

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Dr. Moulay Taher Saida
Faculté des Sciences et Technologies
Département de Chimie



Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de licence en chimie
Option : Chimie Organique

THEME:

Etude gravimétrique de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M
Par un composé organo- phosphaté.

Présente par :

- M^{elle} Bachiri Meriem
- M^{elle} Figuigui Souad

Le jury composé de :

Mm. Chaabani.M .Maitre assistante -A-à UN Dr. Moulay Tahar, Saida	Président
Mr. Kebir .T.Maitre conférences -B-à UN Dr. Moulay Tahar, Saida	Examineur
Mr. Guendouzi.A Maitre assistant-A- à UN Dr. Moulay Tahar, Saida	Examineur
Mr. Merah.S. Maitre assistant à UN Dr .Moulay Tahar, Saida	Encadreur

2014 / 2015

Remerciement

Avant tout, nous remercions « Allah » tout puissant de nous avoir donné la volonté, la santé et la patience durant nos années d'étude et surtout pendant la réalisation de ce mémoire

Nous tient à remercier vivement et chaleureusement tous ceux qui nous aidé

dans notre tâche, ceux qui nous apporter aide et assistance de près ou de loin

et particulièrement nos encadreur Mr. MERRAH.S qui nous orientés et guidés durant

toute la période de la Préparation de cette étude.

Et finalement nous remercions les membres de jury devant qui Nous allons soutenir ce mémoire: Mm Chaabani.M, Mr Kebir.T, Mr Guendouzi.A

Nous tenons à remercier tout le corps enseignant du Département de Chimie.

Dédicace

*Tout d'abord on prie dieu de m'avoir donné la force et le courage de
terminer mon étude*

*Je dédie ce travail particulièrement à mon très cher père pour ses conseils
et ses compétences qui m'ont permis de mener à bien ce projet. Je lui suis
également reconnaissant pour sa disponibilité qui m'a permis de
travailler dans les meilleures conditions. Je n'oublie pas ma chère mère que
dieu lui garde.*

*À mes frères AHMED MOHAMMED et leurs enfants et mes sœurs,
surtout MAMA et KHCHE qui m'ont toujours soutenue et était à
mes côtés aux moments difficiles.*

Tous ceux qui souhaitent ma réussite et mon bonheur.

À mon binôme sousou

À mes amis fierouz, djalila, hanan.

À la promotion de chimie organique

2014-2015

Miriam.B

Dédicace

*Tout d'abord on prie dieu de m'avoir donné la force et le courage de
terminer mon étude.*

*Je dédie ce modeste travail aux personnes qui me sont les plus chères,
ma très chère mère et mon père, je ne serais jamais
comment exprimer mes sentiments pour leur sacrifice, tendresse et
affection qu'ils ont toujours accomplis avec devancement pour me
permettre de réussir ma vie, je suis très reconnaissant à toutes les
peines qu'ils se sont données pour mon éducation, qu'ils trouvent ici,
l'expression de mon profond respect.*

A mon très cher frère YUCEF

A mon binôme « MJRIAM » et sa respectueuse famille.

A toutes mes proches

amies: chafika, nassima, ismahane, houda, khadidja, fatiha

zineb, hanane, wassila, lila

A mes très chères amies de promotion 2014-2015.

SOUAD

Table des matières

PREMIER CHAPITRE :SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'ACID PHOSPHONIC .

<i>Introduction général</i>	1
<i>I.1. Généralités sur les phosphonates:</i>	4
<i>I.1.1. Définitions d'un composé organophosphoré :</i>	4
<i>I.1.2 Propriétés générales :</i>	5
<i>I.1.3. Classes de composés organophosphorés :</i>	5
<i>I.2. Les phosphonates :</i>	7
<i>I.2.1 Les phosphonates naturels:</i>	8
<i>I.2.2 le procédé Michaelis-Arbuzov :</i>	8
<i>I.2.2.a. Mécanisme de réaction :</i>	9
<i>I.2.3 Le procédé KabachnikFields :</i>	10
<i>I.2.4. Propriétés et domaine d'application du phosphonates</i>	13
<i>A. Propriétés des phosphonates</i>	13
<i>B. Domaine d'application du phosphonates :</i>	13
<i>-Inhibiteur de corrosion</i>	13
<i>-Détergen</i>	14
<i>-Traitement des eaux</i>	14
<i>-L'industrie pétrolière</i>	14
<i>-L'industrie agroalimentaire</i>	14
<i>-Dans la biologie</i>	15
<i>-Dans la médecine et la pharmacologie</i>	17

<i>-Influenza (grippe).....</i>	<i>17</i>
<i>I.2.5. Toxicologie</i>	<i>18</i>
<i>1.2.6. Le rôle des phosphonates.....</i>	<i>19</i>
<i>1.2.7. Utilisation des phosphonates comme inhibiteurs de la corrosion</i>	<i>21</i>
<i>1.3. Conclusion et position du problème.....</i>	<i>23</i>
<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>24</i>

**DEUXIEME CHAPITRE : ETUDE THEORIQUE DE L'INHIBITEUR
DE LA CORROSSION**

<i>I. Introduction.....</i>	<i>30</i>
<i>II. Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosi.....</i>	<i>31</i>
<i>II.1. Historique.....</i>	<i>31</i>
<i>II.2. Définition.....</i>	<i>32</i>
<i>II.3. Conditions d'utilisation.....</i>	<i>32</i>
<i>II.3.1. Fonctions essentielles.....</i>	<i>33</i>
<i>II.3.2. Utilisations industrielles courantes.....</i>	<i>33</i>
<i>III. Les classes d'inhibiteurs</i>	<i>33</i>
<i>III.1. Nature de l'inhibiteur.....</i>	<i>34</i>
<i>III.1.1. Les inhibiteurs organiques</i>	<i>34</i>
<i>III.1.2. Les inhibiteurs minéraux.....</i>	<i>35</i>
<i>III.2. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion.....</i>	<i>36</i>
<i>III.2.1. Généralités.....</i>	<i>36</i>

<i>III.2.2. Mode d'action des inhibiteurs de la corrosion en milieu acide.....</i>	<i>37</i>
<i>Type d'adsorption.....</i>	<i>38</i>
<i>Adsorption physique.....</i>	<i>38</i>
<i>Chimisorption.....</i>	<i>38</i>
<i>IV. Structure moléculaire des inhibiteurs.....</i>	<i>39</i>
<i>IV.1. Influence de la densité électronique.....</i>	<i>40</i>
<i>IV.2. Influence de la concentration.....</i>	<i>40</i>
<i>V. Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux.....</i>	<i>43</i>
<i>VI. Conclusion</i>	<i>44</i>
<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>46</i>

**TROISIEME CHAPITRE : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX, MILIEU ET METHODES
(ETUDE ET ANALYSE DES RESULTATS)**

III.RESULTATS ET DISCUSSION

<i>III .1. Introduction.....</i>	<i>49</i>
<i>III .2. Condiions expèrimentales.....</i>	<i>49</i>
<i>III .2.1.Matériaux utilisès.....</i>	<i>49</i>
<i>III .2.2. prèparations des solutions.....</i>	<i>49</i>
<i>III.3. La Rèsultas.....</i>	<i>51</i>
<i>III.3.1 Etude de l'effet de concentration d'inhibiteur.....</i>	<i>51</i>
<i>Isothermes adsorption.....</i>	<i>53</i>
<i>III .3.2.Influence de la tempèrateure.....</i>	<i>55</i>

Conclusion.....59

Rèfèrence bibliographiques.....60

Liste des figures

Annexes

Synthèse et caractérisastion de polyéthylèneimineméthylène phosphonic acid

INTRODUCTION

solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, les principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage à l'acide, la stimulation des puits de pétrole et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément reparti, rouille, dépôts bactériens, etc...). D'autre part, les acides sont largement utilisés dans de nombreux procédés de synthèse industrielle. Du fait de l'agressivité de ces solutions acides, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est devenue indispensable pour limiter l'attaque des matériaux métalliques. Cependant, les méthodes utilisées pour inhiber la corrosion doivent être évaluées en fonction des paramètres particuliers du système, car les mesures préventives, utilisées avec succès dans un environnement donné, peuvent être néfastes dans d'autres conditions.

Le choix d'un inhibiteur approprié dépend du type de l'acide (donc du type de la base conjuguée), de sa concentration, de la température, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes et surtout du type de matériaux métalliques exposés à l'action de la solution acide.

Les métaux sujets à des traitements ultérieurs tels que le laminage à froid, la galvanisation, l'électrodéposition, la phosphatation, l'émaillage ou simplement la peinture, doivent présenter une surface propre, lisse et exempte de trace de sels ou d'oxydes. Pour enlever ces dépôts indésirables (rouille, résidu de laminoir), les pièces métalliques sont immergées dans des bains acides dans lesquels l'attaque acide entraîne la dissolution des dépôts mais aussi partiellement celle de la surface métallique. Dans le but de réduire la dissolution du métal et la consommation de l'acide, des inhibiteurs de corrosion doivent être ajoutés au bain de traitement.

Parmi les acides disponibles commercialement, l'acide chlorhydrique est le plus fréquemment utilisé et remplace de plus en plus l'acide sulfurique. D'autres acides tels que l'acide nitrique, perchlorique, citrique, acétique et formique sont utilisés seulement pour des applications spécifiques.

Le présent travail envisage d'étudier l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acier sans et avec ajout d'inhibiteurs de corrosion. Ces substances doivent répondre à un certain nombre d'exigences : ils doivent limiter la dissolution du métal, ne pas retarder l'action de l'acide sur les impuretés, être efficaces à faibles concentrations et être les moins toxiques possibles.

La structure moléculaire de ces inhibiteurs joue un rôle très important dans le processus de l'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés organiques résulte de leur adsorption à la surface du métal. Ces phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par deux principaux types d'interaction, à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature, la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte.

INTRODUCTION GENERALE

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'évaluation de l'efficacité inhibitrice d'un composé organo-phosphaté à savoir le poly ethyleneimine phosphonic acide (PEIMPA) vis-à-vis la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M.

Ce manuscrit Comporte une introduction et trois chapitres :

- ✓ **Le chapitre 1:** est consacré pour une synthèse bibliographique sur les acides organophosphatés, et leurs différentes applications dans les domaines de l'inhibition de la corrosion.
- ✓ **Le chapitre 2:** fait appel à un rappel bibliographique portant des généralités sur la corrosion ainsi que sur les phénomènes d'inhibition et d'adsorption
- ✓ **Le chapitre 3** comporte la partie expérimentale ; l'étude l'inhibition de la corrosion par l'inhibiteur choisit les facteurs qui peuvent influencer sur le taux d'inhibition (concentration, température) ont été étudiés, on faisant investir la méthode gravimétrique. Et en fin une conclusion

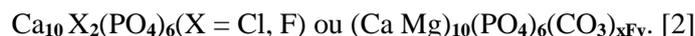
CHAPITRE I

**SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE
SUR LES ACIDS PHOSPHONIQUES**

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ACIDS PHOSPHONIQUE.

I.1. Généralités sur les phosphonates :

Le phosphore est un des éléments les plus répandus sur terre : il constitue environ 0,04% du nombre total d'atomes de l'écorce terrestre et on lui connaît un seul isotope stable. [1] Les gisements de phosphore se rencontrent essentiellement sous forme de phosphorite ou d'apatite, minerais de composition :



Le phosphore joue un rôle de tout premier plan dans la chimie du vivant, entrant aussi bien dans la composition de lipides, d'acides nucléiques ou des tissus osseux. L'immense majorité des composés organiques du phosphore sont en fait des dérivés de l'acide phosphorique H_3PO_4 . C'est pourquoi les composés naturels porteurs d'une liaison phosphore carbone sont très peu répandus dans la nature, et leur découverte remonte seulement aux années soixante. [3]

Le premier exemple isolé de ce type de composés a été la ciliatine 1 que l'on trouve dans la flore du rumen de mouton. [3] Ce composé est biologiquement intéressant car il possède des propriétés neuro modulatrices et s'avère être un inhibiteur de la β -alanine et de la taurine au niveau du cortex cérébral. Son homologue supérieur 2 (homociliatine) préparé par synthèse, est également actif sur le système nerveux central. [4]

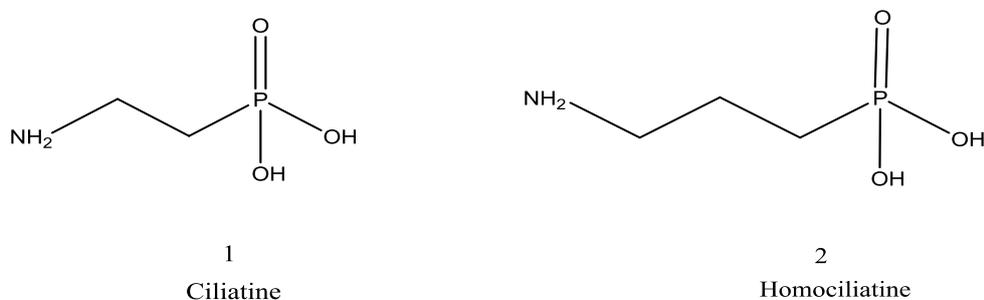


Figure I. 1 : La formule de Ciliatine et Homociliatine.

I.1.1. Définitions d'un composé organophosphoré :

Un composé organophosphoré est un type de composé organique comportant au moins un atome de phosphore lié directement à un carbone. Les composés d'intérêt biologique tel que l'ADN, d'une importance capitale notamment en biochimie ne sont pas à proprement parler des composés organophosphorés : ils ne contiennent aucune liaison carbone - phosphore et sont exclusivement des mono-di-et triphosphates. Le ténofovir est un organophosphoré proprement dit, alors que le Désoxy adénosine mono phosphate n'est pas un organophosphoré.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ACIDS PHOSPHONIQUE.

Fruits d'une recherche sur les gaz de combat entamée lors de la Seconde Guerre mondiale, les pesticides organophosphorés, comme le malathion, le Roundup se sont substitués, dans les années 1970 aux organochlorés.

I.1.2 Propriétés générales:

En solution, ces composés existent sous la forme d'un équilibre de deux formes tautomères:

- une forme pentavalente tetracoordonnée (forme phosphonate).
- une forme trivalente tricoordonnée (forme phosphite).

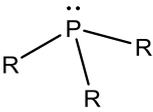
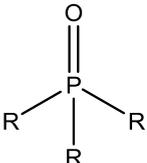
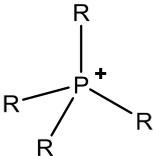
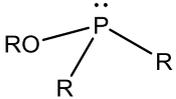
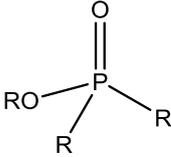
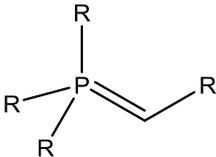
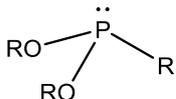
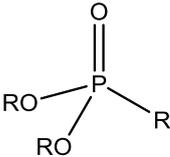
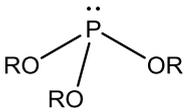
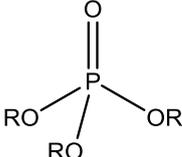
La forme phosphonate est majoritaire dans cet équilibre et détermine globalement le comportement chimique de ces composés. Cependant, l'équilibre peut être déplacé vers la forme phosphite lorsqu'en présence d'une base (la pyridine ou la triéthylamine), le phosphite est piégé par un réactif approprié (par exemple un agent de silylation) ou lorsqu'elle est consommée dans une autre réaction. Grâce à cette propriété, les H-phosphonates combinent la chimie des composés du phosphore III et du phosphore V.

I.1.3. Classes de composés organophosphorés :

Les composés organophosphorés se répartissent en différentes classes selon le degré d'oxydation du phosphore et la nature des substituants, notamment la présence d'un atome d'oxygène ou d'un autre chalcogène, tableau (I. 1).

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ACIDS PHOSPHONIQUE.

Tableau I.1 : Classes de composés organophosphorés

		
PHOSPHINE	OXYDE DE PHOSPHINE	SEL DE PHOSPHONIUM
		
PHOSPHONITE	PHOSPHINATE	YLURE DE PHOSPHORE
		
PHOSPHONITE	PHOSPHONATE	
		
PHOSPHITE	PHOSPHATE	

Les phosphonates:

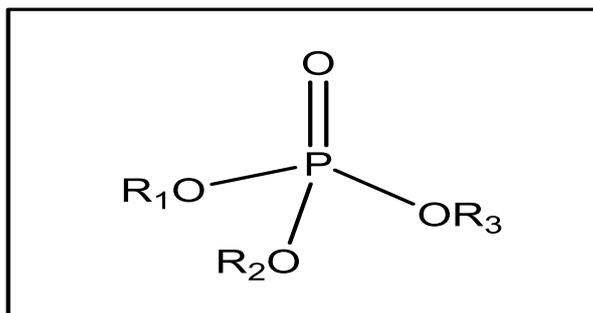


Figure I.2 : La formule Général de l'ester d'acide phosphonique..

Phosphonates phosphoniques ou acides phosphoniques sont des composés organiques contenant C-PO (OH)₂ ou groupes C-PO (OR)₂ (où R = alkyle, aryle) figure (I.2).

Ce sont des dérivés de l'acide phosphonique (**figure. I.3**). Ils ont à l'inverse des phosphates une tendance à former des liaisons P-C-P, ce qui les rend résistants à l'hydrolyse [5, 7].



Figure I.3 : Formule de l'acide phosphonique

Formule de phosphonate

Les bisphosphonates sont aussi connus depuis longtemps; ils ont été synthétisés pour la première fois par le chimiste russe Nikolai Alexandrovitch Menshutkin en 1865. La synthèse de l'étidronate, qui toujours utilisé en médecine, a été réalisée par Adolf Von Baeyer et August Wilhelm Von Hoffmann en 1897 [6]. Depuis les travaux de Schwarzenbach, en 1949, les acides phosphoniques sont connus comme des agents chélateurs efficaces.

L'introduction d'un groupement amine dans la molécule - NH₂-C-PO (OH)₂ augmente les capacités de liaison métallique de la phosphonate. La stabilité des complexes métalliques augmente avec le nombre de groupes de l'acides phosphoniques. Phosphonates sont hautement soluble dans l'eau, tandis que les acides phosphoniques sont seulement peu solubles. Phosphonates ne sont pas volatiles et sont peu solubles dans les solvants Organiques [8].

I.2.1 Les phosphonates naturels:

Les composés possédant une liaison carbone-phosphore dans leur structure sont rares parmi les produits naturels. À ce jour, seulement une vingtaine de phosphonates naturels ont pu être isolés et caractérisés. Ces molécules ont été extraites de microorganismes mais aussi d'animaux terrestres et aquatiques. Cette rareté les rend uniques puisque la plupart d'entre eux présentent une activité biologique importante et intéressante. Il est à noter que des propriétés antibactériennes, antivirales, antibiotiques, pesticides ou anticancéreuses ont été observées chez plusieurs composés de ce type. Leur activité serait reliée à la nature relativement inerte du lien C-P mais aussi aux similitudes physiques entre les groupements acides Phosphoniques, les phosphates et les acides carboxyliques. Cette dernière caractéristique expliquerait leur capacité à inhiber plusieurs processus enzymatiques. [9,10]

Le premier composé naturel isolé contenant un lien C-P est l'acide 2- aminoéthylphosphonique (AEP) (figure 4). Il a été isolé d'un protozoaire pour la première fois en 1959. C'est un des phosphonates les plus abondants dans la nature. En effet, depuis sa découverte, il a été isolé de plusieurs autres sources différentes (invertébrés marins, microorganismes, humains). [11]

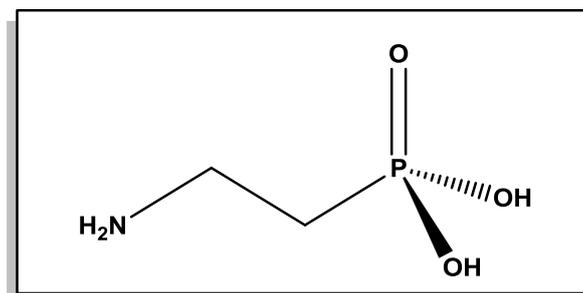


Figure I.4: Acide 2-aminoéthylphosphonique (AEP).

I.2.2. Le procédé Michaelis-Arbuzov :

La réaction de Michaelis-Arbuzov (**figure I.5**) est une réaction chimique d'un tri-alkyl phosphite et halogénure alkylique à la forme à phosphonate. La réaction a été découverte par Août Michaelis en 1898[12], et considérablement exploré près Aleksandr Arbuzov bientôt ensuite. [13,14] Cette réaction est employée couramment pour la synthèse de divers phosphonates, phosphinates, et oxydes de phosphine. Plusieurs revues ont été éditées. [15,16]

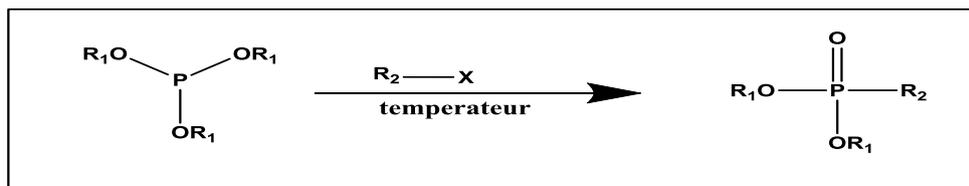


Figure I.5: Réaction de Michaelis-Arbuzov

I.2.2.a Mécanisme de réaction :

La réaction de Michaelis-Arbuzov est lancée avec la réaction $\text{S}_{\text{N}}2$ du nucléophile phosphite (1) avec électrophile halogénure alkylique (2) pour donner une intermédiaire de phosphonium (3). Des phosphites tri-aryliques, qui ne peuvent pas exécuter la deuxième étape de la réaction de Michaelis-Arbuzov, ont été montrés pour produire les sels stables de phosphonium. [17] De même, aryle et vinyle les halogénures sont non réactifs vers des phosphites.

Déplacé halogénure l'anion réagit par l'intermédiaire d'un autre la réaction $\text{S}_{\text{N}}2$ à l'intermédiaire de phosphonium pour donner le phosphonate désiré (4) et un halogénure alkylique différent (5). Quand des intermédiaires chirales de phosphonium sont produites, on lui a montré le montant haloïde de substitution avec l'inversion de la configuration, comme prévu par une réaction $\text{S}_{\text{N}}2$. [18] (figure I. 6) Comme orientation, la réactivité de l'halogénure organique (2) peut être énumérée comme suit : (De plus réactif à moins réactif)



La réaction du α -bromo- et des β -chloroketones avec des phosphites rapporte un phosphate de vinyle au lieu d'un phosphonate alkylique - Réaction de Perkow. Les α -Iodoketones, en fait, donnent un phosphonate [19]. D'autres méthodes de produire des β -ketophosphonates ont été développées [20].

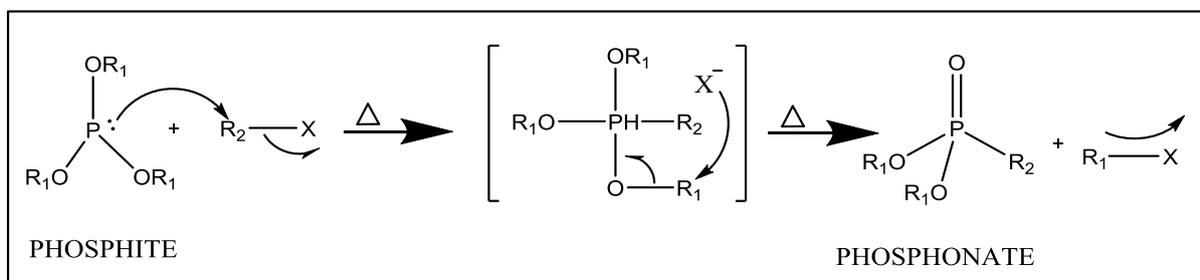


Figure I.6: Mécanisme de la réaction de Michaelis-Arbuzov

I.2.3. Le procédé Kabachnik-Fields:

Une grande variété de méthodes est présentée dans la littérature pour la préparation des dérivés α -aminophosphonates [21 ,23]. Les différentes stratégies sont résumées sur la figure (I.7).

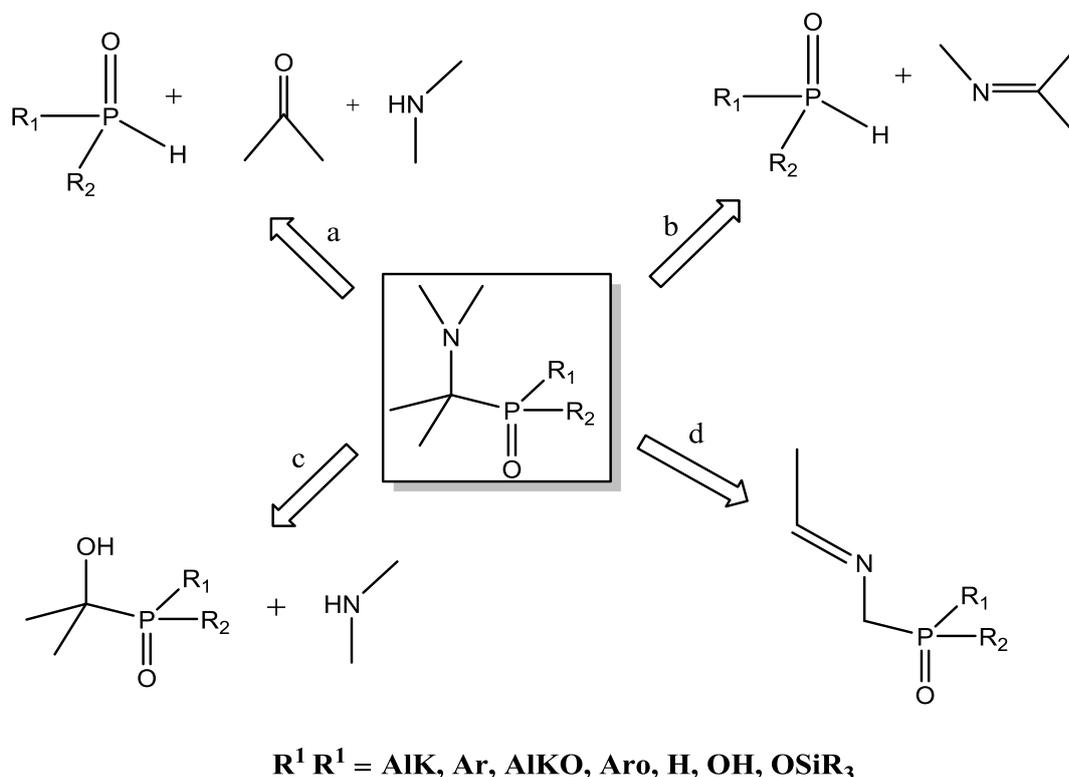
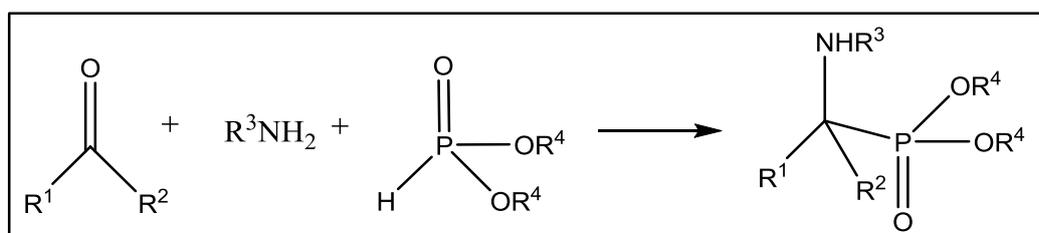


Figure I.7 : Principales stratégies pour la synthèse de dérivés α -aminophosphonates

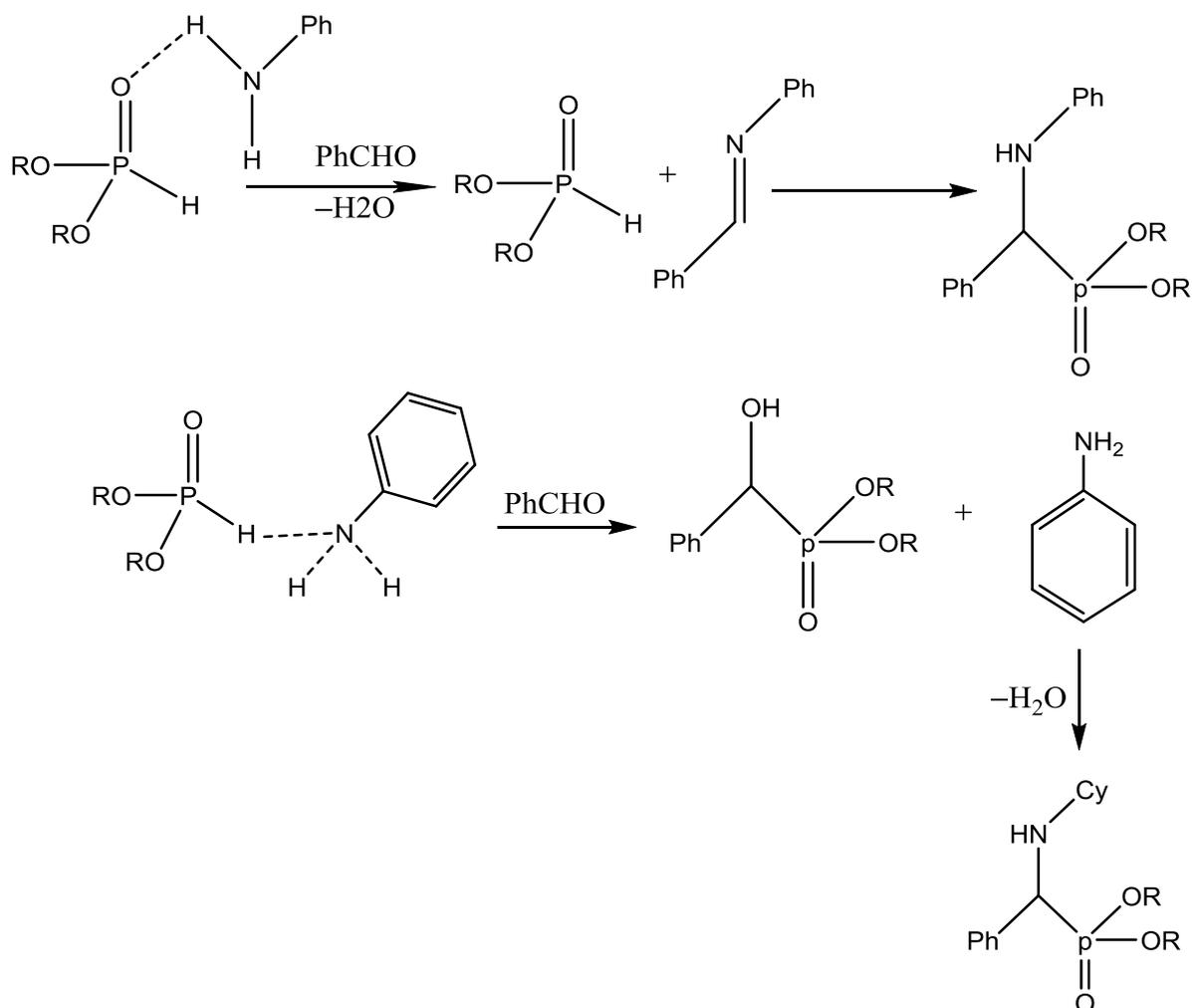
Au début des années 1950, Kabachnik [24] et Fields [25] ont montré indépendamment que la réaction d'une amine, d'un composé carbonyle et d'un phosphite de dialcyle mène à la formation de dérivés α -aminophosphonates (voie a). Cette réaction porte aujourd'hui le nom de ses créateurs et est donc connue sous le nom de réaction de Kabachnik - Fields figure(I.8)



FigureI.8: Réaction de Kabachnik-Fields.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ACIDS PHOSPHONIQUE.

La gamme de composés qui peut être impliquée dans ce procédé est extrêmement large. La réaction peut être effectuée avec ou sans catalyseur, avec ou sans solvant. Il y a beaucoup d'exemples de cette réaction dans la littérature. Son mécanisme dépend de la nature des substrats. L'amine et le composé hydrophosphorylé forment un complexe où un des deux partenaires peut réagir avec le composé carbonyle. Souvent, la basicité de l'amine permet de déterminer la voie que prend la réaction. Des amines peu basiques comme l'aniline, qui peuvent agir comme donneurs de proton dans des liaisons hydrogènes, favorisent la formation de l'imine, alors que les amines alkylées comme la cyclohexamine ne forment pas d'imine [22].



FigureI.9: Mécanisme proposé pour la réaction de Kabachnik-Fields

L'addition catalysée ou non-catalysée d'un composé hydrophosphorylé sur une imine est en fait une réaction de Pudovik [26] (voie b). Beaucoup d'acides aminophosphoniques ont été obtenus par l'addition du phosphite d'éthyle sur une imine portant un groupement benzyle qui pourra être clivé par la suite par une réaction d'hydrogénation avec un catalyseur au palladium. Cette réaction peut être effectuée en présence des catalyseurs acides ou basiques ou juste en chauffant. Beaucoup d'exemples de cette réaction sont décrits dans la littérature et plusieurs revues y sont en partie consacrées [21,22].

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ACIDS PHOSPHONIQUE.

La réaction de Pudovik peut aussi être activée par un acide de Lewis comme $ZnCl_2$, $PdCl_2$, $NiCl_2$, $LaCl_3$, $AlCl_3$ et CdI_2 . Kabachnik et al. ont synthétisé différents Aminophosphonates par une réaction de Pudovik catalysée par de l'iodure de cadmium [30].

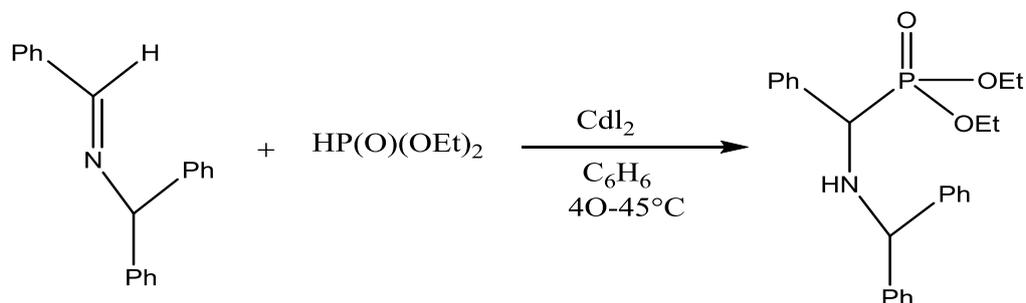


Figure I.10: Réaction de Pudovik catalysée par CdI_2

La (voie c) est l'amination nucléophile d'un hydroxyphosphonate. Elle peut être réalisée par une réaction de Mitsunobu, soit une réaction one-pot entre un alcool, un azodicarboxylate, de la triphénylphosphine et un nucléophile (ici HN_3) [27].

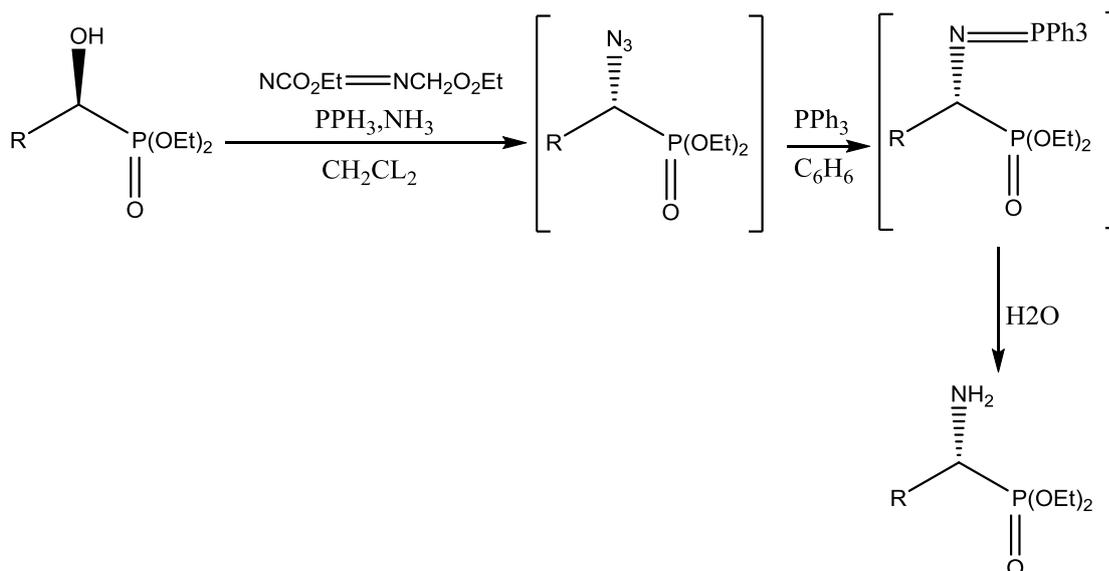


Figure I.11: Réaction de Mitsunobu

Elle conduit à l'azoture correspondant avec une inversion de configuration. L'azoture est ensuite réduit en amine par traitement avec de la triphénylphosphine et une hydrolyse aqueuse avec un rendement entre 70 et 90% selon les substituent.

De nombreuses méthodes de synthèse des dérivés aminophosphoniques, basées sur (La voie d), supposent que la combinaison créée préalablement d'un groupement phosphoryle, d'un carbone α et

d'une amine soit utilisée comme synthon. La synthèse de l'aminophosphonique ciblé est alors effectuée par l'introduction des groupements fonctionnels désirés sur le carbone α ou/et sur l'atome d'azote ou/et sur l'atome de phosphore. La génération de carbanions sur les dérivés aminophosphonates et leur fonctionnalisation avec un agent électrophile approprié sont une approche populaire pour la synthèse de dérivés aminophosphonates polyfonctionnalisés divers. Dans ces processus, une imine synthétisée à partir d'un dérivé aminophosphonique et d'un aldéhyde ou d'une cétone est souvent utilisée comme produit de départ.

I.2.4. Propriétés et domaine d'application du phosphonates :

I.2.4. A. Propriétés des phosphonates :

Les phosphonates caractérisés par la présence d'un groupe $-C-PO_3-H_2$ sont des composés organiques du phosphore. Ils possèdent les propriétés suivantes :

- Une grande solubilité dans l'eau, Ils ne sont pas volatiles et sont peu solubles dans les solvants organiques.
- Un effet de seuil pour le développement de cristaux de sels.
- Un pouvoir de séquestration des ions métalliques.
- Moins toxique pour l'environnement.
- Sont biodégradables dans le sol : libération de phosphates.
- un pouvoir de dispersion des particules.
- Sont des produits très stables dans les conditions chimiques rigoureuses
- Sont des composés biologiquement très actifs.
- Les phosphonates sont des agents efficaces de chélation qui se lient fortement aux ions métalliques di- et trivalents, la stabilité des complexes de métal augmente avec le nombre croissant de groupes phosphonate.

I.2.4.B. Domaine d'application du phosphonates :

-Inhibiteur de corrosion : les phosphonates sont des inhibiteurs organiques leur action

Peut-être :

- La formation d'un phosphonate de calcium avec les ions Ca^{2+} et précipitation sur les cathodes.
- L'élimination des risques de dépôt de $CaCO_3$ sur la surface d'un acier dans des conditions de milieu peu corrosif ($pH > 8$), mais entraînant des risques de corrosion par crevasses sous des dépôts isolés de $CaCO_3$ en l'absence de séquestrant.
- Utiliser comme additifs anticorrosion dans les peintures. [28]

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ACIDS PHOSPHONIQUE.

-Détergent : les phosphonates entre dans l'industrie des détergents comme agent séquestrent de calcaire :

Les phosphonates Ce sont des composés chimiques très solubles dans l'eau ayant un grand pouvoir séquestrant.

Très souvent employés comme adjuvants des zéolites, leurs propriétés sont multiples : propriétés adoucissantes, propriétés dispersives à l'égard des salissures, stabilisation du perborate (agent blanchissant), stabilisation des sels de calcium. Ils servent comme « eau de Javel peroxyde stabilisants» par chélation des métaux qui pourraient inactiver Le peroxyde.

Ils sont utilisés comme une combinaison de chélateurs agent, inhibiteur de l'échelle et stabilisateur de l'eau de Javel [29].

-Traitement des eaux : les phosphonates utiliser dans le traitement des eaux comme inhibiteur d'entartrage qui vent retarder ou empêcher la précipitation du carbonate de calcium utiliser comme inhibiteur de corrosion pour des circuits de refroidissement ouverts [27].

-L'industrie pétrolière : installation du forage, d'extraction, de raffinage, de transport et de stockage.

Dans la fabrication des pâtes et papier et dans l'industrie textile .

-L'industrie agroalimentaire : [31]

L'efficacité fongicide, due au phosphanate a été démontrée dans de nombreux pays

(Par contre ils n'ont aucun effet fertilisant) mais leurs modes d'actions sont controversées :

- Action directe, Inhibition du développement du champignon dans la plante .
- Action Indirecte : le phosphonate renforce les défenses naturelles de la plante, notamment les phytoalexines.

De nos jours les aminophosphonates sont utilisés quotidiennement dans plusieurs secteurs d'activités [32,33]. Par exemple, le :

Buminafos, est utilisé comme régulateur de la croissance des plantes dans l'industrie agrochimique. Le pesticide le plus utilisés au monde, l'herbicide glyphosate (Round up ©), est aussi un acide aminophosphonique. Le Fyrol 6 ©, est utilisé comme ignifuge dans différents matériaux (**figureI.12**).

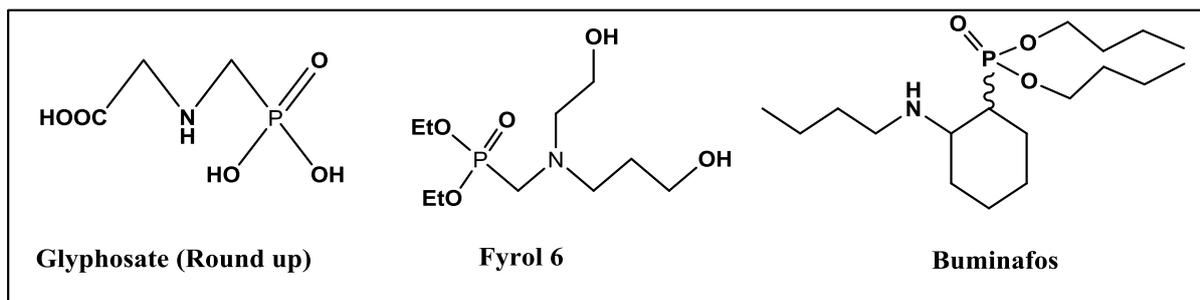


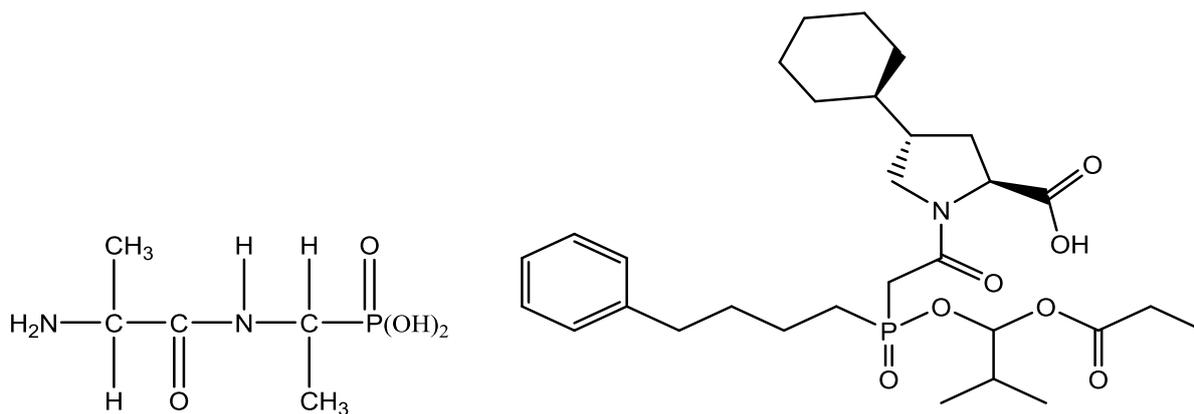
Figure I.12:Aminophosphonates utilisés quotidiennement

-Dans la biologie : Au cours de la dernière décennie, les acides aminophosphoniques ont fait l'objet de recherches accrues dans les domaines de la médecine, de la chimie bioorganique et de la chimie organique grâce à leurs diverses activités biologiques [34] :

- Plusieurs aminophosphonates semblent importants dans les étapes du métabolisme des protéines et d'acides aminés tel que l'acide α -aminoéthylphosphonique (AEP). [35]
- l'antibiotique alafosfalin (A) qui bloque la synthèse de la paroi bactérienne par inhibition de l'alanine-racémate [36].
- Les acides α -aminophosphoniques ont été utilisés comme intermédiaires dans la synthèse des inhibiteurs de protéases [37].

Grâce à la configuration tétraédrique du motif phosphoramide qui mime l'état de transition de la réaction d'hydrolyse de la liaison carboxamide. [37]. Un inhibiteur synthétique de ce type, le fosinopril (B) est utilisé comme antihypertenseur car il bloque la transformation d'angiotensine I en angiotensine II en inhibant l'enzyme de conversion [38].

- peuvent être utilisés comme des "haptènes" d'anticorps catalytiques [39].



FigureI.13: (A) Alaphosphine

(b) Fosinopril

Aminophosphonic aussi bien que polyaminopolyphosphonic structurellement complexe les acides ont été reconnus comme largement ligands qui sont capable de former des complexes stables avec une variété large d'ions du métal [40]. Leurs propriétés du chélation étaient intensivement étudiées quant à application comme agents du chélation usagé pour l'enlèvement d'ions du métal toxiques d'environnement aussi bien que pour la construction de systèmes qui assurent médicalement la compréhension adéquate de cations du métal désiré par les organismes [41, 42]. L'interaction directe de ligands fait spécifiquement avec les ions du métal est aussi habituellement un trait de base pour leur activité comme inhibiteurs de metalloenzymes [43,44], surtout comme inhibiteurs efficaces de metalloproteases [45,46]. L'efficacité de ligands du polyaminopolyphosphonic était aussi vu dans l'agglutination spécifique d'ions du lanthanide, avec les complexe de Gd^{3+} usagé comme prise d'images MRI [47,48] et radionucléide complexe de ^{153}Sm , ^{166}Ho et ^{177}Lu qui sont considérés comme possible thérapeutique pour atténuation de la douleur de l'os [49].

Les ^{153}Sm . EDTMP complexe connu comme Quadra met ont été approuvé par le FDA américain en 1997 pour entraînement clinique et est devenu effectif pour le traitement de métastases squelettiques douloureuses [50].

Fonctionnaliser le Polyaminoalkanes avec l'acide du methylphosphonic les moitiés qui agissent comme chélateurs du métal fort ont trouvé l'application comme agents anticorrosifs, additifs à laver des poudres et des agents durcissement du ciment régulateur [51,52]. Parmi eux, les applications les plus étendues ont été trouvées pour aminophosphonate les composés ont basé sur squelette de l'ethylenediamine. Ce genre de complexe peut être aussi utile comme metallocepteurs en médecine et science de l'environnement. Dessin et synthèse de ligands qui est capable d'ions du métal obligatoires par unités de l'amine et donc partir les groupes du phosphonate du deprotonated non-coordonnés peuvent résulter dans les Metallocepteurs qui sont capables de réagir réciproquement

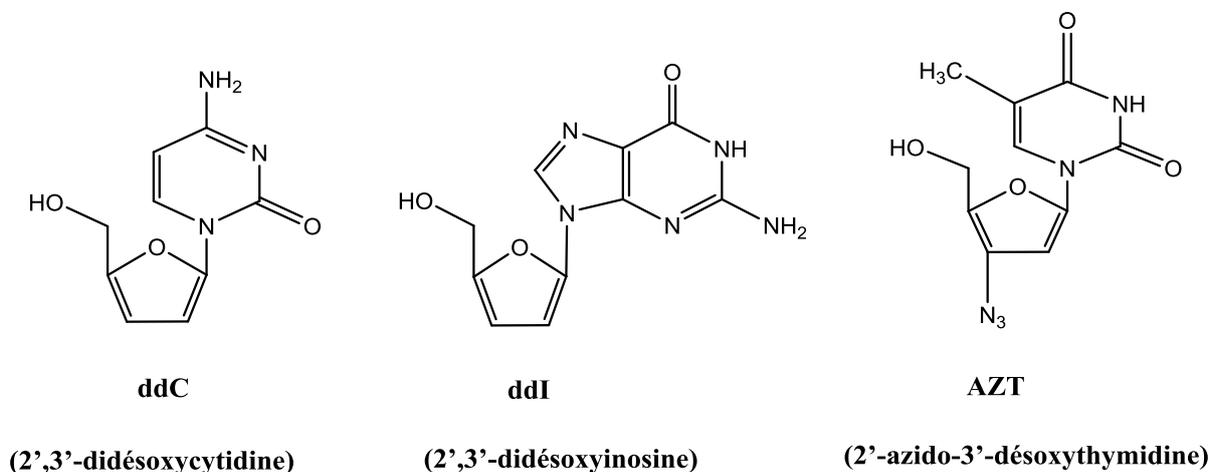
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ACIDS PHOSPHONIQUE.

avec positivement ont chargé groupes des acides aminés, les peptides ou les hydrates de carbone. De plus, paramagnétiques les ions introduits dans telle molécule pourraient mettre en vigueur intermoléculaire interactions qui sensibilisent certain simultanément fragments de molécule biologique qui peut résulter en signal élargir dans spectroscopie NMR ou dans un changement dans la fluorescence. [53]

Sont des agents qui lient étroitement di - et les ions métalliques trivalents, empêchant de former des précipités insolubles (échelle) et la suppression de leurs propriétés catalytiques chélateurs efficace. Ils sont stables dans des conditions difficiles.

-Dans la médecine et la pharmacologie :

Les nucléosides phosphonates ont été largement étudiés comme de puissants agents antiviraux. A présent, plus de 40 médicaments à structure nucléosidique sont utilisés en chimiothérapie antivirale. Parmi eux, plus de la moitié sont utilisés pour le traitement du syndrome d'immunodéficience acquise SIDA [54]. Tel que le ddC (2',3'-didésoxycytidine), ddI (2',3'-didésoxyinosine) et l'AZT (2'-azido-3'-désoxythymidine) l'Adéfovir, le Ténofovir et la Didanosine (**Figure25**), ceux-ci inhibent la transcriptase inverse nécessaire à la réplication du virus.



FigureI.14 : Didésoxynucléosides

- Influenza (grippe) :

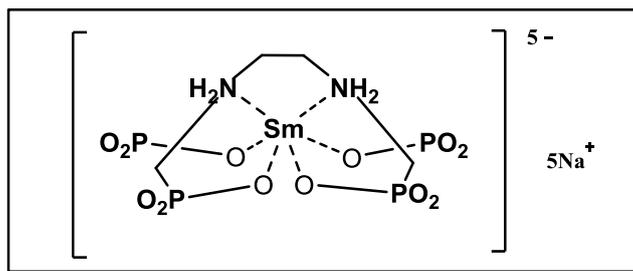
La Ribavirine et le FdG [55] sont les deux composés à structure nucléosidique qui ont montré l'activité la plus forte contre ce genre d'infections.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ACIDS PHOSPHONIQUE.

Virus du papillome humain (VPH) : Infections par des Adénovirus : - Herpès simplex (HSV) et virus varicelle zona (VZV) – Poxvirus(5) [56]

Phosphonates sont également de plus en plus utilisés en médecine pour traiter des troubles associés à la formation des os et le métabolisme du calcium.

En outre, ils servent comme transporteurs de radionucléides dans les traitements de cancer des os (Samarium-153-éthylène diamine tétraméthylène phosphonate).



FigureI.15 : la formule de Samarium (153Sm)

Samarium (153Sm) figure(I.15).lexidronam (nom chimique Samarium-153-éthylène diamine tétraméthylène phosphonate, abrégé Samarium-153 EDTMP, nom commercial Quadra met) est un complexe d'un radio-isotope du samarium élément de lanthanide avec chélateur EDTMP. Il est utilisé pour traiter la douleur quand le cancer s'est propagé à l'os [57,58].

I.2.5 Toxicologie :

Des tests montrent que la toxicité des phosphonates est faible. Pour les organismes aquatiques, on obtient des CE50 (concentration efficace) entre 11000mg/l et 0.42mg/l alors que la concentration moyenne en phosphonate dans les eaux de surface en Europe est de 0.25µg/l. de plus le facteur de bioconcentration dans les poissons est très bas.

Les phosphonates sont peu absorbés dans le tractus gastro intestinal et la dose absorbée est majoritairement excrétée par les reins. Pour l'homme, la toxicité des phosphonates est également faible, ils peuvent même être utilisés dans la composition des médicaments [59].

Le risque de contamination des eaux souterraines est donc réduit. Selon l'USEPA (United States Environmental Protection Agency), les phosphonates sont classés dans les substances modérément à légèrement mobiles. [59]

L'introduction d'agent chélateurs, dans l'environnement peut modifier la distribution des métaux dans le milieu. Les agents complexants peuvent engendrer une désorption active des éléments trace métalliques ou interférer avec les mécanismes naturels d'adsorption. Ainsi les métaux lourds sont

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ACIDS PHOSPHONIQUE.

mobilisés et deviennent biodisponibles pour les espèces aquatiques et pour l'homme. Cependant une concentration de phosphonates inférieure à 10µg/l la mobilisation des métaux est considérée comme minime.

Phosphonates ont une très forte interaction avec les surfaces, qui entraîne une suppression significative dans les systèmes naturels et techniques. En raison de cette forte adsorption, peu ou pas de remobilisation des métaux est prévue.

Ces dernières années, l'attention spéciale a été faite à la transition- chimie du phosphonate du métal à l'origine à cause de leur possibilité applications dans les régions de catalyse, échange de l'ion, proton conductivité, chimie de l'intercalation, photochimie et matière chimie [60.61]. Beaucoup de phosphonate du transition-métal du polynucléaire les complexe .

I .2.6. Le rôle des phosphonates :

Les phosphonates sont des molécules caractérisées par la présence du groupe CPO_3H_2 . En raison de leurs propriétés utiles incluant la bonne solubilité et la stabilité dans les milieux aqueux, ils sont fréquemment ajoutés aux produits de nettoyage pour servir de séquestrant efficaces de métaux, ainsi qu'une large application dans le traitement des eaux usées.

Les phosphonates sont aussi utilisés comme inhibiteur de la corrosion et dans le rafraîchissement industriel des processus d'eau bouillante.

Dans les détergents, quatre types de phosphonates sont utilisés à savoir :

Figure.I.16:HEDP (1-hydroxyethylene-1,1-diphosphonic acid),

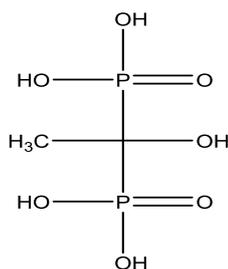


Figure.I.17:ATMP (aminotrimethylene- phosphonic acid),

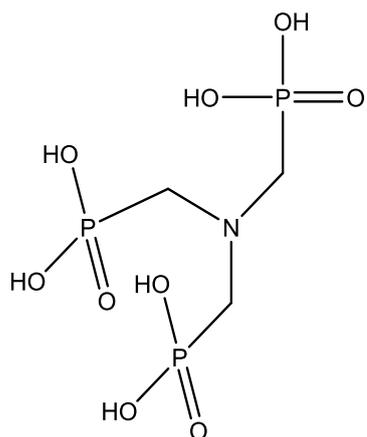


Figure.I.18: EDTMP (ethylenediaminetetra (methylenephosphonic acid))

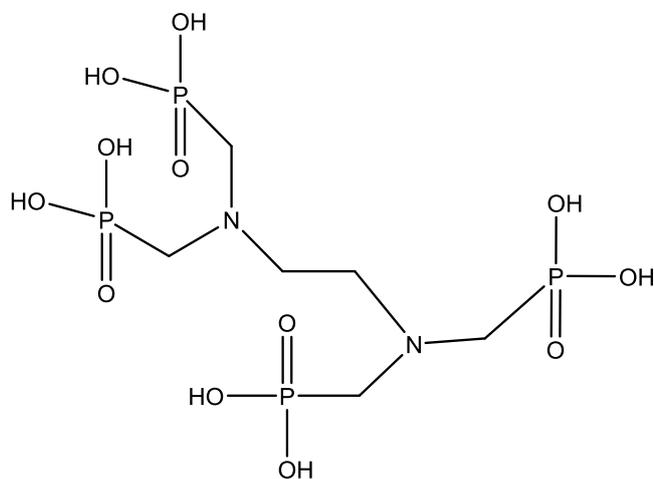
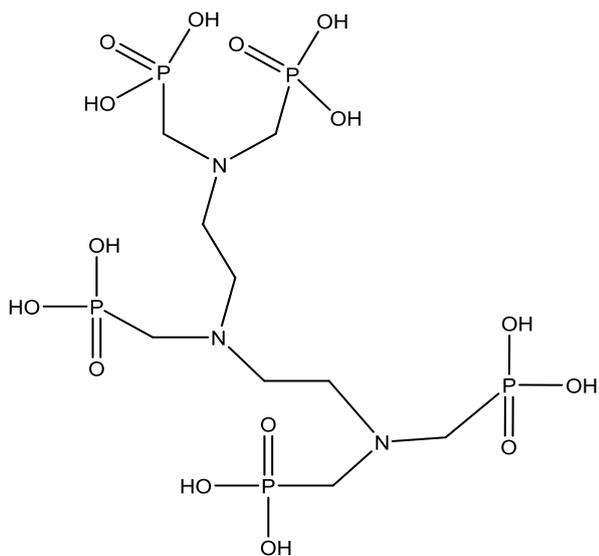


Figure.I.19: DTPMP (diethylenetriamine-pentamethylenephosphonic acid)



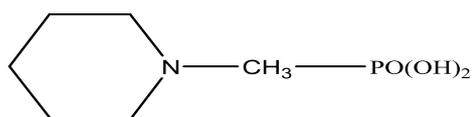
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ACIDS PHOSPHONIQUE.

Le volume total de productions desdits phosphonates a été évalué au début des années 1990 à 11 000 tonnes/année en Europe.

En raison de leurs propriétés écologiques, les phosphonates sont considérés comme des produits non- nuisibles à l'environnement [62].

I .2.7. Utilisation des phosphonates comme inhibiteurs de la corrosion :

Amar et al. [63] ont étudié l'influence du pipéridine- 1- yl- phosphonic acid (PPA) et du (4-phosphono-piperazin-1-yl) phosphonic acid (PPPA) sur la corrosion de l'acier au carbone en milieu NaCl 3% par des courbes de polarisation. Une meilleure efficacité inhibitrice a été trouvée avec du (PPPA). Les courbes de polarisation montrent que ces deux molécules, en milieu NaCl, se comportent comme inhibiteur cathodique. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice est fonction de la concentration.



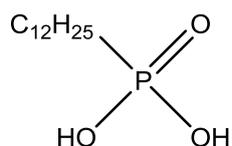
PPA



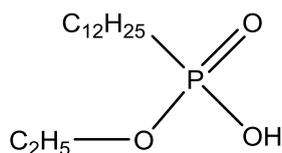
PPPA

Pebere et al. [43] ont étudié quelques composés phosphoniques (laurylphosphonic acid (LPA), ethyllaurylphosphonate (ELP) et diethylaurylphosphonate (DELP) comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier au carbone en milieu NaCl 0,1 M. De ces trois composés, il s'est avéré que seul l'ELP présente des propriétés inhibitrices de la corrosion.

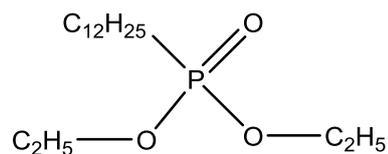
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ACIDS PHOSPHONIQUE.



LPA

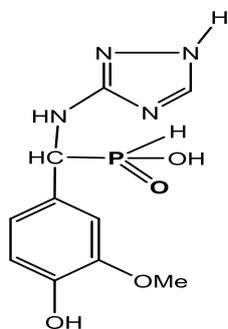


ELP

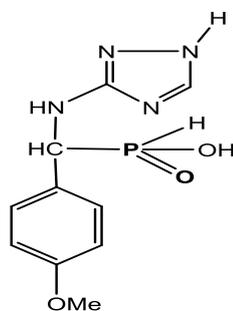


DELP

Ramesh et al. [64] ont étudié l'effet de nouvelle génération de triazoles substitués (3-vanilidene amino 1,2,4-triazole phosphonate (VATP), 3-anisalidene amino 1,2,4 triazole phosphonate (AATP) sur la corrosion du cuivre en milieu neutre en utilisant des méthodes électrochimiques. Ils ont remarqué qu'en présence de ces deux triazoles, la dissolution du cuivre est négligeable, suite à la formation d'un film protecteur.

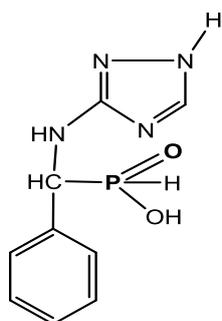


VATP

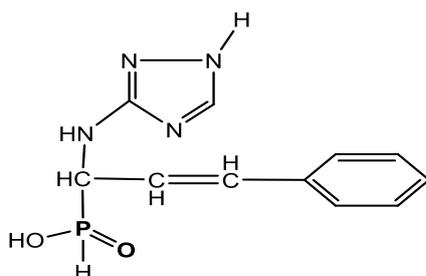


AATP

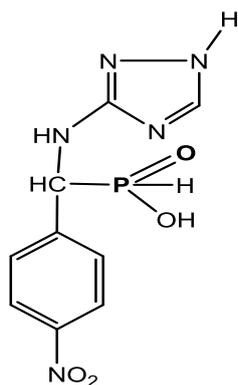
L'effet des molécules (3-benzylidene amino 1,2,4-triazole phosphonate (BATP), 3-cinnamalidene amino 1,2,4-triazole phosphonate (CATP), 3-salicylalidene amino 1,2,4 triazole phosphonate (SATP) et 3-paranitro benzylidene amino 1,2,4-triazole phosphonate (PBATP) sur l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu neutre a été étudié en utilisant des techniques électrochimiques et des analyses de surface. Ces composés contribuent positivement à l'inhibition de la dissolution du cuivre [65].



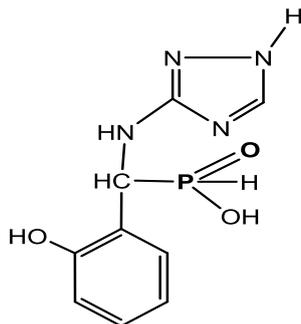
BATP



CATP



PBACT



SATP

I.3. Conclusion :

En particulier, pour la protection des métaux et alliages ferreux, les inhibiteurs à base de phosphonate, présentent des pouvoirs protecteurs satisfaisants et sont actuellement largement utilisés, notamment en raison de leur faible toxicité vis-à-vis de l'environnement.

D'après cette synthèse bibliographique, l'exploitation de l'inhibition de la corrosion par utilisation des phosphonates en milieu acide reste modeste . Dans ce sens, nous nous proposons de faire une étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C 38 en milieu acide (HCl) par l'utilisation de polyéthylèneiminemethylen phosphonic acid (PEIMPA)

Références bibliographiques :

[1] Dubrisay, R.; Pascal, P. Nouveau traité de chimie minérale, 10, 715-717, (1956).

b) Handbook of chemistry and physics -1971, 51, B23, (1970).

[1] Mme. YEKHLEF Radhia *Ep.* BENAMGHAR l'obtention du diplôme de
MAGISTER UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF-Algerie

[2] Burgada, R.; Bernard, D. Actualité Chimique 1979, 7-23. b) Phosphorus-31 NMR

Spectroscopy in Stereochemical Analysis, Organic Compounds and Metal Complexes;

Verkade, J. G.; Quin, L.D. Eds. ; VCH : (1987).

[3] Horiguchi, M.;Kandatsu, M. Nature, 184, 901-902, (1959).

[4] Cassaigne, A.; Lacoste, A.M.; Tamari, M.; Neuzil, E. 10th FEBS Meeting, Abstr.

Commun., Paris (1975).

[5] - ABINAJM S, LYSITSAS, CARREL JP, LES CLOUSP,

LOMBARDIT, SAM SONJ. Ostéonécrose des maxillaires chez des patients traités par bisphosphonates.
Presse Med; 34: 1073-7,(2005).

[6] - FLEISCHH. Bisphosphonates: mechanisms of action. ,Endocr Rev ; 19: 80-100,(1998).

[7] - ROGERS MJ. From molds and macrophages to mevalonate: a decade of progress in understanding
the molecular mode of action of bisphosphonates. CalcifTissue ; 75: 451-61 Int(2004).

[8] <http://de.wikipedia.org/wiki/chimie>

[9]. S. C. Fields, Tetrahedron,, 55, 12237-12273,(1999).

[10]. S. Freeman, H. M. Seidel, C. H. Schwalbe, J. R. Knowles, J. Am. Chem. Soc, ,772,8149-
8155,(1990).

[11]. E. Roberts, J. S. Kittredge, Science, ,164, 37-42,(1969).

[12]. Michaelis, A. ;Kaehne, R. ; Jujubes., 31, 1048(1898).

[13]. Arbuzov, A. E. ; J. Russ. Phys. Chim. Soc, 38, 687.(1906).

[14].Arbuzov, A. E. ;Chim. Zentr., II, 1639,(1906).

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ACIDS PHOSPHONIQUE.

- [15]. Arbuzov, B. A. APPL pur. Chim., 9, 307-353. (Revue) (1964)
- [16]. Bhattacharya, A. K. ;Thyagarajan, G. Chim. Inverseur., 81, 415-430.
(doi:10.1021/cr00044a004; Revue) ,(1981).
- [17].Landuer, S. R. ; Rydon, H. N. J. Chim. Soc., 2224,(1953).
- [18]. Gerrard, W.;Vert, W. J. J. Chim. Soc., 2550,(1951).
- [19]. Jacobsen, H. I.; Griffon, M. J. ;Preis, S. ; Jensen, E. V. J. AM. Chim. Soc., 79,
2608,(1957).
- [20].Nagata, W.; Wakabayashi, T. ;Hayase, Y. Synthèsesorganiques, Coll.
Vol. 6, p.448 (1988); Vol. 53, p.44 (1973).
- [21] Kukhar V. P., Russ. Chem. Rev, 56, 9, 859-874. (1987).
- [22] Cherkasov R. A., Russ. Chem. Rev., 67, 10, 857-882,(1998).
Acids: Chemistry and Biological Activity. p 634 pp,(2000).
- [23] Syamala M., Organic Preparations and Procedures International, 37, 4, 409,(2005).
- [24] Kabachnik M. I., Medved T. Y., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 83, 689-692 ,(1952).
- [25] Fields E. K., J. Am. Chem. Soc., 74, 1528-1531,(1952).
- [26] Pudovik A. N., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 83, 865-868,(1952).
- [27] Gajda T., Matusiak M., Synth.Comm., 22, 15, 2193-2203, (1992).
- [27] Kabachnik M. M., Ternovskaya T. N., Zobnina E. V., Beletskaya I.
P., Russ. J. Org. Chem., 38, 4, 480-483, (2002).
- [28] Sylvain Audisio, Gérard Béranger, Derrien presses, Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriel, polytechniques et universitaires romandes METIS Lyon Tech
- [29] Direction général des ressources naturelles et de l'environnement, Guide méthodologie pour l'évaluation des incidences sur l'environnement Savons et détergents
15, avenue prince de liège B-5100 jambes

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ACIDS PHOSPHONIQUE.

- [30] La sécurisation légionelle des tours aérorefrigerants humide, Sandrine Oberte, Florence Menard-szczebara, et Alain Vidal, Anjou recherche Holcim granulats -58000 Nevers-Saint Eloi.
- [31] Journées Techniques ITAB Viticulture en Agriculture Biologique, Die (Drôme) Le Mercredi 26 & Jeudi 27 Novembre 2008, 1.5 Journées, Cave Coopérative JAILLANCE Die, Conférence & Ateliers.
- [32]. F. R. Atherton; C. H. Hassall; R. W. Lambert, *J. Med. Chem.*, 29, 29 (1986).
- [33]. J. Emsley; D. Hall, *The chemistry of phosphorus*, Harper and Row, London (1976)
- [34] Kafarski, P.; Mastalerz, f. "Aminophosphonates: Natural Occurrence, Biochemistry and Biological properties" *Beitrage zur Wirkstoffforschung*, Heft 21, Berlin 1984. (b) Kafarski, P.; Lejczak, B. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* 1991, 63, 193. (c) Dhawan, B.; Redmore, D. *Phosphorus and Sulfur*, 32, 1, 19, (1987).
- [35] Horiguchi, M.; Kandatsu, M. *Bull. Agr. Chem. Soc. Jpn.*, 21, 565, (1960).
- [36] Maier, L. *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, 61, 65, (1991).
- [37] Giannousis, P.D. *J. Med. Chem.* 1987, 30, 1603. (b) Sampson, N.S.; Bariett, P.A. *J. Org. Chem.* 1988, 53, 4500. (c) Barlett, P.A.; Hanson, J.E.; Giannousis, P.D. *J. Org. Chem.*, 55, 6268, (1990).
- [38] Allen, J.G.; Lees, L.J. *Antimicrob. Agents Chemother.*, 17, 973, (1980).
- [39] Hirschmann, R.; Smith, A.B.; Taylor, C.M.; Benkovic, P.A.; Taylor, S.D.; Yager, K.M.; Sprengeler, P.A.; Benkovic, S. *J. Science*, 265, 234, (1994).
- [40] T. Kiss, I. Lazar, in: V.P. Kukhar, H.R. Hudson (Eds.), *Aminophosphonic and Aminophosphinic acids Chemistry and Biological Activity*, John Wiley & Sons Ltd., p. 285, (2000).
- [41] R. Kiefer, W.H. Holl, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 4570, (2001).
- [42] H.G. Bone, S.L. Greenspan, C. McKeever, N. Bell, M. Davidson, R.W. Downs, R. Emkey, P.J. Meunier, S.S. Miller, A.L. Mulloy, R.R. Recker, S.R. Weiss, N. Heyden, T. Musliner, Sh. Suryawanshi, A.J. Yates, A. Lombardi, *J. Clin. Endocrinol. Metabol.* 85, 720, (2000).

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ACIDS PHOSPHONIQUE.

- [43] W. Bal, I. Bertini, H. Kozłowski, R. Monnani, A. Scozzafava, Z. Siatecki, J. Inorg. Biochem. 40, 227, (1990).
- [44] P. Buglyo, T. Kiss, M. Dyba, M. Jeżowska-Bojczuk, H. Kozłowski, S. Bouhsina, Polyhedron 16 ,3447, (1997).
- [45] M. Collinsova, J. Jiracek, Curr. Med. Chem. 7 ,629 (2000).
- [46] V. Dive, D. Georgiadis, M. Matziari, A. Makaritis, F. Beau, P. Cuniasse, A. Yiotakis, Cell. Mol. Life Sci. 61 ,2010, (2004).
- [47] J.J. Ellison, T.J. Murray, R.B. Lauffer, Chem. Rev. 99 ,2293 ,(1999).
- [48] A.E. Merbach, E. Tóth (Eds.), The Chemistry of Contrast Agents in Medical Magnetic Resonance Imaging, Wiley, Chichester, (2001).
- [49] N.V. Jarvis, J.M. Wagner, G.E. Jackson, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1411, (1995).
- [50] W.A. Volkert, T.J. Hoffman, Chem. Rev. 99 ,2269, (1999).
- [51] K.D. Demadis, Ch. Mantzaridis, R.G. Raptis, G. Mezei, Inorg. Chem. 44 ,4469, (2005).
- [52] www.zsm.de;www.docs.citgo.com/msds_pi/633179001.pdf.
- [53] Joanna GaáHPzowska a,* , PaweáKafarski b, HenrykKozáowski c, Piotr Máynarz b,* , Valeria M. Nurchi d, TizianaPivetta d, N,N0-Ethylenediaminobis(benzylphosphonic acids) as a potent class of chelators for metal ions
- [54]. De Clercq, E., Int. J. Antimicrob. Agents, 33, 307-320,(2009).
- [55]. De Clercq, E., Nat. Rev. Drug. Discov., 5, 1015-1025,(2006).
- [56] Diego GAMBÁ-SÁNCHEZ, Synthèse de précurseurs d'analogues de nucléosides à activité antivirale potentielle, THÈSE présentée pour obtenir le grade de docteur de l'école polytechnique spécialité : Chimie Organique Soutenue le 23 octobre 2009
- [57] Anderson P (August 2006). "Samarium for osteoblastic bone metastases and osteosarcoma". Expert Opin Pharmacother 7 (11): 1475–86. doi:10.1517/14656566.7.11.1475. PMID 16859431. <http://informahealthcare.com/doi/abs/10.1517/14656566.7.11.1475%20>.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ACIDS PHOSPHONIQUE.

[58] Finlay IG, Mason MD, Shelley M (June 2005). "Radioisotopes for the palliation of metastatic bone cancer: a systematic review". *Lancet Oncol.* 6 (6): 392–400. doi:10.1016/S1470-2045(05)70206-0. PMID 15925817.

[http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1470-2045\(05\)70206-0](http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1470-2045(05)70206-0).

[59] m:emoire de fin d'étude formation des ingénieurs de génie sanitaire2005_2006

Contribution à l'évaluation du risque écotoxicologique et toxicologique des résidues de production d'eau potable .présenter par: marie Bertrand paris.

[60] S.Y. Song, J.F. Ma, J. Yang, M.H. Cao, K.C. Li, *Inorg. Chem.* 44, 2140,(2005).

[61] A.K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 3268.

[62] J. Jaworska, H. Van Genderen-Takken, A. Hanstveit, E. Plassche, T. Feijtel, *Chemosphere*, 47, 655 (2002).

[63] H. Amar, J. Benzakour, D. Villemin, *Appl. Sf. Sci.*, 352, 6162 (2006).

[64] S. Ramesh, S. Rayeswari, S. Maruthamuthu, *Appl. Surf. Sci.*, 229, 214 (2004).

[65] S. Ramesh, S. Rajeswari, *Electrochim. Acta.*, 49, 811 (2004).

CHAPITRE II
Généralités sur la corrosion

CHAPITRE II
Généralités sur la corrosion

Généralités sur la corrosion

I. Introduction:

La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis des environnements au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. On estime qu'elle détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par secondes [1]. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement. Voici quelques exemples de phénomènes de corrosion :

- transformation de l'acier en rouille,
- fissuration d'un laiton en présence d'ammoniaque,
- corrosion à chaud d'un superalliage dans une turbine à gaz,
- dégradation du PVC par le rayonnement ultraviolet,
- attaques des briques réfractaires par les laitiers,
- attaque d'un verre minéral par une solution alcaline.

Selon le point de vue de l'ingénieur, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement [1]. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible: elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique.

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [2]. La corrosion d'un métal ou d'un alliage pouvant être de différentes formes: uniforme, localisée, etc..., peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion: chimique, électrochimique ou bactérienne.

Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces dernières visent une économie de matière et d'énergie auxquelles s'ajoutent de nombreuses contraintes. Toute solution efficace et durable ne peut-être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, notamment des contraintes économiques et des critères scientifiques.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion).

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît, une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan du prix de revient. Cependant, des conditions d'application abusives peuvent entraîner des conséquences dangereuses.

II. Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion:

II.1. Historique :

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y'a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « Protectors ». En 1945, on comptait moins de 30 papiers traitant des inhibiteurs. Dans un article de 1948 [3], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux- ci traitaient entre autre de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers...

Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et d'autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [4].

II.2. Définition:

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par le National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « Une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration[5].

Une telle définition ne saurait être parfaite ; elle évite cependant de considérer comme inhibiteurs des additifs qui, tout en répondant à la seconde condition (diminution de la vitesse de corrosion), ne remplissent pas la première (par exemple, l'ajustement du pH par addition de base ou d'acide ne constitue pas un moyen d'inhibition au sens de la définition). A l'inverse, certains composés, qui devraient être exclus en toute rigueur par la définition, peuvent cependant être considérés comme des inhibiteurs (additifs consommant de l'oxygène= scavengers) [6]. Enfin, le sens donné par cette définition au terme inhibiteur interdit que l'inhibition de la corrosion soit interprétée dans un sens trop sémantique comme le ralentissement, par quelque moyen que ce soit, du processus de corrosion d'un métal (Exemple de l'incorporation d'un élément d'alliage dans un métal : le chrome n'est pas un inhibiteur du fer lorsqu'il entre dans la composition d'un acier inoxydable).

II.3. Conditions d'utilisation:

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection:

- Soit comme protection **permanente**: l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose [7].
- Soit comme protection **temporaire** pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage). Dans ce cas, le contrôle du système est à priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à faire.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection, protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

II.3.1. Fonctions essentielles:

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- abaisser la vitesse de corrosion

d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;

- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- être stable aux températures d'utilisation ;
- être efficace à faible concentration ;
- être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- être peu onéreux.

II.3.2. Utilisations industrielles courantes:

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec, comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport. A tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations .
- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe ;
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

III. Les classes d'inhibiteurs:

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières (**figure I.1**).

Fig.II.1. Classement des inhibiteurs de la corrosion

Des classements simples peuvent être proposés [8] :

- Soit à partir de la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes)
- Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur).

III.1. Nature de l'inhibiteur:**III.1.1. Les inhibiteurs organiques:**

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en terme d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celles d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [9]. Ils possèdent au moins un atome servant de

centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thiourée, mercaptans, Sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud.

III.1.2. Les inhibiteurs minéraux:

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, [10-11].

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{2+} , Zr^{2+} , Fe^{2+} ) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [12].

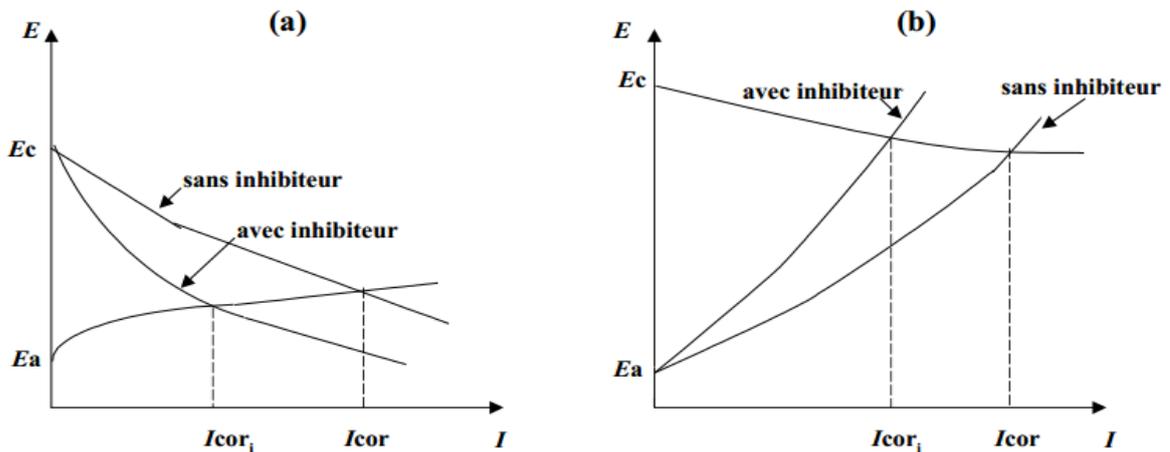


Fig.II.2. a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique.

III.2. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion:

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (Métal + solution) en présence duquel il se trouvera.

III.2.1. Généralités:

Quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs :

- La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires.

(Transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charge électronique) .

- L'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électroactives

(Oxygène, protons, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface (au contact du métal ou dans la zone contiguë à celle-ci).

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme :

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. Dans le cas, des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordial .

• **Lerenforcement d'une barrière préexistante :**

En général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde: ces sels étant des produits de corrosion .

• **La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif :**

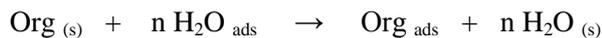
Ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins.

Il est clair, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect morphologique (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure inter faciale). Il est également clair que le mécanisme d'action va se différencier fortement en fonction des caractéristiques du pH du milieu.

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

III.2.2. Mode d'action des inhibiteurs de la corrosion en milieu acide :

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. D'après Bockris [13], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



Où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau.

L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle de la molécule organique est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par:

- L'étude des isothermes d'adsorption,
- L'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photo-électrons.

La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

Type d'adsorption:

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la Chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [14].

1. Adsorption physique:

L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0) [15].

Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à E_0 , l'adsorption des cations est favorisée. Les anions sont adsorbés aisément quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à E_0 .

Le phénomène de synergie [10] observé dans l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide sulfurique par les cations ammoniums quaternaires, en présence des ions chlorures est interprété par la position de E_0 . Dans ce cas, l'inhibition est plus importante en présence des anions et des cations adsorbés que dans le cas où seuls les cations seraient adsorbés. Au potentiel de corrosion du fer en milieu H_2SO_4 , la charge du métal est positive et seule une très faible quantité des cations d'inhibiteurs s'adsorbe. Si on ajoute des ions chlorures à la solution acide, ils s'adsorbent à la surface du fer et déplacent E_0 vers des valeurs plus positives. Ainsi, l'anion Cl^- facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur. Ce résultat explique la plus forte efficacité inhibitrice, de plusieurs cations organiques, de la corrosion du fer en milieu HCl comparée à celle obtenue en milieu H_2SO_4 [16].

2. Chimisorption:

La chimisorption est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal.

Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination.

La Chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus lent, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

La liaison avec transfert d'électrons dépend clairement de la nature du métal à protéger. En effet, le transfert d'électrons est typique pour les métaux de transition ayant des orbitales "d" vacantes de faible énergie. Ces métaux sont considérés comme des accepteurs d'électrons ou "acides de Lewis".

Dans le cas d'un inhibiteur organique, le transfert d'électrons se fait par l'intermédiaire des orbitales ayant des électrons faiblement liés. Cette situation peut se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons. Le transfert est, par ailleurs, favorisé par la présence d'hétéroatomes avec des paires libres d'électrons.

IV. Structure moléculaire des inhibiteurs :

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [17, 18]. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou mixte en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que -NH_2 (amine), -SH (mercapto), -OH (hydroxyle), -PO_3^{2-} (phosphonate)...

La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (figure I.3).

Notons que les chélates peuvent être formés à la surface du métal lorsque le composé organique contient plus d'un groupement fonctionnel, pouvant chacun former des liaisons avec les atomes du métal (chélation ou pontage: cf. Figure I.3) [19].

Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer:

- L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution [20],
- L'influence exercée par le poids moléculaire [21],
- L'importance de la configuration moléculaire [22].

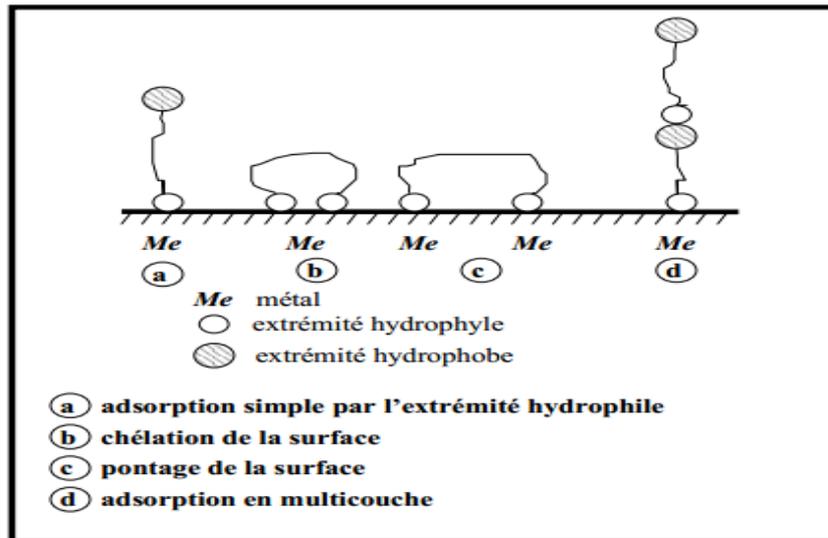


Fig.II.3. Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

IV.1. Influence de la densité électronique :

L'inhibition en milieu acide implique généralement une Chimisorption de l'inhibiteur. Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'efficacité de l'inhibition varie inversement avec l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [23,24]. Elle augmente donc dans l'ordre suivant:



Les composés organiques insaturés (à double ou triple liaison) sont porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec les atomes métalliques. Ces liaisons se feront préférentiellement avec une surface métallique chargée positivement. La présence d'une liaison insaturée peut donc être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons π) ou négativement (cation). Souvent, d'autres facteurs, et plus particulièrement des effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques. Il n'existe alors pas de corrélation simple entre la densité électronique sur l'atome fonctionnel et l'efficacité inhibitrice.

IV.2. Influence de la concentration:

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des deux isothermes classiques suivantes:

❖ **Langmuir:**

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [8]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$,

$$V_{ads} = k_{ads}(1-\theta) C_{inh} \quad (1)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé:

$$V_{des} = k_{des}\theta \quad (2)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{ads}(1-\theta) C_{inh} = k_{des}\theta \quad (3)$$

La fraction de sites occupés θ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

Dans cette équation, b désigne le coefficient d'adsorption.

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, on observe également une séparation de charges. La distribution des charges à l'interface dépend alors de nombreux facteurs: propriétés électroniques du solide, adsorption de molécules d'eau ou de cations hydratés et chimisorption d'anions. On appelle double couche électrique, ou simplement double couche, la zone d'interface contenant une séparation de charges.

Selon le potentiel appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte. La composition de la double couche dépend donc du potentiel et de la nature chimique des ions présents, mais la neutralité électrique reste une condition toujours valable. La figure I.4 montre le schéma d'une telle région, dans un cas où l'excès de charges négatives se trouve dans le métal [25].

L'eau est une molécule dipolaire. Lors de son adsorption, elle s'oriente en fonction des charges situées à la surface. Les cations dissous sont généralement hydratés. Ils ne peuvent, de ce fait, pas approcher la surface à une distance inférieure au rayon de la sphère d'hydratation.

Les anions, par contre, sont rarement hydratés. Malgré leur charge négative, ils peuvent s'adsorber (Chimisorption) même sur un métal chargé négativement et remplacent ainsi des molécules d'eau sur la surface.

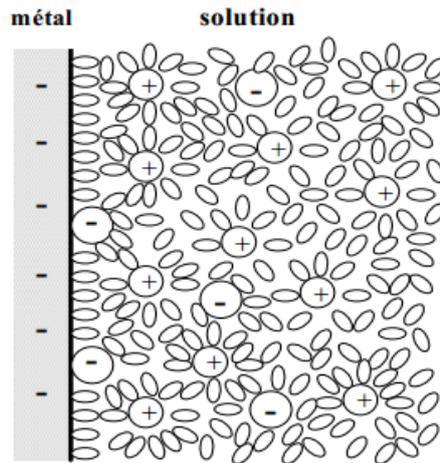


Fig.II.4. Double couche à l'interface métal-solution en présence d'anions chimisorbés

Par définition, la double couche correspond à la région inter faciale où il se produit une séparation des charges. Sa neutralité électrique exige, qu'en valeur absolue, la charge du métal par unité de surface (q_m) équivaut à celle de l'électrolyte adjacent (q_s) et que leur signe soit opposé. Le comportement électrique d'une interface métal-électrolyte s'apparente ainsi à une capacité branchée en parallèle avec une résistance appelée résistance de transfert de charges.

Un modèle simple permet de relier la capacité de la double couche d'un métal au recouvrement de sa surface par l'inhibiteur. On considère que la capacité de la double couche en présence d'inhibiteur est la somme de deux termes : la capacité du double couche en l'absence d'inhibiteur $C_{dl,\theta=0}$ multiplié par la fraction de surface non couverte $(1-\theta)$, et la capacité de la double couche d'une surface entièrement couverte $C_{dl,\theta=1}$ multipliée par le recouvrement θ .

$$C_{dl,\theta} = (1-\theta)C_{dl,\theta=0} + \theta C_{dl,\theta=1} \quad (6)$$

Le recouvrement θ est donné par la formule:

On peut aussi déterminer θ en mesurant la densité de courant de corrosion, dont la valeur est normalement plus faible en présence d'inhibiteur. Pour autant que les parties de surface couvertes et non couvertes contribuent de façon additive à l'inhibition, la densité de courant de corrosion d'une électrode partiellement recouverte i_{cor} vaut:

$$i_{cor, \theta} = (1-\theta) i_{cor, \theta=0} + \theta i_{cor, \theta=1} \quad (8)$$

Où $i_{cor, \theta=0}$ représente la densité de courant de corrosion en l'absence d'inhibiteur et $i_{cor, \theta=1}$ la densité de courant de corrosion d'une surface entièrement recouverte. On obtient:

❖ Temkin:

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbant est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est:

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, b désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

V. Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux:

D'une manière générale, pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre, les dérivés azotés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions [26]. Pour les études des métaux ferreux, en milieux neutres ou alcalins, les inhibiteurs de corrosion sont divers et variés ; ces derniers sont répertoriés dans le tableau I.1 .

Tableau.II.2. Inhibiteurs les plus utilisés pour la protection des métaux ferreux

Molécules inhibitrices	Matériau
Amine grasse, polyamine	Acier(C3)
Phosphonates et acides phosphonique	Acier(C3)
Alkylamine	Fer (99,99%)
Acides phosphonique / Amine grasse ou acide polyacrylique/Amine	Acier43et
Alkylimidazole	Acier(C3)
Amine grasse/Sels d'acide/ Phosphonocarboxylique	Acier(C3)
Phosphonates	Acier
Benzimidazol	Acier(C3)
Acide phosphoniques	Acier(C2)

Conclusion et position du problème :

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte important contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition fonction du milieu d'étude.

En particulier, pour la protection des métaux et alliages ferreux, les inhibiteurs à base de phosphonate, présentent des pouvoirs protecteurs satisfaisants et sont actuellement largement utilisés, notamment en raison de leur faible toxicité vis-à-vis de l'environnement.

D'après cette synthèse bibliographique, l'exploitation de l'inhibition de la corrosion par utilisation des phosphonates en milieu acide reste modeste.

Dans ce sens, nous nous proposons de faire une étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu acide (HCl) par l'utilisation de polyéthylène-imineméthylène phosphonic acide(PEIMPA)

Références bibliographiques :

- [1] R.M. Latanision, Mater. Perform., 26, 9 (1987).
- [2] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie générale, Masson Editeurs, (1969).
- [3] H.E. Waldrip, Present Day Aspects of Condensate Well Corrosion. Corrosion, 4, 611 (1948).
- [3] labjar Najoua, Thèse de doctorat, univrsité de RABAT , MAROC.
- [4] E. Hamner Norman, Scope and importance of inhibitor technology. In : Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA : National Association of Corrosion Engineers, 28 (1973).
- [5] NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 4, 1, 79 (1965).
- [6] C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'Ingénieur, COR 1005.
- [7] E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6, 432 (1975).
- [8] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford, 489, (1993).
- [9] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebère Inhibiteurs de corrosion. In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et Anticorrosion ,Hernès Science Publications, Paris, 245, (2002).
- [10] I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, (1981)
- [11] G.H. Nancollas, Corrosion, 39, 3, 77 (1983).
- [12] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo 10179 (2002).
- [13] J.O'M. Bockris, D.A.D. Swinkels, J. Electrochem. Soc., 111, 736 (1965).
- [14] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 453 (1980).
- [15] L.I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London,147 (1962).

- [16] T. Murakawa, N. Hackerman, *Corros. Sci.*, 4, 387 (1964).
- [17] B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan, N. Subramyan, *Br. Corros. J.*, 5, 270 (1970).
- [18] A. Lgamri Thèse de doctorat, Faculté des Sciences de Rabat, N°d'ordre: 1877 (2000).
- [19] D. C. Zoher, *Mater. Perform.*, 15, 33 (1976).
- [20] R. R. Annand, R.M. Hurd, N. Hacherman, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 138 (1965).
- [21] G. Trabaneli, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, *Werkstoffe und Korrosion*, 20, 407 (1968).
- [22] F. Zucchi, G. Trabaneli, G. Gullini, *Eletrochimica Metallorm*, 3, 407 (1968).
- [23] E. McCafferty, *Corrosion Control by Coatings*, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., 279 (1979).
- [24] G. Trabaneli, *Corrosion Mechanisms*, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, 119 (1987).
- [25] K.J. Kretchner, C.H. Hamman, B. Fassbinder, *Electroanal. And Interf. Chem.*, 60, 231 (1975).
- [26] B. Assouli Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 164 p. N°:02ISAL0103 (2002).
- [27] M. Duprat, F. Dabosi, F. Moran, S. Rocher, *Corrosion-Nace*, 37, 262 (1981).
- [28] X.H. To, N. Pebere, N. Pelapat, B. Boutevin, Y. Hervaud, *Corros. Sci.*, 39, 1925 (1997).
- [29] N. Tsuji, K. Nozawa, *Corros. Sci.*, 42, 1523 (2000).
- [30] F. Mansfeld, M.W. Kendig, W. J. Lorenz, *J. Electrochem. Soc.*, 32, 290 (1985).
- [31] A. Shriiri, M. Etman, F. Dabosi, *Electrochim. Acta.*, 41, 429 (1996).
- [32] N. Ochoa, G. Baril, F. Moran, N. Pebere, *J. Appl. Electrochem.*, 32, 497 (2002).
- [33] S.H. Shim, D.A. Johnson, B.E. Moriarty. In: *NACE Corrosion'88 Meeting*, March 21-25, Saint-Louis, Missouri (USA) (1988).
- [34] R. Tourir, N. Dkhireche, M. Ebn Touhami, M. Sfaira, O. Senhaji, J.J. Robin, B. Boutevin, M. Cherkaoui, *Mat. Chem. Phys.*, (In press), (2010).
- [35] D.A. Lopez, W.H. Schreiner, S.R. De Sanchez, S.N. Simison, *Appl. Surf. Sci.*, 207, 69 (2003).

CHAPITRE III
Partie Expérimentale

III.I. Introduction:

La méthode gravimétrique est met en œuvre, pour la connaissance des mécanismes de corrosion de l'acier C38 en milieu acide en l'absence et en présence d'une molécule inhibitrice (PEIMPA), et de déterminer, l'efficacité de cette molécule et son effet sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide (HCl 1M).

III.2 Conditions expérimentales:

III.2.1 Matériaux utilisés:

Lors de cette étude, nous avons utilisé des échantillons d'acier au carbone dont la composition est donnée dans le Tableau II.1

Tableau III.1. Teneurs en masse des impuretés présentes dans l'acier:

Eléments	S	C	Si	Mn	P	Fe
(%) massique	0,035	0,37	0,15-0,35	0,5-1,0	0,035	balance

III.2.2 Préparations des solutions:

La solution corrosive est une solution HCl 1M, obtenue par dilution de l'acide concentré à 25% de marque **RIEDEL-DE HAEN** avec de l'eau distillée.

L'inhibiteur utilisé dans cette étude le **polyéthylèneimine méthyle phosphonic acid** symbolisé par (**PEIMPA**), et présente la formule développée suivante :

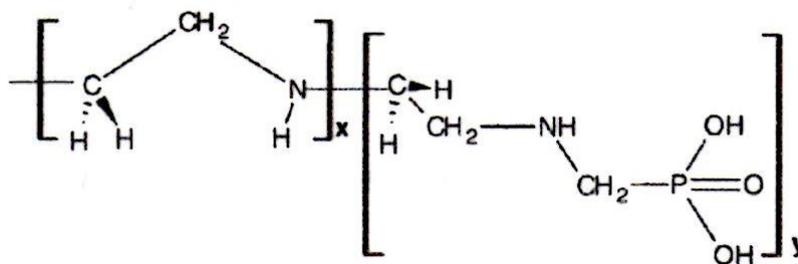


Figure III.1. Structure du polyéthylèneimine méthyle phosphonic acid (PEIMPA).

La synthèse et la caractérisation de ce produit ont été réalisées par le Pr ABDERAHIM Omar du laboratoire de Séparation et Technologie de Séparation de l'université de Tlemcen. Ces derniers sont trouvées on annexe.

La gamme de concentrations utilisées est de 20 ppm à 50 ppm.

Les échantillons d'acier sont polis, avant immersion dans les solutions, par polissage aux papiers abrasifs au carbure de silicium jusqu'au grade 1000, puis ils sont rincés à l'eau distillée, dégraissés par l'éthanol et séchés à l'air ambiant avant l'utilisation.

La vitesse de corrosion de l'acier est déterminée par gravimétrie dans l'acide chlorhydrique HCL 1M sans et avec addition d'inhibiteur testé a différentes concentration et a température égale à 30°C, Cette méthode consiste à mesurer la perte de masse Δm des échantillons de surface d'aire S pendant le temps t d'immersion de l'échantillon dans une solution corrosive, dans le diapositive expérimentale est schématisé comme suit :

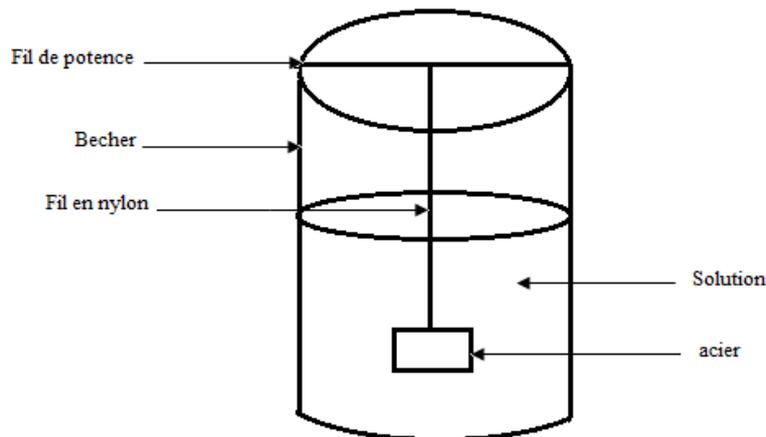


Figure III.2. Diapositive expérimentale utilisé pour la gravimétrie

La vitesse de corrosion est donnée par l'expression suivante :

$$W = \Delta m / t \cdot S \quad (\text{III.1})$$

Où W ($\text{mg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$) : la vitesse de la corrosion, Δm (mg) : la perte de masse

S (cm^2) : la surface immergée, t (h) : le temps.

L'efficacité inhibitrice est évaluée par l'intermédiaire de la mesure de la vitesse de la corrosion avec et sans ajout de l'inhibiteur. Le taux d'inhibition P est calculé par la relation classique suivante :

$$P(\%) = \frac{W_0 - W_{inh}}{W_0} \times 100 \quad \text{III.2}$$

où W_0 et W_{inh} sont respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$) en absence et en présence de l'inhibiteur .

III.3 Résultats et discussion:

III.3.1 Etude de l'effet de la concentration d'inhibiteur:

Les mesures de perte de masse sont une première approche de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique.

Le Tableau III.2 résume les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie à différentes concentrations en inhibiteur (PEIMPA) dans HCl 1 M.

Tableau III. 2. Vitesse de corrosion de l'acier C38 dans HCL 1M sons et avec addition (PEIMPA) différentes concentrations et efficacités inhibitrices.

Concentration ppm	$V_{\text{corr}}(\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1})$	P(%)
Blanc	0.703
20 ppm	0.120	82.93
30 ppm	0.1049	85.07
40 ppm	0.0935	86.69
50 ppm	0.0695	90.11
100 ppm	0.1043	85.16

L'analyse de ce tableau nous permet de constater que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion ; cette diminution est importante même a faible concentration (50 ppm). L'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration et atteint une valeur au voisinage 90,11 %.

La figure III.2représente l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier immergé dans HCL 1M en fonction de différente concentration de l'inhibiteur sous étudié.

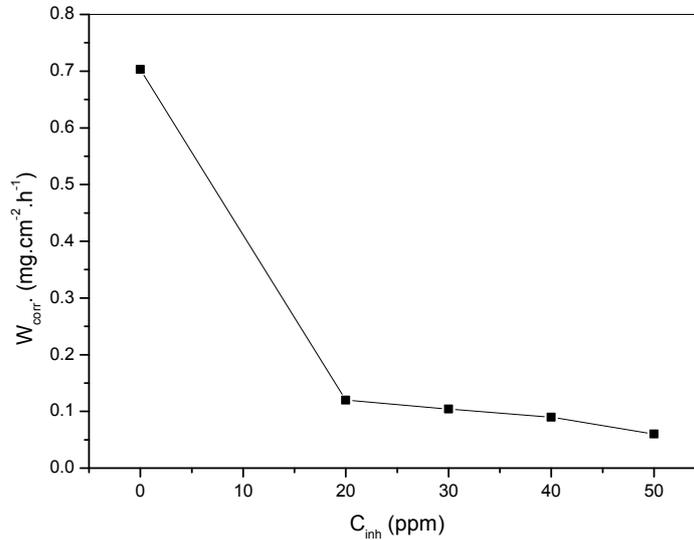


Figure III.3.Variation de la vitesse de corrosion de l'acier C38 dans HCL 1M sons et avec addition de (PEIMPA).

La figure précédente montre clairement que la vitesse de corrosion diminue en présence d'inhibiteur ; cela peut être du a la fixation des molécules d'inhibiteur de plus en plus sur la surface de métal.

La figure III.3.représente l'évaluation du taux d'inhibiteur en fonction de la concentration en inhibiteur.On voit clairement que le taux d'inhibition de (PEIMPA) augmente proportionnellement avec la concentration jusqu' un maximum d'inhibition. Ce phénomène peut être attribué à l'augmentation d'épaisseur du film protecteur formé par les molécules d'inhibiteur toute en bloquant les sites actifs du métal et en réduisant les réactions de réduction d'hydrogène.

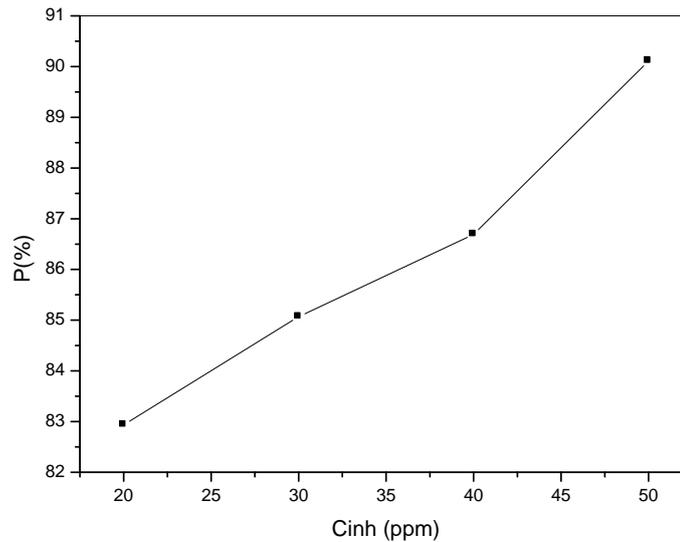


Figure III.4. Variation du taux d'inhibition de l'acier C38 dans HCL 1M en présence des différentes concentrations en (PEIMPA) a T=30°C.

Isothermes adsorption :

Il est à signaler que l'inhibiteur de la corrosion des métaux par les composés organique est expliqué par leur adsorption sur ces derniers. L'adsorption est sous trois formes très connues : la physisorption, l'adsorption chimique ou une adsorption mixte c'est-à-dire qu'on a une physisorption ayant tendance à une chimisorption ou l'inverse. Elle dépend de plusieurs facteurs citons parmi eux : la charge du métal, de sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte, etc....

Il est généralement admis, que le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales « d » insaturées de la surface du métal permettant de former, respectivement, des liaisons datives et des liaisons covalentes.

La vitesse de corrosion apparente de l'acier inhibé est proportionnelle au rapport de la perte de la surface couverte, θ , et de celle non couverte $(1 - \theta)$, par inhibiteur.

Le taux de couvrement θ pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu acide est évalué par des mesures gravimétriques en utilisant l'équation :

Où W_{inh} est la vitesse de corrosion en présence d'une concentration d'inhibiteur et W_0 est la vitesse de corrosion dans l'acide seul.

En ne supposant que l'adsorption de l'inhibiteur **PEIMPA** suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir, le taux de couvremet de la surface métallique et donné par la relation :

Où K désigne le coefficient d'adsorption ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption et C la concentration de l'inhibiteur.

Le réaménagement de cette équation donne :

La figure III.4 suivante montre que la variation de rapport $\frac{C}{\theta}$ en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire.

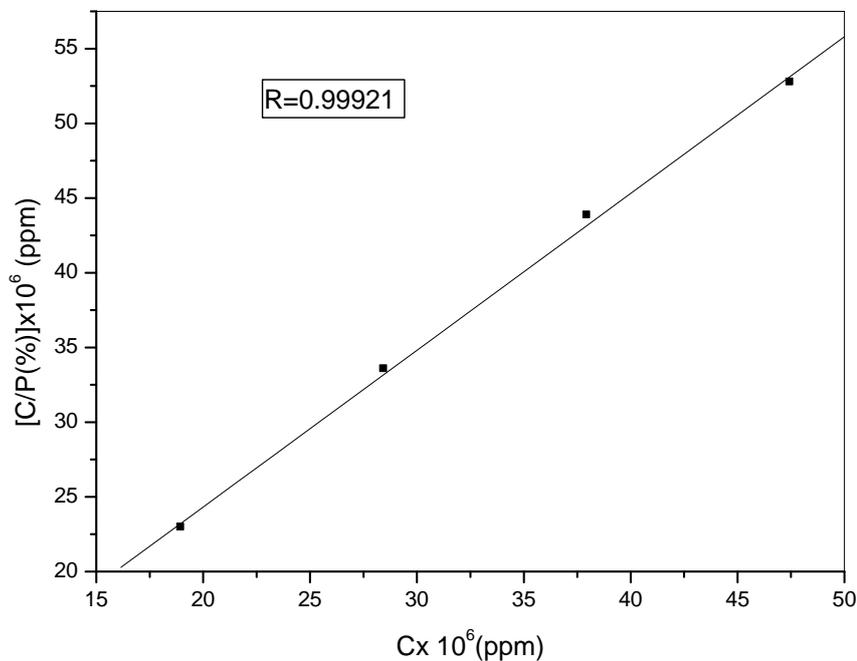


Figure III.5. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier C38 dans HCL 1M a différentes concentration en PEIMPA à 30°C.

En milieu chlorhydrique, la courbe C_{inh}/θ en fonction de la concentration C_{inh} en (PEIMPA) à 30°C est linéaire (figure III.4.), cela montre que l'adsorption de (PEIMPA) à la surface de l'acier C38 en milieu chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. , le facteur de régression et de $R= 0,99921$ La valeur du coefficient d'adsorption obtenue en extrapolant la droite à l'axe $\frac{C}{\theta}$ (mesure gravimétrique) est $K= 3.10^5$ L / mole.

La constante d'adsorption K_{est} liée à l'énergie libre standard adsorption (ΔG_{ads}^0) par l'équation suivante :

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.l^{-1}) [1], à partir de la relation précédente, la valeur de ΔG_{ads}^0 trouvée est de l'ordre de -52.55 KJ mol^{-1} .

La valeur négative de ΔG_{ads}^0 indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée à la surface métallique. Généralement, les valeurs absolues de ΔG_{ads}^0 , voisines de 20 KJ mol^{-1} ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de 40 KJ mol^{-1} ou

supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [2,3].

La valeur absolue de ΔG_{ads}^0 calculée est supérieure à 20 KJ mol^{-1} (égale à 52.55 KJ mol^{-1}), laissons supposer que ce dernier est chimisorbé sur la surface de l'acier.

II.3.2. Influence de la température:

La température est l'un des facteurs pouvant modifier à la fois le comportement des inhibiteurs et des substrats dans un milieu agressif donné. Les composés organiques ou les complexes formés peuvent se dissoudre plus facilement quand la température augmente. L'augmentation de la température peut ainsi provoquer un affaiblissement de la résistance à la corrosion [3]. Elle peut également inverser l'action de plusieurs facteurs par exemple, une élévation de la température fait augmenter la vitesse de diffusion et uniformiser les surfaces, empêche l'apparition des zones cathodiques et anodiques bien distinctes.

Dans l'objectif d'examiner l'influence de ce paramètre sur l'efficacité inhibitrice du PEIMPA, nous avons réalisé, dans l'intervalle de température allant de 20 à 50°C, des mesures gravimétriques de l'acier dans HCl 1 M sans et avec addition de l'inhibiteur à une concentration de 40ppm pendant 2h

d'immersion. Les valeurs des vitesses de corrosion de l'acier dans HCl 1 M sans et avec ajout de l'inhibiteur ainsi que l'efficacité inhibitrice sont données dans le Tableau II.3.

Tableau III.3. Valeurs des vitesses de corrosion et l'efficacité inhibitrice de PEIMPA en fonction de la température.

T(K)	Vitesse de corrosion (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)		P/ (%)
	HCl 1M	PEIMPA 40ppm	
293	0.908	0.171	85.41
303	1.051	0.145	86.20
313	1.799	0.135	90.49
323	2.843	0.05	98.24

En analysant ce tableau nous remarquons que l'efficacité inhibitrice augmente avec la température dans l'intervalle de 20-50°C, ce qui confirme la nature chimique de l'adsorption [4].

La dépendance de la vitesse de corrosion (W) avec la température est exprimée par l'équation d'Arrhenius :

$$W = K \exp(-E_a/RT) \quad (\text{II.12})$$

Où E_a est l'énergie d'activation apparente, R la constante des gaz parfait et K une constante.

La Figure II.13 illustre la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température. Cette figure montre que la variation est sensiblement linéaire (les coefficients de régression varient de 0,99119 à 0,99591) en présence et en absence du PEIMPA.

Les valeurs des pentes des droites obtenues nous ont permis de calculer les différentes énergies d'activations apparentes E_a en utilisant la forme logarithmique de l'équation d'Arrhenius :

$$\log W = -\frac{E_a}{2,303.RT} + \text{const} \quad (\text{II.13})$$

Les valeurs de E_a trouvées pour l'acide seul et le mélange acide+PEIMPA sont respectivement 46.3 et 104.27 KJ/mole .De ces valeurs on constate que la présence de l'inhibiteur cause une augmentation de

l'énergie d'activation. Ce phénomène est rapporté comme étant une caractéristique d'un phénomène de physisorption de l'inhibiteur à la surface du métal.

Nous remarquons par ailleurs que l'efficacité inhibitrice augmente avec la température. Ce phénomène peut être expliqué par une chimisorption du film inhibiteur [5].

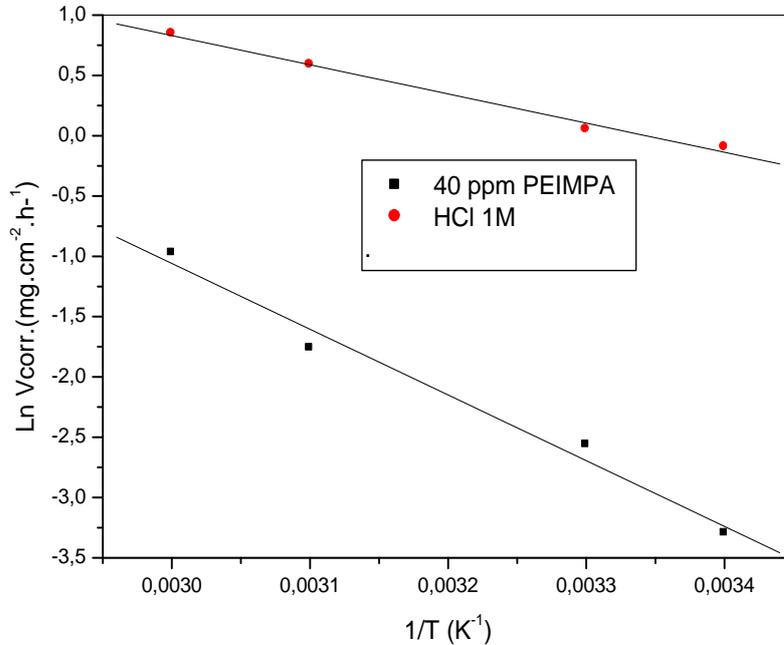


Figure. III.6. droites d'Arrhenius sans et avec addition de PEIMPA à 40ppm

Rappelons aussi que, Szauer, Brandt et Foroulis [6,7] considèrent que la basse énergie d'activation du processus de corrosion en présence de l'inhibition en comparaison avec celle en son absence est attribuée à la chimisorption contrairement à l'adsorption physique qui est généralement accompagnée par une augmentation de E_a en présence des inhibiteurs.

Il est intéressant de noter dans ce contexte que Radovici [8] a classé les inhibiteurs, selon l'effet de la température, en trois groupes :

* Le premier groupe est formé à partir des inhibiteurs dont l'efficacité inhibitrice diminue lorsque la température augmente. La valeur de E_a dans ce cas est plus grande que celle relative à la solution d'acide exempte d'inhibiteur.

* Le deuxième groupe d'inhibiteurs est caractérisé par une efficacité inhibitrice indépendante de la variation de la température. L'énergie d'activation apparente ne change pas.

* Le troisième groupe d'inhibiteurs concerne ceux dont l'efficacité inhibitrice augmente avec la température, Ici E_a du processus diminue en présence des inhibiteurs de ce type. Ceci témoigne, de l'existence d'un type d'adsorption spécifique des inhibiteurs.

Références bibliographiques :

- [1] J. Flis, T. Zakroczymski, J. Electrochem. Soc., 143, 2458 (1996).
- [2] F.M. Donahue et K. Nobe, J. Electrochem. Soc., 112, 886 (1965).
- [3] E. Kamis, F. Bellucci, R.M. Latanision, E.S.H.El-Ashry, Corrosion, 47, 677 (1991).
- [4] MERAH Salah, mémoire de magister, université de TLEMCEM.ALGERIE.
- [5] A.Popova, E.Sokolova, S.Raicheva et M.Christov, Corros.Sci., 45(2003)33.
- [6] T.Szauer, A. Brandt, Electrochim. Acta. , 26(1981)1209.
- [7] Z.A.Foroulis, Proceeding of 7th European Corrosion Inhibitors, Ferrara, 1990, p144.
- [8] O.Radovici, Proceeding of the 2nd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, 1965, p178.

Conclusion

Le travail que nous avons réalisé à portée sur l'étude de l'influence d'un composé organique phosphaté le Polyethyleneiminephosphonique acide(PEIMPA) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M. Ce composé présente un certain nombre de caractéristiques, notamment la présence des électrons π délocalisés, et des hétéros atomes tels que l'atome d'azote, d'oxygène et du Phosphore.

L'étude que nous avons menée a été effectuée en faisant appel à la méthode gravimétrique.

Les résultats obtenus ont révélé que le composé testé est performant contre la corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M et que son efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de sa concentration pour atteindre une valeur optimale qui est de 90.11%.

L'étude de l'effet de la température a montré qu'elle influe positivement sur l'efficacité inhibitrice du composé testé. Ce résultat nous laisse penser que l'élévation de la température intervient sur le mécanisme d'adsorption de ce composé.

Concernant le mode d'adsorption sur la surface de l'acier, les résultats trouvés ont vérifié le modèle isotherme de Langmuir pour le composé étudié en milieu HCl 1 M.

En fin il est souhaitable que cette étude soit poursuivie en faisant appel par exemples aux techniques électrochimiques et de caractérisation de surface et ceci afin de vérifier la nature de l'adsorption du composé testé sur la surface du métal.

Liste des figures

Chapite.I

Figure I. 1 : La formule de Ciliatineet Homociliatine.....	4
FigureI.2 : La formule Général de l'ester d'acide phosphonique.....	7
FigureI.3:La formule de l'acide phosphoniques et phosphonate.....	7
Figure I.4: Acide 2-aminoéthylphosphonique (AEP).....	8
FigureI.5: Réaction de Michaelis-Arbuzov.....	9
FigureI.6: Mécanisme de la réaction de Michaelis-Arbuzov.....	9
Figure I.7: Principales stratégies pour la synthèse de dérivés α -aminophosphonates.....	10
FigureI.8: Réaction de Kabachnik-Fields.....	10
FigureI.9: Mécanisme proposé pour la réaction de Kabachnik-Fields.....	11
Figure I.10: Réaction de Pudovik catalysée par CdI_2	12
FigureI.11: Réaction de Mitsunobu.....	12
Figure I.12:Aminophosphonates utilisés quotidiennement.....	15
Figure I.13:(A) alaphosphine (B) fosinopril.....	16
FigureI.14 : Didésoxynucléosides.....	17
FigureI.15 : la formule de Samarium (^{153}Sm).....	18
Figure.I.16: HEDP (1-hydroxyethylene-1,1-diphosphonic acid).....	19
Figure.I.17: ATMP (aminotrimethylene- phosphonic acid).....	19
Figure.I.18: EDTMP (ethylenediaminetetra (methylenephosphonic acid).....	20
Figure.I.19: DTPMP (diethylenetriamine-pentamethylenephosphonic acid).....	20

Chapitre II

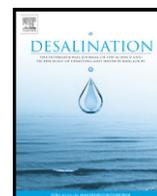
Fig. II .1. Classement des inhibiteurs de la corrosion.....	34
Fig.II.2. a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique	
et b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique.....	35
Fig.II.3. Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.....	40
Fig.II.4. Double couche à l'interface métal-solution en présence d'anions chimisorbés.....	42

Chapitre III

Figure III.1. Structure polyethyleneimine methylene phosphonic acid (PEMPA).....	49
Figure III.2. Diapositive expérimentale utilisé pour la gravimétrie	50
Figure III.3. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier C38 dans HCL 1M sans et avec addition de (PEIMPA).....	52
Figure III.4. Variation du taux d'inhibition de l'acier C38 dans HCL 1M en présence des différentes concentrations en (PEIMPA) a T=30°C.....	53
Figure III.5. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier C38 dans HCL 1M a différentes concentration en PEIMPA à 30°C.....	54
Figure.1 III.6. droites d'Arrhenius sans et avec addition de PEIMPA à 40ppm	57

ANNEXE

Synthèse et caractérisation du Polyethyleneiminemethylenephosphonic acid



Removal of copper ions from aqueous solutions by a new sorbent: Polyethyleneiminemethylene phosphonic acid

Nacer Ferrah^a, Omar Abderrahim^a, Mohamed Amine Didi^{a,*}, Didier Villemin^b

^a Laboratory of Separation and Purification Technology, Department of Chemistry, Tlemcen University, Box 119, Tlemcen, Algeria

^b Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique, UMR CNRS 6507, INC3M, FR 3038, ENSICAEN and Université de Caen, 14050 Caen, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 August 2010
Received in revised form 18 November 2010
Accepted 19 November 2010
Available online 14 December 2010

Keywords:

Phosphonic acid
Copper(II)
Adsorption
Removal
Isotherms

ABSTRACT

The sorption of copper(II) from sulphate medium on an extractant polymer containing phosphonic acid has been studied in batch mode. Since the extraction kinetics were fast, with a mixture of 0.01 g of extractant and 5 mL of copper(II) 31.75 mg/L solution, extraction equilibrium was reached within 20 min of mixing. The sorption process follows a pseudo-second-order kinetics. The influence of some parameters such as initial copper(II) ion concentration, initial pH of aqueous solution, ion strength and copper salt nature on the amounts of Cu(II) sorbed with the phosphonic acid polymer have been studied at fixed temperature (25 ± 2 °C). The optimum pH value level for quantitative sorption was between 4.5 and 5.9. The sorption capacity of the phosphonic acid polymer is 85.69 mg/g. Adsorption equilibrium data were calculated for Langmuir and Freundlich isotherms. It was found that the sorption of Cu(II) was better suited to the Langmuir adsorption model than the Freundlich adsorption model. The effects of anions on Cu(II) sorption were dependent on anion types and were apparently related to the altered surface properties caused by anion adsorption and/or the formation of anion Copper(II) complexes. Regeneration of the new extractant was realized by washing in medium acidic media.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

Contents

1.	Introduction	18
2.	Experimental	18
2.1.	Reagents	18
2.2.	Preparation of polyethyleneiminemethylene phosphonic acid	18
2.3.	Instrumentations	18
2.4.	Methods	18
2.4.1.	Effect of the agitation time	18
2.4.2.	Effect of initial solution pH	19
2.4.3.	Effect of initial copper(II) concentration	19
2.4.4.	Effect of ionic strength	19
2.4.5.	Effect of the nature of copper salt	19
2.4.6.	Adsorption kinetics	19
3.	Results and discussion	19
3.1.	Characteristics of polyethyleneiminemethylene phosphonic acid	19
3.2.	Effect of agitation time.	19
3.2.1.	Kinetics of adsorption	20
3.2.2.	Intra-particle diffusion	20
3.3.	Effect of copper concentration	21
3.3.1.	Sorption capacity	21
3.3.2.	Isotherm adsorption	21
3.3.3.	Effect of pH.	21
3.3.4.	Adsorption mechanism	22

* Corresponding author. Tel.: +213 5 52 63 92 37; fax: +213 43 28 65 30.

E-mail addresses: abderrahimomar@yahoo.fr (O. Abderrahim), madidi13@yahoo.fr (M.A. Didi).

3.4. Effect of ionic strength	22
3.5. Effect of the nature of copper salt.	22
3.6. Extractant regeneration	23
4. Conclusion	23
Acknowledgements	23
References	23

1. Introduction

Research and development in the treatment of copper by various processes were intensified in recent years. Many methods are available, such as precipitation, electrolysis, nano-filtration, liquid-liquid extraction, and supported liquid membrane [1,2]. However, most of the preconcentration/separation methods used for this purpose have some disadvantages such as the requirement for large amount of toxic solvents, time consuming nature of the procedures, probability of sample contamination, very sensitive to operational conditions, employment of environmentally unsafe and expensive chemical products [3,4].

Among those approaches, solid phase extraction by functionalized chelating resins is commonly used [5–7]. Functionalized chelating resins are easily regenerated from metal ions and they differ from activated carbon and ion exchange resins in their high selectivity in sorption processes [8]. For this purpose a large number of commercial sorbents are developed for use in industrial scale and many articles that cover a vast number of different chelating resins were reported [9–13].

Given the growing interest in the use of organophosphorus solid derivatives in solid extraction [14–16], we decided in the present work to functionalize a liquid polymer (Lupasol P[®]) supplied from BASF Corporation[®]. Lupasol P is polymeric amines mainly based on homopolymeric polyethylenimines; it is miscible in water at any concentration, is soluble in polar solvents, and has a strong surface active character. The dissolution of Lupasol P was decreased by grafting a phosphonic group on the polymeric skeleton using Moeldtizer–Irani reaction [17–19].

This new and insoluble material in water will then be used to sorb copper(II) ions from aqueous solutions. The influence of operating variables such as contact time, initial copper concentration, pH of aqueous solution, ionic strength and nature of copper salt on the equilibrium parameters was studied. The equilibrium and kinetic data of the adsorption processes were then analyzed in order to evaluate the ability of this new phosphonic acid to sorb copper ions and to study adsorption models which can describe this adsorption. The regeneration of the new extractant was realized by washing in medium acidic media.

2. Experimental

2.1. Reagents

Stock solutions of Cu(II) were prepared by dissolving copper sulphate pentahydrate or dichloride dihydrate in distilled water. These solutions were standardized, and working solutions of lower concentrations were obtained by dilution. Sulphuric acid, copper

sulphate pentahydrate, copper dichloride dihydrate, sodium chloride, sodium sulphate, hydrochloric acid 32%, nitric acid 65%, sodium hydroxide and formaldehyde 35% were purchased from Merck. Phosphorous acid (H₃PO₃) (98%) was supplied by Across Organics. Polyethylenimine (Lupasol P) is commercially available from BASF with a ratio of prim.:sec.:tert. amines (1:1.07:0.77) and a molecular weight (Mw) of 750000.

2.2. Preparation of polyethyleniminemethylene phosphonic acid

Polyethyleniminemethylene phosphonic acid polymer was synthesized (see Scheme 1) from commercially available Lupasol P (polyethylenimine) according to the Moedritzer–Irani reaction [18]. The synthesis was performed in distilled water under microwave irradiation [17]. In a quartz reactor, a mixture of polyethylenimine (Lupasol P, 80 mmoles, 3.44 g), phosphorous acid (80 mmoles, 6.68 g) and hydrochloric acid–water (1:1) solution (12 mL) was vigorously stirred and then irradiated (150 W) in a glass cylinder reactor for 1 min. A formaldehyde aqueous solution (160 mmoles) was added and irradiated for 8 min.

Then the precipitation was washed with distilled water to remove unreacted reagents. Finally, phosphonic-modified Lupasol P was washed three times with distilled water and ethanol. After dried, the solid was further pulverized to give a brown powder.

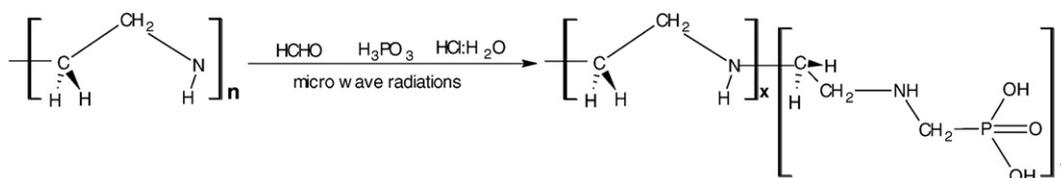
2.3. Instrumentations

Elemental analysis was carried on a Thermoquest C, H, N and S analyzer. P composition was determined by the Pujó-Pay M. method [20]. ¹³C {–¹H}, ³¹P {–¹H} and ¹H NMR spectra were measured on a Bruker AC 250 working at 250 MHz in D₂O/Na₂CO₃ solution. Infrared spectra were recorded on a Perkin–Elmer 684 IR spectrophotometer in KBr. pH measurements for all solutions were taken on a potentiometer Consort C 831 with combined glass electrode. Concentration of each metal in the aqueous phase was determined with a Perkin–Elmer atomic absorption spectrophotometer (Model A Analyst 300) at an appropriate wavelength without or after dilution.

2.4. Methods

2.4.1. Effect of the agitation time

Kinetic experiments were carried out by agitating 5.0 mL of copper (II) solution at two different concentrations, 31.75 and 63.5 mg/L, respectively, with 0.010 g of phosphonic acid polymer in a 100 mL beaker at 25 ± 2 °C at pH = 5.9 and at a constant agitation speed of 240 rounds per minute (rpm) for a time ranging from 3 to 60 min and



Scheme 1. Synthesis of polyethyleniminemethylene phosphonic acid from Lupasol P.

the amount of copper(II) remaining in solution was measured. All experiments were made at pH = 5.9 without adjustment.

2.4.2. Effect of initial solution pH

The effect of solution pH on the equilibrium uptake of copper(II) from aqueous solution by the phosphonic acid polymer was investigated between pH 1.1 and 5.9. The experiments were performed by adding a known weight of phosphonic acid polymer (0.010 g) into eight 100 mL beakers containing 5 mL of copper(II) solution and the pH of the solution adjusted using 1.0 M H₂SO₄. The flasks were shaken at 240 rpm at 25 ± 2 °C for 20 min.

2.4.3. Effect of initial copper(II) concentration

Kinetic experiments were carried out by agitating 5.0 mL of copper(II) solution of concentration ranging from 5.0 to 254 mg/L with 0.01 g of phosphonic acid polymer in a 100 mL beaker at 25 ± 2 °C at pH = 5.9 and at a constant agitation speed of 240 rpm for 20 min.

2.4.4. Effect of ionic strength

The effect of ionic strength of aqueous media on the equilibrium uptake of copper(II) from the aqueous solution by the phosphonic acid polymer (0.010 g) was investigated by adding, in a 100 mL beaker, a known weight of solid Na₂SO₄ or NaCl to 5 mL of 31.75 mg/L copper(II) solution at 25 ± 2 °C at pH = 5.9 and at a constant agitation speed of 240 rpm for 20 min.

2.4.5. Effect of the nature of copper salt

The effect of the nature of copper salt on the equilibrium uptake of copper(II) from the aqueous solution was investigated by shaking 0.010 g of phosphonic acid polymer and 5 mL of two different salts (CuSO₄ and CuCl₂) at different concentrations in a 100 mL beaker at 25 ± 2 °C and at a constant agitation speed of 240 rpm for 20 min.

2.4.6. Adsorption kinetics

In order to quantify the extent of uptake in adsorption kinetics the following four simple kinetic models were tested [21].

1. Lagergren's pseudo-first-order rate equation was expressed as follows:

$$\text{Log}(q_e - q) = \text{Log}q_e - \frac{k_1 \cdot t}{2.303} \quad (1)$$

where k_1 (1/min) is the equilibrium rate constant of the pseudo-first-order adsorption, q and q_e are the amount of Cu(II) adsorbed (mg/g) at time t and equilibrium time (20 min), respectively. The values of k_1 and q_e can be obtained from the intercept and slope of the plot of ($\text{Log}(q_e - q)$) versus ($t/2.303$).

2. A pseudo-second-order adsorption kinetic rate equation is

$$t/q = \frac{1}{k_2 q_e^2} + t/q_e \quad (2)$$

where k_2 (g/mg.min) is the rate constant of the pseudo-second-order adsorption. The values of k_2 and q_e were obtained from the intercept and slope of the plot of (t/q) versus t .

3. A second-order adsorption kinetic rate equation is

$$\frac{1}{q_e - q} = 1/q_e + k_3 t \quad (3)$$

where k_3 (g/mg.min) is the rate constant of the second-order adsorption. The values of k_3 and q_e can be obtained from the intercept and slope of the plot of ($1/(q_e - q)$) versus t .

4. Intra-particle diffusion model. The Morris–Weber model can be used to identify the existence of intra-particle diffusion. Intra-particle diffusion was characterized using the relationship

between amount of Cu(II) adsorbed (q) at time t and the square root of time ($t^{1/2}$) as shown below [22]:

$$q = k_4 \sqrt{t} + C \quad (4)$$

where k_4 is the rate constant of intra-particle transport (g/mg. min^{0.5}).

According to this model, if intra-particle diffusion is involved in the sorption process, then a plot of the uptake (q) versus the square root of time would result in a linear relationship. If this line passes through the origin, then intra-particle diffusion would be the rate-controlling step of the sorption process.

The percent Cu(II) removal, (%) was determined as follows:

$$\text{removal}(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\% \quad (5)$$

The metal uptake q (mg ion metal/g PEIMPA) was determined as follows:

$$q = (C_0 - C) \frac{V}{1000 m} \quad (6)$$

where C_0 and C are the initial and time metal ion concentration (mg/L), respectively, V the volume of solution (mL), and m is the phosphonic acid polymer weight (g).

3. Results and discussion

3.1. Characteristics of polyethyleneiminemethylene phosphonic acid

This new phosphonated polymer is found stable in a pH range of 0–14, inert against oxidizing reagents such as HNO₃ up to a concentration of 3 M and insoluble in all common solvents. The structure and purity were identified and characterized by elemental microanalysis (Table 1) and ¹H, ¹³C and ³¹P NMR spectroscopy. The spectra showed the expected signals due to the polyethylenimine skeleton and methylene phosphonic units as matched to the proposed structure (Scheme 1).

¹H NMR d (ppm): 4.92 (N-CH₂); 2.33 (CH₂-P); 1.6 NH. ¹³C NMR d (ppm): 82.16 (N-CH₂), 52.1 (CH₂-P). ³¹P NMR d (ppm): 3.91.

The presence of phosphonic acid was confirmed by FTIR measurement: the polymer displays characteristic bonds for P–O–C at 1050 cm⁻¹, P–OH at 2372 and 2338 cm⁻¹ 189 and P=O at 1172 cm⁻¹.

Elemental microanalysis (Table 1) suggests the structure made of fragment of the phosphonic acid polymer, corresponding after calculation to $x = 5$ and $y = 9$ (Scheme 1).

3.2. Effect of agitation time

The influence of contact time on the percent Cu(II) removal (%) (Eq. (5)) and the uptake (mg/g) (Eq. (6)) from two solutions of Cu(II), 31.75 and 63.5 mg/L, respectively, were investigated at 25 ± 2 °C (Fig. 1). For all the adsorption experiments, the amount of copper metal ions adsorbed onto the phosphonic acid polymer increased quickly with time and then slowly reached equilibrium after 20 min. The equilibrium time in which the polymer attains 50% saturation with Cu(II) (half time $t_{1/2}$) is <4 min. The amounts of copper metal ions adsorbed at equilibrium (q_e) at [Cu(II)] = 31.75 mg/L and 63.5 mg/L, respectively, are 14.62, 20.32 mg/g.

Based on Fig. 1, we can divide the sorption process into three steps. During the first step (0 min < t ≤ 3 min) sorption is fast and percent Cu(II)

Table 1
Elemental microanalysis of polyethyleneiminemethylene phosphonic acid.

Micro-analysis	%C	%H	%N	%O	%P
Found	30.8121	7.6250	13.2519	29.3535	18.9574
Calculated ($x = 5$ and $y = 9$)	30.6631	6.6989	13.5359	29.8342	19.2679

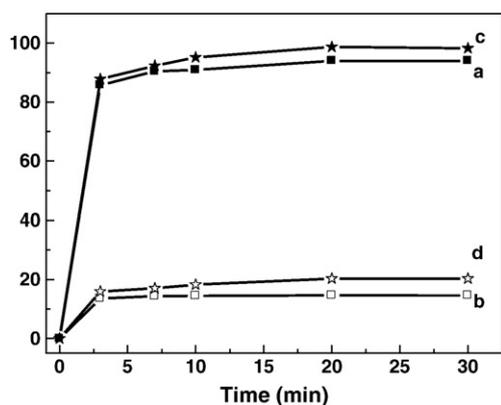


Fig. 1. Effect of agitation time on the sorption of Cu(II) on polymer from aqueous Cu(II) solutions at 31.75 mg/L: (a) percent Cu(II) removal, (%) and (b) uptake (q), mg/g; 63.5 mg/L: (c) percent Cu(II) removal, (%) and (d) uptake (q), mg/g; m (mass of polymer) = 0.010 g, V = 5 mL and $\text{pH}_{\text{initial}} = 5.9$.

removal increase from 0% to 85.7% and from 0 to 87.8 for Cu(II) concentrations 31.75 mg/L and 63.5 mg/L, respectively. The reason is that the driving force for copper(II) is higher, which permits to overcome all the external mass transfer resistances and the active sites with higher affinity are first occupied, thus Cu(II) ions might enter easily the accessible pore sites and bind with the chelating ligands [23].

During the second step ($t = 3$ min to $t = 20$ min), it is slower and percent Cu(II) removal increases from 85.7 to 93.9% and from 87.8 to 98.7% for Cu(II) concentrations 31.75 mg/L and 63.5 mg/L respectively, which could be due to that some Cu(II) ions might be hampered to diffusion into the deeper pores and to the existence of different sorption mechanisms [24].

In the third phase ($t \geq 20$ min), the sorption process ceases, indicating the attainment of equilibrium and percent Cu(II) removal became constant for both concentrations. From these experimental data, it was obvious that about 90% of the equilibrium adsorption capacity could be achieved after 20 min.

3.2.1. Kinetics of adsorption

In this study, batch sorption kinetics of Cu(II) ions at two different concentrations, 31.75 and 63.5 mg/L, with the functionalized polymer have been studied. The different values of constants from the slopes and intercepts of linear plots of Eq. (3) (figure not shown), Eq. (4) (shown in Fig. 2), and Eq. (5) (not showed) are summarized in Table 2. As shown in Table 2, the obtained coefficients values of the pseudo-second-order model (>0.999) were better than those of the first-order and second-order models for the adsorption of Cu(II) at the two considered concentrations, suggesting that the pseudo-second-order model was

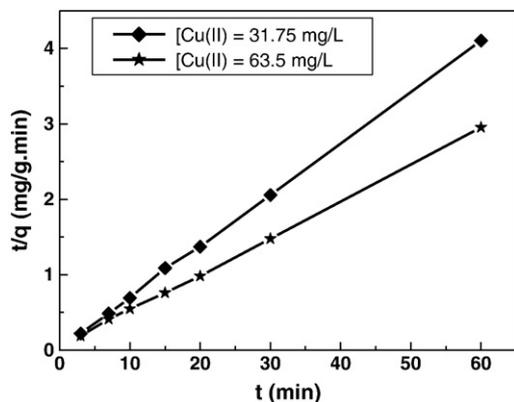


Fig. 2. Pseudo-second-order plot of Cu(II) adsorption kinetics on the polyethyleneimine-methylene phosphonic acid. $m = 0.010$ g, $V = 5$ mL and $\text{pH}_{\text{initial}} = 5.9$.

Table 2
Models rate constants for copper sorption kinetics by polyethyleneimine-methylene phosphonic acid.

Models	Parameters	[Cu(II)] =	[Cu(II)] =
		31.75 mg/L	63.5 mg/L
First-order rate model	$q_{\text{cal.}}$ (mg/g)	1.02	20.31
	$q_{\text{exp.}}$ (mg/g)	14.62	20.32
	k_1 (mn ⁻¹)	0.1089	$4.86 \cdot 10^{-4}$
	r^2	0.789	0.99931
Pseudo-second-order rate model	$q_{\text{cal.}}$ (mg · g ⁻¹)	14.70	20.75
	$q_{\text{exp.}}$ (mg · g ⁻¹)	14.62	20.32
	k_2 (g · mg ⁻¹ · mn ⁻¹)	0.2003	$4.85 \cdot 10^{-2}$
	r^2	0.9998	0.99978
Second-order rate model	$q_{\text{cal.}}$ (mg · g ⁻¹)	<0	20.35
	$q_{\text{exp.}}$ (mg · g ⁻¹)	14.62	20.32
	k_3 (g · mg ⁻¹ · mn ⁻¹)	0.9152	$1.379 \cdot 10^{-4}$
	r^2	0.9029	0.99843

more suitable to describe the adsorption kinetics of polyethyleneimine-methylene phosphonic for Cu(II), especially at the lower concentration (31.75 mg/L). This suggests that the rate limiting step may be chemical sorption or chemisorption involving valency forces through sharing or exchange of electrons between sorbent (containing N and O atoms) and sorbate [25,26]. Similar results have been observed in the adsorption of Cu(II) by chitosan chelating resin [27] and on clinoptilolite [28]. The values of the second-order rate constants (k_2) were found to decrease from 0.2003 to $4.85 \cdot 10^{-2}$ g/mg.min as the initial concentration increased from 31.75 to 63.5 mg/L, showing the process to be highly concentration dependent, which is consistent with studies reported [29].

3.2.2. Intra-particle diffusion

The copper(II) ions transport from the solution phase to the surface of the functionalized polymer particles occurs in several steps. The overall adsorption process may be controlled either by one or more steps (e.g., film or external diffusion, pore diffusion, surface diffusion and adsorption on the pore surface). Besides adsorption at the outer surface of the polymer, there is also a possibility of intra-particle diffusion of Cu(II) from the bulk of outer surface into the pores adsorbent. The possibility of intra-particle diffusion was studied using the Morris–Weber equation (Eq. (4)).

The plot of the Morris–Weber relationship for the sorption of Cu(II), at initial concentration equal to 31.75 mg/L, by the polymer is shown in Fig. 3. Based on this figure, it may be seen that the intra-particle diffusion of Cu(II) within the polymer occurred in 2 stages. The first straight portion is attributed to the macro-pore diffusion and the second linear portion to micro-pore diffusion [29]. The intra-particle diffusion constants and regression coefficients for these two stages (k and r^2) are given in Table 3. The results indicate that the metal ions diffused quickly among the particles at the beginning of the adsorption process, and then intra-

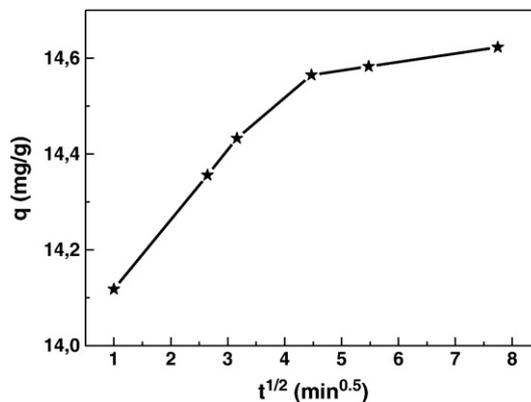


Fig. 3. Cu(II) uptake by PEIMPA versus square root of time. $[\text{Cu(II)}]_{\text{initial}} = 31.75$ mg/L, $m = 0.010$ g, $V = 5$ mL and $\text{pH}_{\text{initial}} = 5.9$.

Table 3
Morris–Weber parameters.

	k (mg/g · min ^{0.5})	r^2
Stage 1	0.13003	0.99512
Stage 2	0.0177	0.99999

particle diffusion slowed down and stabilized. The deviation of straight lines from the origin indicates that intra-particle transport is not the rate-limiting step.

3.3. Effect of copper concentration

3.3.1. Sorption capacity

Several experiments were also undertaken to study the effect of varying the initial copper concentration on its percent removal, (%) and uptake (q) from the solution by 0.01 g phosphonic acid polymer. The results obtained are shown in Fig. 4, and indicate that the copper removal is initial copper concentration dependent and the necessary initial copper concentration to reach quantitative sorption is in the range of 63.5–190.5 mg/L. We also notice that the uptake (q) increases with the initial ions copper concentration until to reach a maximum ($q_{max} = 85.69$ mg/g).

The maximum sorption capacity $q_{max} = 85.69$ mg/g (1.35 mmol/g) indicates that this polymer is an effective sorbent in treatment of diluted copper solutions [30]. For comparison, this sorption capacity is also considerably higher than those of some other sorbent materials reported in literature (see Table 4).

3.3.2. Isotherm adsorption

For the interpretation of the adsorption data, the Langmuir and Freundlich [41] isotherm models were used (Eqs. (7) and (8)).

$$C_e / q_e = 1 / k_L \cdot q_{max} + C_e / q_{max} \quad (7)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + 1 / n \cdot \ln C_e \quad (8)$$

where C_e is the equilibrium concentration of copper (mg/L), q_e is the amount of copper sorbed on the polymer (mg/g), k_L is the Langmuir adsorption constant (L/mg), q_{max} is the maximum amount of copper that can be sorbed by the polymer, k_F is the Freundlich adsorption constant and n is a constant that indicates the capacity and intensity of the adsorption, respectively.

For the two studied systems, the Langmuir (C_e/q_e versus C_e) plot was found to be linear in the concentration range of 5.2–83.5 mg/L and the correlation coefficients were extremely high ($r^2 > 0.998$). In this concentration range, the Langmuir isotherm correlated better than Freundlich ($r^2 = 0.902$) isotherm with the experimental data

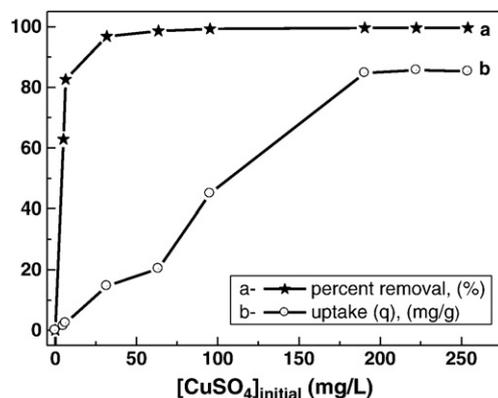


Fig. 4. Effect of initial copper concentration on the percent removal, (%) and uptake (q) of Cu(II) by polymer. $V = 5$ mL, $m = 0.01$ g, $pH_{initial} = 5.9$ and $t = 20$ min.

Table 4

Comparison of maximum capacities of various sorbents materials for Cu(II) ions sorption.

Sorbent	q_{max} (mg/g)	Source
Dowex 50X8-200	66.08	[31]
Kaolinite	10.79	[32]
SiaL2(0.38)	12.7	[33]
Oil shale wastes	23.86	[34]
Schiff's base (salen I)	0.39	[35]
Neocuproine	0.94	[36]
Quinone derivative	0.36	[37]
Quinalizarin-functionalized XAD-2	3.15	[9]
Bicine-functionalized XAD-4	27.9	[10]
Resorcinarene derivative XAD-16	68.5	[11]
GMA-co-EGDMA	75.56	[38]
Bentonite	45.47	[39]
Thiol-functionalized MCM-41 silicas	38.12	[40]
Phosphonic resin	85.69	In this study

from adsorption equilibrium of copper ions by functionalized polymer, suggested a monolayer adsorption. The maximum adsorption values were 89.6 (mg/g) which is in acceptable accordance with experimentally obtained values (85.69 mg/g).

3.3.3. Effect of pH

The effect of solution pH on the sorption of copper(II) ions from the aqueous solution using phosphonic acid polymer was investigated in the pH range of 1.1–5.9 using 5 mL of 31.75 mg/L of Cu(II) ion solutions and 0.01 g of phosphonic acid polymer. The results are presented in Fig. 5. Fig. 5 shows the relationship between percent Cu(II) ions removal (a) and amounts of copper(II) sorbed (b) and initial solution pH. The progressive decrease in the retention of metal ions at low pH is due to the competition of the hydrogen ion with the metal ions for binding to the phosphonic acid polymer and the nitrogen and oxygen groups are more protonated, and hence, they are less available to retain the copper.

The highest uptake value was recorded at the pH range 4.5–5.9. This is attributed to the presence of free lone pair of electrons on nitrogen and deprotonated oxygen atoms, which are suitable ligands for coordination with the copper ions [25].

For higher pH values ($pH > 6.0$), Cu(II) ions precipitate in the form of hydroxide.

The measure of the pH of the aqueous solution before (initial pH) and after extraction (equilibrium pH) shows that the pH decreases significantly between the start and the end of the extraction process because H^+ is displaced from the functional group of the extractant ($O = P - OH$) to the aqueous solution, indicating that extraction by cationic exchange is also important. The two modes of extraction, adsorption and cation exchange, are both present.

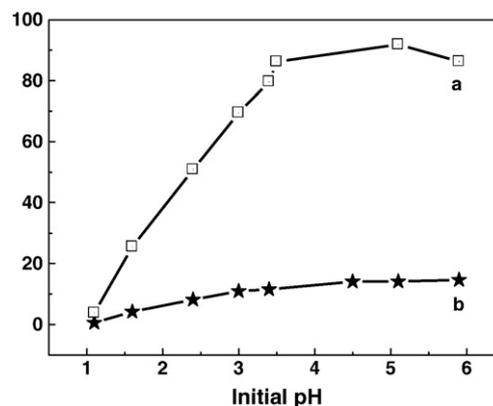
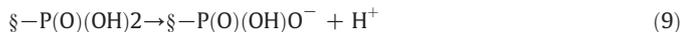


Fig. 5. Effect of initial pH on (a) percent Cu(II) ions removal and (b) uptake Cu(II) ions. $V = 5$ mL, $m = 0.01$ g, $[Cu^{2+}]_{initial} = 31.75$ mg/g and $t = 20$ min.

3.3.4. Adsorption mechanism

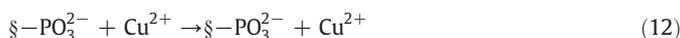
One challenge for the adsorption field is to clearly identify the adsorption mechanism, in particular the interactions occurring at the adsorbent/adsorbate interface. In this work, Cu^{2+} adsorption onto the surface of this phosphonic acid polymer is assumed to occur through ion exchange and chelation between positively charged Cu^{2+} and nonionized or ionized phosphonic groups within the polymer, which can be schemed as the following equations:



and/or



and/or



The above adsorption mechanism can be confirmed by the following facts. First, the pH variation of the suspension when the adsorption equilibrium is achieved. During the sorption experiment, it was found that the pH value decreased. As we have known, these polymer have lots of $-\text{P(O)(OH)}_2$, $-\text{NH}$ and $-\text{N(R)}_2$, which can be served as the adsorption sites for ion exchange and chelation. In an aqueous solution, these $-\text{P(O)(OH)}_2$ groups within the phosphonic polymer dissociate to yield protons by which the solution pH will decrease. Second, changes in some characteristic absorption bands [42]. The strong absorption band at around 1172 cm^{-1} , assigned to the $-\text{P}=\text{O}$ group in the starch, shifts to lower wave numbers of 1108 cm^{-1} , and meanwhile, the absorption band at 2372 cm^{-1} , assigned to the stretching vibration of $-\text{P}-\text{OH}$ of phosphonic group, is almost disappeared along with shifting to lower wave numbers of 2366 cm^{-1} [43]. In addition, the absorption band at 1080 cm^{-1} , assigning to the secondary amine $-\text{N}-\text{H}$ deformation vibration, shifts to lower wave numbers of 1040 cm^{-1} after the adsorption for Cu^{2+} . Last, the brown color of the phosphonic acid polymer before extraction became green after extraction of copper. All this information suggests that along with the shift of some characteristic groups, the chelation occurs between the adsorbent and adsorbate. Considering these discussions, it can be deduced that ion exchange and chelation coexist during the whole adsorption process [44].

3.4. Effect of ionic strength

The effect of ionic strength on copper(II) sorption was studied by stirring 0.01 g of phosphonic acid polymer with increasing NaCl and Na_2SO_4 electrolytes concentrations, in the aqueous solutions, from 0.0 to 12.0 g/L (0.0 to 0.206 mol/L) and from 0.0 to 3.7 mg/L (0.0 to 0.026 mol/L), respectively. Results are summarized in Fig. 6.

Fig. 6 shows that the influence of the ionic strength on sorption of copper is important. Changing the ionic strength by the addition of an electrolyte influences adsorption in at least two ways [45,46]:

- by affecting interfacial potential and therefore the activity of electrolyte ions and adsorption
- by affecting the competition of the electrolyte ions and adsorbing anions for sorption sites.

It is evident in Fig. 6, that there is a positive impact on increasing NaCl and Na_2SO_4 concentrations from 0 to 0.1 mol/L (Fig. 6-a) and from 0.0 to 0.01 mol/L (Fig. 6-b). After the critical concentration (above 0.01 mol/L for NaCl (Fig. 6-a) and 0.01 mol/L for Na_2SO_4 (Fig. 6-b)) the percent sorption decreased with salt concentration.

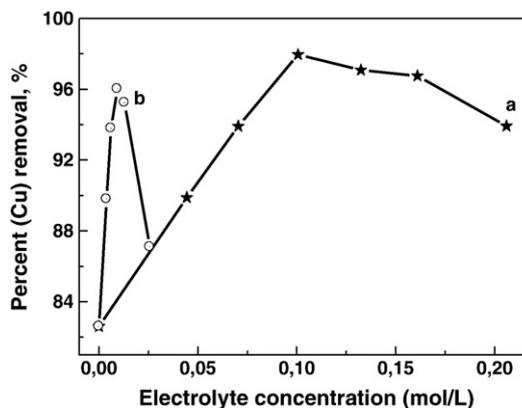


Fig. 6. Effect of ionic strength with NaCl (a) and Na_2SO_4 (b) electrolytes on the sorption of Cu(II); $V = 5 \text{ mL}$, $m(\text{resin}) = 0.01 \text{ g}$, $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{initial}} = 31.75 \text{ mg/g}$ and $t = 20 \text{ min}$.

It seems that the presence of Na^+ at concentration lower than 0.1 mol/L (NaCl) and 0.02 mol/L (Na_2SO_4) has no obvious negative effects on Cu^{2+} adsorption. This behavior may be attributed to the facts that Na^+ ion has poor affinity towards the adsorption sites of the phosphonic polymer compared with Cu^{2+} , and accordingly, no visible competition between Na^+ and Cu^{2+} for the adsorption sites is observed.

The increases in the percent copper removal with the increase of the sodium salts concentration, in aqueous phase, can be assigned to the following facts: (i) the common ion effect lowers the solubility of Cu(II) salt and (ii) the sodium chloride acts as an *in situ* regenerating agent for the sorbent via removal of oxygenated complexes as soluble chlorocomplexes, increasing thereby the number of sorption sites and hence the sorption of copper(II) species [47].

The negative effect of ionic strength can however be explained as the result of an electrostatic competition of Na^+ , at higher concentration, with Cu^{2+} . Since deprotonated phosphonic groups are negatively charged, they will electrostatically attract any cation. So, for high ionic strengths, adsorption sites will be surrounded by counter ions and they partially lose their charge, this weakens the binding force due to electrostatic interaction [44].

3.5. Effect of the nature of copper salt

The adsorption of Cu(II) ions by the phosphonic acid polymer was influenced by the presence of Cl^- and SO_4^{2-} (Figs. 4 and 7). It is clear that aqueous speciation influences Cu(II) ions adsorption in the inorganic ligand systems. The adsorbed Cu(II) ions in the presence of inorganic ligands may be also attributed to a high specificity of the surfaces for Cu(II) ions relative to ligands [48]. Fig. 7 shows that the presence of Cl^- as ligand

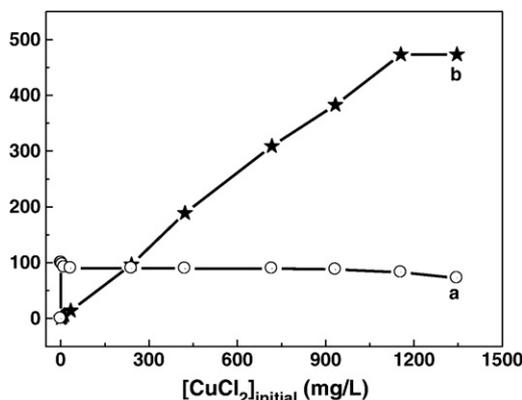


Fig. 7. Effect of the nature of copper salt on (a) percent Cu(II) removal (%) and (b) Cu(II) uptake (q) by polymer. $V = 5 \text{ mL}$, $m = 0.01 \text{ g}$ and $t = 20 \text{ min}$.

markedly increased the capacity of copper sorption and the percent Cu(II) removal at low copper(II) concentration.

At the low initial Cu(II) concentrations (<2.8 mg/L), in the presence of Cl⁻, Cu(II) sorption was complete. The decreased amount of adsorbed Cu(II) ions from sulphated media, can be explained in terms of solution chemistry. This ions (SO₄²⁻) effectively decrease the degree of hydrolysis of Cu(II) ions by blocking some of the coordination positions. Also, the reduction in Cu(II) ion adsorptions on the phosphonic acid polymer in the presence SO₄²⁻ might be due to ion competition with the various Cu(II) species for adsorption sites [49].

Copper speciation in initial solutions, at different pH, was influenced by accompanying anions. The distribution of dissolved Cu species calculated using the CHEAQS Pro (Version 2008.1, 15, by Wilko Verweij at Groningen University, The Netherlands) varied among the different anions. The added Cu(II) was mostly dissolved in the initial solutions in the presence of Cl⁻ (Cu(II) free: 99.5% and CuCl⁺: 0.17%), whereas in the presence of SO₄²⁻, 6.77% of the added Cu(II), was presented as complexes with the respective accompanying anion, such as CuSO₄(aq). The percent Cu(II) removal on the phosphonic acid polymer were greater in the presence of Cl⁻ than in the presence of SO₄²⁻, because of greater Cu(II) activity in the former medium than in the latter one, in which some Cu(II) complexes were formed and the formation of monovalent complex, CuCl⁺ can enhance copper adsorption. In addition, the adsorption of Cl⁻ adding negative charges to the phosphonic acid polymer might be another possibility of the Cl⁻ effect [48].

3.6. Extractant regeneration

The sorbent regeneration by acidic solution was examined in the final study. In this trial, the phosphonic acid polymer (0.1 g) was equilibrated with Cu(II) solution (31.75 mg/L), during 1 h, then filtered. After determining the content of metal in the supernatant fraction, it was equilibrated with HCl (1 mol/L) during 1 h. After filtration, we note that: (i) the loss of Cu(II) from sorbent was quantitative (~100%), (ii) the sorbent returned to its initial color (brown), and (iii) the Fourier transform infra-red spectroscopy (FTIR) analysis of the used sorbent gave a spectrum similar to that of the one not used. These results indicate that the phosphonic acid polymer sorbent can be recycled.

4. Conclusion

Polyethyleneiminemethylene phosphonic acid was used for the removal of Cu(II) ions metal from synthetic water, prepared starting from copper sulphate pentahydrate. The removal efficiency for Cu(II) was influenced by the operating conditions such as contact time, initial copper concentration, pH, ion strength and nature of copper salt.

The kinetic study shows that the process can be described by a pseudo-second-order model and the sorption of Cu(II) ions was found to be very rapid, t_{1/2} value was around 4 min. Kinetics of Cu(II) sorption from the solution of CuSO₄ on PEIMPA polymer is controlled by the film diffusion mechanisms.

The maximum sorption of copper(II) took place in the initial pH range of 4.52–5.92 and the percentage removal of Cu(II) increases as the pH increases. Percentage removal and adsorption capacity increase with increase in metal ions concentration, and this is a result of the decrease in the driving force of the concentration gradient, as an decrease in the initial copper(II) ion concentrations.

On the basis of the experimental results, polyethyleneimine-methylene phosphonic acid can be used as effective extractant polymer to remove Cu(II) from dilute contaminated water.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Tassili Program CMEP 10MDU 799 for the financial support.

References

- [1] N. Belkhouche, M.A. Didi, S. Taha, N. BenFarès, Zinc rejection from leachates solutions of industrial solid waste: Effects of pressure and concentration on nanofiltration membrane performance, *Desalination* 239 (2009) 58–65.
- [2] T. Kakitani, T. Hata, T. Kajimoto, H. Koyanaka, Y. Imamura, Characteristics of a bioxalate chelating extraction process for removal of chromium, copper and arsenic from treated wood, *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 1918–1923.
- [3] M. Amjadi, J.L. Manzoori, Z. Taleb, Reverse micelle coacervate-based extraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry for the determination of arsenic in water and oyster tissue samples, *Microchim Acta* 169 (2010) 187–193.
- [4] M. Sarioglu, O.A. May, Y. Cebeci, Removal of copper from aqueous solutions by phosphate rock, *Desalination* 181 (2005) 303–311.
- [5] X. Hu, Y. Li, Y. Wang, Xin Li, LiH., Xia Liu, ZhangP., Adsorption kinetics, thermodynamics and isotherm of thiocalix[4]arene-loaded resin to heavy metal ions, *Desalination* 259 (2010) 76–83.
- [6] B. Alyüz, S. Veli, Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resin, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 482–488.
- [7] A. Kriaa, N. Hamdi, E. Srasra, Removal of Cu (II) from water pollutant with Tunisian activated lignin prepared by phosphoric acid activation, *Desalination* 250–1 (2010) 179–187.
- [8] A.M. Donia, A.A. Atia, K.Z. Elwakeel, Selective separation of mercury(II) using magnetic chitosan resin modified with Schiff's base derived from thiourea and glutaraldehyde, *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 372–379.
- [9] M. Kumar, D.P.S. Rathore, A.K. Singh, Quinalizarin anchored on Amberlite XAD-2: A new matrix for solidphase extraction of metal ions for flame atomic absorption spectrometric determination, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 370 (2001) 377–382.
- [10] K. Dev, G.N. Rao, Preparation and analytical properties of a chelating resin containing bicine groups, *Talanta* 42 (4) (1995) 591–596.
- [11] M. Ghaedi, B. Karamia, Sh. Ehsanib, F. Marahelb, M. Soylac, Preconcentration–separation of Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ in real samples by solid phase extraction of a calyx[4] resorcinarene modified Amberlite XAD-16 resin, *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) 802–808.
- [12] D. Kołodnyńska, Diphonix Resin® in sorption of heavy metal ions in the presence of the biodegradable complexing agents of a new generation, *Chemical Engineering Journal* 159 (2010) 27–36.
- [13] F.J. Alguacil, A kinetic study of cadmium (II) adsorption on Lewatit TP260 resin, *J. Chem. Research (S)* (2003) 144–146.
- [14] E.P. Horwitz, R. Chiarizia, M.L. Dietz, A new chromatographic material for the separation and preconcentration of actinides from aqueous solution, *Reactive and Functional Polymers* 33 (1997) 25–36.
- [15] O. Abderrahim, M.A. Didi, D. Villemin, Extraction of cation mixture with Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid immobilized on amberlite resins, *Environmental Science An Indian Journal* 3 (1) (2008) 125–133.
- [16] D. Villemin, B. Moreau, A. Elbilali, M. A. Didi, M. Kaid, P. A. Jaffrès, Green synthesis of poly (amino methylene phosphonic) acids, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, Accepted for publication, 2010, ISSN 1042–6507. Editor Taylor & Francis.
- [17] A. Elias, M.A. Didi, D. Villemin, T. Semaoune, S. Ouattas, Synthesis of mono and dialkylphosphates by the reactions of hydroxyl compounds with the phosphorus pentaoxide under microwave irradiation, *Phosphorus Sulfur Silicon and Related Elements* 179 (2004) 1–9.
- [18] K. Moedritzer, R. Irani, The direct synthesis of α-aminomethyl phosphonic acids: Mannich-type reactions with orthophosphorous acid, *Journal of Organic Chemistry* 31 (1966) 1603–1607.
- [19] D. Villemin, B. Moreau, M. Kaid, M. A. Didi, Rapid One-pot Synthesis of Alkane-α, ω-diylbisphosphonic Acids from Dihaloalkanes under Microwave Irradiation, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* 185 (2010) 1583–1586. ID 473011GPSS2009–0427 R1. ISSN 1042–6507). Editor Taylor & Francis, in press.
- [20] M. Pujó-Pay, P. Raimbault, Improvement of the wet-oxidation procedure for simultaneous determination of particulate organic nitrogen and phosphorus collected on filters, *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 105 (1994) 203–207.
- [21] A. Kadous, M.A. Didi, D. Villemin, A new sorbent for uranium extraction: Ethylenediamino tris(methylenephosphonic) acid grafted on polystyrene, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 284 (2010) 431–438.
- [22] H. El Bakouri, J. Usero, J. Morillo, R. Rojas, A. Ouassini, Drin pesticides removal from aqueous solutions using acid-treated date stones, *Bioresource Technology* 100 (2009) 2676–2684.
- [23] Y. Tian, P. Yin, R. Qu, C. Wang, H. Zheng, Z. Yu, Removal of transition metal ions from aqueous 551 solutions by adsorption using a novel hybrid material silica gel chemically modified by triethylenetetraminomethylenephosphonic acid, *Chemical Engineering Journal* 162 (2) (2010) 573–579.
- [24] C.W. Oo, M.J. Kassim, A. Pizzi, Characterization and performance of *Rhizophora apiculata* mangrove polyflavonoid tannins in the adsorption of copper (II) and lead (II), *Industrial Crops and Products* 30 (2009) 152–161.
- [25] E.A. El-Sofany, Removal of lanthanum and gadolinium from nitrate medium using Aliquat-336 impregnated onto Amberlite XAD-4, *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 948–954.
- [26] Y.S. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss flat, *Water Res.* 34 (3) (2000) 735–742.
- [27] M. Monier, D.M. Ayad, Y. Wei, A.A. Sarhan, Adsorption of Cu(II), Co(II), and Ni(II) ions by modified magnetic chitosan chelating resin, *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 962–970.

- [28] M. Sprynskyy, B. Buszewski, A.P. Terzyk, J. Namieśnik, Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite, *Journal of Colloid and Interface Science* 304 (2006) 21–28.
- [29] S.J. Allen, G. Mckay, K.Y.H. Khader, Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat, *Environmental Pollution* 56 (1989) 39–50.
- [30] H. Benaissa, M.A. Elouchdi, Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves, *Chemical Engineering and Processing* 46 (2007) 614–622.
- [31] C. Sing, J. Yu, Copper adsorption and removal from water by living mycelium of white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*, *Water Research* 32 (9) (1998) 2746–2752.
- [32] Ö. Yavuz, Y. Altunkaynak, F. Güzel, Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Research* 37 (4) (2003) 948–952.
- [33] E. Bou-Maroun, G.J. Goetz-Grandmont, A. Boos, Sorption of europium(III) and copper(II) by a mesostructured silica doped with acyl-hydroxypyrazole derivatives: Extraction, kinetic and capacity studies, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 287 (2006) 1–9.
- [34] P.M. Pimentel, M.A.F. Melo, D.M.A. Melo, A.L.C. Assunção, D.M. Henrique Jr., C.N. Silva, G. González, Kinetics and thermodynamics of Cu(II) adsorption on oil shale wastes, *Fuel Processing Technology* 89 (2008) 62–67.
- [35] M. Shamsipur, A.R. Ghiasvand, H. Sharghi, H. Naeimi, Solid phase extraction of ultra trace copper(II) using octadecyl silica membrane disks modified by a naphthol-derivative Schiff's base, *Analytica Chimica Acta* 408 (1–2) (2000) 271–277.
- [36] Y. Yamini, A. Tamaddon, Solid-phase extraction and spectrophotometric determination of trace amounts of copper in water samples, *Talanta* 49 (1999) 119–124.
- [37] M. Shamsipur, A. Avanes, M.K. Rofouei, H. Sharghi, G. Aghapour, Solid-phase extraction and determination of ultra trace amounts of copper(II) using octadecyl silica membrane disks modified by 11-hydroxynaphthacene- 5, 12-quinone and flame atomic absorption spectrometry, *Talanta* 54 (2001) 863–869.
- [38] L. Malović, A. Nastasović, Z. Sandić, J. Marković, D. Dordević, Z. Vuković, Surface modification of macroporous glycidyl methacrylate based copolymers for selective sorption of heavy metals, *Journal of Materials Science* 42 (2007) 3326–3337.
- [39] Ş. Kubilay, R. Gürkan, A. Şavran, T. Sahan, Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite, *Adsorption* 13 (2007) 41–51.
- [40] S. Wu, F. Li, R. Xu, S. Wei, G. Li, Synthesis of thiol-functionalized MCM-41 mesoporous silicas and its application in Cu(II), Pb(II), Ag(I), and Cr(III) removal, *J Nanopart Res* 12 (2010) 2111–2124.
- [41] A.R. Kul, H. Koyuncu, Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study, *Journal of Hazardous Materials* 179 (2010) 332–339.
- [42] M.C. Zenobi, C.V. Luengo, M.J. Avena, E.H. Rueda, An ATR-FTIR study of different phosphonic acids in aqueous solution, *Spectrochimica Acta Part A* 70 (2008) 270–276.
- [43] K. Latham, K.F. White, K.B. Szpakolski, C.J. Rix, J.M. White, Synthesis, crystal structure and luminescent behaviour of coordination complexes of copper with bi- and tridentate amines and phosphonic acids, *Inorganica Chimica Acta* 362 (2009) 1872–1886.
- [44] Y. Zheng, S. Hua, A. Wang, Adsorption behavior of Cu^{2+} from aqueous solutions onto starch-g-poly(acrylic acid)/sodium humate hydrogels; Article in press: *Desalination* 263 (1–3) (2010) 170–175.
- [45] O. Abderrahim, M.A. Didi, D. Villemin, A new sorbent for uranium extraction: Polyethyleniminephenylphosphonamidic acid, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 279 (1) (2009) 237–244.
- [46] V.J.P. Vilar, C.M.S. Botelho, R.A.R. Boaventura, Influence of pH, ionic strength and temperature on lead biosorption by gelidium and agar extraction algal waste, *Process Biochemistry* 40 (2005) 3267–3275.
- [47] M. Ajmal, A.H. Khan, S. Ahmad, A. Ahmad, Role of sawdust in the removal of copper(II) from industrial wastes, *Water Research* 32–10 (1998) 3085–3091.
- [48] S. Yu, Z.L. He, C.Y. Huang, G.C. Chen, D.V. Calvert, Effects of anions on the capacity and affinity of copper adsorption in two variable charge soils, *Biogeochemistry* 75 (2005) 1–18.
- [49] E. Eren, A. Tabak, B. Eren, Performance of magnesium oxide-coated bentonite in removal process of copper ions from aqueous solution, *Desalination* 257 (2010) 163–169.