui adhèrent à sa surface (adsorption) ou s'incorpore dans la totalité de son volume (absorption). Dans les deux cas, la molécule fixée n'est plus présente dans le solvant.

La désorption est la transformation inverse de la sorption, par laquelle les molécules sorbées se détachent du substrat.

I.1 Absorption

L'absorption par opposition à adsorption consiste à joindre la molécule absorbée à une autre ce qui entraîne la disparition de cette dernière par transformation ou modification chimique. Alors que dans l'adsorption, la molécule adsorbée n'est pas dégradée et demeure dans sa forme originelle, mais n'est plus en suspension dans le solvant

I.2 Adsorption

En chimie, l'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules de gaz ou de liquides (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions de Van Der Waals.. Ce phénomène a une très grande importance dans l'évolution de nombreuses réactions chimiques. En mécanique industrielle, il joue un rôle fondamental dans les processus de lubrification et les procédés de brasage. [2]

L'adsorption est un phénomène de surface universel. En effet, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et molécules passant à proximité.

La quantité adsorbée est à peu près proportionnelle à la surface développée en contact avec le milieu fluide (gaz ou liquide). Une classe particulière de système adsorbant concerne les adsorbants dits microporeux. Ceux-ci possèdent une porosité interne, en quelque sorte repliée, qui peut atteindre de $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Ces adsorbants peuvent être assez bien décrits comme un mélange de phase solide et de vide à l'échelle du nanomètre ; ils sont constitués de cavités d'une taille de l'ordre du nanomètre réparties dans une phase solide de telle sorte que l'épaisseur de matière séparant deux cavités est de l'ordre de la taille de celles-ci. La taille nanométrique des cavités est un avantage en ce que les forces d'adsorption sont exaltées par le phénomène de confinement qui permet aux surfaces en regard l'une de l'autre d'exercer conjointement une attraction sur les espèces présentes. Par contre, il est nécessaire de satisfaire une condition de compatibilité de taille entre la molécule à adsorber et le volume accessible [3].

Certains adsorbants ont la surface des pores qui est en plus fonctionnalisée par des groupements hydroxyles permettant la formation de liaisons hydrogène, tandis que d'autres adsorbants possèdent une structure ionique qui conduit à la présence de champ électrique intense dans les pores.

I.2.1 Matériaux adsorbants

Les principaux matériaux adsorbants que l'on trouve sur le marché sont :

- les charbons actifs, à base de bois ou de noix de coco, qui sont les adsorbants les plus couramment utilisés ;
- les zéolithes ;
- le gel de silice ;
- les adsorbants synthétiques (résines, macromolécules).

I.2.2 Les différents types d'adsorption

➤ **Adsorption en lits fixe**

Le nombre de lits dépend du débit à traiter. On alterne dans ce cas les phases d'adsorption et de désorption. Dans la configuration d'un lit, la phase de désorption se produit après la phase d'adsorption une fois que le charbon actif est saturé. Dans la configuration multi lits, un ou des lits sont en phase adsorption pendant que le ou les autres sont en phase de désorption.

➤ **Adsorption en lit fluidisé**

Le lit est constitué d'une couche de charbon actif maintenu en état de fluidisation et alimenté en permanence par un élévateur. L'adsorption et la désorption sont réalisées en continu sur la même installation.

➤ **Adsorption sur concentrateur à roue**

Elle peut se décrire comme un lit fixe tournant sur son axe, horizontal ou vertical. A chaque rotation il y a successivement adsorption du polluant puis désorption à contre-courant par un gaz chaud.

Dans la pratique c'est l'adsorption en lit fixe qui est la technique la plus couramment utilisée.

I.2.3 Physisorption et Chimisorption [3]

On distingue la physisorption, qui conserve l'identité aux molécules adsorbées, et la chimisorption qui conduit à la rupture de liaisons chimiques. L'énergie mise en jeu au cours d'un processus de chimisorption est plus conséquente que celle mise en jeu au cours d'un processus de physisorption, soit une enthalpie d'adsorption de l'ordre de 200 kJ.mole^{-1} contre 30 kJ.mole^{-1} . Elle peut donc conduire à une purification extrêmement poussée des fluides traités.

Les forces de physisorption sont de trois types :

- Les forces de dispersion (Van Der Waals, London) toujours présentes.
- Les forces polaires résultant de la présence de champ électrique dans les micropores.
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

L'interaction entre l'adsorbant et la molécule adsorbée va dépendre de l'adéquation entre les propriétés des deux entités (polaire-polaire, non polaire-non polaire), de la masse molaire, de la forme de la molécule.

Les forces de chimisorption sont celles de la réactivité des surfaces mises en jeu dans les processus catalytiques, à la différence que les composés formés par adsorption sont stables aux températures mises en jeu.

II. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

II.1 Surface spécifique

L'adsorption lui est proportionnelle [4]. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [5].

II.2 Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [6].

II.3 Nature de l'adsorbat

D'après la règle de LUNDENIUS [7] : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". D'après la règle de Traube [8], l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues [4].

II.4 Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...) [9].

II.5 pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété

s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [5].

II.6 Température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui attestent de la variabilité des processus thermodynamiques. Quelques exemples sont présentés par [10] pour des adsorbants « low-cost » variés et des colorants divers.

III. Isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). Il s'agit de relations non cinétiques $q_t = f(C_e)$, que l'on nomme isothermes [4].

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C . la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre q_e est donnée par l'équation suivante [11]:

$$\text{avec : } q_t = (C_0 - C_e) V/m \quad (1)$$

q_t : quantité adsorbée (mg g^{-1}) ; V : volume de la solution (l) ;

m : masse d'adsorbant (g) ;

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg l^{-1});

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg l^{-1}).

III.1 Classification des isothermes d'adsorption

Gilles et coll. (1974) ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées [11]. Ces classes sont représentées sur la Figure

21. Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [9] :

- la forme de l'isotherme ;
- l'existence de paliers sur les isothermes ;
- le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
- l'orientation des molécules adsorbées.

III.1.1 Les isothermes de type C

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution K_d ($l.kg^{-1}$) [11].

Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores.

III.1.2 Les isothermes de type L

Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles [4]. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [11].

III.1.3 Les isothermes de type H

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

III.1.4 Les isothermes de type S

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative [11].

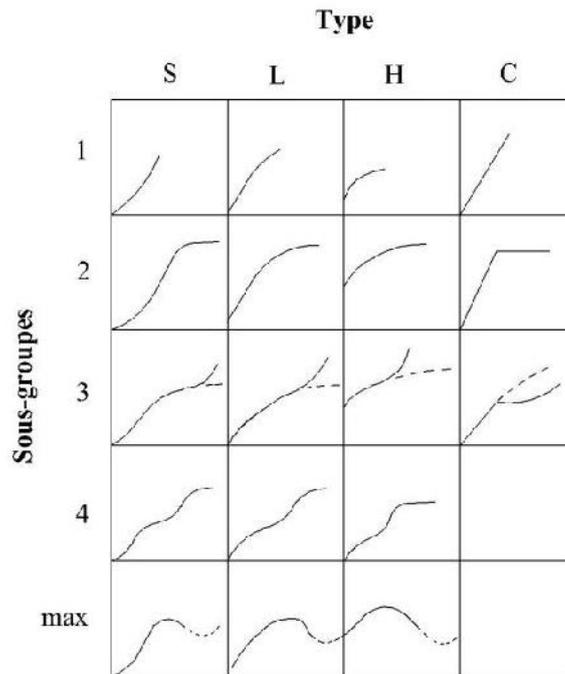


Figure -1-: Classes des isothermes d'après Gilles *et al* cité par [9].

IV. Modélisation des isothermes concaves

IV.1 Les modèles de Freundlich

IV.1.1 Le modèle simple de Freundlich

Les isothermes du type " L " ou type " H " sont les plus largement rencontrées. D'après Van Bemmelen (1888) et Freundlich (1909) le premier modèle est empirique et est basé sur la relation, entre la quantité adsorbée q_e et la concentration dans la solution aqueuse du soluté C_e d'après la relation suivante [11]:

$$Q_e = KC_e^{1/n} \quad (2)$$

où

K ($l \text{ kg}^{-1}$) et n (sans dimension) étant deux constantes ($n < 1$).

K est un paramètre lié essentiellement à la capacité maximale, et n est un paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement. La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (16) en $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permettent de déterminer K et n [12].

$$\ln q_e = \ln K + 1/n \ln C_e \quad (3)$$

IV.1.2 Le modèle modifié de Freundlich pour l'adsorption compétitive

Il est connu que l'adsorption est sujette à une compétition entre plusieurs espèces. Afin de tenir compte du phénomène de compétitivité, de nombreux modèles modifiés de Freundlich ont été établis, souvent empiriques, sans aucune base physique ; par exemple plusieurs isothermes modifiées de Freundlich [13] et [14] généralisent l'équation de Freundlich pour m espèces compétitives d'après l'équation suivante :

$$q_i = k_i C_i \left(\prod_{j=1}^m a_{i,j} C_j \right)^{n_i - 1} \quad (4)$$

où $a_{i,j}$ est le coefficient de compétition de l'espèce i en présence de l'espèce j.

n_i est le coefficient de l'isotherme de Freundlich de l'espèce i.

$C_{i,j}$ est la concentration en solution de l'espèce i et j à l'équilibre (mg l^{-1})

Cette formule a été appliquée avec succès à l'adsorption des cations et des anions dans les sols [11].

IV.2 Les modèles de Langmuir

IV.2.1 Le modèle simple de Langmuir

A l'équilibre, on retrouve une équation (Langmuir, 1915), telle que:

$$q_e = q_m \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad (5)$$

où

q_e est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg g^{-1}) ; C_e est la concentration du soluté à l'équilibre (mg l^{-1}).

Les paramètres q_m (mg g^{-1}) et b (l mg^{-1}) représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption.

Ce modèle ne prend en compte ni les empilements moléculaires ni les modifications d'énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (18) en $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ (forme 1) ou en C_e/q_e en fonction de C_e (forme 2) permettent de déterminer q_m et b [12].

IV.2.2 Le modèle modifié de Langmuir pour l'adsorption compétitive

Bien que l'isotherme de Langmuir soit employée couramment, sa linéarisation ne donne pas toujours de bons résultats. Plusieurs explications ont été suggérées.

La première explication est l'existence de plusieurs types de sites d'adsorption. Dans ce cas il est possible de généraliser l'isotherme de Langmuir pour p couples $(b_i, q_{m,i})$ chacun d'eux correspond à un site d'adsorption d'après l'équation suivante :

$$q = \sum_{i=1}^p \left(q_{m,i} \frac{b_i C}{1+b_i C} \right) \quad (6)$$

Mais plusieurs auteurs ont démontré qu'un ajustement parfait de ce modèle, ne peut démontrer à priori l'existence de plusieurs types de sites [11].

La deuxième explication des mauvais résultats obtenus de la linéarisation de la fonction q/C en fonction de q est la diminution de l'énergie d'adsorption à mesure que la fraction des sites occupés augmente. Dans ce cas l'indépendance entre deux sites n'est plus valide.

La troisième explication est la compétitivité entre deux espèces. La modification de l'isotherme de Langmuir [15] donne l'équation (20) :

$$q_i = q_{mi} \frac{b_i C_i}{1+b_i C_i+b_j C_j} \quad (7)$$

Cette équation a été généralisée pour une compétition entre q espèces.

$$q_i = q_{mi} \frac{b_i C_i}{1+b_i C_i+b_j C_j} \quad (9)$$

Selon cette formule, la capacité de saturation q_m est indépendante de la compétitivité (les différentes espèces sont adsorbées par les mêmes sites d'adsorption) et l'isotherme simple de Langmuir peut être utilisée pour l'obtenir. Par contre la constante d'affinité b_i est dépendante de la compétitivité des espèces [11].

V. Isotherme de Temkin [16]

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

L'isotherme de Temkin représenté par l'équation suivante:

$$= (R.T/ Q). \ln K_0.C_e \quad (10)$$

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

$$= (X/m) / (X/m)_0 \quad (11)$$

Où :

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

K_0 : constante d'équilibre.

Q : variation de l'énergie d'adsorption.

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

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

La linéarisation du modèle de Temkin donne l'équation suivante:

$$(X/m) = (X/m)_0. (R.T/ Q). \ln K_0 + (X/m)_0. (R.T/ Q). \ln C_e \quad (12)$$

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

VI. Isotherme B. E. T (BRUNAUER, EMMET et TELLER) [18]

L'hypothèse de B. E. T. repose sur la formation de multicouches. Les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interfaciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées, représentée sur la figure-2.

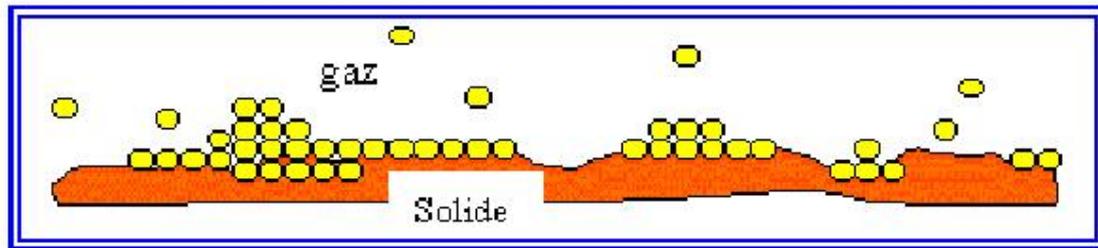


Figure -2- : Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches [17].

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites de la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant, sous la forme de la concentration C_s de saturation. L'isotherme de (BET), proposée en 1938, repose sur les hypothèses ci-dessous.

- ✓ Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- ✓ Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant.
- ✓ Chaque site est indépendant des sites voisins.
- ✓ L'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes.

Cette isotherme est proposée sous la formule suivante:

$$\frac{C}{(C_s - C)(X/m)} = \frac{1}{A \cdot X_0} + \frac{A - 1}{A X_0} \left(\frac{C}{C_s} \right) \quad (13)$$

Où :

C_s : concentration de saturation, en (mg/l);

X_0 : masse d'impuretés adsorbée par la première couche;

A : constante déterminée empiriquement.

VII. Utilisation [17]

Lors de la phase d'adsorption, on peut rencontrer des problèmes avec certains composés polymérisables qui réduisent progressivement la capacité d'adsorption. Les particules et aérosols peuvent également colmater les pores de l'adsorbant.

Lorsque la désorption se fait à la vapeur d'eau, on peut rencontrer les difficultés suivantes :

- Séparation complexe entre la vapeur d'eau et les solvants régénérés,
- Production d'effluents liquide à traiter,
- Hydrolyse de certains solvants,
- Dégradation de certains composés.

VIII. Modélisation de la cinétique De L'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Trois cas de figure peuvent se présenter :

1. le matériau solide adsorbant est non poreux et il aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.
2. le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
3. le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro- méso- macropores) ; la vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection -dispersion dans les méso et macropores.

Parmi les modèles de cinétique d'adsorption il y a les modèles basés sur :

- la composition des milieux où la vitesse de sorption à un instant t est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant t et son état à l'équilibre ;
- sur la diffusion ; la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire. Nous présentons ci-dessous quelques modèles de cinétique d'adsorption

Modèles basés sur la composition des milieux

Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à 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 est réversible [19].

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen (Allen, 1989).

La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (14)$$

Avec: q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g^{-1}), t : le temps de contact (min), k_1 : constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (9) donne:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (15)$$

Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [20]. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (16)$$

L'intégration de l'équation (11) donne:

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$$

avec k_2 constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre ($\text{g mol}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g^{-1}).

La quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et la constante du pseudo second ordre k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/q_t en fonction de T .

IX. 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).

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.
- [19] CALVET R., *Le sol propriétés et fonction -tome 1: Constitution, Structure Phénomènes aux interfaces*, Edition France Agricole, (2003).
- [20] HO Y.S. et MCKAY G. Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem. Eng. J.* 70 (2),1998, pp.115–124.

CHAPITRE II

ECHANGEURS IONIQUES

Chapitre II: Echangeurs ioniques

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^{ème} 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.

I. Historique de la découverte des HDLs [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8,9]

La découverte des HDL date du milieu du XIX^{ème} 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. Propriétés structurales des HDLs

II.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

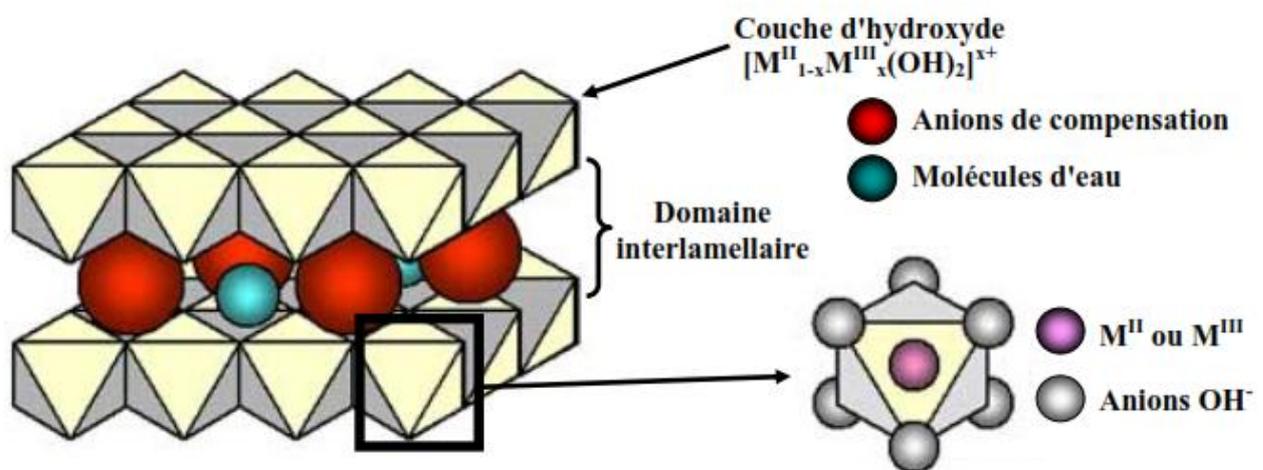


Figure -3- : Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrotalcites [10]

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 unitaire 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 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 ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4H ₂ O	3,05	22,81	3R	23
Manasseite Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4H ₂ O	3,10	15,60	2H	24
Pyroaurite Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4,5H ₂ O	3,11	23,41	3R	21
Sjögrenite Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4,5H ₂ O	3,11	15,61	2H	21
Stichtite Mg ₆ Cr ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4H ₂ O	3,10	23,40	3R	24,25
Barbertonite Mg ₆ Cr ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4H ₂ O	3,10	15,60	2H	24,25
Takovite Ni ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4H ₂ O	3,02	22,59	3R	26
Reevesite Ni ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4H ₂ O	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 Mg²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺
- M(III) un métal trivalent comme Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ ...
- Aⁿ⁻ étant l'anion de compensation (CO₃²⁻, Cl⁻, NO₃⁻,)

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 Al^{3+} et l'ion divalent est Mg^{2+} , des valeurs élevées de x entraînent la formation de phases $\text{Al}(\text{OH})_3$ et, inversement, des valeurs faibles de x entraînent la formation de domaines $\text{Mg}(\text{OH})_2$. [13, 14, 15].

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

M(II)	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
Rayon ionique ()	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 ()	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

II.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 :

$$m = 1 - N \times \frac{x}{n} \tag{15}$$

Avec :

N = nombre de sites occupés par les anions,

n = charge de l'anion,

x = M(III)/(M(II)+M(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 :

$$m = 1 - 3 \times \frac{X}{2} \tag{16}$$

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

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

Mascolo et coll [25] préconisent dans le cas de MgAlOH d'utiliser la relation suivante :

$$m = 0.81 - x \tag{18}$$

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.

III. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

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

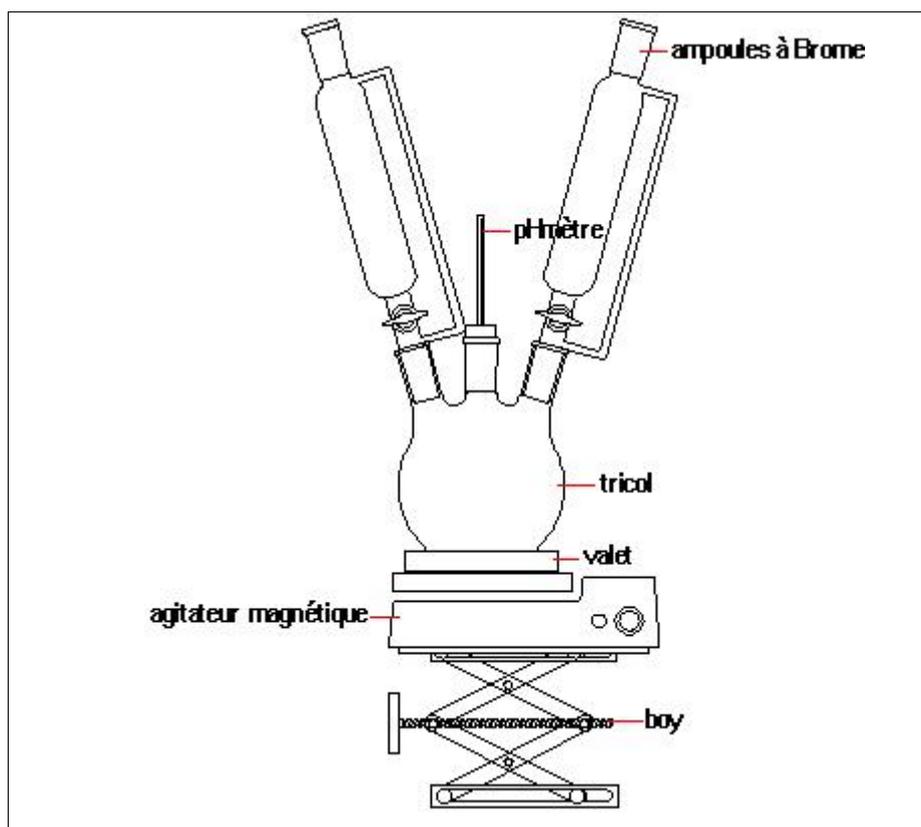


Figure -4- : Montage de la synthèse des HDL

IV 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

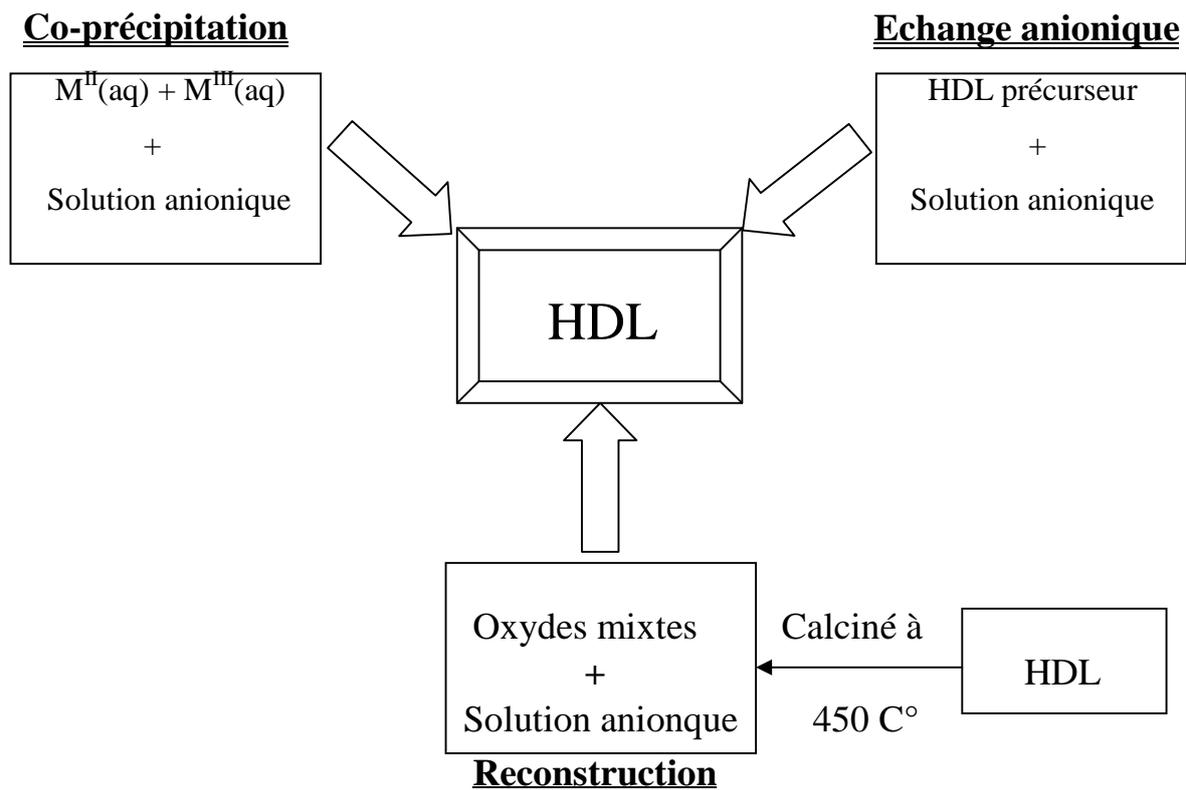


Figure -5- : Schéma de méthodes de synthèse des HDLs

IV.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.

IV.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.

IV.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.

IV.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].

IV.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].

V. 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

VI. Applications des HDLs

VI.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^-).

VI.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].

VI.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].

VII. Greffage [51-52]

Introduction

Le greffage est une technique permettant de fixer, directement ou indirectement, par liaison covalente à la surface d'un polymère (support) acryliques, vinyliques, styréniques ou autres, un ou plusieurs groupements actifs (ligand) choisies pour leurs propriétés spécifiques. L'introduction de molécules porteuses de fonctions spécifiques et d'hétéro atomes (N, P, S, ...) dans des polymères est susceptible de modifier notablement leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques et optiques. Le greffage modifie donc la chimie de surface du polymère et par la même son comportement de surface. Ainsi, on peut envisager la mise au point d'un matériau polymère dont le pouvoir extractant serait notablement amélioré par rapport aux matériaux actuels.

L'obtention d'un polymère modifié peut se faire soit par réaction entre le polymère et la molécule active, soit par la fonctionnalisation du monomère initial puis polymérisation de ce nouveau monomère. La première méthode est simple et plus facile à réaliser, mais présente l'inconvénient de donner des matériaux moins homogènes. La deuxième méthode évite cet inconvénient, mais nécessite la synthèse de monomères souvent nouveaux, donc plus coûteux et plus difficile à réaliser. Schématiquement, le greffage sur un polymère est une réaction chimique qui se déroule en deux étapes principales; La fonctionnalisation du support suivie par la fixation du ligand sur la fonction chimique ainsi créée. Leur définition sera dépendante de la nature du polymère et de son utilisation finale.

VIII. Les acides phosphoniques

Introduction [46]

La chimie du phosphore est une science très ancienne au vu des diverses propriétés de cet élément: c'est l'un des 19 éléments strictement indispensables à la croissance et au développement de tout être vivant que celui-ci soit du domaine microbien, végétal ou animal.

Aucun autre élément de la classification périodique ne semble pouvoir remplacer P dans trois processus spécifiques à la vie: la reproduction, les transferts d'énergie et les mécanismes respiratoires. Aucun organisme vivant n'échappe à l'utilisation du phosphore.

Il est très répandu et se trouve partout dans la nature: dans les sols et dans les eaux de drainage, soit à l'état de sels minéraux, ou sous forme de combinaisons complexes avec la matière azotée du sol.

Ainsi, on peut citer quelques domaines d'applications: biologiques, thérapeutiques, Agroalimentaires, énergétiques, etc.....

Le phosphore est un élément du groupe VA et de la troisième période du tableau périodique. Son numéro atomique est 15, de structure électronique $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$ et de masse atomique 28,0855. Son électronégativité est intermédiaire (2,1). Ses oxydes sont à fort caractère acide.

Il peut compléter l'octet à quatre paires d'électrons disposés tétraédriquement. Celles-ci forment soit trois liaisons covalentes, ayant ainsi un arrangement pyramidal, soit quatre liaisons de covalence comme dans l'ion PH_4^+ (sp^3) homologue de l'ion NH_4^+ . Vu que les orbitales 3d du phosphore sont disponibles, tous les électrons de valence peuvent être utilisés pour donner les cinq liaisons d'un arrangement en forme d'une bipyramide trigonal comme dans PCl_5 (sp^3d), des complexes octaédriques existent aussi dans les anions tels que $[\text{PCl}_6]^-$ (sp^3d^2)

Le phosphore est absent à l'état naturel sous sa forme élémentaire, il est omniprésent en tant que constituant moléculaire, aussi bien dans le monde animal ou végétal que dans de nombreux composés inorganiques se trouvant à la surface de la terre.

VIII.1 Les composés organophosphorés [47]

Les composés organophosphorés s'avèrent très précieux pour la synthèse organique. Outre l'oléfination de Wittig, réaction la plus connue, ils offrent aux chimistes synthétistes de nombreux outils permettant la réalisation de couplages, de transformation de fonctions, de cyclisation, étapes primordiales pour l'élaboration des molécules cibles. Actuellement utilisés dans de nombreux domaines comme: huiles additives, insecticides, agents plastifiants, agents de flottation, additifs dans les carburants, stabilisateurs, antioxydants, agents ignifuges, surfactants, antiviraux, agents complexant ou extractants, etc.....

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

Les champs d'application des phosphates, phosphorâtes, phosphonates et autres phosphines, sont extrêmement nombreux et touchent pratiquement l'ensemble des aspects de la vie de tous les

jours.

L'American Chemical Society et la Royal Chemical Society de Londres ont publié un système de nomenclature largement adopté où ils considèrent les composés organophosphorés comme des dérivés des hydrures, des oxyacides et des oxydes du phosphore. Les composés servant à cette nomenclature sont les acides correspondants (tableau 1). Tandis que les composés, ayant des liaisons carbone-phosphore, sont considérés comme des produits de substitution résultants du remplacement de l'atome d'hydrogène d'une liaison H-P par un groupement alkyle ou aryle (Tableau 2).

Tableau -3- : Principales familles de composés organophosphorés [47]

Nomenclature	Acides correspondants
Phosphines	H_3P
Oxydes de phosphines	H_3PO_4
Phosphoranes	H_5P
Acides phosphoreux	$P(OH)_3$
Acides phosphineux	$PH_2(OH)$
Acides phosphoniques	$H(OH)_2PO$
Acides phosphiniques	$H_2(OH)PO$
Phosphoranes et esters phosphoriques	$(OH)_3PO$
Pyrophosphates et esters pyrophosphoniques	$(H_2PO)_2(O)$

VIII.2 Acides phosphoniques [46, 48]

La synthèse des alkylhydroxyphosphoniques suit le mécanisme de type Arbuzov, par action d'un acide carboxylique, aldéhyde, ... sur un phosphite, PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 , ...

Les bactéries sont capables d'utiliser différents esters d'acides alkylphosphoniques comme sources de carbone et de phosphore.

La majorité des insecticides connus sont dérivés des acides phosphoniques, ceux sont des phosphonates tels que l'acide o, o-diméthyl (2, 2,2-trichloro-1-hydroxyéthyl) phosphonique.

L'acide phosphonique lui même contrôle la moisissure duveteuse dans les cailles du chou-fleur quand il est appliqué avant son durcissement (2,4 kg / ha).

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

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

La séparation de Nd (>96 % de Nd_2O_3), à partir d'un mélange contenant tous les éléments de terres rares légers (LREE) spécialement le Pr, est très difficile. Les acides Di--2-éthylhexylphosphonique et 2-éthylhexylphosphonique (PC88A) ont donné de bons résultats lors de sa séparation. Ces extractants sont des échangeurs de cations. Le PC88A est un bon extractant pour la séparation des terres rares à cause des facteurs de séparation élevés entre n'importe quelles deux terres rares adjacentes.

Le procédé de l'extraction utilisant le PC88A est réalisé à l'échelle industrielle pour la séparation de 97% de Nd pur avec une récupération de 87%.

Les acides alkylphosphoniques sont devenus intéressants à cause de leurs multiples applications en industrie et en chimie. Ces composés sont utilisés comme : médicaments,

herbicides, polymères additifs, retardateurs de flamme, extractants de métaux, etc... Quelques esters d'acides phosphoniques ont été trouvés dans des microorganismes et sont d'un intérêt biologique important.

Certains acides diphosphoniques ont montré des effets élevés contre le cancer par leurs effets retardateurs de l'évolution des tumeurs. Ils ont montré une très bonne activité thérapeutique contre la leucémie murine L-1210.

Une combinaison de l'acide 4-{4-[bis (2-chloroéthyl) aminophényl]-1-hydroxybutane-1,1-diphosphonique et l'aminotri (méthylphosphonato) diamminonoplatinium a montrée une bonne activité thérapeutique contre un ostéosarcome avec métastase dans les poumons.

L'acide méthane diphosphonique tétraéthylester est un intermédiaire très utilisé pour la synthèse des phosphonalcènes ou les diphosphonoalcènes.

Il est aussi utilisé comme précurseur des composés bio -actifs et des matériaux hybrides organiques- inorganiques.

Une des méthodes de synthèse simple mais lente a été décrite par Horni (60 jours de réaction à température ambiante), comparée aux autres méthodes décrites dans la littérature.

Les acides polyphosphoniques sont devenus considérablement intéressants à cause de leur capacité chélatante pour des ions métalliques polyvalents, particulièrement pour les chélatations de terres alcalines. Plusieurs méthodes de préparation des diphosphonates ont été reportées et la plupart de celles-ci sont collectées dans les revues de Kosolapoff et de Freedman et Doak. Par contre, seulement quelques méthodes synthétiques pour la préparation des composés contenant trois groupes « phosphoryle » ou plus existent. Les rendements de synthèse de ces composés atteignent les 98% dans un four à micro-ondes.

IX Méthodes de fonctionnalisation

La fonctionnalisation permet de créer à la surface du support des fonctions chimiques réactives, c'est à dire des fonctions utilisables pour la fixation par liaison covalente d'une autre molécule. Ces méthodes constituent, en général, la première étape pour modifier le support de façon spécifique. Elles permettent ainsi de créer en surface des fonctions chimiques réactives telles que des fonctions amines, hydroxyles, carbonyles, carboxyles, hydroperoxydes ou des radicaux libres. Ces fonctions sont ensuite utilisées pour lier le ligand au support. La méthode de fixation du ligand est bien entendu dépendante de la fonction disponible. Dans certains cas, la

fonctionnalisation du support et la fixation du ligand peuvent être effectuées en une seule étape. Dans d'autres cas, les étapes sont séparées.

Différentes méthodes ont été utilisées pour fonctionnaliser un polymère :

- **Méthodes physiques**

Le greffage de nouvelles fonctions actives sur la surface d'un polymère solide peut se faire par plusieurs techniques, parmi lesquelles on cite: Le bombardement par des rayonnements ionisants, le bombardement par des rayonnements lumineux, la plasma à basses températures les décharges couronnes (CORONA) et le flammage .

- **Méthodes chimiques**

Le greffage de nouvelles fonctions actives sur le squelette d'un polymère par voie chimique peut se faire par plusieurs techniques en fonction de la structure, stabilité thermique et de la stabilité chimique vis à vis des produits agressifs (acide, oxydants, ...) du polymère et de la nature de la fonction à greffer. Parmi ces techniques, on peut citer:

- ✓ **Oxydation chromique**

L'oxydation chromique consiste à mettre en contact la surface à traiter avec un mélange sulfochromique (acide sulfurique concentré et bichromate de potassium ou de sodium). L'efficacité du traitement dépend de la nature de polymère et de la durée de l'exposition (de l'ordre de quelques minutes).

Ce traitement doit être effectué en prenant quelques précautions car des conditions chimiques trop sévères entraînent une dégradation irréversible du matériau. Cette réaction chimique permet de créer des fonctions hydroxyles, carbonyles et sulfone (-OH, -C=O, -SO₃H)

- ✓ **Oxydation par ozone**

Cette méthode consiste à mettre en contact la surface à traiter avec de l'ozone fabriqué à partir d'oxygène sec à l'aide d'un ozoniseur. L'apport d'ozone peut être modifié en faisant varier le voltage de l'appareil et le débit de l'oxygène. Les surfaces ainsi traitées doivent être dégazées sous vide plusieurs heures pour éliminer l'ozone adsorbé. Les fonctions créées sont essentiellement des fonctions peroxydes (-OOH) [50].

✓ Réaction type Mannich

En plus des nombreuses méthodes déjà citées, et qui peuvent être adaptées pour greffer des groupements fonctionnels tel que $-P(O)(OH)_2$ sur résines organiques, la réaction de type Mannich est parmi les meilleures méthodes qui permettent de fonctionnaliser un polymère organique ayant, dans sa structure, une ou plusieurs fonctions amine primaire ou secondaire, par différents types de groupements organophosphorés (acides phosphoniques, phosphiniques, phosphines) suivant le réactif utilisé.

La fonctionnalisation de notre polymère polyéthylèneimine, de différentes masses moléculaires, est réalisée suivant cette réaction.

La réaction de Mannich peut être schématisée comme suit (figure 6):

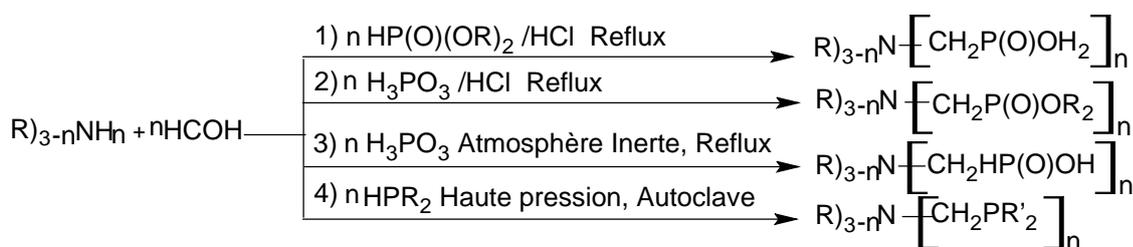


Figure -7-: Différentes réactions type Mannich [47]

Suivant le mode opératoire adopté et le mécanisme réactionnel mis en jeu, ces réactions portent des noms différents.

- 1- La réaction de Moedritzer-Irani pour la synthèse des acides aminophosphoniques,
- 2- La réaction de Kabachnick-Fields pour la synthèse des esters aminophosphonates,
- 3- La réaction de Ludwig-Maier pour la synthèse des acides phosphiniques,
- 4- La réaction de type Mannich.

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]Treadewell, 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 -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 CO₃²⁻ with SO₄²⁻, NO₃⁻ or Cl⁻ 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-CO₃ 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-CO₃ 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 NH₃*. 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.

[46]Ookubo, A., K. Ooi, and H. Hayashi, *Hydrotalcites as potential adsorbents of*

intestinal phosphate. Journal of Pharmaceutical Sciences, 1992. **81**(11): p. 1139-1140.

[46]Pierre Blazy et El-Aid Jdid., Métallurgie Extractive.; Techniques De l'Ingénieur, Traité Matériaux Métalliques.Fascicules M 2 231.

[47]M.Kaid;“Synthèse Et Caractérisation D'acides Alkyldiphosphoniques Et Diaminoalkyltetraphosphoniques.Applications A L'extraction Des Acétates Du, Cu(II),Zn(II) Et Mn(II) ”, Thèse De Magister, Université Abou Bekr Belkaid.Tlemcen .Octobre 2001.

[48]I.Boulenouar, Étude de l'effet de la Longueur de la chaîne alkyle des acides aminoalkyldiphosphoniques sur l'extraction liquide-liquide du lanthane (III) en milieu chlorure par spectrophotométrie UV/Visible avec Arsenazo III; Thèse De Magister, Université Dr Moulay Tahar, Saida.Octobre 2008.

[49]P. Blais, D. J. Calsson, G. W. Csullog et D. M. Willes ; J. Coll. Inter. Sci. 47, p. 636, (1974).

[50]H. Stephan, K. Gloe, J. Beger et P. Muhl; Solvent Extraction and Ion Exchange 9, p. 435, (1991).

[51]A. Seubert et col., Journal of Chromatography A, 782, p. 149, (1997).

CHAPITRE III

EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE

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

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 :

- 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

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.

II. Spectrophotométrie UV/Vis

Cette extraction est suivie par une détermination spectrométrique UV/Vis, La spectrophotométrie correspond à l'étude des variations de grandeurs photométriques spectrales ou de leur équivalent énergétique résultant de l'interaction du rayonnement avec une substance placée sur le faisceau [3].

Le domaine de longueur d'onde de l'UV se situe entre 10 nm à 400 nm, celui du visible se situe entre 400 nm à 800 nm (Figure 6).

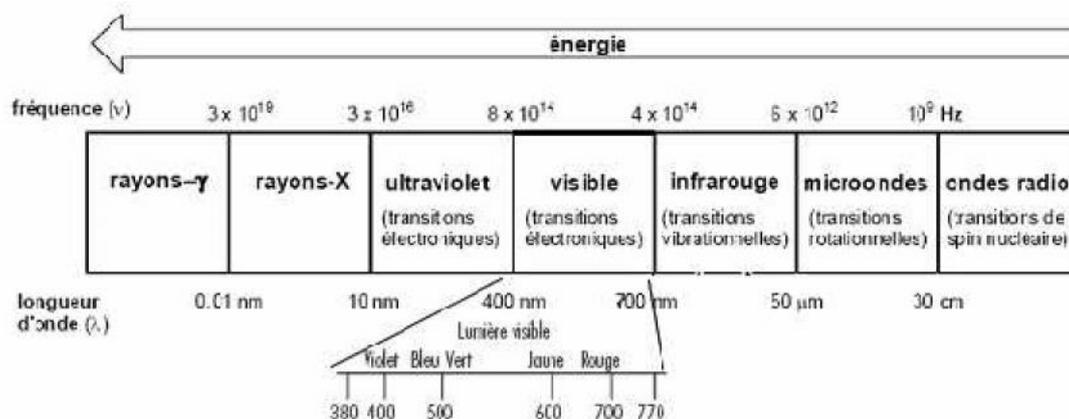


Figure-8- : Spectre électromagnétique de la lumière et domaine UV-visible (d'après [4])

II .1 principe

Le terme photométrie signifie que l'on mesure une densité de photons.

En spectrophotométrie d'absorption moléculaire, on sélectionne des photons de Fréquence ν_0 absorbables par la molécule à étudier. Ainsi, lorsqu'un faisceau d'intensité I_0 traverse une solution de molécule absorbante, le faisceau transmis présente une intensité I inférieure à I_0 .

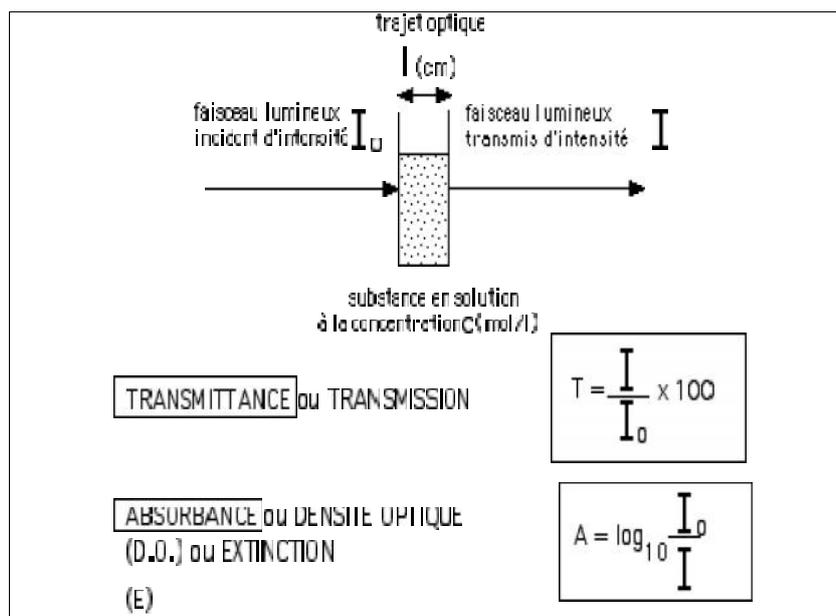


Figure-9- : Principe de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire (d'après [5])

L'application analytiques de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-visible concernent les molécules en solution; elles peuvent être qualitatives ou (et) quantitatives. Dans les deux cas, elles font appel à la loi de Beer-Lambert qui établit la relation existante entre intensité transmise I et intensité incidente I_0 .

Il a été démontré que :

$$I = I_0 e^{-KCL} \quad (19)$$

I = intensité transmise

I_0 = intensité incidente

K = constante de proportionnalité

C = constante de la solution en soluté absorbable

L = épaisseur de la solution traversée par le flux lumineux

Le phénomène d'absorption ne peut être évalué que par le rapport entre intensité incidente I_0 et intensité transmise I du faisceau transmis dans la même direction.

L'absorbance (A) ou densité optique se définit par :

$$A = \log_{10} (I_0/I) = Cl \quad (20)$$

$$d'ou \quad = K/2,303$$

Et ou ϵ est le coefficient d'extinction de la molécule, qui s'exprime de façon différente selon les unités choisies pour exprimer la concentration.

Appareillage

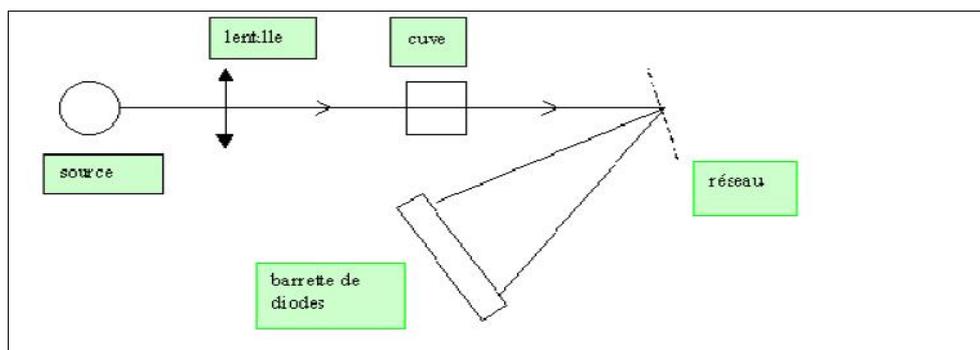


Figure-10- : appareillage de l'UV/Vis

L'indicateur coloré utilisé dans ce travail est l'arsenazo III

III L'arsénazo III

ArsenazoIII (1,8-dihydroxynaphtalène-3,6-disulfonique acide-2,7-bis[azo-2-phénylarsonique acide]) est un colorant Bis-azo très utile basé sur l'acide chromotropique et l'acide o-aminophénylarsonic. Il est modérément soluble dans les solutions neutres et acides, et aisément soluble dans les solutions légèrement alcalines.

L'oxydation forte (H_2O_2 , Cl_2 , Br_2) et les agents réducteurs forts (*par exemple*, $TiCl_3$) causent la décomposition. Dans les solutions acides (de l'acide 10m chlorhydrique au pH 4) Arsenazo III à une couleur rouge/violacé, alors qu'à des valeurs du pH plus élevées c'est bleu violet.

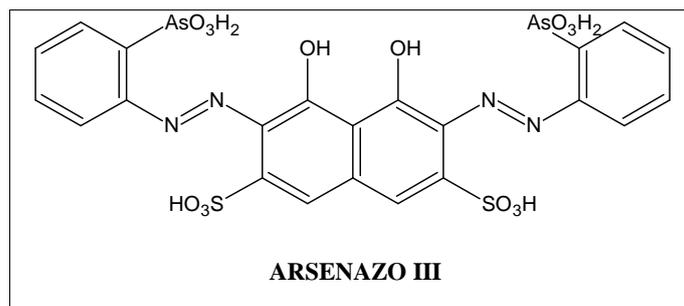


Figure-11- : Structure de l'arsénazo III

III.1 Réactions de l'arsénazo III

Dans les solutions fortement acides (1-10 M HCl) Arsenazo III réagit seulement avec du Th, Hf Zr, à haute fréquence Les absorptivités molaires, ϵ , des complexes avec ces métaux sont environ 10^5 . À pH 1-4, l'arsénazo III réagit avec U (VI), Sc, Fe (III), Bi, et terres rares. La sensibilité des colorations est inférieure dans ce cas-ci ($\epsilon \sim 510^4$). L'utilisation d'arsénazo III dans le milieu fortement acide surmonte des difficultés liées à l'hydrolyse de quelques métaux polyvalents (*par exemple*, Zr, Th, U). Dans la détermination de ces métaux l'acidité élevée augmente sélectivité du réactif.

Tableau-4- : Colorations de divers complexes formés avec Arsenazo III [6].

L'élément	Conditions de détermination	Couleur du complexe	Eléments qui inhibent la détermination
Arsenazo III libre	4-10 N HCl	Rosâtre-cramoisi	*
Th	0.01-10 N HCl	Verte	Th *
U ^{IV}	0.05-10 N HCl	Verte	Th
Zr	0.2-10 N HCl	Verte	Zr, terres rares, Ca [†]
UO ₂ ²⁺	pH= 4-1	Verte	Th, Zr, U, Ca, Cu
Sc	pH= 4-1	Violette	Th, Zr, U, Ca, Cu
La	PH= 3-4	Verte (bleue-verte)	Th, Zr, U, Ca, Cu
Y et autres éléments Lanthanides	PH= 3-4	Verte (bleue-verte)	
Bi	PH= 4.5-1.5	Bleue-violette	Plusieurs éléments [‡]
Pb	pH= 5-4	Bleue	Plusieurs éléments [‡]
Fe ^{III}	pH= 3-1.5	Lilac-violette	Plusieurs éléments [‡]
Cu	pH= 5-4	Bleue	Plusieurs éléments [‡]
Ba	pH= 5-4.5	Bleue-violette	Plusieurs éléments [‡]
Ca	pH=5-4	Bleue	Plusieurs éléments [‡]

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

LES POLLUANTS

Chapitre IV: les polluants

Introduction

Les polluants environnementaux de tous genres contaminent l'eau, l'air et la terre mettant en péril les humains et les écosystèmes. De plus, ils sont souvent sources de conflit entre populations et industrie. En adoptant une approche écosystémique globale pour examiner les intérêts divergents et leurs conséquences, les approches écosanté s'efforcent de protéger la santé tout en assurant l'équilibre des besoins des divers intervenants et la préservation de l'écosystème.

Parmi les polluants qui ont un très grand impacte sur l'environnement ; les métaux lourds ou bien les ETM (éléments traces métalliques) qui posant problème pour l'environnement et la santé, ce sont des nanoparticules. Quand ils sont présents dans l'air (pollution routière, industrielle, combustion, etc.), ils sont principalement évacués du compartiment atmosphérique par dépôt humide. Ils se retrouvent alors dans les sols, les sédiments et l'eau interstitielle puis dans les organismes et les écosystèmes, auxquels ils peuvent poser problème. Certains invertébrés (vers par exemple) peuvent les fixer grâce à des molécules chélatrices (métalloprotéines en général) et en excréter une partie via leur mucus ou excréments ; ils peuvent alors les remonter en surface du sol ou des sédiments ; ces métaux ou métalloïdes sont alors à nouveau bio-disponibles pour les bactéries, les plantes ou d'autres espèces qui peuvent à nouveau les bio-accumuler [2].

I. Le Plomb

I.1 Description générale

Le plomb est un métal exploité depuis 5000 ans, son utilisation est directement liée à la métallurgie. Avec deux pics notables: sous l'empire romain pour la production de la monnaie, les canalisations et la vaisselle ; et pendant la révolution industrielle pour l'industrie, l'imprimerie, les peintures et les carburants automobiles qui sont aujourd'hui à l'origine de sa large diffusion dans l'environnement.

I.2 Propriétés physicochimiques [1]

Le plomb est connu depuis la haute antiquité. Il vient du latin plumbum signifiant liquide argenté. C'est un métal bleuté brillant, très mou, très malléable et ductile. Il ternit au contact

de l'air humide, ne réagit ni avec l'oxygène, ni avec l'eau et il est attaqué par l'acide nitrique. Ses composés sont toxiques par inhalation ou ingestion. Les effets sont cumulatifs. On le trouve principalement dans des minerais comme la galène et le sulfure de plomb (PbS).

Tableau -5- : Caractéristiques physico-chimiques du plomb [1]

Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	11,34 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	327 °C
Température d'ébullition	1755 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,154 nm
Rayon ionique	0,132 nm (+2) ; 0,084 nm (+4)
Isotopes	4
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Energie de première ionisation	715,4 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1450,0 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	3080,7 kJ.mol ⁻¹
Energie de quatrième ionisation	4082,3 kJ.mol ⁻¹
Energie de cinquième ionisation	6608 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,13 V (Pb ²⁺ / Pb) ; -1,5 V (Pb ⁴⁺ / Pb ²⁺)

I.2.1 Corrosion du plomb

La corrosion chimique du plomb est très lente. Lorsque le plomb est en contact avec de l'air humide, Une fine couche d'oxyde de plomb (PbO) se forme à la surface du

métal. Lorsque de l'eau et de l'oxygène sont tous les deux présents, le plomb métallique est converti en hydroxyde de plomb ($\text{Pb}(\text{OH})_2$).

I.2.2 Solubilité du plomb et des composés de plomb [2]

Le plomb élémentaire ne se dissout pas dans l'eau sous les conditions normales (20°C , et pression = 1 bar). Le plomb se lie fréquemment au soufre sous forme de sulfure (S^{2-}), ou au phosphore sous forme de phosphate (PO_4^{3-}). Sous ces formes, le plomb est extrêmement insoluble, et est alors immobilisé dans l'environnement.

Le plomb est résistant à l'acide sulfurique. Il est, par contre rapidement dissout par l'acide nitrique et solubilisé par les acides organiques (acide acétique, aliments acides) de même que par l'eau, surtout si elle contient des nitrates ou des sels d'ammonium. Par contre, la présence dans l'eau de sels calcaires peut empêcher sa solubilisation.

I.2.3 Spéciation en phase aqueuse

Dans la phase aqueuse, le plomb peut se trouver soit sous forme d'ions libres (Pb^{+2}) soit sous forme de complexes. Sa concentration dans les eaux naturelles est de l'ordre de 10^{-9} , 10^{-8}

Comme pour l'ensemble des éléments chimiques, sa spéciation en phase aqueuse est fortement contrôlée par les deux paramètres qui sont le pH et le potentiel redox ainsi que par le type et la concentration de l'agent complexant présents dans la solution. A cause de son caractère basique, cet élément ne s'hydrolyse qu'à des pH neutres ou alcalins.

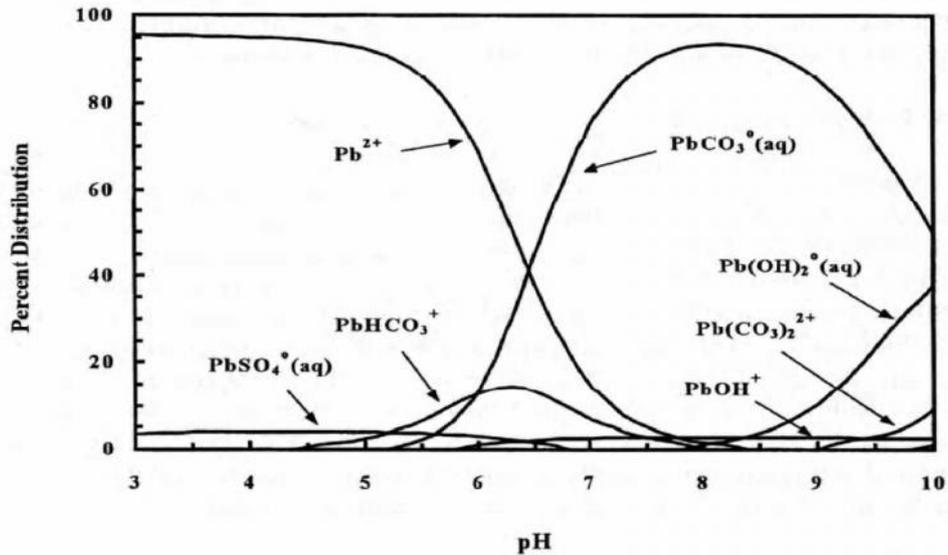


Figure-12- : Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH [14]

I.2.4 Oxydation du plomb

Le plomb existe sous les états d'oxydation 0, +II et +IV, Cependant l'état d'oxydation le plus courant (Pb(II) et Pb(IV)) bien que la première soit majoritaire.

Lorsqu'il est lié à un ligand organique, les électrons 6s de Pb(II) le rendent soit hémidirectionnel (la forme de l'orbitale moléculaire 6s bloque la moitié de l'espace) ou holodirectionnel (il n'y a pas de préférence spatiale).

La plupart des composés inorganiques du plomb sont peu solubles dans l'eau (PbS , PbCO_3 , PbSO_4) [4].

I.3 Isotope

Le Plomb possède de nombreux isotopes ($Z = 82$ et $180 < A < 214$; $M = 207,2$). Seuls 3 sont stables dans la nature (^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb) et 1 possède une demi-vie très longue (^{204}Pb), les autres isotopes ont des demi-vies très courtes et ont donc des abondances dans la nature négligeables. Le ^{205}Pb , bien que présentant une demi-vie non négligeable possède également une abondance nulle dans la nature. Le ^{206}Pb provient pour partie de la désintégration complexe du ^{238}U , Le ^{207}Pb provient pour partie de la désintégration complexe du ^{235}U et le ^{208}Pb provient pour partie de la désintégration complexe du ^{232}Th [5].

Tableau-6- : les isotopes du plomb

Isotope	Demi-vie	Abondance en %
<i>Pb-202</i>	$52,5 \times 10^{-3}$ heures	
<i>Pb-203</i>	51,873 heures	
<i>Pb-204</i>	$1,4 \times 10^{+17}$ ans	1,4
<i>Pb-205</i>	$1,53 \times 10^{-7}$ ans	
<i>Pb-206</i>	Stable	24,1
<i>Pb-207</i>	Stable	22,1
<i>Pb-208</i>	Stable	52,4
<i>Pb-209</i>	3,253 heures	
<i>Pb-210</i>	22,3 ans	

I.4 Utilisation du plomb

Pour ses caractéristiques particulières : masse spécifique élevée, bas point de fusion, pouvoir d'arrêter les rayonnements, résistance à la corrosion, capacité de former des alliages et des composés chimiques, facilité de recyclage, le plomb est utilisé dans une vaste gamme d'application, notamment dans la fabrication des batteries électriques, des radiateurs d'automobiles, des alliages, enrobage de câbles, dans la soudure, dans la céramique, tuyaux, réservoirs...

De même, il est utilisé dans le développement des technologies modernes telles que la protection contre l'exposition aux rayonnements dans le domaine de l'imagerie médicale, les techniques de radiothérapie, la technologie nucléaire utilisée à des fins médicales et militaires, [6]

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

Le plomb dispose de propriétés intéressantes, flexibilité, résistance à la corrosion et à certains rayonnements, densité élevée, qui le rendent utile pour des usages variés. Ainsi sa flexibilité et sa température de fusion peu élevée le rendent facile à travailler. Sa capacité de résistance à la corrosion le fait utiliser comme matériau étanche dans le bâtiment (feuilles de plomb pour les toitures, peintures au plomb) et pour des équipements en contact avec des acides (batteries plomb-acide, production d'acides). Sa densité élevée lui permet d'être une protection efficace contre les radiations ou le bruit [8].

Les principales applications du plomb sont les suivantes

- Batteries plomb-acide;

- Pigment et autres composés (notamment des stabilisants dans certains plastiques et caoutchoucs) ;
- Plaminés et extrudés (feuilles de plomb), utilisés majoritairement dans le secteur de la construction, notamment pour les toits ;
- Munitions ;
- Alliages, principalement les alliages étain-plomb (soudure), surtout dans l'industrie électronique ;
- Verres et céramiques ;
- Peintures ;
- Gaines de câbles.

I.5 Impact sur la santé et sur l'environnement

I.5.1 pollution atmosphérique par le plomb

Le plomb libéré dans l'atmosphère est une source majeure de contamination environnementale. Une fois déposé sur le sol et sur les plantes ainsi que dans les eaux de surface, il peut s'introduire dans la chaîne alimentaire. Les particules de plomb peuvent être transportées sur des distances considérables dans l'atmosphère, parfois jusqu'à être déposées via les précipitations.

Le plomb transporté par l'air provient des effluents industriels et de l'utilisation des essences au plomb. A cause de l'utilisation de plomb dans l'essence un cycle non naturel de plomb a été créé. Le plomb est brûlé dans les moteurs des voitures, ce qui crée des sels de plomb (chlorures, bromures,). Ces sels de plomb pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire des fumées d'échappement des voitures [9].

Les particules les plus grandes retombent au sol immédiatement et polluent les sols ou les eaux de surface, les particules plus petites parcourent de longues distances dans l'air et restent dans l'atmosphère. Une partie de ce plomb retombe sur terre lorsqu'il pleut. Ce cycle du plomb provoqué par les productions de l'homme est beaucoup plus étendu que le cycle naturel du plomb.

Dans l'atmosphère, le plomb inorganique est principalement sous forme particulaire. Les principales formes du plomb (inorganique) dans l'air sont des carbonates, des oxydes et des

sulfates [9].

I.5.2 la contamination de l'eau par le plomb

Le plomb existe sous trois formes essentielles : le plomb dissous, colloïdale et le plomb particulaire.

Sous forme dissoute, les espèces dominantes dans l'eau de mer sont les carbonates PbCO_3 ou les chlorures PbCl_2 et PbCl^+ . Il présente une forte affinité pour la matière particulaire. La fraction adsorbée sur les particules en suspension augmente avec le pH et diminue lorsque la chlorinité augmente [10]. De même que pour le mercure, le plomb peut être méthylé par les bactéries dans les sédiments.

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

Le plomb étant un métal peu mobile, il a tendance à s'accumuler. Éliminé de l'eau soit par migration vers les sédiments où il est retenu par adsorption sur la matière organique et les minéraux d'argile, soit par précipitation comme sel insoluble (carbonate, sulfate ou sulfure), ce qui réduit le risque de contamination du milieu aquatique à court terme. La quantité de plomb restant en solution sera fonction du pH [11]. Néanmoins, d'importantes quantités de plomb stockées dans les sédiments depuis plusieurs années pourraient être libérées à la suite de perturbations climatiques et entraîner une pollution hydrique.

Le plomb dans les rivières est principalement sous forme de particules en suspension. En moyenne les rivières contiennent entre 3 et 30 ppb. L'eau de mer contient de faibles quantités de plomb 2-30 ppt [12].

L'eau se charge de plomb au cours de son transport jusqu'au robinet du consommateur de plusieurs façons.

- La présence de canalisations en plomb. C'est le paramètre principal. Les canalisations en plomb ont été utilisées pour alimenter les villes en eau potable dès la période romaine
- D'autres matériaux sont susceptibles d'émettre dans l'eau des quantités significatives de plomb : les alliages de cuivre, qui comportent 5 % de plomb,

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

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

I.5.3 Le plomb dans le sol

Dans les sols, la présence de plomb est naturelle (les teneurs naturelles des sols en plomb sont en moyenne de 32 mg.kg^{-1} [13]). Elle résulte également des retombées atmosphériques et des rejets industriels tels que les fonderies et la pétrochimie.

Le plomb est lié aux phases solides du sol par adsorption, précipitation, formation de complexes ioniques ou chélates. Le plomb présente une forte réactivité vis à vis des oxydes de fer et de manganèse mais également vis à vis des phosphates et la matière organique [14]. La mobilité du plomb dans le sol est très faible, il a ainsi tendance à s'accumuler dans les horizons de surface et plus précisément dans les horizons riches en matière organique et spécialement pour des sols ayant au moins 5 % de matière organique et un pH supérieur à 5 [15].

La formation de sulfure de plomb, forme très insoluble, explique également l'accumulation du plomb en surface des sols. Les facteurs affectant la mobilité et la biodisponibilité du plomb dans les sols sont donc

Le pH, en effet à pH acide ou neutre, les ions Pb^{2+} et $\text{Pb}(\text{OH})^+$ prédominent dans la solution du sol ; quand le pH augmente, ces formes sont remplacées par $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ et $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$. La texture du sol (surtout la teneur en argile), La teneur en matière organique.

I.5.4 bioaccumulation du plomb sur les végétaux

Le plomb est absorbé passivement par les racines et est rapidement immobilisé dans les vacuoles des cellules racinaires ou retenu par les parois des cellules de l'endoderme.

Son accumulation depuis le sol est assez limitée [16]. La quantité de matière organique

présente dans le sol et le pH du sol ont une certaine influence sur l'absorption du plomb par les plantes. L'excès de plomb dans les plantes induit des troubles physiologiques et biochimiques diminuant la photosynthèse et la transpiration induisant ainsi un retard de croissance [17]

La voie aérienne est également une voie d'accumulation du plomb dans les plantes.

I.5.5 Effet sur la santé

Le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) a classé le plomb et ses dérivés inorganiques dans la catégorie 2B (potentiellement cancérigènes pour l'homme). Des études montrent des cas de cancer chez les professionnels.

Chez les organismes aquatiques, le plomb se fixe au niveau des os et au niveau des coquilles chez les mollusques, ses formes inorganiques sont moins toxiques que les formes organiques qui provoquent des anomalies dans le développement embryonnaire des bivalves

Ainsi le plomb est un toxique cumulatif dont l'intoxication à long terme est le saturnisme, dont une manifestation aigüe est la colique du plomb. [18]

Il modifie le fonctionnement cellulaire en perturbant différents processus physiologiques. Il peut ainsi provoquer l'anémie sanguine, des effets rénaux (insuffisance rénale). Il possède des effets sur le système nerveux central (retard de développement, irritabilité, troubles du sommeil, perte de mémoire,...) et à long terme sur la fertilité

Les effets du plomb sont généralement amplifiés chez le fœtus et l'enfant (anomalies congénitales, déficits neurocomportementaux durables). [19]

Elle se produit par inhalation ou par absorption du Pb dans des situations accidentelles et provoque : troubles digestifs, lésions tubulaires, atteintes hépatiques, atteintes cardiovasculaires et lésions au niveau du système nerveux central se manifestant cliniquement par une encéphalopathie convulsive et un coma pouvant conduire à la mort.

I.5.6 Métabolisme du plomb [20]

➤ Pénétration

Soit Par voie respiratoire (fumées, fines poussières de plomb et vapeurs) ; soit par voie digestive par ingestion directe du plomb ou bien injection inhalé ensuite transporté vers le nasopharynx par les processus de clearance pulmonaire.

➤ Transport

Dans le sang, 90 % du plomb est lié aux érythrocytes, suit le mouvement du calcium eu égard à sa déposition et sa mobilisation du tissu osseux.

➤ Distribution

Le plomb retenu dans l'organisme est stocké en majeure partie dans le squelette, l'autre partie s'accumule dans les tissus mous principalement le foie et les reins.

➤ Elimination

80% du plomb absorbé est éliminé par la voie urinaire.

Une partie est éliminé par la bile, les sécrétions gastrique-intestinales, la sueur et les phanères.

I.5.6 Mécanisme d'action du plomb

➤ Hématotoxicité du plomb

- Le plomb inhibe diverses enzymes (fixation sur SH)
- ALA-synthase, ALA-déshydratase, hème synthétase
- Accumulation de l'acide delta aminolevulinique urinaire (ALAU)
- Proto porphyrines- ZINC dans les hématies (PPZ)
- Le dosage de l'ALAU et des PPZ constitue dès lors des tests diagnostiques précoces.

➤ Neurotoxique du plomb

Le plomb affecte le système nerveux central, périphérique et autonome.

- L'accumulation du ALA entraîne un effet de compétition avec l'acide gamma-aminobutyrique, un neurotransmetteur synaptique résultant une excitabilité.
- Une réduction de secretion de la dopamine.
- Démyélinisation segmentaire liée porphyrinopathie.

Il en résulte des troubles cognitifs, un ralentissement des vitesses nerveuses et une dégénérescence axonale.

➤ **Néphrotoxicité du plomb**

- D'abord un dysfonctionnement du tube rénal.

L'évolution se fait vers une atrophie des cellules tubulaires, fibrose interstitielle et sclérose glomérulaire.

I.5.7 Symptômes

48 heures après la prise :

- Troubles digestifs modérés
- Atteinte rénale
- Les troubles neurologiques (céphalées, agitation, délire) peuvent évoluer vers le coma en 2 à 3 jours
- Modification de l'humeur, tendance dépressive irritabilité, douleurs musculaires et articulaires.
- Réduction des performances mentales et psychomotrices, réduction de la vitesse de conduction de l'influx nerveux dans les nerfs périphériques.
- Asthénie, myalgie et arthralgies.

Conclusion

Le plomb a plusieurs utilités industrielles. Nous sommes exposés au plomb dans l'air, le sol, la poussière domestique, par les aliments, par l'eau potable et par certains produits de consommation. Le plomb est dans l'air en raison des émissions industrielles, des fonderies et des raffineries. Le plomb peut infiltrer certains systèmes d'eau potable en raison de vieux tuyaux de plomb ou de soudure au plomb.

L'exposition au plomb peut entraîner des effets nocifs sérieux sur la santé, et peut même être mortelle à de fortes doses.

II. Les colorants

Introduction

Depuis toujours, l'être humain a été fasciné par la couleur, notion indispensable dans les domaines de l'art, de la décoration et de l'artisanat mais pouvant également devenir signe de reconnaissance, marque hiérarchique ou moyen d'expression de sentiments.

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques. Dans certaines conditions, ils possèdent la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués. Ils se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible par l'œil humain (de 400 à 700(*)). Tous les composés répondant à cette définition se différencient par leur structure chimique, organique ou inorganique, ou par leur origine, naturelle ou synthétique.

II. Type de colorants [21]

II.1 Les colorants naturels

Jusque vers la fin du 19^{ème} siècle, les couleurs ne pouvaient être obtenues qu'à partir d'éléments naturels. Les premiers colorants connus sont ceux utilisés à Lascaux (France) ou à Altamira (Espagne), datant du Magdalénien. Ces colorants étaient des pigments minéraux : oxydes de fer pour les jaunes, les ocres et les rouges, oxydes de manganèse pour les bruns

Dès 1500 avant notre ère, les Égyptiens réalisent des teintures avec le safran (jaune), le pastel (bleu) et la garance (rouge).

Dès lors, la majorité des colorants utilisés est d'origine végétale. Ils sont extraits des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès ou des mollusques comme la pourpre. Mais le nombre de colorants naturels n'a jamais excédé quelques dizaines, alors que les colorants synthétiques comptent plus de sept mille exemplaires.

Les colorants jaunes, les plus nombreux, sont généralement de qualité médiocre tant sur le plan du pouvoir tinctorial que sur celui de leur solidité à la lumière en comparaison avec les rouges et les bleus. Dans leur ensemble, ils sont obtenus à partir de sources végétales. Le plus

utilisé, en particulier au Moyen Âge, est la gaude, qui, contrairement à la plupart des autres colorants jaunes, est basé sur un groupe chromogène de type flavone, relativement résistant aux oxydations atmosphériques.

Parmi l'ensemble des colorants mentionnés, on distingue deux catégories : les colorants à mordant et les colorants de cuve.

II.1.1 les colorants à mordant

Les colorants à mordant sont des composés peu solubles dans l'eau. Chimiquement, ils se caractérisent par la présence dans leur molécule de groupes hydroxyles, souvent en position voisine de groupes cétoniques, ce qui permet de former des complexes insolubles avec des sels métalliques d'aluminium, de fer, d'étain, de zinc et de chrome. Le procédé de teinture consiste en un traitement préalable de la fibre avec le sel métallique, c'est-à-dire le mordant, suivi d'un passage dans le bain de teinture contenant le colorant. Le complexe insoluble colorant-mordant se développe à l'intérieur de la fibre, ce qui conduit à une teinture solide. La gaude, la garance, le kermès et la cochenille figurent dans cette catégorie.

II.1.2 Les colorants de cuve

En revanche, l'indigo et la pourpre sont des colorants de cuve. Insolubles dans l'eau, il faut tout d'abord les dissoudre en réalisant une réduction du colorant dans une solution alcaline : la cuve. On plonge alors le tissu dans cette cuve avant de l'exposer à l'air, de sorte que par oxydation le colorant initial est régénéré à l'intérieur de la fibre.

L'indanthrène, de plus en plus utilisé par les artistes peintres soucieux de produire un travail qui offre un maximum de stabilité chromatique, est également un colorant de cuve. Comme chaque colorant, l'indanthrène possède deux numéros de référence: le premier détermine la classification tinctoriale (par exemple, C.I. [colour index] Vat Blue, pour l'indanthrène, ce qui signifie qu'il s'agit d'un colorant de cuve bleu), le second précise la constitution chimique (C.I. pour l'indanthrène).

III. Les colorants synthétiques

Une découverte allait bouleverser les traditions en matière de teinture: En 1856, alors qu'il tentait de synthétiser la quinine, William Perkin, chimiste anglais et assistant du professeur

August Wilhelm Von Hofmann, obtint, en oxydant de l'aniline impure avec du bichromate, un colorant mauve, soluble dans l'eau et l'alcool, avec lequel il fut possible de teindre la soie.

Baptisé mauvéine du fait de sa couleur, ce colorant suscita un grand intérêt auprès des soyeux de la région lyonnaise. Ils furent séduits par sa nuance très vive et sa simplicité d'application, cela malgré son prix qui avoisinait celui du platine. Ce succès encouragea les chercheurs, qui soumirent l'aniline et la mauvéine à l'action des réactifs les plus divers dans l'espoir de préparer de nouveaux colorants. On ne connaissait pas la formule des produits obtenus et les essais étaient réalisés au hasard. C'est ainsi que fut découverts d'autres colorants comme l'aniline et la fuchsine (découverte en 1858 par François Emmanuel Vergues.)

Ces découvertes sont liées à des développements récents de la chimie dans le domaine des dérivés de la pyrogénéation (traitement par la chaleur) de la houille. De même, les travaux fondamentaux d'August Kekulé Von Stradonitz sur la quadrivalence du carbone et, plus particulièrement, sur la constitution du benzène vont révolutionner toute la chimie des composés aromatiques et permettre à la synthèse des colorants de réaliser des progrès prodigieux.

L'industrie des matières colorantes est née en Angleterre en 1856, avec la découverte de Perkin. Dès lors, de nombreuses entreprises se créèrent en France, en Suisse (fabrication de la fuchsine à Bâle) puis en Allemagne sous l'impulsion de chimistes, dont le professeur Hofmann. En outre, les travaux de recherches engagés par la Badische Anilin und Soda Fabrik (B.A.S.F.) conduisirent, en 1897, à la production de l'indigo synthétique.

En 1975 on retrouvait, parmi les principaux pays producteurs de colorants, les États-Unis, la république fédérale d'Allemagne, la Grande-Bretagne, la France ainsi que de nouveaux concurrents comme le Japon, l'U.R.S.S. et l'Italie. Mais le choix des plus importants fabricants américains de colorants (Kodak, Dupont...) d'abandonner cette industrie a modifié ce paysage économique.

III. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes, que sur celui de la multiplicité des structures.

Ces structures, qui reposent généralement sur le squelette de châssis, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe azo ($-N=N-$). Le groupe azo peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour obtenir les disazoïques, trisazoïques, etc.

L'introduction dans un tel édifice de substituant, donneurs d'électrons sur l'un des cycles aromatiques et accepteurs d'électrons sur le second cycle, permet d'augmenter le phénomène de résonance. C'est ainsi que l'on peut influencer plus ou moins sur la couleur et sur les qualités de teinture. Les jaunes sont facilement obtenus avec les pyrazolones ou les dérivés acétoacétylés, les naphthols simples conduisent aux orangés et aux rouges, tandis que les bleus, les bruns, les noirs dérivent des aminonaphthols. L'obtention de belles nuances vertes est plus difficile, car le déplacement bathochrome s'accompagne le plus souvent d'un élargissement des bandes, donc diminue la pureté et la vivacité des nuances. La méthode la plus courante de préparation des colorants azoïques comporte la diazotation d'une amine primaire aromatique et la copulation du sel de diazonium ainsi obtenu sur un phénol ou une amine.

Les colorants azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. En effet, au cours d'une première étape le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Il est ensuite traité avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.

Ces colorants sont utilisés en teinture ou en impression des fibres cellulosiques, notamment dans les tons jaunes, orange et rouges.

Dans ce travail nous avons travaillé avec de la rhodamine B qu'on va la présenter.

IV. Les Rhodamines

Introduction

Les rhodamines constituent une famille de composés organiques hétérotricycliques fluorescents basés sur la fluorone. On compte dans cette famille la rhodamine 6G, la rhodamine B ou encore la rhodamine 123. Ces molécules sont utilisées comme colorants ainsi qu'en milieu amplificateur pour des lasers à colorants. Elles sont souvent aussi utilisées

comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport.

Il est facile et peu coûteux de les détecter avec des instruments appelés fluoromètres. Les colorants dits « rhodamines » sont utilisés abondamment dans des applications de biotechnologie telles que la microscopie à fluorescence, la cytométrie en flux, la spectroscopie de corrélation de fluorescence, l'ELISA.

Les rhodamines sont solubles dans l'eau, le méthanol et l'éthanol et sont en général toxiques

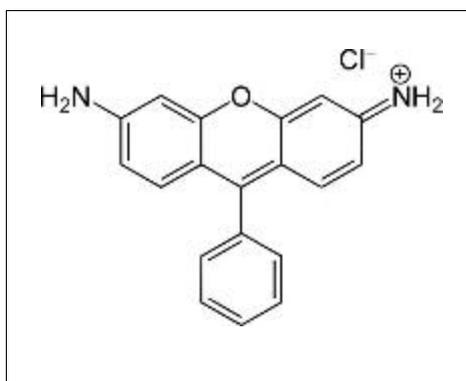


Figure-13- : Structure de la famille Rhodamine

IV.1 Autres dérivés rhodamine [22]

Il existe beaucoup de dérivés de rhodamine utilisés pour des usages multiples ; on peut citer par exemple la tétraméthylrhodamine (TAMRA) et son isothiocyanate (TRITC), la sulforhodamine 101 et son chlorure de sulfonyle le Texas Red, et la rhodamine Red. TRICT, une molécule construite sur le squelette rhodamine de base (3-désoxy-4,12-diamino-8-phényl-fluorone) fonctionnalisée par un groupe isothiocyanate ($-N=C=S$), est réactive vis-à-vis des groupements amine de protéines dans une cellule *in vivo*. La NHS-rhodamine, un succinimidyl-ester est un autre dérivé réactif vis-à-vis des amines.

D'autres dérivés de rhodamine incluent les tout nouveaux fluorophores comme les Alexa (fluor) et les DyLight Fluor qui ont été construits pour des applications chimiques et biologiques variées nécessitant une photostabilité accrue, plus de fluorescence, différentes caractéristiques spectrales ou différents groupes chimiques substituants.

V. Rhodamine B [23, 24, 25, 26]

La Rhodamine B est un composé organique colorant (teinture). Comme les autres rhodamines, elle est souvent utilisée comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport. Les colorants rhodamines sont fluorescents et sont ainsi facilement et à peu de frais détectables par des instruments appelés fluoromètres. Les colorants rhodamine sont utilisés abondamment dans des applications de biotechnologie telles que la microscopie à fluorescence, la cytométrie en flux, la spectroscopie de corrélation de fluorescence, l'ELISA.

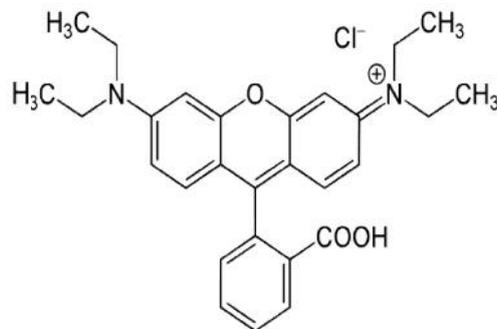


Figure-14- : Structure de Rhodamine B [26]

La rhodamine B est utilisée en microbiologie comme colorant fluorescent histologique, quelques fois en association avec l'auramine O. Le complexe auramine-rhodamine peut colorer les bacilles acido-alcool-résistants (BAAR), notamment *Mycobacterium*.

La rhodamine B émet vers 610 nm quand elle est utilisée dans un laser à colorants. Son rendement quantique de luminescence est de 0,65 dans l'éthanol basique 0,49 dans l'éthanol 1,0 ou 0,68 dans l'éthanol à 94 %. Le rendement de fluorescence est dépendant de la température.

V.1 propriétés physico-chimiques

Tableau-7- : propriétés physico-chimiques [25]

Structure	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Masse atomique	479,01 ± 0,028
Masse volumique	0,79
Température de Fusion	210-211
Solubilité	50 g·l ⁻¹ à 20 °C dans l'eau

V.3 Solubilité [27]

La solubilité de la rhodamine B dans l'eau est de ~50 g·l⁻¹. Cependant la solubilité dans une solution aqueuse d'acide acétique à 30 % en volume est de ~400 g·l⁻¹. Une eau du robinet chlorée décompose la rhodamine B. Les plastiques absorbent la rhodamine B de ses solutions ainsi celles-ci doivent être gardées dans des récipients en verre.

V.4 Sécurité [28]

En Californie, la rhodamine B est classée comme composé suspecté d'être cancérigène et tous les produits en contenant doivent l'indiquer clairement. Au New Jersey, Les fichiers MSDS notent qu'il y a peu de preuve du caractère cancérigène de la rhodamine B chez l'animal et absolument aucune chez l'homme.

Bibliographies

- [1] John A. Halloran Sumerian lexicon version 3.0
- [2] EMC-toxicologie Pathologie 2 (2005) 67-88
- [3] Source : site suisse d'information sur l'eau potable
- [4] Adriano, D. C. (1986) Trace Elements in the Terrestrial Environment
- [5] Géochimie isotopique Chapitre 2: Géochimie des isotopes radiogéniques... université Europe (ULB)
- [6] Othmer K. Encyclopaedia of Chemical Technology, 4e éd, vol. 15. New York, Wiley Interscience Publ., 1995, pp. 69-157.
- [7] Tukker, A., Buijst, H., van Oers, L., van der Voet, E. Risks to Health and the Environment Related to the Use of Lead in Products. TNO, report STB-01-39 (Final). (2001).
- [8] Rapport de l'OMM, OMS/PNUE, **1995**.
- [9] Thornton, I., Rautiu, R., Brush, M. Lead - The facts. IC Consultants Ltd. (2001).
- [10] M. Schuhmacher, S. Granero, M. Bellés, J. Llobet et J. L. Domingo. Levels of metals in soil and vegetation in the vicinity of a municipal solid waste incinerator. 1995
- [11] Pichard .A. Plomb et ses dérivés. Fiche INERIS-DRC-01-25590. ETSC Api/SD-N° code 257-Version2. Doc, p. 1-83. (2002).
- [12] Desnous S. Le plomb dans les réseaux de distribution d'eau potable. Mem. DUESS, DEP, univ. Picardie, Amiens, (1998). 52 p.
- [13] Harter. R.D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel soil. SOC, Am jour,(1983), 47, p.47-51.
- [14] Marcos. L. Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans les milieux sableux modèles. Thèse de doctorat, université de Nantes., p. 281. (2001)
- [15] Morin. G. Determination of chemical from lead in smelter contaminated soils, Importance of adsorption process. American mineralogist, vol, 84, p, 420-434. (1999).

- [16] Cobb G.P., Sands K., Waters M., Wixson B.G. and Dorward-King E. Accumulation of heavy metals by vegetables grown in mine wastes. *Environ Toxicol Chem*, 19, 3, 600-607. (2000)
- [17] Alloway B. Heavy metals in soils, Blackie Academic and Professional. 2nd Ed. (1995)
- [18] Lachambre M., Fisson C., La contamination chimique « Quel risque en estuaire de Seine ». Fiche substance: Plomb, **2007**,11p.
- [19] Mémoire sur l'Impact de la pollution du Plomb sur l'environnement de Rabat- Salé, El Abidi. A, **1997**.
- [20] R.LAUWERYS 2000.Pierre Brayard
- [21] Berlier et al. J. Histochem Cytochem, 2003 réfère Alexa 633 comme un dérivé rhodamine.
- [22] Rhodamine B
- [23] Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes. R. F. Kubin and A. N. Fletcher; *J. Luminescence*, 1982, vol. 27, p.455. (DOI:10.1016/0022-2313(82)90045-X).
- [24] Effect of solvent polarity on nonradiative processes in xanthene dyes: Rhodamine B in normal alcohols, K. G. Casey and E. L. Quitevis; *J. Phys. Chem.*, 1988, vol 92, pp. 6590-6594.
- [25] Radiationless intermolecular energy transfer. III. Determination of phosphorescence efficiencies, R. E. Kellogg and R. G. Bennett; *J. Chem. Phys.*, 1964, vol. 41, pp. 3042-3045.
- [26] The photophysics of rhodamine B, M. J. Snare, F. E. Treloar, K. P. Ghiggino, and P. J. Thistlethwaite; *J. Photochem.*, 1982, vol. 18, pp. 335-346

[27] Detection and prevention of leaks from dams, Antonio Plata Bedmar and Luís Araguás Araguás, Taylor & Francis, 2002. (ISBN 9058093557), (ISBN 9789058093554)

[28] Rhodamine B MSDS

PARTIE EXPÉRIIMENTALE

Chapitre I : Réactifs et matériels utilisés

I.1 Réactifs utilisés

- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Mw = 331.2 g/mol, $\text{Fe}(\text{Cl})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Mw = 270.3 g/mol, CH_3COONa Mw = 82.03 g/mol et KNO_3 Mw = 101.11 g/mol sont fournis par Parereac
- $\text{Ni}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Mw = 237.69 g/mol et Rhodamine B Mw = 479.01 g/mol par BIOCHEM Chemopharma
- NaOH Mw = 40 g/mol, CH_3COOH Mw = 60.05 g/mol, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Mw = 256.4 g/mol, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Mw = 375.11 g/mol et HNO_3 Mw = 63.01 g/mol par Riedel-de Hean

I.2 Appareils et verreries utilisés

- pH mètre (Adwa) muni d'une électrode en verre combinée
- Balance analytique (DENVER INSTRUMENT),
- Spectrophotomètre UV-VISIBLE (UV-mini 1240),
- Plaque agitatrice avec régulateur de température (IKAMAG RTC),
- Verreries ordinaires (bêcher, erlenmeyer, ballon tricol, burette ,) et de mesure (fiOLE jaugée, pipette, éprouvette,).

Chapitre II : Préparation et caractérisation des HDLs

II.1 Préparation des HDLs

II.1.2 Préparation de l'HDL (Ni-Fe-CO₃)[2]

a. Mode opératoire

Le solide NiFeCl a été préparés par la méthode de co-précipitation à pH constant (pH~10), qui consiste à mélanger deux solutions :

Une solution (A) : contient un mélange de sels de chlorure d'un métal bivalent Ni(Cl)₂.6H₂O et de sels de chlorure d'un métal trivalent Fe(Cl)₃.6H₂O, définie par un rapport molaire [Fe(III) /Ni(II)+ Fe(III)] égale à 0,25, dissous dans 250 ml d'eau distillée.

Une solution (B) : contenant de carbonates de sodium (Na₂CO₃) et d'hydroxydes de sodium (NaOH) dissous dans 250 ml d'eau distillée.

Dans un ballon on met un peu d'eau chaude puis on ajoute un peu du mélange basique pour attendre un pH= 10 puis on ajoute 1ml toute les 3 minutes la solution acide et on ajoute en parallèle la solution basique.

Une fois le traitement thermique terminé, le produit est filtré puis lavé plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à l'élimination complète des ions excédentaires sur le solide (NO, Na+, etc..) puis sécher à l'étuve à (60°C) durant 16heures, le produit obtenu est sous forme d'un solide frittale, qui doit être broyer dans un mortier d'agate, ce qui donne une poudre très fine ressemblant au talc[2].

b. Caractérisation

Le spectre infra rouge présenté sur la figure 15 est typique de ce qui est généralement observé pour les phases HDL[2].

IR (, cm^{-1}) : 3458 (db OH, L), 1633 (H_2O), 608 (-), 400 (- -)

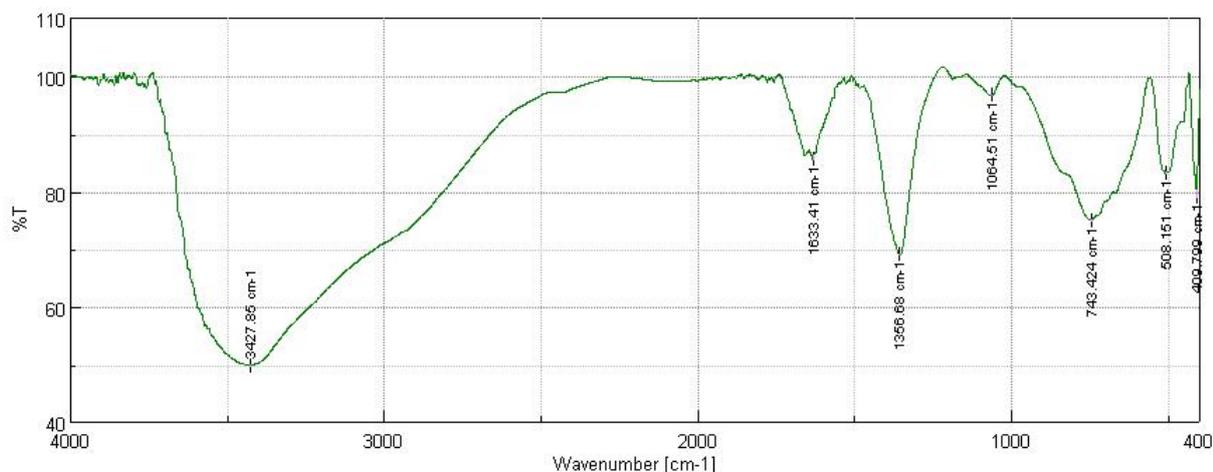


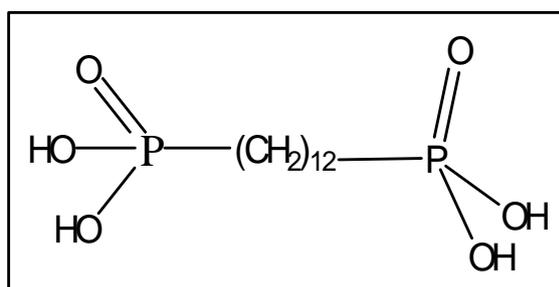
Figure-15- : Spectre IR d'HDL non greffé

II.1.3 Synthèse de l'acide 1,12-dodécybisphosphonique

a- mode opératoire

3,42 mL (10mmol) de 1,12-dibromododecane et 40 mmol (7 mL) de triéthylphosphite sont placés dans un réacteur et irradiés pendant 7 mn sous 170 W. 80 mmol (12 mL) d'acide bromohydrique sont ajoutés rapidement à l'huile obtenue, le tout est irradié pendant 4 mn sous 140 W. Après cristallisation dans l'eau-méthanol (95/5), le produit est séché. C'est une poudre blanche[1].

b- Caractérisation [1]



Rdt : 38,5 %

Aspect : poudre blanche

Tf : 220 °C

Mw : 330g ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{P}_2$)

MN ^1H (D_2O): 1.13 (m, 12H, CH_2), 1.25 (m, 4H, CH_2); 1.8 (m, 4H, CH_2); 3.41 (t, $^2J_{\text{HP}}=6.7$ Hz, $2\text{CH}_2\text{-P}$).

RMN ^{31}P (D_2O): 23.5

RMN ^{13}C (D_2O): 24.2; 28.4 (d, $^2J_{\text{CP}}=125.8$ Hz, $2\text{CH}_2\text{-P}$); 28.97; 30.49; 30.97; 31.25.

IR (cm^{-1}): 3000-2850 ($\text{C}-\text{H}$), 1464 ($\text{C}-\text{H}$), 1133 ($\text{C}-\text{P}=\text{O}$), 1019 ($\text{C}-\text{O}$), 946 ($\text{C}-\text{O}$).

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

c. Mode opératoire du HDL greffé

Pour utiliser cet HDL en tant qu'un extractant du Pb (II), on l'a greffé avec un acide sous le mode opératoire suivant :

On ajoute 1g d'acide 1,12- dodécylbisphosphonique a 20g d'HDL dans 300ml d'eau distillée sous une agitation forte a 40°C durant 24heures, puis on le filtre et on le lave pour éliminer toute impureté pour le séché après ; nous avons obtenus un solide vert qui doit être broyer dans un mortier d'agate, le produit obtenu est pres a être utilisé comme extractant.

d. Caractérisation

Après le greffage, l'analyse par IR nous donne le spectre suivant :

IR (cm^{-1}) : 2927, 2860 ($\text{C}-\text{H}$), 1170 ($\text{C}-\text{P}=\text{O}$), 1000 ($\text{C}-\text{O}$)

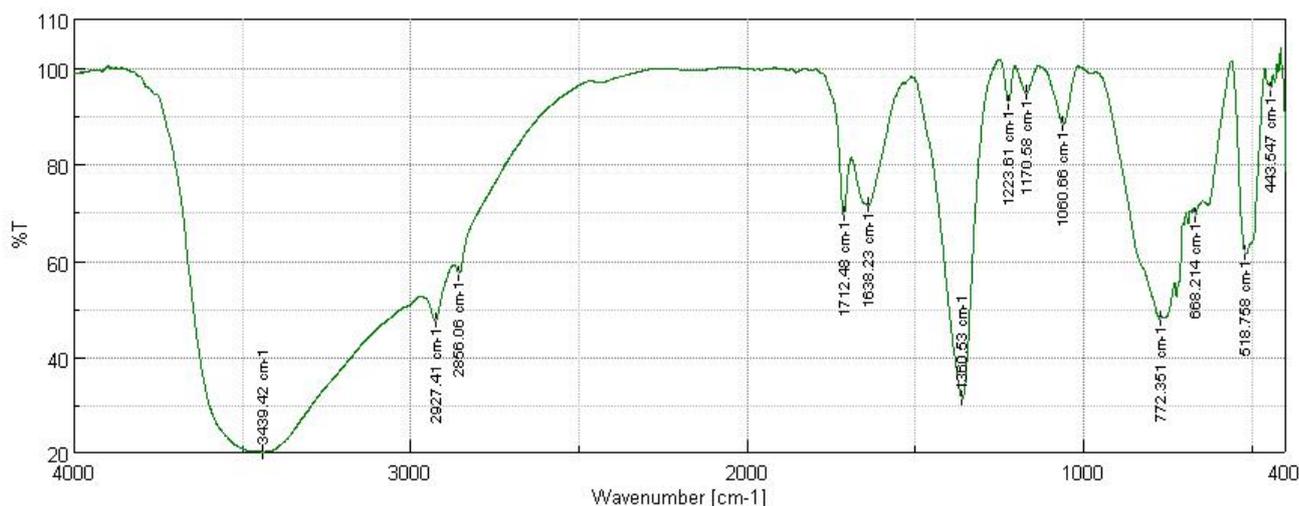


Figure-16- : Spectre IR d'HDL greffé

III.1.3 Préparation de l'HDL (Mg-Al-NO₃)

Cet HDL a été préparé par la méthode de co-précipitation HDL-Manassite. Une solution aqueuse de Mg(NO₃)₂.6H₂O 0.1 M a été ajoutée à une autre solution Al(NO₃)₃.9 H₂O 0.025 M pour donner un rapport Mg²⁺/Al³⁺ (R=4). Les solutions de NaOH et Na₂CO₃ 2M et ensuite on ajoute ce mélange anionique progressivement goutte par goutte au mélange de solutions métalliques sous une agitation vigoureuse, à un pH ajusté à 10±0.2, le précipité formé a été laissé à 70°C dans un bain de huile pendant 24 heures puis refroidi, centrifugé et lavé par l'eau distillée jusqu'au pH=7. Le HDL-Manassite a été broyé en poudre [3].

Chapitre III: L'extraction du plomb par un HDL greffé par l'acide 1,12-dodécylbisphosphonique

III.1 La courbe d'étalonnage

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

III.2 Méthode de titrage du plomb

Le Pb (II) a été préparé à partir de la solution aqueuse $Pb(NO_3)_2$, elle est préparée dans l'eau distillée.

Le volume de 1 ml du polluant (concentration $10^{-4}M$) auquel on ajoute 2 ml de solution tampon pH =4.5 et 1 ml d'Arsénaso III de même concentration que celle du plomb.

Après usage de ce titrage, il apparait une couleur bleuâtre.

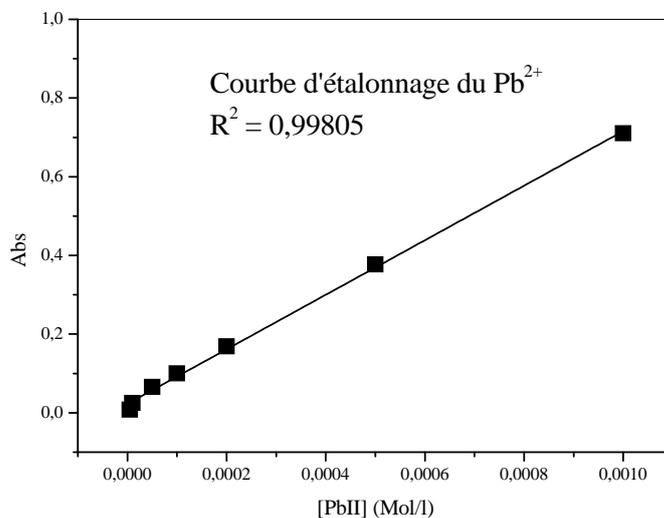


Figure-17- : Courbe d'étalonnage du plomb, T=25 °C

D'après la courbe on a choisi la concentration de $[Pb^{+2}] = 10^{-4}M$ la quelle on va utiliser le long de notre travail.

III.3 Effet de force d'agitation

Afin de déterminer l'influence de la force d'agitation sur le phénomène d'adsorption de notre cation, nous avons eu recours à trois vitesses forte, faible et moyenne. La masse de l'adsorbat est prise égale à 0,1 g en contact avec 10 ml de la solution de $[Pb]=10^{-4}$ à d'HDL.

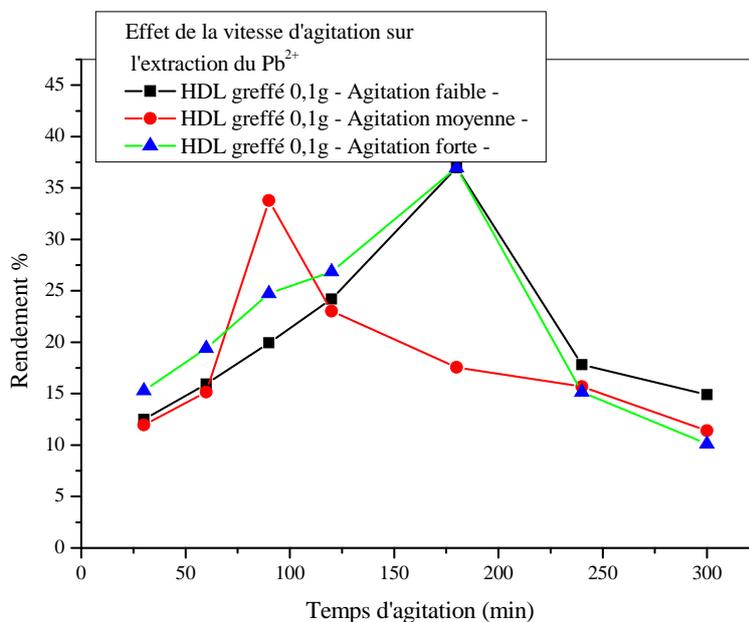


Figure-18- : Effet de la force d'agitation sur le rendement d'adsorption

Le meilleur rendement obtenu est de 37 % pour une agitation faible, 37 % pour une agitation forte et 34 % pour une agitation moyenne. On a choisi l'agitation forte et on l'utilisera pour les expériences qui suivront.

III.4 Effet de quantité de support

Pour étudier l'effet de masse du support sur l'extraction du Pb²⁺, deux masses d'HDL greffé ont été choisies : 0,2g et 0,5g.

On met la masse d'HDL choisi dans un bécher de 50 ml puis on ajoute 10 ml de la solution Pb(NO₃)₂ 10⁻⁴ M sous une vive agitation .

a. 0.2 g HDL greffé

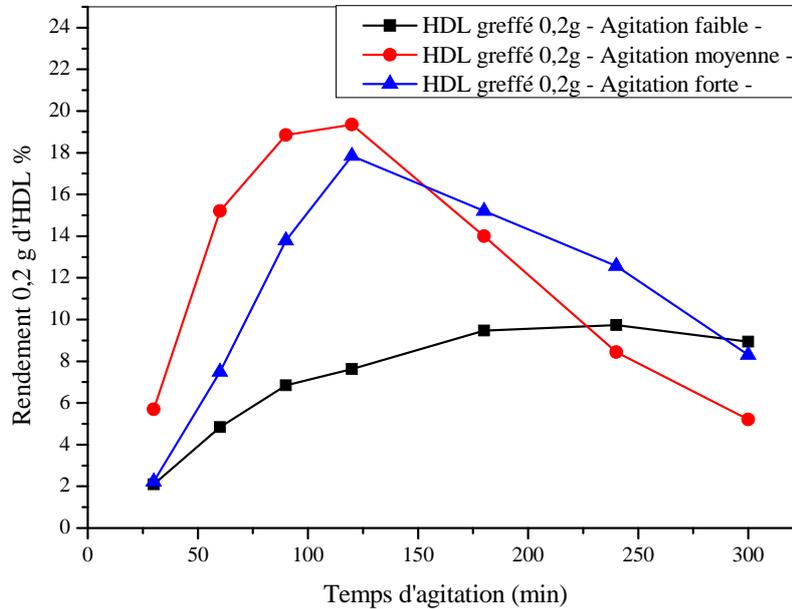
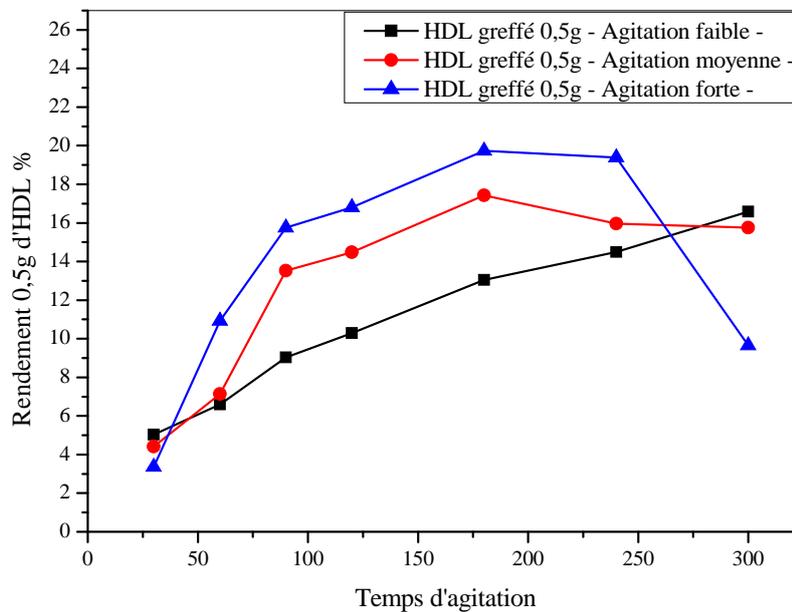


Figure- 19- : Effet de quantité de support 0.2g sur le rendement d'extraction

Pour 0,2 g d'adsorbat, le meilleur rendement (20 %) est obtenu sous agitation moyenne jusqu'à 120 minutes. L'extraction avec une agitation forte est presque identique à la précédente. Néanmoins, la diminution du rendement est assez lente pour le deuxième cas et c'est pourquoi on a adopté l'agitation forte pour la suite.

b. 0.5 g d'HDL greffé :**Figure - 20- :** Effet de quantité de support sur le rendement d'adsorption

D'après les résultats obtenus, le meilleur rendement est de 19 % pour une agitation forte, 16 % pour une agitation faible et 16 % pour une agitation moyenne sont atteints pour une masse d'HDL $m = 0.5$ g. Ces rendements sont faibles par rapport à ceux utilisant 0.1 g parce que le support est devenu pâteux empêchant le cation de s'adsorber.

III.5 Effet de pH

Pour un pH= 2 et 5 l'extraction n'a pas pu avoir lieu à cause probablement de l'excès de protons qui empêchent notre chélatants à travailler par ces bases fortes et l'apparition aussi du phénomène de compétition entre les H^+ et les Pb^{+2} .

III.6 Effet de concentration du polluant

Le graphe suivant montre l'effet des concentrations 10^{-3} M, 10^{-4} Met 10^{-5} M du plomb avec le temps d'agitation:

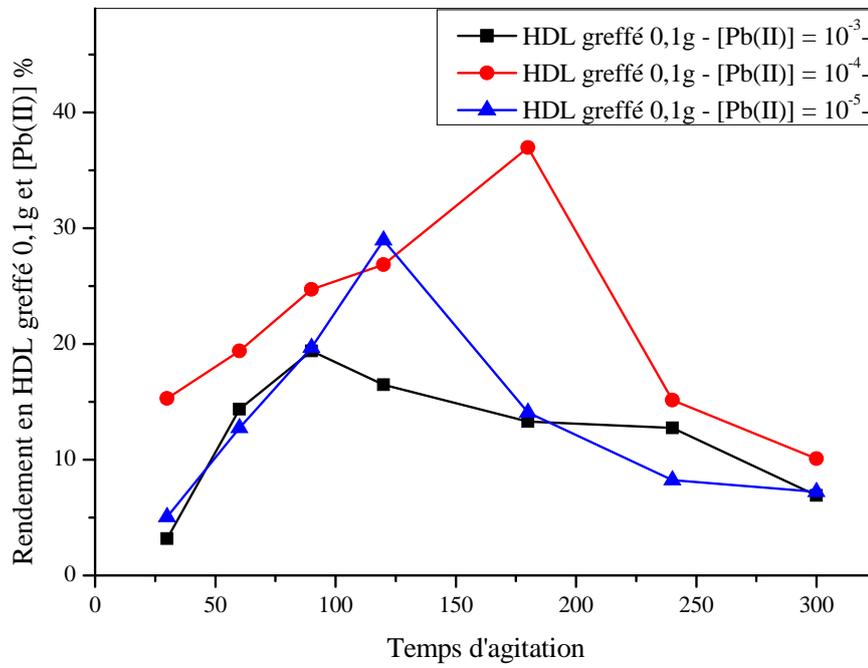


Figure- 21- : Effet de concentration du Pb II sur le rendement d'extraction.

Plus la concentration en cation augmente plus le rendement est faible. Ceci peut être causé par les répulsions entre les cations.

III.7 Effet d'ajout du KNO₃

Pour l'effet de sel les résultats envisagés dans la figure ci-dessous nous permettent de voir l'effet de l'ajout de KNO₃ sur le rendement de l'extraction.

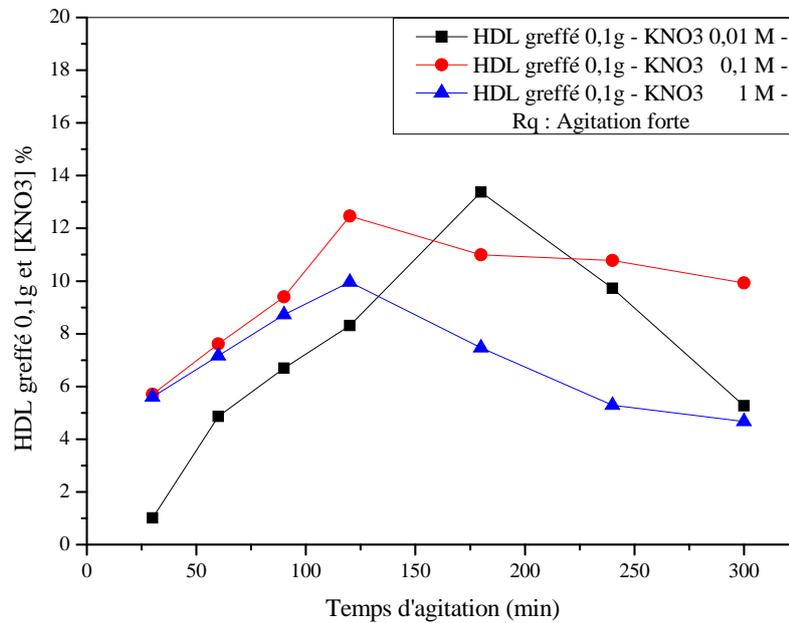


Figure - 22- : Effet de l'ajout de KNO₃ sur le rendement d'extraction.

L'ajout du sel augmente le pH de la solution initiale ce qui favorise l'extraction et est confirmé par les expériences précédentes (plus le pH diminue plus le rendement baisse), le rendement le plus élevée 13% pour une agitation forte

III.8 Effet de température

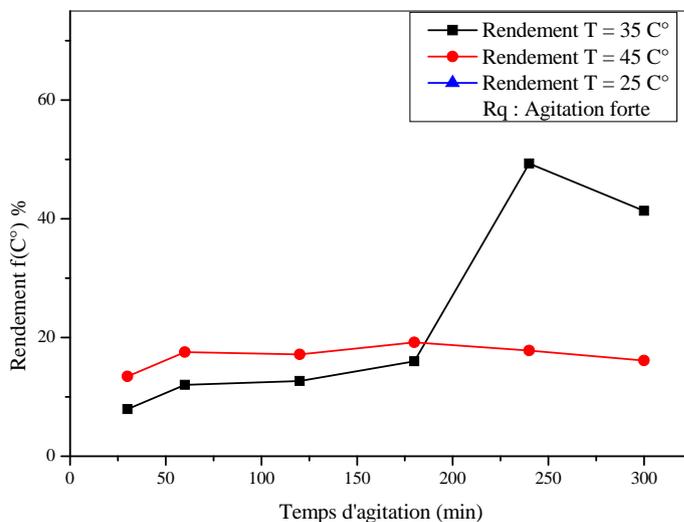


Figure- 23- : Effet de la température sur le rendement de l'extraction

Puisque on a une adsorption exothermique donc une diminution de température est favorisé, les rendements obtenus sont : a 25°C le rendement est 36 %, et a 45°C est égal a 19 %.

III.9 Tracé des isothermes

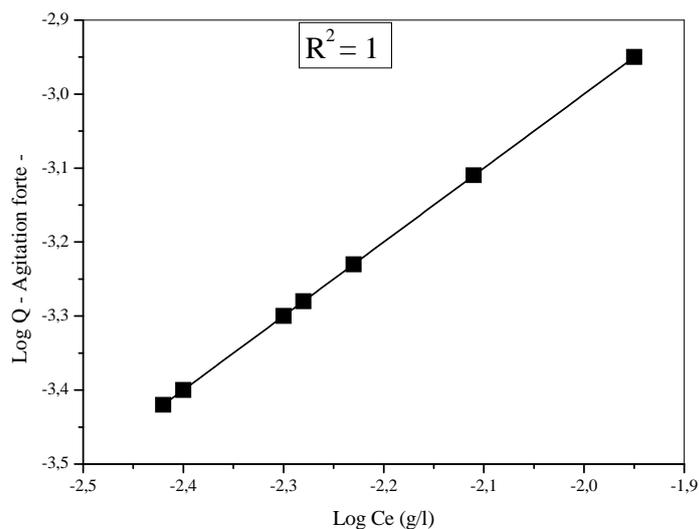


Figure- 24- : Isotherme de Freundlich HDL greffé 0.1g

La pente $n=1$ signifie que l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées [4].

L'adsorption du Pb^{2+} par l'HDL greffé est décrite par l'équation de Freundlich

III.10 Etude Cinétique d'extraction de Pb (II)

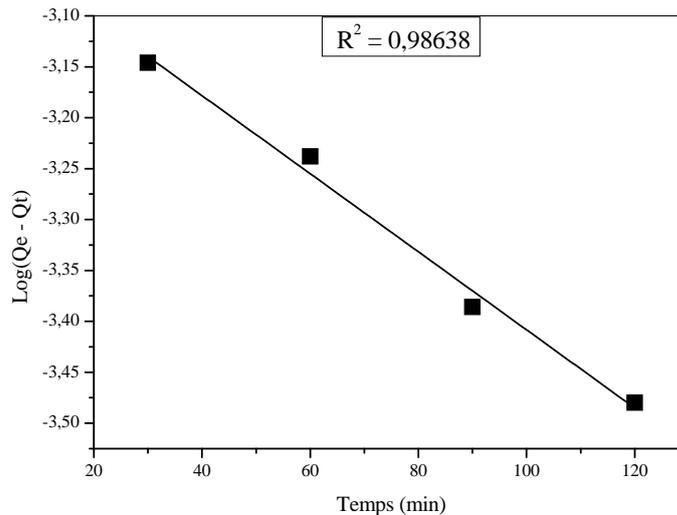


Figure -25 - : Cinétique d'extraction de Pb(II) d'ordre I

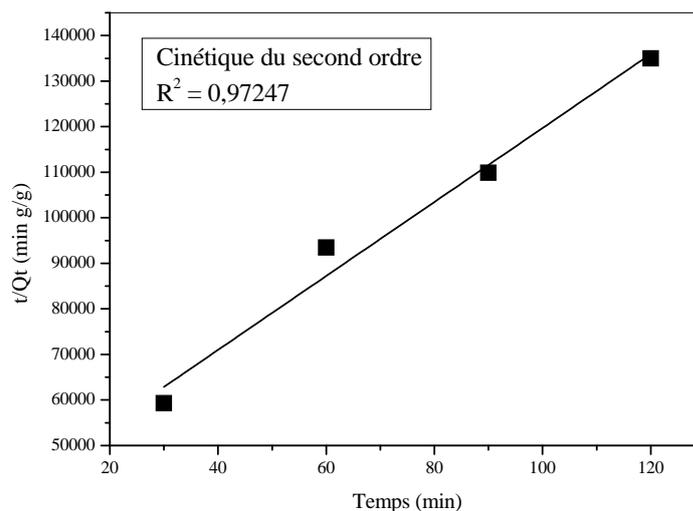


Figure -26 - : Cinétique d'extraction de Pb(II) d'ordre II

D'après les deux graphes précédents, la cinétique de cette adsorption est du second ordre.

Chapitre IV : Extraction de la La Rhodamine par NiFeCO₃

II.1 La courbe d'étalonnage

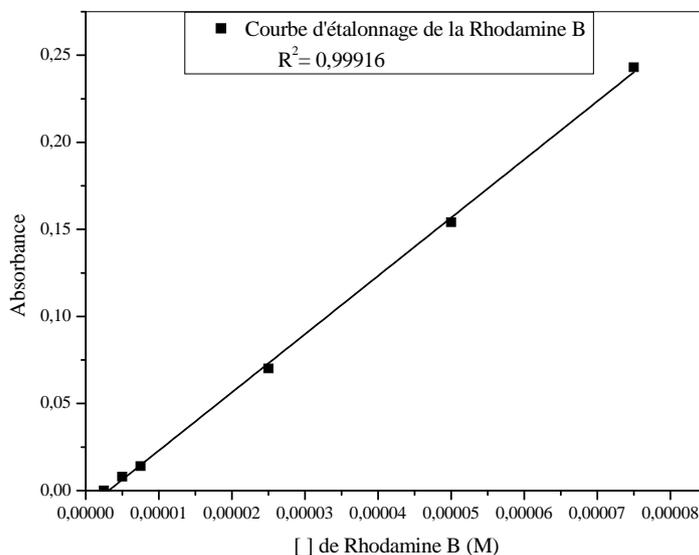


Figure- 28- : courbe d'étalonnage

D'après la courbe on a choisi la concentration de la Rhodamine est égal a 5.10^{-5} M. Cette concentration est utilisée pendant tout ce travail.

II.2 Effet de force d'agitation

On a fait subir le mélange de 10ml de la solution de Rhodamine 5.10^{-5} avec 0.1g d'HDL nu a une agitation forte, faible et moyenne en respectant la cinétique d'extraction ; les résultats sont figurés dans le graphe suivant :

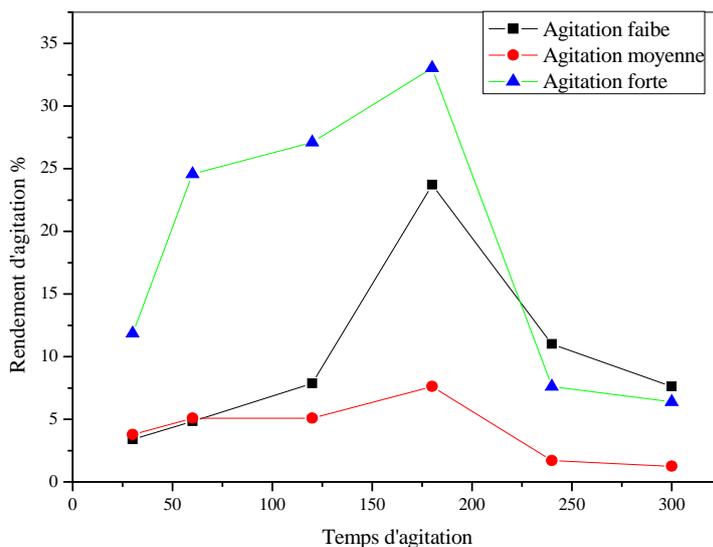


Figure- 29- : Effet de force d’agitation sur l’extraction de la Rhodamine

Il paraît qu’avec une agitation forte, l’extraction est favorisée ce qui conforté par les études antérieures.

II.3 Effet de support

La figure suivante montre l’influence de l’effet de masse de l’HDL utilisé dans le rendement d’extraction :

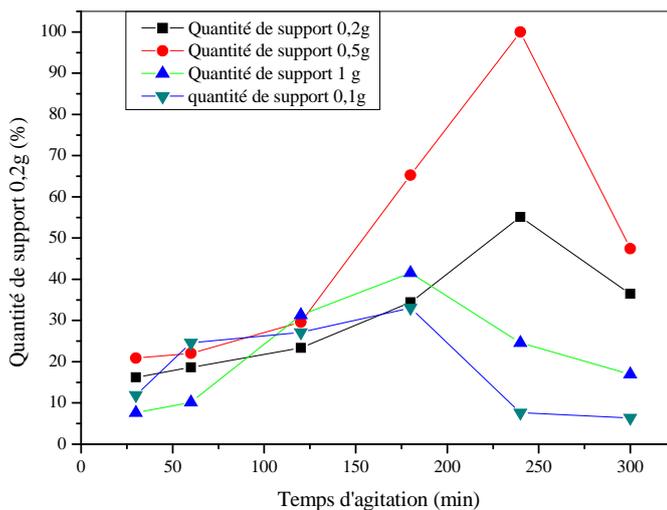


Figure- 30- : Effet de la quantité de support sur le rendement d’extraction de la Rhodamine B

Pour une masse d'HDL $m = 0.5\text{g}$, l'extraction est totale après 4 heures d'agitation le rendement est 100%. Au-delà de cette quantité d'adsorbant, le rendement chute.

II.4 Effet de concentration du polluant

L'effet du changement de la concentration de la Rhodamine nous a permis de tracer les graphes suivants :

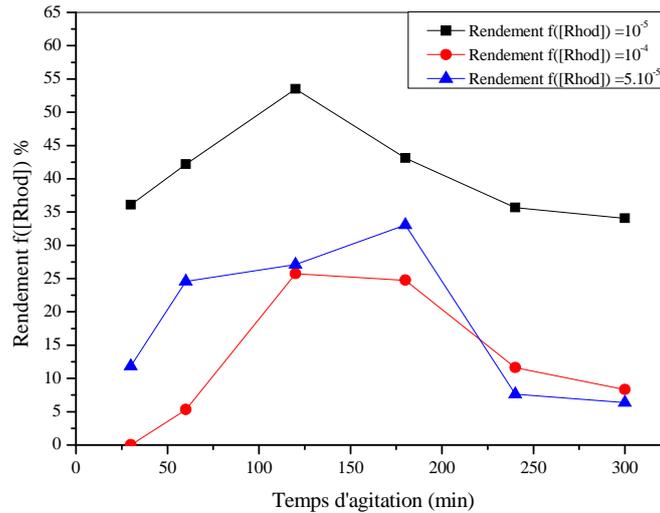


Figure- 31- : Effet de la concentration de la Rhodamine B sur le rendement d'extraction

Le meilleur rendement obtenu est pour une concentration de 10^{-5}M .

II.5 Effet d'ajout de KNO_3

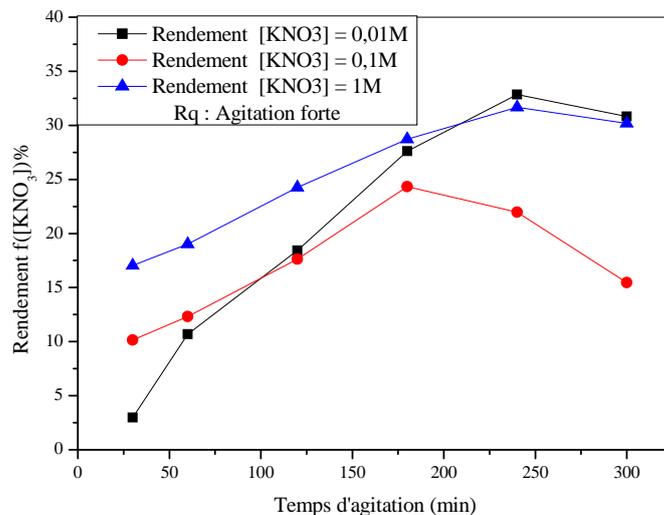


Figure- 32- : Effet d'ajout du KNO_3 sur le rendement de l'extraction de la Rhodamine B.

La force ionique du KNO_3 favorise bien l'extraction extraire, mais non pas avec de grande concentration de l'ajout le meilleur rendement obtenu est lors de l'ajout de 0,01M de KNO_3 car la faible quantité de KNO_3 en solution nous a permet d'éviter la compétition entre les ions extraite de la Rhodamine et les ions K^+ libérés.

II.6 Effet de la température

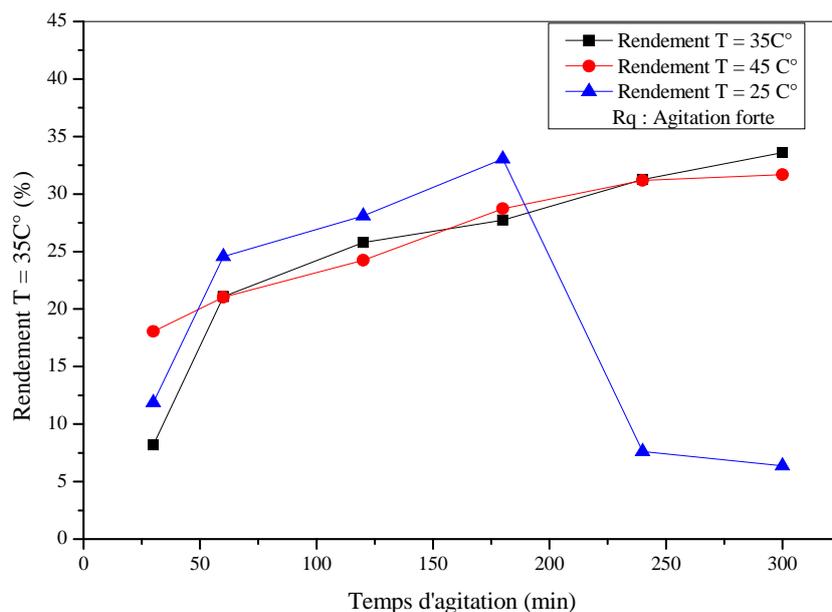


Figure- 33- : Effet de Températures sur le rendement d'extraction de la Rhodamine

D'après la figure ci-dessus, nous remarquons que la température basse favorise l'extraction Le processus est exothermique.

II.7 Etude Cinétique d'adsorption de Rhodamine B

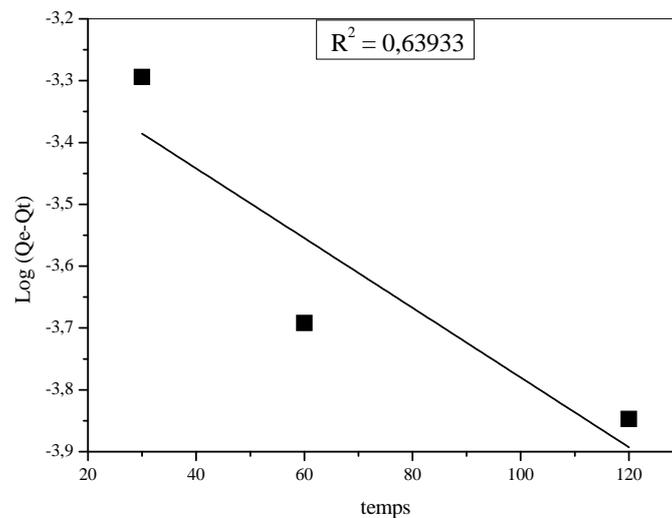


Figure -34 - : Cinétique d'adsorption d'ordre I

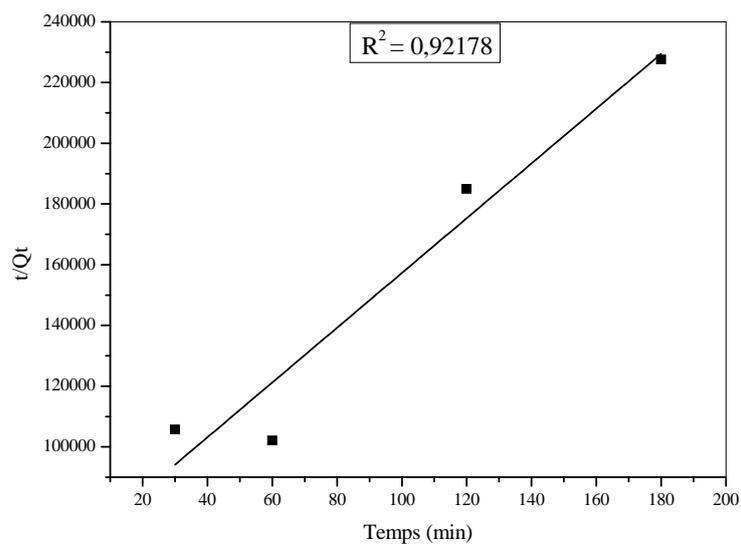
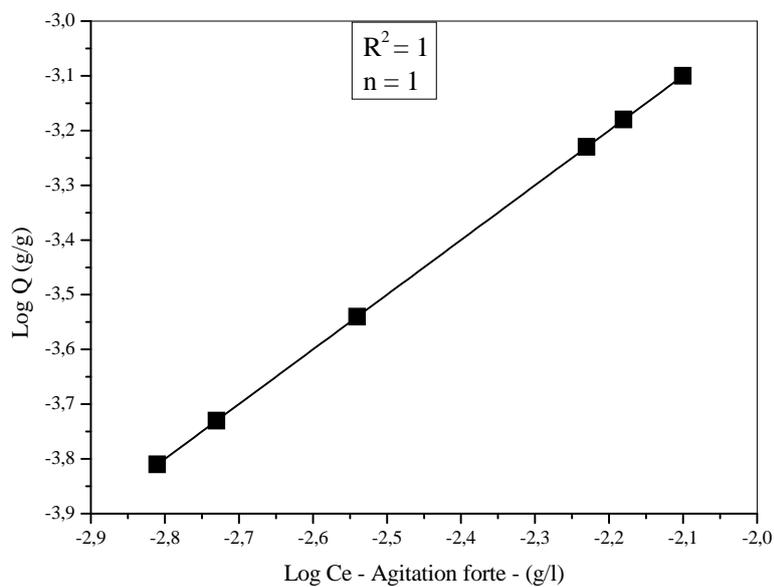


Figure -35 - : Cinétique d'adsorption d'ordre II

L'adsorption de la rhodamine B suit une cinétique de second ordre.

II.8 Tracés des Isothermes

**Figure- 36- :** Isotherme de Freundlich agitation forte

La pente $n=1$ signifie que l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées [4]

Bibliographies

[1]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.

[2]Tomohiro Iwasaki, Hiroko Yoshii, Hideya Nakamura,Satoruatano. Simple and rapid synthesis of Ni–Fe layered double hydroxide by a new mechanochemical method

[3]ABD HAFIZ ABD MALEK and YAMIN YASIN Use of Layered Double Hydroxides to Remove Sunset Yellow FCF Dye from Aqueous Solution

[4] HASNAIN ISA M., LEE SIEWLANG, FARIDHA. A.H. ASAARI, HAMIDI. A. AZIZ, N. AZAM RAMLI, JAYA PAUL A. DHAS. Low cost removal of disperse dyes from aqueous solutions using palmash, Dyes and pigments, 2007, vol. 74, n°.2, Paris, pp. 446-453.

Conclusion et perspectives

L'objet de ce travail était la préparation d'un HDL chloré et carboaté, les greffés à l'acide 1,12-dodecylbispjonphonique et enfin les appliqués à la rétention des ions Pb(II) et du colorants la rhodamine B ;

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 Pb(II) suivi par spectroscopie UV/V en utilisant l'arsénazo(III) 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 Ni-Fe-CO₃ sont : A 25°C et sous une forte agitation, une concentration de 10⁻⁴ M du plomb et 0,1g d'HDL nous a donné un rendement de 36 %.

En deuxième partie, l'HDL préparé a été testé en tant qu'échangeur anionique de la rhodamine.

Les rendements de rétention du colorant atteint 100% et les paramètres optimaux sont : T= 25°C, [Rhodamine]= 5.10⁻⁵M agitation forte, 0,5g d'HDL,

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

Résumé

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

Avant tout, on a effectué l'étude de certains paramètres opératoires optimaux qui gouvernent ce procédé; pour le plomb(II) les différents rendements ont été calculés en employant l'arsénazo(III); qui présente une grande importance dans la détermination spectrophotométrique des cations Pb^{+2} par UV/Visible après extraction. Pour la Rhodamine c'est un colorant sa détermination par UV/Vis est directe sans utilisation d'un indicateur.

Pour le plomb(II) à $T=25^{\circ}C$, sous une agitation forte en travaillant avec une concentration de $[Pb]=10^{-4}M$ et une masse d'HDL greffé $m=0,1g$ le rendement maximal obtenu est égal à 36,96% ; lors de l'ajout du KNO_3 le rendement a diminué à 13,38%

Concernant la Rhodamine à $25^{\circ}C$ et sous une forte agitation pour une concentration de Rhodamine égale à $5 \cdot 10^{-5}$ le rendement obtenu est égal à 33,05% qui a augmenté jusqu'à 53,51% la concentration 10^{-5} ; pour un effet de $PH=6$ le rendement a diminué à 14,89% ; l'effet d'ajout a aussi diminué le rendement à 32,83% ; l'extraction est totale à 100% pour une masse d'HDL $m=0,5g$.

Mots clés : Extraction Liquide-solide, adsorption, HDL, Acides 1,12-dodécylbisphosphonique, Arsénazo(III), plomb(II), Rhodamine

Abstract

This work is the study of the liquid-solid extraction of lead (II) cations by a 1.12-dodécylbisphosphonique acid grafted in an LDH, then extracting of Rhodamin with an ungrafted LDH.

Above all, it has made the study of certain optimal operating parameters that govern this process, for lead (II) the individual extraction yield were calculated using the Arsenazo (III), which has a great importance in the spectrophotometric UV / Visible determination of Pb^{+2} cations after extraction. Concerned Rhodamin its determination by UV / Vis is direct without using an indicator.

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

Keywords: Liquid-solid extraction, adsorption, LDH, 1,12- dodécylbisphosphonique acid, Arsenazo III, lead(II), Rhodamin.