

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY DE SAÏDA



Faculté des sciences et de la technologie
Département de chimie

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

Thème:

**Préparation des HDLs, greffage. Application à l'extraction
liquide solide du Cd(II) et de la fuchsine basique suivie par
spectroscopie UV/ V**

**Présentées par : MESSAADI Mahassene
MOKHTARI Khadidja**

Soutenu le 1/07/2013
devant le jury composé de :

Mr Adjdir Mahdi	M.C.B	U. Saida	Président
Mr Houari Hamani	M.C.B	U. Saida	Examinateur
Mr Kebir Taher	M.C.B	U. Saida	Examinatrice
Mr M'hamed Kaid	M.C.A	U. Saida	Rapporteur
M ^{elle} Boulenouar Imane	Doctorante	U.Sidi Bel Abès	Co-rapporteur

Année universitaire : 20012-2013

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mes très chers parents

A mon cher époux

A ma belle famille

A mes frères et ma sœur

A tous ce qui m'aime et que j'aime aussi



Khadija MOKHTARI

Dédicace

A mes chers parents

A mon cher époux

A mon cher petit garçon Mohamed Saleh Islem

A mes frères et sœurs

A ma belle famille

A tous mes amis et proches



Mahassène MESSAADI

Remerciements

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

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

Nos remerciements les plus vifs vont à monsieur Mahdi Adjdir qui a bien voulu nous faire le grand honneur de présider le jury de soutenance.

Nos vifs remerciements vont à messieurs Houari Hamani et Kebir Taher d'avoir accepté d'examiner et de juger notre modeste travail

Un grand merci au Co-encadreur M^{elle} Boulenuar Imane pour nous avoir aidé à finaliser de ce mémoire.

Résumé

Ce présent travail se subdivise en trois principales parties.

La première partie consiste en la préparation de deux hydroxydes doubles lamellaires selon la méthode de co-précipitation. Les deux HDLs en l'occurrence Zn-Al-Cl et Zn-Al-SO₄ ont été greffés par l'acide diaminododécylphosphonique synthétisé selon le mécanisme d'Irani. La caractérisation des produits a été réalisée par différentes méthodes spectrométriques (UV, FTIR,..) et physico-chimique (pH-métrie).

En seconde partie, les matériaux hybrides ainsi obtenus ont été testés vis-à-vis de la rétention des ions Cd²⁺ et ont montré une très bonne activité et les rendements d'extraction étaient 41% avec 1 g d'adsorbant à pH = 6 et T = 25°C. L'élévation de la température a eu un effet défavorisant confirmant le phénomène exothermique de l'adsorption qui suit l'isotherme du type L et une cinétique du deuxième ordre. L'étude thermodynamique a donnée une chaleur d'adsorption de $-1.2 \text{ K cal.mol}^{-1}$ caractéristique d'une physisorption.

La dernière partie est consacrée à l'utilisation des deux HDL non greffés comme échangeurs anioniques de deux colorants à savoir le bleu de méthylène comme référence et de la fuchsine. Quand au bleu de méthylène, le meilleur rendement d'extraction est environ 30% pour les deux matériaux, alors qu'il est de 70 à 80 % pour la Fuchsine avec Zn-Al-SO₄ et Zn-Al-Cl respectivement

Pour la fuchsine l'extraction liquide solide suit le modèle de Langmuir et une cinétique du deuxième ordre et une $\Delta H = -3,66 \text{ Kcal mol}^{-1}$ indiquant une physisorption. Le meilleur rendement de décoloration est de 90% .

Mots clés : HDL, Acide phosphonique, Greffage, Cd²⁺, bleu de méthylène, fuchsine, extraction liquide-solide

SOMMAIRE

Introduction générale.....	01
Chapitre I : Les polluants	
I.1 Le Cadmium.....	02
I.1.1 Introduction.....	02
I.1.2 Généralités.....	02
I.1.3 Origine de cadmium.....	03
I.1.4 Production.....	04
I.1.5 Domaines d'utilisations.....	05
I.1.6 Impact sur l'environnement.....	05
I.1.7 Impact sur la sante.....	06
I.2 Généralité sur les colorants.....	08
I.2.1 brefs aperçus sur la chimie des colorants.....	08
I.2.2 Différents types des colorants.....	09
I.2.3 colorants utilisés dans le textile.....	10
I.2.4 Toxicité des colorants.....	10
Chapitre II : Généralités sur les HDL	
II.1 Introduction.....	13
II.2 Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires.....	13
II.3 Structure de base.....	13
II.4 Préparation des hydroxydes doubles lamellaires.....	15
II.5 Application des hydroxydes doubles lamellaires	17
II.5.1 Applications en (bio) catalyse.....	17
II.5.2 Applications en échange ionique et/ou adsorption.....	17
II.5.3 Autres applications.....	18
II.6 Conclusion.....	19

Chapitre III : Aperçu général sur les extractants organophosphorés

III.1 Introduction.....	20
III.2 Dérivés organiques du phosphore.....	20
III.3 Classification des Extractants organophosphorés.....	21
III.3.1 les extractants organophosphorés acides.....	21
III.3.2 Extractants organophosphorés neutres.....	21
III.3.3 Extractants organophosphorés bifonctionnels.....	21

Chapitre IV : Généralités sur l'adsorption

IV.1 Introduction.....	23
IV.2 Nature de l'adsorption.....	24
IV.2.1 L'adsorption chimique.....	24
IV.2.2 L'adsorption physique.....	24
IV.3 Spécificité de l'adsorption.....	24
IV.3.1 Nature du solide.....	24
IV.3.2 Nature du soluté.....	25
IV.4 Les facteurs influençant l'adsorption.....	25
IV.4.1 la température.....	25
IV.4.2 pH.....	25
IV.4.3 présence d'espèces compétitives.....	25
IV.4.4 Nature de l'adsorbant.....	25
IV.4.5 nature de l'adsorbat.....	26
IV.4.6 Orientation des molécules.....	26
IV.4.7 Surface spécifique.....	26
IV.4.8 distribution des diamètres des pores.....	26
IV.5 Les isothermes d'adsorption.....	26
IV.5.1 Isotherme de LANGMUIR.....	26
IV.5.2 Isotherme de Freundlich.....	28
IV.5.3 Isotherme de Temkin.....	29
IV.5.4 Isotherme de Brunauer , Emmett et Teller(B.E.T).....	29

IV.6 Les applications de l'adsorption.....	30
IV.7 Conclusion.....	30

Chapitre V : Spectroscopie UV/Visible

V.1 Introduction.....	31
V.2 Techniques d'analyse.....	31
V.3 Dosage par spectrophotométrie UV/Visible.....	31
V.3.1 Spectroscopie d'Absorption UV/Visible, Fondements théoriques et Application.....	31
V.3.2 La loi de Beer Lambert.....	32
V.3.3 Le matériel.....	34
V.3.3.a Spectrophotomètres mono-faisceau.....	34
V.3.3.b Spectrophotomètres à double faisceau.....	35

Chapitre VI : Revue bibliographique sur l'Arsénazo III.....	36
---	----

Partie expérimentale

PARTIE I :

I.1 Introduction.....	38
I.2 Produits chimiques utilisés.....	38
I.3 Appareils et verreries utilisés.....	39
I.4 Préparation des produits.....	39
I.4.1 Préparation de la solution d'Arsénazo (III) à 10^{-2} mol.L ⁻¹	39
I.4.2 Préparation d'une solution tampon à pH \approx 9,5.....	39
I.4.3 Préparation d'une solution de Cd ⁺⁺ de concentration 10^{-2} mol/l....	39
I.4.4 Préparation d'une solution du bleu de méthylène de 10^{-2} mol/l.....	39
I.4.5 Préparation d'une solution de la fuchsine de 10^{-2} mol/l.....	39

PARTIE II : Préparation des matériaux

II.1 Introduction.....	40
II.2 Dispositif expérimental.....	40
II.3 Préparation et caractérisation de la phase [Zn-Al-Cl].....	41
II.3.1 Caractérisation.....	42
II.3.1.a Spectroscopie infra rouge.....	42
II.4 Préparation et caractérisation de [Zn-Al-SO ₄].....	43
II.4.1 Caractérisation.....	43
II.4.1.a Spectroscopie infra rouge.....	43

PARTIE III : Préparation des matériaux hybrides

III.1 L'acide diaminododécylphosphonique.....	44
III.2 Greffage par l'acide diaminododécylphosphonique.....	45
III.2.1 Caractérisation.....	45
III.2.1.a Spectroscopie infrarouge.....	45

PARTIE IV: Etude paramétrique

IV.1 Courbe d'étalonnage.....	46
IV.2 Etude paramétrique.....	47
IV.2.1 Détermination du temps d'équilibre.....	47
IV.2.2 Effet de la concentration en Cd ⁺⁺	48
IV.2.3 Effet de support.....	49
IV.2.4 Effet de pH.....	50
IV.2.5 Effet de sel.....	51
IV.2.6 Effet de la température.....	52
IV.3 Etude thermodynamique.....	52
IV.4 Isotherme d'adsorption.....	54
IV.4.1 Isotherme de Langmuir.....	54
IV.4.2 Isotherme de Freundlich.....	56

IV.5 Modèle cinétique.....	56
IV.5.1Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	56
IV.5.2 Modèle du pseudo second ordre.....	57

PARTIE V : Adsorption des colorants par l’HDL

V.1 Choix des deux colorants.....	59
V.2 Courbe d’étalonnage de Bleu de méthylène.....	59
V.3 Courbe d’étalonnage de fuchsine.....	60
V.4 Etude paramétrique Fuchsine.....	61
V.4.1 Effet d’agitation.....	61
V.4.2 Effet de pH.....	61
V.4.3 Effet de température.....	62
V.4.4 Effet de support.....	63
V.4.5 Effet de l’ajout du sel NH_4Cl	63
V.4.6 Effet de concentration.....	64
V.5 Etude thermodynamique.....	65
V.6 Modèle cinétique.....	67
V.6.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	67
V.6.2 Modèle du pseudo second ordre.....	67
V.7 Isotherme d’adsorption.....	68
V.7.1 Isotherme de Langmuir.....	68
V.7.2 Isotherme de Freundlich.....	69
V.8 Comparaison entre les deux HDLs pour les deux colorants.....	70
Conclusion et perspective	71

Liste des figures

- Figure I.1 : Structure du colorant bleu de méthylène
- Figure I.2 : Structure du colorant de fuchsine basique
- Figure II.1 : Représentation schématique de la structure d'une phase HDL
- Figure III.1 : Réactions de synthèse des organophosphorés d'après Mannich
- Figure IV.1 : Les différents types d'isothermes de Langmuir en phase aqueuse
- Figure V.1 : Le spectre électromagnétique
- Figure V.2 : Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type mono faisceau à monochromateur
- Figure V.3 : Représentations schématiques de spectrophotomètres de type double faisceau
- Figure VI.1 : Molécule d'Arsénazo III
- Figure II.2.1 : Montage du mélange des réactifs pour la synthèse des HDL
- Figure III.1.1 : Structure d'une molécule de l'acide diaminododécylphosphonique
- Figure III.2.1 : Spectre IR de l'HDL greffé à l'acide diaminododécylphosphonique
- Figure IV.1.1 : Courbe d'étalonnage du cadmium (II), $T=25^{\circ}\text{C}$
- Figure IV.2.1 : Evolution du rendement d'extraction de cadmium en fonction du temps d'agitation $m_{\text{adsorbant}}=0,1 \text{ g}$, $T=25^{\circ}\text{C}$
- Figure IV.2.2 : Effet de la concentration des ions Cd(II) sur l'extraction $m_{\text{adsorbant}}=0,1 \text{ g}$, $T=25^{\circ}\text{C}$
- Figure IV.2.3 : Etude de l'effet de la quantité du support sur l'extraction du Cd(II) $T=25^{\circ}\text{C}$
- Figure IV.2.4 : Effet du pH de la solution aqueuse du Cd(II) sur le rendement d'extraction $m_{\text{adsorbant}} = 0,1 \text{ g}$, $T= 25^{\circ}\text{C}$
- Figure IV.2.5 : Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction du Cd(II) $m_{\text{adsorbant}} =0,1 \text{ g}$, $T=25^{\circ}\text{C}$
- Figure IV.2.6 : Effet de la température sur l'extraction du Cd (II) $m_{\text{adsorbant}} = 0,1\text{g}$
- Figure IV.3.1 : Représentation graphique des quantités adsorbées de cadmium en fonction des concentrations de la solution aqueuse
- Figure IV.4.1 : Linéarisation selon Langmuir pour l'extraction du Cd(II)
- Figure IV.4.2 : Linéarisation selon Freundlich pour l'extraction du Cd(II)
- Figure IV.5.1 : Linéarisation du pseudo premier ordre du Cd(II)
- Figure IV.5.2 : Linéarisation du pseudo second ordre du Cd(II)
- Figure V.2.1 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène ; $T=25^{\circ}\text{C}$
- Figure V.3.1 : Courbe d'étalonnage de la fuchsine ; $T=25^{\circ}\text{C}$
- Figure V.4.1 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction de la fuchsine

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

Figure V.4.2 : Effet du pH de la solution colorante sur l'extraction de la fuchsine

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

Figure V.4.3 : Effet de la température sur l'extraction de la fuchsine $m_{\text{adsorbant}} = 0,1 \text{ g}$

Figure V.4.4 : Effet de la quantité du support sur l'extraction du colorant $T = 25^\circ\text{C}$

Figure V.4.5 : Effet de la force ionique sur l'extraction de la fuchsine $m_{\text{adsorbant}} = 0,1 \text{ g}$, $T = 25^\circ\text{C}$

Figure V.4.6 : Effet de la concentration de la fuchsine sur l'extraction $m_{\text{adsorbant}} = 0,1 \text{ g}$, $T = 25^\circ\text{C}$

Figure V.5.1 : $\ln K_d$ en fonction de l'augmentation de température lors de l'extraction de fuchsine

Figure V.6.1 : Linéarité du pseudo premier ordre de la fuchsine

Figure V.6.2 : Linéarité du pseudo second ordre de la fuchsine

Figure V.7.1 : Représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse

Figure V.7.2 : Isotherme de Langmuir pour l'extraction de la fuchsine

Figure V.7.3 : Isotherme de Freundlich pour l'extraction de la fuchsine

Liste des tableaux

- Tableau I.1** : les isotopes de Cadmium et leurs abondances
- Tableau I.2** : Propriétés physicochimiques du Cadmium
- Tableau I.3** : Abondance du cadmium dans la croûte terrestre
- Tableau I.4** : domaines d'utilisation de cadmium
- Tableau II.1** : pH de précipitation et de redissolution d'hydroxydes de cations divalents et trivalents les plus courants dans les hydroxydes doubles lamellaires
- Tableau VI.1** : Coloration de divers complexes formés avec l'ArzénazoIII
- Tableau II.3.1**: conditions expérimental pour la synthèse de [Zn-Al-Cl]
- Tableau II.4.1**: Conditions expérimentales pour la synthèse de [Zn-Al-SO₄]
- Tableau IV.3.1**: paramètres thermodynamiques de sorption de l'ion cadmium par la HDL
- Tableau V.1.1**: Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène et de la fuchsine
- Tableau V.5.1** : paramètres thermodynamiques de sorption de la fuchsine par la HDL

Liste des abréviations

Cd	: cadmium
HDL	: hydroxydes double lamellaires
D2EHPA	: acide di (2-ethylhexyl) phosphonique
DEHTPA	: acide di (2-ethylhexyl)dithiophosphonique
HEHEHP	: acide 2-ethylhexylphosphonique; acide mono-2-ethylhexyl ester
DTMPPA	: acide di (2, 4, 4-trimethylpentyl) phosphinique
TBP	: Tri-butylphosphate
TOPO	: l'oxyde tri-noctylphosphine
q	: la capacité de sorption du polluant par la HDL (mg/g)
q_e	: la capacité de sorption du polluant par la HDL à l' équilibre (mg/g)
Abs	: absorbance
R%	: le rendement
R	: coefficient de corrélation
C₀	: concentration initiale
C_e	: concentration à l'équilibre
M_w	: masse molaire
EDTA	: éthyl di amino tetra acétique acid
BM⁺	: bleu de méthylène

Introduction générale

La problématique de l'environnement fait désormais partie intégrante des stratégies de développement conçues et mises en œuvre dans chaque pays au niveau national comme au niveau sectoriel.

Un grand nombre de rejets, particulièrement liquides, véhiculent des métaux lourds à des quantités variables. Ceci constitue un grand souci pour les autorités publiques de par les conséquences pouvant avoir lieu sur les espèces vivantes et leur environnement et ce pour les deux raisons principales suivantes :

- La grande variété des métaux et le grand nombre de combinaisons chimiques auxquelles ils peuvent participer ;
- Les effets toxiques qu'ils peuvent engendrer.

Si certains métaux lourds sont essentiels à la vie (zinc, cuivre, ...) à faible concentration, ils sont toxiques à fortes doses alors que d'autres sont toxiques même à très faibles doses (plomb, cadmium, mercure,....).

L'utilisation accrue des différents colorants dans de nombreux secteurs industriels (automobile, papeterie, textile, plastique, cosmétiques, alimentation....)[1] où toutes les gammes de nuances et de familles chimiques sont représentées, entraîne une grande quantité de rejets qui peuvent causer des problèmes environnementaux et de santé.

Ce qui a incité beaucoup de chercheurs à se pencher sur l'élimination ou du moins la limitation de ces rejets par différents procédés (la coagulation, la précipitation chimique, l'échange d'ions et l'adsorption). Les hydroxydes doubles lamellaires sont des argiles anioniques avec une grande capacité d'échange d'anions et une capacité de régénération peuvent être utilisée comme adsorbants [2].

L'objectif de notre travail, est de préparer deux HDLs, une partie des HDLs greffées par l'acide diaminododécylphosphonique [3] et appliquée à l'extraction des ions Cd(II) et l'autre partie testée comme adsorbant des colorants : bleu de méthylène et fuchsine.

Chapitre I : Les polluants

I.1 Le Cadmium

I.1.1 Introduction

Les métaux lourds possèdent de nombreux synonymes, tels que: éléments traces; éléments en traces; éléments rares; et éléments essentiels ou non essentiels. Le terme métaux lourds désigne également et parfois les métaux situés à partir de la quatrième période du tableau périodique (à partir du potassium), tels que l'aluminium, cadmium, chrome, cuivre, nickel, plomb et zinc [4].

Dans l'industrie, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5; de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme [5].

Dans ce travail on s'intéresse au Cadmium vu son grand danger pour l'environnement et santé

I.1.2 Généralités

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

Dans la nature, le cadmium est mélange de sept isotopes stables et un radioactif (*) [5].

Tableau I.1 : les isotopes de Cadmium et leurs abondances

Isotope (A)	106	108	110	111	112	114	116	113*
Abondance, %	1,3	0,9	12,0	13,0	24,0	29,0	7,5	12,3

Les plus importantes propriétés physicochimiques du cadmium sont résumées dans le tableau ci-dessous:

Tableau I.2 : Propriétés physicochimiques du Cadmium

Informations générales	Nom (Cadmium), Symbole (Cd), Z (48)
Série chimique	métaux de transition
Période, Famille, Bloc	5, IIB, d
Couleur	blanc argenté
Masse atomique	112,42 g/mole
Rayon atomique	1,71 Å
Rayon de covalence	1,48 Å
Configuration électronique	[Ar] 4p ⁶ 5s ² 4d ¹⁰
État d'oxydation	+2
Système de cristallisation	Hexagonale
Température de fusion	321 °C
Température d'ébullition	765 °C
Énergie de fusion	1,53 kcal·mol ⁻¹
Énergie de vaporisation	23,82 kJ·mol ⁻¹
Volume molaire	13,1 cm ³ ·mol ⁻¹
Pression de vapeur	1 mmHg à 394 °C
Électronégativité (Pauling)	1,69
Chaleur massique	0,23 J·g ⁻¹ ·K ⁻¹
Conductivité électrique	0,134 10 ⁶ Ω ⁻¹ ·cm ⁻¹
Conductivité thermique	0,968 W·cm ⁻¹ ·K ⁻¹
Energie d'ionisation	8,993 Ev

I.1.3 Origine de cadmium

Le cadmium en nature est un minerai rare, obtenu comme sous-produit dans l'industrie de zinc, plomb et de cuivre, peu abondant dans les roches ignées et sédimentaires, se concentre dans les roches argileuses et schisteuses et plus abondant dans les sédiments riches en carbonates, sulfures et phosphates comme le montre le tableau suivant [5]:

Tableau I.3 : Abondance du cadmium dans la croûte terrestre

Elément	Roches magmatiques			Roches sédimentaires		
	basiques	intermédiaires	Acides	argileuses	grès	Carbonates
Cd (ppm)	0,13-0,22	0,13	0,09-0,20	0,22-0,30	0,05	0,035

Le cadmium est rapidement libéré des roches par altération. Il donne en solution Cd(II) mais aussi des ions complexes comme CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO^{3+} , CdCl^{3-} , $\text{Cd}(\text{OH})^{3-}$, il est fortement adsorbé par les argiles, les matières organiques, les boues et les acides humiques avec lesquels il forme des complexes, cette adsorption est contrôlée par le pH et par son potentiel red-ox. Dès que le pH du sol baisse, la mobilité, le transfert et l'accumulation du cadmium qui en résultent sont plus importantes [5].

Le cadmium naturel est souvent immobilisé sous des formes relativement inertes, ce qui est a priori moins avec le cadmium anthropique, et qui aggrave les risques liés à une pollution industrielle [4].

I.1.4 Production

Le cadmium est principalement extrait des minerais de sulfure de zinc (blendes), mais, comme ceux-ci sont associés généralement au plomb et souvent au cuivre, le cadmium provient également de quelques usines métallurgiques où la production du plomb et quelquefois du cuivre l'emporte sur celle du zinc.

La métallurgie du cadmium est intégrée à celle du zinc. Dans tous les cas, une partie du cadmium est récupérée par filtration du gaz provenant du grillage.

Deux cas sont à étudier:

- _ Lors de la pyrométallurgie du zinc: le cadmium est récupéré lors du raffinage du zinc. L'éponge ainsi obtenue est raffinée thermiquement par fusion (à 450 °C) en présence de soude pour éliminer le zinc et plomb sous forme de zincate et plombate puis par distillation à 770°C.
- _ Lors de l'hydrométallurgie du zinc, le cadmium est en solution (0,2 à 0,3 g de Cd/L) dans le bain d'électrolyse. Il est récupéré, après épuisement de Zn^{2+} , par cémentation à l'aide de zinc. On obtient des boues bleues contenant environ 6% de cadmium et 15% de cuivre qui sont ensuite attaquées à l'aide d'acide sulfurique. Les ions Cd^{2+} sont à nouveau réduits en métal par cémentation par le zinc. Le raffinage a lieu par lixiviation à l'acide sulfurique et électrolyse (anode en plomb et cathode en aluminium).

Environ 10 à 15% de la production mondiale du cadmium se fait à partir de matériaux recyclés.

I.1.5 Domaines d'utilisations

Le cadmium est principalement utilisé dans:

- la métallisation des surfaces par des procédés électrolytiques ou par trempage (cadmiage) [8,6].
- dans la fabrication des accumulateurs électriques où entre 75 et 80% de la production mondiale servent à la production de piles et d'accumulateurs NiCd portables et le reste entre dans la composition des piles et accumulateurs industriels. On estime que les piles et les accumulateurs portables contiennent en moyenne 13% de cadmium en poids et les accumulateurs industriels 8% [8,12].
- des pigments de couleur rouge et jaune dans la fabrication de peintures, de verres, d'émaux ou de matières plastiques. Pigments jaune à base de sulfure de cadmium (CdS), rouge avec Cd(S, Se), orange par mélange des deux précédents) [6, 8, 10].
- des stabilisants pour des matières plastiques et certains polymères comme le polychlorure de vinyle, afin de leur conférer une plus grande résistance à la chaleur et aux rayonnements Ultraviolets [6,8].
- pour la soudure ou la brasure des alliages.
- additive pour certains verres [10].
- la production des métaux non-ferreux.
- la production des engrais phosphatés [12].

Son utilisation par secteur d'activité est donnée comme suit [8]:

Tableau I.4 : domaines d'utilisation de cadmium

Activité	Cadmiage	batteries	pigments	stabilisateurs	Autres
Pourcentage, %	8	75	12	4	1

I.1.6 Impact sur l'environnement

Le cadmium se trouve dans la nature à l'état de trace, malgré ses faibles teneurs, il est considéré comme assez mobile et assez facilement biodisponible et toxique [5].

Les principales sources de cadmium dans l'environnement sont:

Métallurgie du zinc, l'extraction de cadmium à partir des résidus des minerais de Zn, Pb et Cu, les pigments, les engrais phosphatés, la combustion des hydrocarbures fossiles, les boues de traitements des eaux usées et d'incinération [6-7].

Dans le sol, on le trouve sous forme échangeable dans les argiles et la matière organique qui lui permet d'être absorbé par les plantes, sous forme de complexes ou associés à des molécules organiques. Ainsi, Il peut soit passé dans la chaîne alimentaire par l'intermédiaire des végétaux, soit de migrer en profondeur pour aller contaminer les nappes phréatiques [5-4].

En milieu aquatique, le cadmium est relativement mobile et peut être transporté sous forme de cations hydratés ou de complexes organiques ou inorganiques [8], il est absorbé par les algues et les poissons.

Dans l'air, le cadmium est présent sous forme particulaire, la principale forme étant l'oxyde de cadmium [8], qui résulte des émissions de la métallurgie du zinc, cuivre et plomb [9].

1.1.7 Impact sur la sante

Le cadmium et ses sels sont à la fois des irritants et des toxiques systémiques.

- Par voie oral : chez les travailleurs qui prenaient un repas après avoir manipulé des bâtons de soudure contenant de cadmium une intoxication mortelle (gastro-entérite hémorragique, anurie dépression cardiorespiratoire et la mort le 7eme jour)
- Par inhalation : une exposition aigue de courte durée (moins d'une heure) aux fumées contenant de l'oxyde de cadmium (exp soudage avec une électrode à l'argent) peut provoquer après quelques heures un syndrome similaire à la fièvre des fondeurs accompagnés d'altération des paramètres fonctionnels pulmonaires.
- Dent jaune cadmique : elle constitue un signe clinique très caractéristique devant attirer l'attention sur une imprégnation par le cadmium. Il s'agit d'une pigmentation jaune de l'émail, qui débute en bague, au collet de la dent et s'étend vers l'extrémité, en laissant toujours libre le bord des dents.
- Troubles rénaux : le rein est un organe cible du cadmium. Le cadmium s'accumule dans le cortex rénal, essentiellement au niveau des tubules proximaux
- Troubles osseux : en cas d'intoxication forte, il apparait une ostéomalacie avec douleurs violentes dans le bassin et les membres inférieurs. Parmi les femmes ménopausées, non exposées professionnellement mais vivant le long d'un fleuve situé

en aval d'une mine de cadmium et ayant un Cd urinaire s'élevant à 30µg/g de créatinine.

- Action cancérogène, mutagène et toxique pour la reproduction : le centre international de recherche sur le cancer (CIRC) classe le cadmium et ses composés parmi le groupe 1 c'est-à-dire cancérogène certains pour l'homme, le cancer pulmonaire est le plus souvent observé, substance préoccupante pour la fertilité et le développement fœtal chez l'homme. [13]

I.2 Généralité sur les colorants

I.2.1 brefs aperçus sur la chimie des colorants

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. Ceci a permis le développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque.

L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX^{ème} siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont adaptés à de nombreux usages particuliers [15].

Il est connu que la couleur résulte d'une part, de l'interaction entre le rayonnement du spectre visible et de la matière, et d'autre part elle est le complément de la radiation absorbée (c'est-à dire que la couleur observée résulte de la superposition des radiations non absorbées). Ce qui se traduit par des transitions des orbitales moléculaires de l'état fondamental vers celles de l'état excité. Il est connu également que les substances colorées doivent cette coloration d'une part, à une conjugaison très étendue, et d'autre part, à plusieurs insaturations qui contribuent hautement à sont l'intensité appelées : chromophores. Des exemples typiques les illustrant sont : C=C, C=O, N=N, N=O, C=S et les cycles aromatiques. Ce qui donc, confère aux colorants, une structure assez complexe.

Ces chromophores possèdent souvent des auxochromes tels que : OH, NH₂ et les halogènes.

Ils contribuent ainsi à augmenter l'intensité de l'absorption donc de la couleur, en participant à l'extension de la conjugaison par l'intermédiaire de leur doublet libre, sans pour autant qu'ils absorbent dans le domaine de la longueur d'onde du substrat. Des exemples de colorants sont montrés dans les figures (I-1) et (I-2). Nous constatons que la couleur dépend de la structure moléculaire.

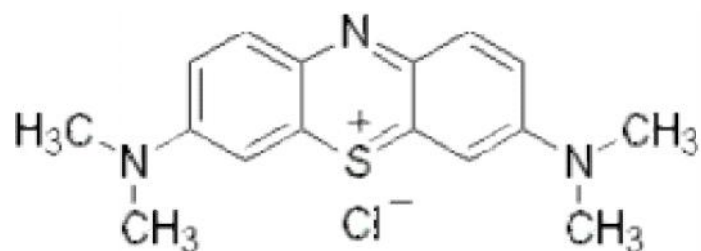


Figure I.1 : Structure du colorant bleu de méthylène

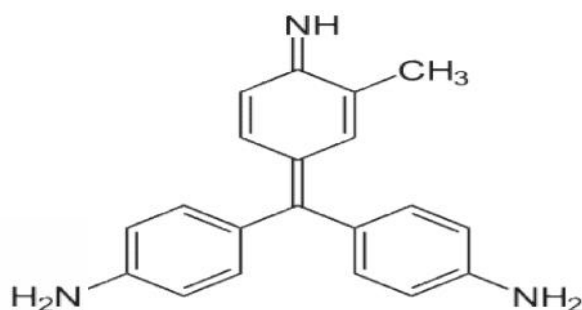


Figure I.2 : Structure du colorant de fuchsine basique

I.2.2 Différents types des colorants

Le premier colorant synthétique, la mauvéine a été obtenue par Perkin en 1856. Il a été utilisé sur la soie et le coton. Suivant cet exemple, beaucoup d'autres colorants ont été synthétisés et ont d'abord été désignés par des noms de plantes (Amarante, fuchsine, garance, mauvéine etc...), par des noms de minerais (vert de malachite, auramine etc. ...) puis finalement selon leur structure chimique (bleu de méthylène, violet de méthylène etc...).

Actuellement les colorants sont répertoriés par leur couleur, par leur marque commerciale, par leur procédé d'application et par un code les caractérisant. Ce code est composé de chiffres et de lettres comme par exemple B=bleuâtre, R=rougeâtre, Y ou G ou J=Jaunâtre. Cette classification existe en détail dans la color index. Outre cela, les colorants qui sont particulièrement utilisés dans le textile, sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple C.I. acid yellow1). D'une manière générale, la classification des colorants peut être faite aussi sur la base de leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques ...) ou sur la base

du domaine d'application. Pour ce dernier point, celle-ci est liée directement à l'intérêt porté par le fabricant pour les matières colorantes. Dans cette étude nous nous bornons à présenter le colorant utilisé dans le textile [16,17].

I.2.3 colorants utilisés dans le textile

Nous distinguons essentiellement [16]:

- **Les colorants à mordant** : sont solubles et qui nécessitent un traitement de mordantage pour pouvoir être fixé sur les fibres textiles par l'intermédiaires d'oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co et Cr). Il a été constaté que le Cr est le métal le plus utilisé et que pour ces raisons on les appelle «colorants chromatables». Ils forment aussi des complexes avec les ions métalliques par exemple par l'intermédiaire de groupe hydroxyles voisins.

- **Les colorants acides** : permettent de teindre certaines fibres (polyamides par exemple) en bain acide. Ils sont constitués de chromophores (responsable de l'effet de coloration) et de groupe sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau. Cette classe de colorants est importante pour les nuances.

- **Les colorants directs (ou substantifs)** : sont solubles dans l'eau et qui présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Cette affinité est due à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques

- **Les colorants azoïques insolubles** : sont générés à partir des réactions de diazotation-copulation. Ils permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques des nuances vives et résistantes

- **Les colorants cationiques (ou basiques)** : sont caractérisés par une grande vivacité des teintes. Cependant ils résistent mal à l'action de la lumière, et, de ce fait, ils ne peuvent être utilisés pour la teinture des fibres naturelles. On note qu'avec les fibres synthétiques, par exemple les fibres acryliques, ils donnent des coloris très solides.

I.2.4 Toxicité des colorants

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus

toxiques sont les colorants diazo et cationiques [21]. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [22].

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...).

Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi une DL50 signifie la mort de 50% d'espèces animales testés en expérimentation [14].

Les données bibliographiques ont mentionné que :

- ✓ Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la coté est des U.S.A [14,18].
- ✓ le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l. [14,19].
- ✓ la fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20mg/l respectivement [14,19].
- ✓ le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement [14,19].
- ✓ le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/l [19].

Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le

colorant acide, le Lanasyn Black (32,8%) et pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, le sandolan [14,20].

Donc le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement.

Chapitre II : Généralités sur les HDL

II.1 Introduction

Les hydroxydes doubles lamellaires, également appelés argiles anioniques [23], sont connus depuis plus de 150 ans avec la découverte de l'hydrotalcite, qui constitue avec la sjogrenite, les composés types de cette grande classe de minéraux. La stoechiométrie de l'hydrotalcite, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ a été correctement déterminée pour la première fois en 1915 par Manasse [24,25] ; en revanche, ce n'est qu'à partir des années 1960 que la structure des hydroxydes doubles lamellaires a été décrite [26] [27,28]. Actuellement, des incertitudes demeurent sur la composition ou l'arrangement des atomes dans les feuillets et les interfeuillets qui sont à l'origine de polémiques dans la littérature [29].

II.2 Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires

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

II.3 Structure de base

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

Dans un hydroxyde double lamellaire, une partie des cations divalents est remplacée par des cations trivalents ce qui confère aux feuillets un excédent de charges positives; cet excédent est compensé par les charges négatives d'anions intercalés dans les inter-feuillets. Des molécules d'eau [25,27] sont également présentes dans les interfeuillets La figure (II. 1) montre une structure schématique d'un hydroxyde double lamellaire [31].

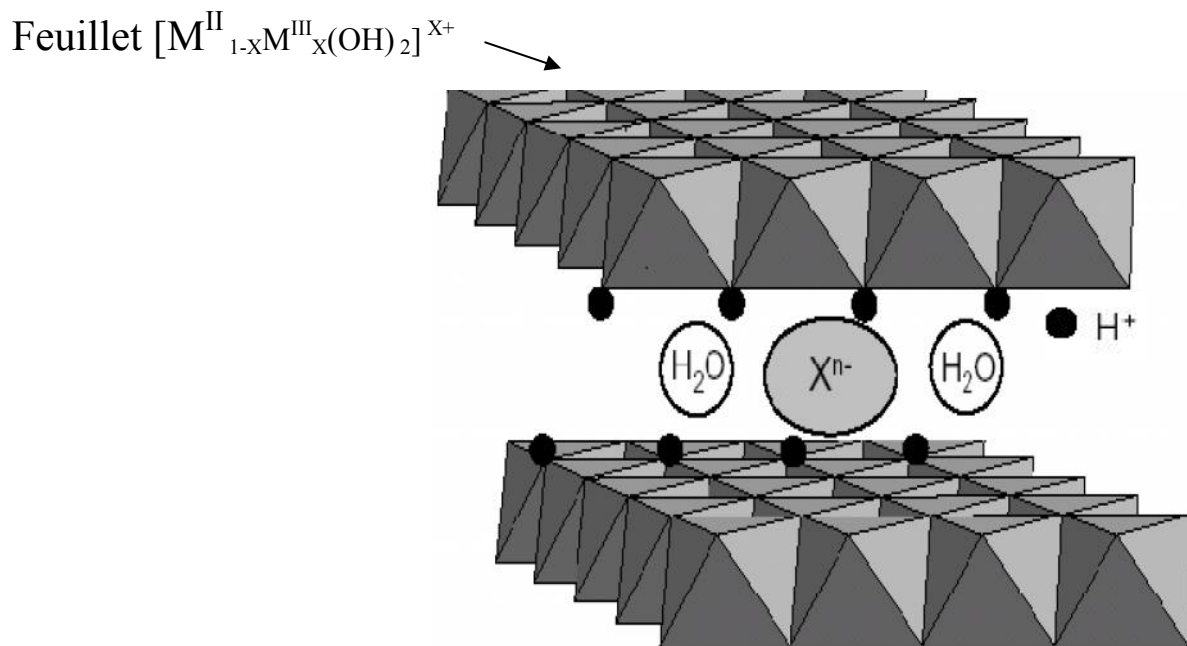


Figure II.1 : Représentation schématique de la structure d'une phase HDL

La cohésion entre les feuillets et les inter-feuillets met en jeu une combinaison complexe d'effets électrostatiques et des liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles, les anions et les molécules d'eau. Les liaisons hydrogène sont soumises à des modifications constantes dans le temps ce qui donne aux inter-feuillets une structure désordonnée [29]. Les groupes hydroxyles adjacents aux cations trivalents sont très polarisés et interagissent de manière forte avec les anions dans les inter-feuillets ; cette forte interaction est vraisemblablement à l'origine des capacités de gonflement limitées des hydroxydes doubles lamellaires.

La nature et les proportions relatives des cations divalents et trivalents dans les feuillets mais aussi la nature des anions intercalés dans les inter-feuillets sont modifiables ce qui conduit à une grande diversité d'hydroxydes doubles lamellaires ayant la formule générale : $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[x/nA^{n-}, yH_2O]^{x-}$ dans laquelle $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$ donne la composition du feuillet et $[x/nA^{n-}, yH_2O]^{x-}$ celle de l'inter-feuillet. La littérature rapporte aussi l'existence d'hydroxydes doubles lamellaires constitués de trois ou quatre cations différents

ou impliquant un cation monovalent comme dans les composés de type $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]^+ [1/n\text{A}^{n-}.y\text{H}_2\text{O}]^-$ [29].

Dans la suite de ce chapitre, les notations suivantes seront prises : M-N-A est un hydroxyde double lamellaire avec MII et NIII comme cations métalliques et A comme anion intercalé M/M'-N-A est un hydroxyde double avec un mélange de deux cations divalents MII et M'II M-N/N'-A est un hydroxyde double avec un mélange de deux cations trivalents NIII et N'III.

Il a été montré que les cations divalents et trivalents comme Al^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} dont le rayon ionique est proche de celui de Mg^{2+} peuvent facilement se substituer à ceux-ci et occuper les emplacements octaédriques des feuillets plans [25] ; ces cations sont de ce fait trouvés couramment dans les hydroxydes doubles lamellaires. Les compositions les plus probables correspondent à une valeur de x comprise entre 0,2 et 0,33 [32] dans la formule générale $[\text{MII}_{1-x}\text{MIII}_x(\text{OH})_2]^{x+} [x/n\text{A}^{n-}, y\text{H}_2\text{O}]^{x-}$. Des hydroxydes doubles lamellaires avec une valeur de x en dehors de ces limites ont été rapportés dans la littérature, mais sans certitude concernant leur pureté [33].

Une des propriétés les plus intéressantes des hydroxydes doubles lamellaires est leur capacité d'échanges anioniques qui permet d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions : anions carbonate [34], nitrate [31], chlorure [35], anions organiques [36], complexes anioniques [37,38], oxo-anions [39], biomolécules [31].

II.4 Préparation des hydroxydes doubles lamellaires

Plusieurs méthodes ont été utilisées avec succès pour synthétiser les hydroxydes doubles lamellaires : la co-précipitation, l'échange ionique, la reconstruction basée sur le prétendu " effet de mémoire", la synthèse par voie électrochimique, la synthèse sol-gel et le vieillissement en conditions hydrothermales [38, 40, 41].

La co-précipitation

La co-précipitation est la méthode de synthèse la plus utilisée; elle a permis d'obtenir des hydroxydes doubles lamellaires avec une grande variété de cations et d'anions dans les feuillets et les inter-feuillets [42]. Elle consiste à mettre en présence une base, des cations divalents et trivalents et des anions dans un ordre qui sera détaillé ci-dessous. Les cations divalents et trivalents proviennent de sels métalliques dans lesquels les contre-ions sont généralement des ions chlorure ou nitrates car ceux-ci s'incorporent peu dans les interfeuillets, à l'inverse d'anions divalents comme les ions carbonate. Les ions carbonate

peuvent être ajoutés à la solution ou apportés involontairement car ils résultent de la neutralisation du CO₂ dissous par les solutions basiques. En fait, il est nécessaire de travailler sous atmosphère inerte si on veut synthétiser des hydroxydes doubles lamellaires sans ions carbonate dans les inter-feuillets.

Afin d'assurer la précipitation simultanée des différents cations métalliques, il est nécessaire de travailler à un pH supérieur - ou au moins égal- au pH de précipitation de l'hydroxyde le plus soluble [23]. Tableau II.1 reporte les pH de précipitation, et éventuellement de redissolution, des hydroxydes des cations les plus couramment rencontrés dans les hydroxydes doubles lamellaires.

Tableau II.1 : pH de précipitation et de redissolution d'hydroxydes de cations divalents et trivalents [23] les plus courants dans les hydroxydes doubles lamellaires.

Cations	pH pour 10 ⁻² mol L ⁻¹	pH pour 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	pH de re-dissolution
Al ³⁺	3,9	8,0	9,0-12,0
Cr ³⁺	5,0	9,5	12,5
Zn ²⁺	6,5	8,0	14
Ni ²⁺	7,0	8,5	
Fe ²⁺	7,5	9,0	
Fe ³⁺	2	2,7	
Ca ²⁺	12,5	13,5	
Mg ²⁺	9,5	10,5	

La co-précipitation consiste en une condensation en solution d'unités octaédriques M(OH)₆ qui conduit à la formation de feuillets brucitiques de distribution uniforme avec une incorporation progressive d'anions solvatés [31]. Après co-précipitation, un traitement thermique est souvent effectué afin d'augmenter le rendement de précipitation et/ou la cristallinité des particules.

II.5 Application des hydroxydes doubles lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires ont de nombreuses applications potentielles en raison de leurs compositions variées, leur synthèse assez aisée, leur faible coût, leur faible toxicité et leur surface spécifique élevée.

II.5.1 Applications en (bio) catalyse

Les hydroxydes doubles lamellaires représentent une source peu coûteuse, souple et potentiellement recyclable, de supports de catalyseurs, de précurseurs de catalyseurs ou de catalyseurs. A titre d'exemples, on peut citer :

- ❖ les mélanges d'oxydes métalliques obtenus après décomposition thermique d'hydroxydes doubles lamellaires [Ni-Al-CO₃]. Les mélanges NiO et NiAl₂O₄ présentent une grande surface spécifique (100-300 m²/g), une dispersion homogène des ions métalliques, une bonne stabilité thermique, des effets synergétiques entre éléments [45].
- ❖ les supports de catalyseurs de Ziegler pour la polymérisation d'oléfines qui résultent de la calcination puis la chloruration d'hydroxydes doubles lamellaires M-Al-CO₃ avec M =Mg, Ni, Cr, Co, Mn [46].

Les hydroxydes doubles lamellaires sont également intéressants comme matrices d'immobilisation d'enzymes [47]. Ont par exemple montré que l'immobilisation de la pénicilline dans les interfeuillet d'un hydroxyde double lamellaire à base de Mg-Al conduit à une meilleure conservation de l'activité de l'enzyme en milieu acide. Ils ont démontré que l'immobilisation de l'enzyme se faisait en trois étapes mettant en jeu les ions glutamate présents dans les interfeuillet de l'hydroxyde double lamellaire avec incorporation de glutamate.

II.5.2 Applications en échange ionique et/ou adsorption

Les hydroxydes doubles lamellaires ont la capacité de piéger des espèces chargées négativement par adsorption en surface et/ou par échange anionique grâce à leur surface spécifique élevée et à la flexibilité de l'espace interfeuille. La capacité d'échange anionique dépend de la nature de l'anion présent dans l'interfeuille mais aussi de la densité de charge des feuillets, c'est à dire du rapport molaire M(II)/M(III)) : plus la densité de charge de feuille est élevée, plus la réaction d'échange est difficile.

En plus des espèces anioniques, des cations métalliques ou des métaux lourds (Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}) dans des solutions peuvent également être retenus via un processus d'échange anionique [44] et / ou adsorption [38], avec les hydroxydes doubles lamellaires.

Dans les deux cas, le piégeage des cations métalliques se fait via une complexation de ces derniers avec l'EDTA et formation d'un complexe anionique susceptible d'inter-réagir avec la charge positive des feuillets des hydroxydes doubles lamellaires. Les hydroxydes doubles lamellaires ou les produits issus de leur calcination sont aussi susceptibles de piéger des anions organiques par l'intermédiaire de réactions d'échange ionique et de reconstruction.

Ces anions organiques peuvent être des acides carboxyliques aromatiques, des phénols, des pesticides ou des acides humiques. A titre d'exemple, on peut citer :

- ❖ le cas des anions téréphtalate ou benzoate par les produits de calcination de Mg-Al- CO_3 [49].
- ❖ le cas des pesticides (acide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic) [87] et des herbicides (terbuthylazine, sebacate et dodecylsulfate [51]) sur Mg-Al- CO_3 .
- ❖ le cas des acides humiques sur les hydroxydes doubles lamellaires à base de fer ou rouilles vertes [48].

II.5.3 Autres applications

- Les hydroxydes doubles lamellaires sont aussi appliquées depuis longtemps utilisés comme agents anti-inflammatoires [52,53] et ils ont été également envisagés pour la fixation des ions phosphate [54, 55, 56].
- Aussi pour la biochimie ils ont utilisés pour l'incorporation des molécules biologiques telles que l'ADN [57], l'adénosine triphosphate (ATP) [31], les acides aminés ou les enzymes [58-59] et les vitamines [43] dans les hydroxydes doubles lamellaires a suscité une attention croissante ces dernières années [60].
- Pour l'Applications en électrochimie les performances de l'hydroxyde de nickel en tant que matériau d'électrode d'accumulateurs secondaires alcalins, il a été proposé d'ajouter au cours de la synthèse de ce composé d'autres éléments métalliques, addition qui conduit à la formation d'hydroxydes doubles lamellaires contenant Ni, Cr ou Mn[61], Zn[62], Al[63], et Fe[64].

Mousty [65-66] a également préparé de nouveaux matériaux d'électrodes à base d'hydroxydes doubles lamellaires [67, 68].

II.6 Conclusion

A cause des diverses utilisations des HDL, il nous a paru utile de les tester comme extractants de métaux lourds et colorants.

Chapitre III : Aperçu général sur les extractants organophosphorés

III.1 Introduction

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

En effet, la chimie du Phosphore est devenue une science à part entière. Les organophosphorés sont utilisés actuellement dans la composition des médicaments, huiles additives, insecticides [69], agents plastifiants, agents de flottation, additifs dans les carburants, stabilisateurs, antioxydants, agents ignifuges, surfactants [70], antiviraux [71], agents complexant ou extractant [72, 73, 74], etc.....

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

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

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

III.2 Dérivés organiques du phosphore

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

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

Enfin, les organophosphorés sont des extractants très sélectifs pour les métaux. A l'échelle industrielle, leurs développements connaissent, aujourd'hui, une croissance spectaculaire [75].

III.3 Classification des Extractants organophosphorés

La recherche d'agents extractants efficaces nécessite une connaissance approfondie des complexes qui peuvent se former, en solution et/ou phase solide, entre ces ligands et les ions, tant d'un point de vue thermodynamique que cinétique [75]. Ils sont classés en famille, comme suit:

III.3.1 les extractants organophosphorés acides

Agissent par échange de cations, tels que:

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

III.3.2 Extractants organophosphorés neutres

Agissent par solvatation, tels que:

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

III.3.3 Extractants organophosphorés bifonctionnels

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

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

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

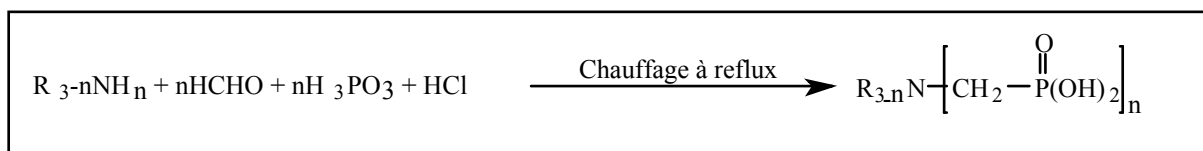


Figure III.1 : Réactions de synthèse des organophosphorés d'après Mannich

La réaction de type Mannich est une des meilleures méthodes et présente de nombreux avantages :

- Elle permet d'accéder à différents types de fonctions (acides phosphoniques, phosphiniques, phosphines) suivant le type de précurseurs utilisés,
- Cette réaction utilise comme substrat une amine primaire ou secondaire. La fonction azotée peut intervenir au niveau de la complexation

Conclusion

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

Chapitre IV : Généralités sur l'adsorption

IV.1 Introduction

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

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

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

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

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

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



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

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

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

- rapidité (pas de longues agitations et séparation des phases)
- sélectivité (un choix large des phases stationnaires et des solvants)
- économie (faible consommation de solvants)
- reproductibilité (aucune émulsion à éliminer)
- enrichissement de traces (même en présence de grands volumes d'échantillons)
- couplage en ligne avec une séparation chromatographique

IV.2 Nature de l'adsorption

On distingue deux types d'adsorption :

IV.2.1 L'adsorption chimique

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

IV.2.2 L'adsorption physique

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

IV.3 Spécificité de l'adsorption

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

IV.3.1 Nature du solide

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

IV.3.2 Nature du soluté

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

Le degré d'adsorption est proportionnel au nombre de doubles liaisons. De même les composés saturés sont faiblement adsorbés.

IV.4 Les facteurs influençant l'adsorption

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

IV.4.1 la température

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

IV.4.2 pH

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

IV.4.3 présence d'espèces compétitives

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

IV.4.4 Nature de l'adsorbant

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

IV.4.5 Nature de l'adsorbat

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

IV.4.6 Orientation des molécules

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

IV.4.7 Surface spécifique

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

IV.4.8 distribution des diamètres des pores

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

IV.5 Les isothermes d'adsorption

IV.5.1 Isotherme de LANGMUIR

Moyennant les hypothèses suivantes :

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

L'équation empirique donnée par langmuir est représentée par la relation suivante :

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

d'où

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

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

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

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

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime (q_m)

et la constante de Langmuir $K_d = \frac{1}{b}$ (K_d indique aussi la constante de dissociation de

l'adsorbant)

Cette linéarisation est donnée par la relation suivante :

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

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

l'origine $\frac{1}{qm \cdot b}$

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

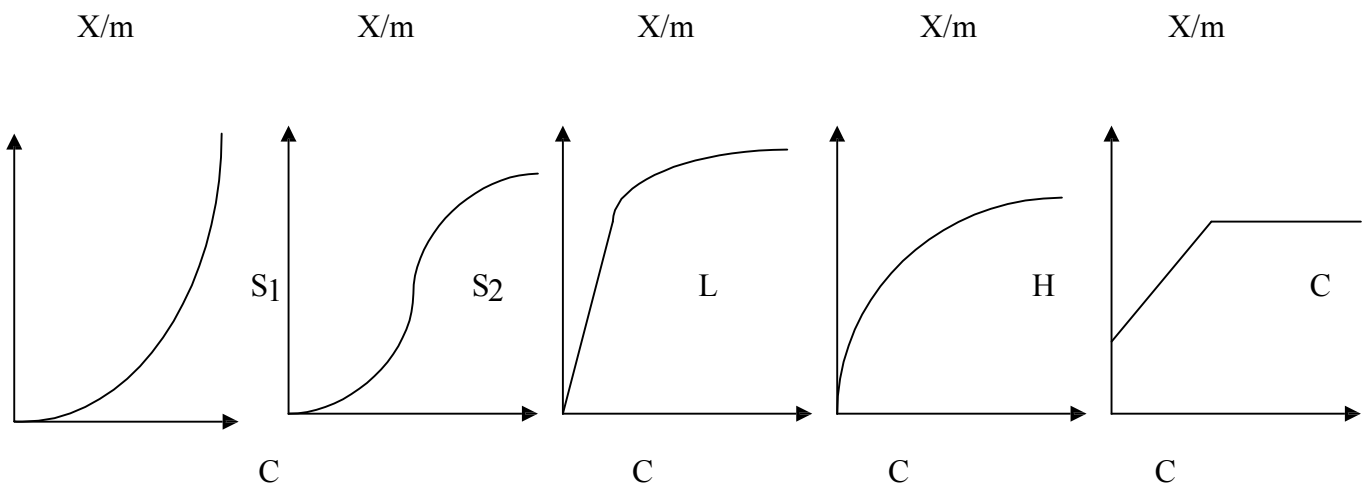


Figure IV.1: Les différents types d'isothermes de Langmuir en phase aqueuse

Type S:

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

Type L:

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

Type H:

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

Type C:

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

IV.5.2 Isotherme de Freundlich

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

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

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

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

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

Cette équation est celle d'une droite de pente $1/n$, et d'ordonnée à l'origine $\log K$. En général $1/n > 1$ On a une forte adsorption tandis que pour $1/n < 1$ on a une faible adsorption

Le modèle de Freundlich n'est valable que pour des solutions diluées pour les quelles il est recommandé.

IV.5.3 Isotherme de Temkin

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

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

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

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

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

D'où :

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

K_0 : constante d'équilibre;

ΔQ : variation de l'énergie d'adsorption;

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

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

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

$$(X/m) = (X/m)_0 \cdot \frac{R.T}{\Delta Q} \cdot \text{Ln } K_0 + (X/m)_0 \cdot \frac{R.T}{\Delta Q} \cdot \text{Ln } C_e \quad (\text{IV.7})$$

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

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

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

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

D'où

X : quantité de soluté adsorbée (mg)

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

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

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

Q_m : quantité ultime du soluté adsorbée (mg).

IV.6 Les applications de l'adsorption

Les principales utilisations de l'adsorption sont :

- ✓ Séparation gazeuses : cette opération permet la déshumidification de l'aire et du gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.
- ✓ séparation liquide : cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre
- ✓ traitement des eaux issues des différentes industries (agroalimentaire, textilesetc).

IV.7 Conclusion

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

Chapitre V : Spectroscopie UV/Visible

V.1 Introduction

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

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

V.2 Techniques d'analyse

a- Les techniques classiques les plus utilisées sont:

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

b- Les techniques modernes

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

V.3 Dosage par spectrophotométrie UV/Visible

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

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

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

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

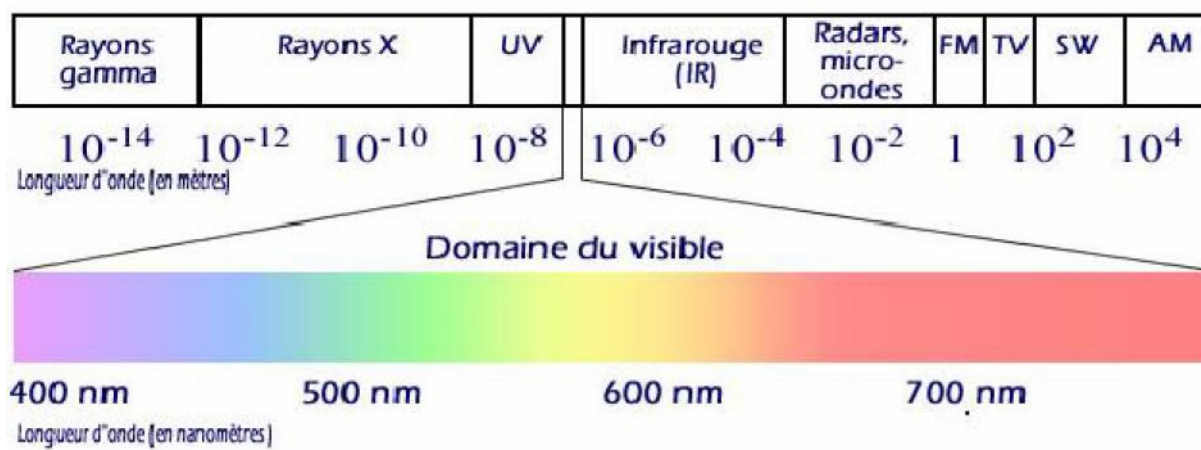


Figure V.1: Le spectre électromagnétique

V.3.2 La loi de Beer Lambert

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

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

$$I = I_0 e^{-\epsilon l c} \quad (\text{V.1})$$

ϵ : est appelé le coefficient molaire d'absorption.

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

$$T = I/I_0 \quad (\text{V.2})$$

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

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

$$A = \log (I/I_0) = -\log T \quad (\text{V.3})$$

L'absorbance peut donc s'écrire sous la forme:

$$A = \epsilon \cdot L \cdot c \quad (\text{V.4})$$

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

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

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

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

- La lumière utilisée doit être monochromatique,

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

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

V.3.3 Le matériel

V.3.3.a Spectrophotomètres mono-faisceau

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

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

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

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

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

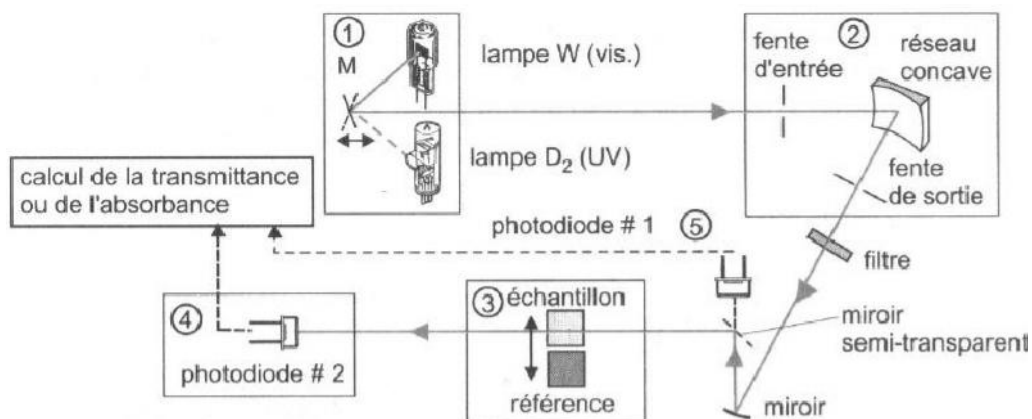


Figure V.2 : Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type mono faisceau à monochromateur

V.3.3.b Spectrophotomètres à double faisceau

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

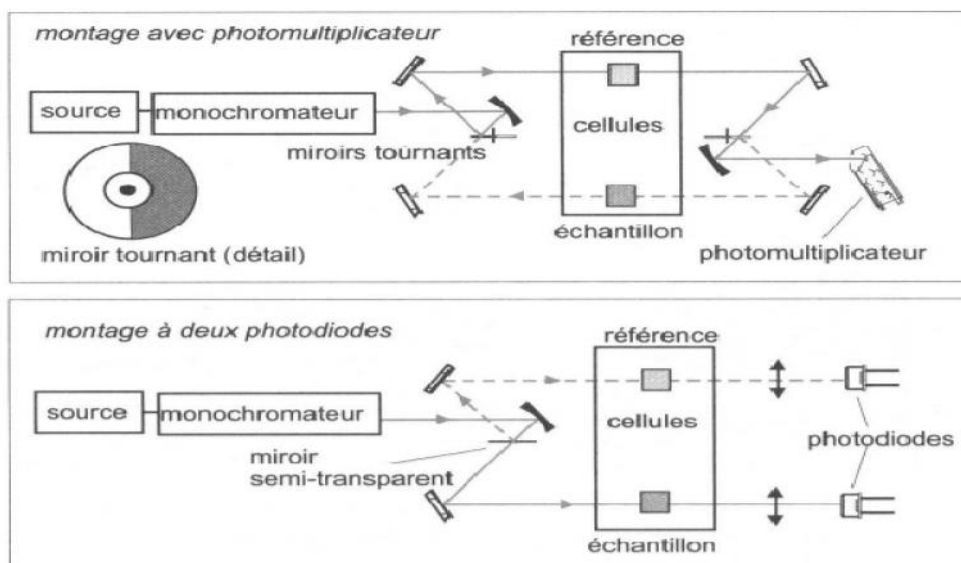


Figure V.3 : Représentations schématiques de spectrophotomètres de type double faisceau

V.4 Conclusion

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

Chapitre VI : Revue bibliographique sur l'Arsénazo III

Les complexes azotés dérivés de l'acide chromotrope sont largement répandus comme réactifs pour la détermination photométrique de divers éléments. Particulièrement utiles et universellement applicables, ils sont des réactifs contenant le groupe arsénieux ($-\text{AsO}_3\text{H}_2$). Parmi ces réactifs, l'Arsénazo III a été synthétisé en 1941 (Figure VI.1) [76].

L'Arsénazo III est un complexe bis-diazo basé sur l'acide chromotrope et l'acide o-aminophenylarsonique et de nom systématique: Acide 1,8-dihydroxynaphthalène- 3,6-disulphonique acide-2,7-bis[(azo-2)-phenylarsonique] [76].

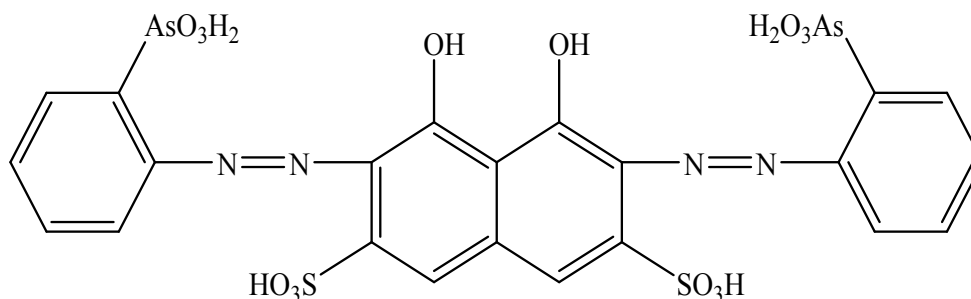


Figure VI.1 : Molécule d'Arsénazo III [78]

L'avantage de l'utilisation de l'Arsénazo III réside dans la grande stabilité de ses complexes et sa possibilité de détecter plusieurs éléments par spectrophotométrie UV/Visible [76,77].

La réaction de l'Arsénazo (III) avec certains éléments donne diverses colorations (tableau 03). Du fait de leurs stabilités en fonction du pH, les complexes formés peuvent être dosé par UV-Visible.

La sensibilité des colorations est d'un degré suffisamment élevé (0,01 - 0,1 $\mu\text{g/ml}$ de l'élément à doser). La sensibilité est grande pour la détermination du thorium, zirconium uranium et les éléments de terre rare; mais moins sensible pour le plomb, le bismuth, le fer, le cuivre, le calcium et baryum.

Tableau VI.1 : Coloration de divers complexes formés avec l'ArsénazoIII

L'élément	Conditions de détermination	Couleur du complexe	Éléments qui inhibent la détermination
Arsénazo III libre	4-10 N HCl	Rosâtre-cramoisis	
Th	0.01-10 N HCl	Verte	*
U ^{IV}	0.05-10 N HCl	Verte	Th*
Zr	0.2-10 N HCl	Verte	Th
UO ₂ ²⁺	pH=4-1	Verte	Zr, terres rares, Ca [†]
Sc	pH=4-1	Violette	Th, Zr, U, Ca, Cu
Sm	Ph=3-4	Verte (bleue-verte)	Th, Zr, U, Ca, Cu
Y et autres éléments lanthanides	Ph=3-4	Verte (bleue-verte)	Th, Zr, U, Ca, Cu
Bi	Ph=4.5-1.5	Bleue-violette	Plusieurs éléments [‡]
Pb	pH=5-4	Bleue	Plusieurs éléments [‡]
Fe ^{III}	pH=3-1.5	Lilac-violette	Plusieurs éléments [‡]
Cu	pH=5-4	Bleue	Plusieurs éléments [‡]
Ba	pH=5-4.5	Bleue-violette	Plusieurs éléments [‡]
Ca	pH=5-4	Bleue	Plusieurs éléments [‡]
Cd	pH=9.5	Bleue	Plusieurs éléments

Partie expérimentale

PARTIE I : Produits et matériels

I.1 Introduction

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

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

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

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

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

I. 2 Produits chimiques utilisés

Les réactifs utilisés lors du travail expérimental sont:

- Arsénazo(III) de Aldrich
- AlCl_3 de masse molaire $M_W = 133,34$ g/mol, ZnCl_2 de masse molaire $M_W = 136,29$ g/mol, Bleu de méthylène de masse molaire $M_W = 319,85$ g/mol et Fuchsine $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{ClN}_3$ de masse molaire $M_W = 337,84$ g/mol dont de biochem chemopharma
- NaOH de masse molaire $M_W = 40$ g/mol, Na_2SO_4 de masse molaire $M_W = 142,04$ g/mol, NH_3 $M_{\text{NH}_3} = 17,03$ g/mol et $\text{NH}_4 \text{Cl}$ $M_{\text{NH}_4 \text{Cl}} = 53,49$ g/mol sont de Reidel –de Haen
- NaNO_3 de masse molaire $M_W = 84,99$ g/mol et HNO_3 de masse molaire $M_W = 63,01$ g/mol sont de Panreac
- L'acide diaminodécylphosphonique $M_W = 576$ g/mol (LCMT Caen)
- $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de masse molaire $M_W = 308,35$ g/mol de Merk

I.3 Appareils et verreries utilisés

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

I.4 Préparation des produits

I.4.1 Préparation de la solution d'Arsénazo (III) à 10^{-2} mol.L⁻¹

Dans une fiole jaugée de 10 mL, introduire une masse d'arsénazo (III) = 0,0788g. Dissoudre dans un minimum d'eau distillée puis compléter jusqu'au trait de jauge.

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

I.4.2 Préparation d'une solution tampon à pH≈9,5

Préparation d'une solution de NH₃ et NH₄Cl de 0,1 M de volume de 500ml

$$m_{\text{NH}_3} = 2,35\text{ml}/316\text{ml}$$

$$V_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,98\text{g}/184\text{ml}$$

I.4.3 Préparation d'une solution de Cd⁺⁺ de concentration 10^{-2} mol/l

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

I.4.4 Préparation d'une solution du bleu de méthylène de 10^{-2} mol/l

$$m_{\text{BM}^+} = 0,319\text{ g}/100\text{ml}$$

I.4.5 Préparation d'une solution de la fuchsine de 10^{-2} mol/l

$$m_{\text{fuchsine}} = 0,34\text{g}/100\text{ml}$$

PARTIE II : Préparation des matériaux

II.1 Introduction

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

II.2 Dispositif expérimental

Les phases HDL intercalées par des chlorures sont préparées par co-précipitation directe [79,80]. Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure II.2.1.

Une solution de sels métalliques préparée à partir d'un mélange en proportions adéquates de solutions molaires de chlorures de MII et MIII, est ajoutée en continu à débit constant dans un réacteur initialement rempli d'eau maintenue sous agitation.

Le pH du milieu réactionnel est contrôlé l'ajout de soude dans le réacteur.

La phase HDL précipitée est maintenue sous agitation tout au long de l'addition des sels métalliques.

Le précipité est ensuite séparé par une série de centrifugations et de lavages ou par filtration, et séché à l'air à température ambiante.

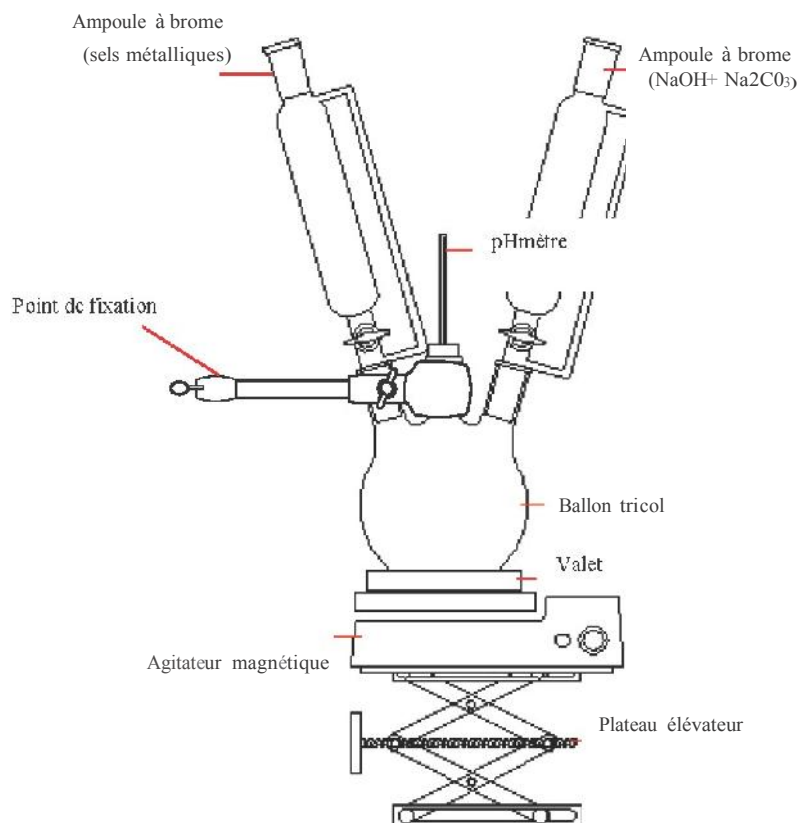


Figure II.2.1 : Montage du mélange des réactifs pour la synthèse des HDL.

II.3 Préparation et caractérisation de la phase [Zn-Al-Cl]

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

Les travaux d'autres auteurs [81,82] ont montré qu'il est possible de préparer [Zn-Al-Cl] avec des taux différents de métal trivalent. Dans notre cas, nous avons choisi le taux de trivalent $x=1/3$ afin de faciliter la comparaison ultérieure entre les différentes phases synthétisées.

Les conditions de préparation de [Zn-Al-Cl] sont données dans le tableau (II .3. 1)

Tableau II.3.1 : Conditions expérimental pour la synthèse de [Zn-Al-Cl] [83]

<p>Réactifs</p> <ul style="list-style-type: none"> - Solution de sels métalliques - solution alcaline - contenu initial du réacteur 	<ul style="list-style-type: none"> - 150 ml de solution: $3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ en ZnCl_2 et 10^{-2} M en AlCl_3 - Soude 1 M. - 100 ml d'eau décarbonaté.
<p>Déroulement de la réaction</p> <ul style="list-style-type: none"> - vitesse d'addition des sels métalliques - point de consigne du pH - température - Condition de mûrissement 	<ul style="list-style-type: none"> - 3ml/min. - pH=9 - température ambiante - 24 heures dans les eaux mères à température ambiante
<p>Traitement post-synthèse</p> <ul style="list-style-type: none"> - lavage - séchage 	<ul style="list-style-type: none"> - Centrifugation et remise en suspension dans 400ml d'eau décarbonatée 3 fois. - A température ambiante.

II.3.1 Caractérisation

II.3.1.a Spectroscopie infra rouge

Le spectre infra rouge présenté sur la figure 13 est typique de ce qui est généralement observé pour les phases HDL.

IR (ν , cm^{-1}) : 3458 (db ν OH, L), 1620 (δ H₂O), 584(ν M-O), 431(δ O-M-O)

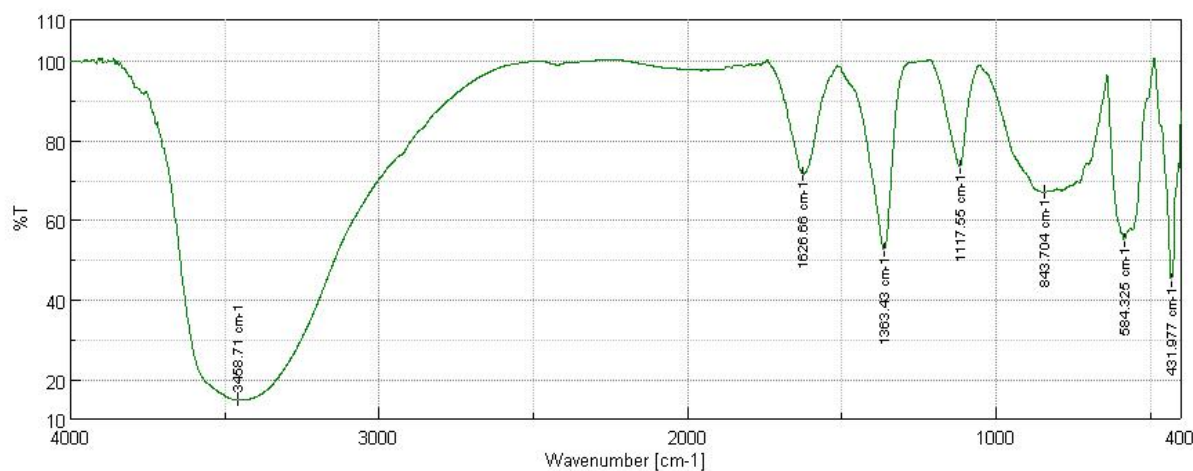


Figure II.3.1 : Spectre IR du HDL Zn-Al-Cl

II.4 Préparation et caractérisation de [Zn-Al-SO₄]

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

Nous avons donc préparé la phase [Zn-Al-SO₄] à un pH de 10,5. Les conditions de préparation sont données dans le tableau (II.4.1).

Tableau II.4.1: Conditions expérimentales pour la synthèse de [Zn-Al-SO₄] [84]

<p style="text-align: center;">Réactifs</p> <ul style="list-style-type: none"> - Solution de sels métalliques - solution alcaline - contenu initial du réacteur 	<ul style="list-style-type: none"> - 150 ml de solution: 0,75 M en ZnCl₂ et 0,25M en AlCl₃. -Soude 1,5 M. - 100 ml d'une solution de Na₂SO₄ de 1M.
<p style="text-align: center;">Déroulement de la réaction</p> <ul style="list-style-type: none"> - vitesse d'addition des sels métalliques - point de consigne du pH - TC° - Condition de mûrissement 	<ul style="list-style-type: none"> - 3ml/min. - pH=10,5 - température ambiante - 24 heures dans les eaux mères à température ambiante
<p style="text-align: center;">Traitement post-synthèse</p> <ul style="list-style-type: none"> - lavage - séchage 	<ul style="list-style-type: none"> - filtration. - A température ambiante.

II.4.1 Caractérisation

II.4.1.a Spectroscopie infra rouge

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

IR (ν , cm⁻¹) : 3458 (δ v OH, L), 1620 (δ H₂O), 584(ν M-O), 430 (δ O-M-O), 2100 (SO₄²⁻), 1352 (antisym S=O), 1112 (S-O) ; 842 (SO₄²⁻).

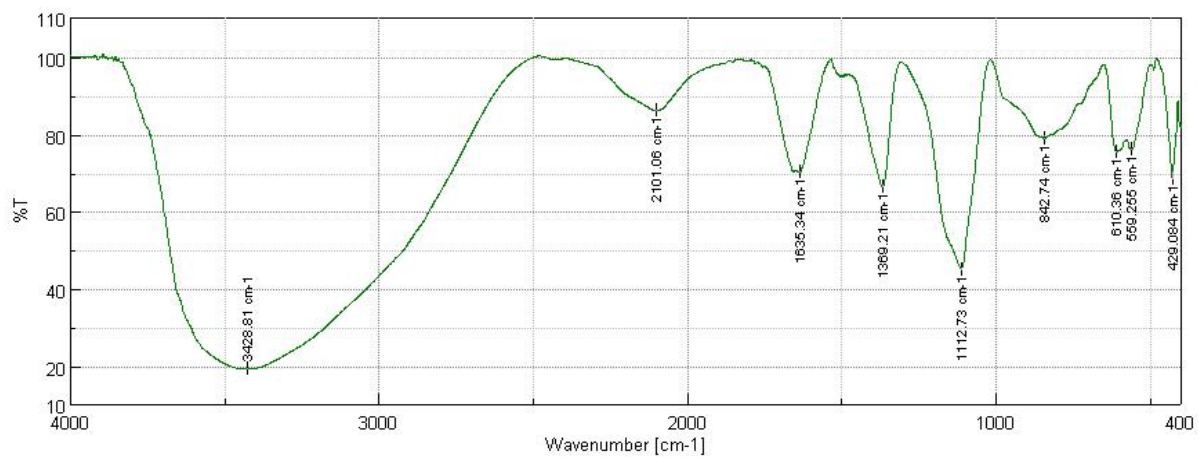
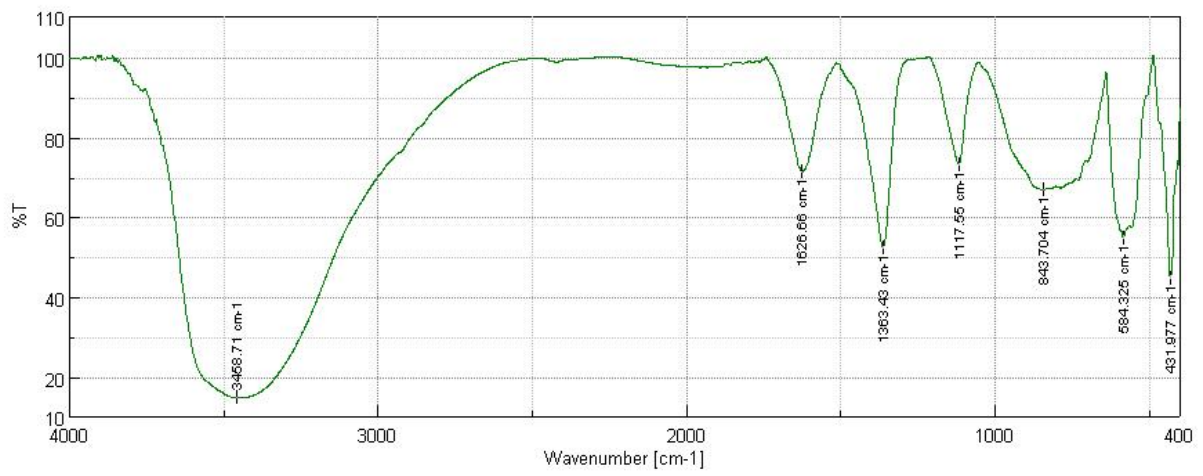
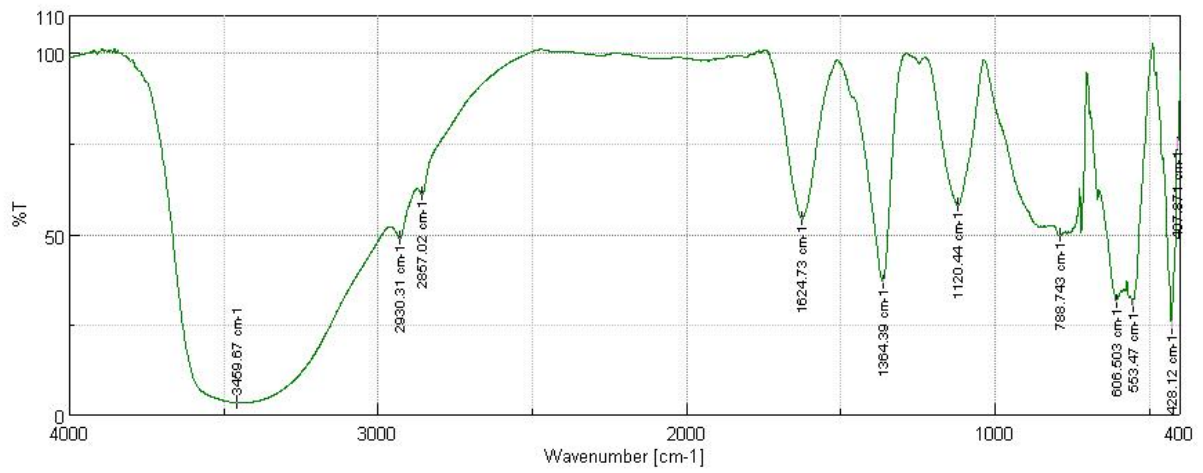


Figure II.4.1 : Spectre IR de HDL Zn-Al-SO4

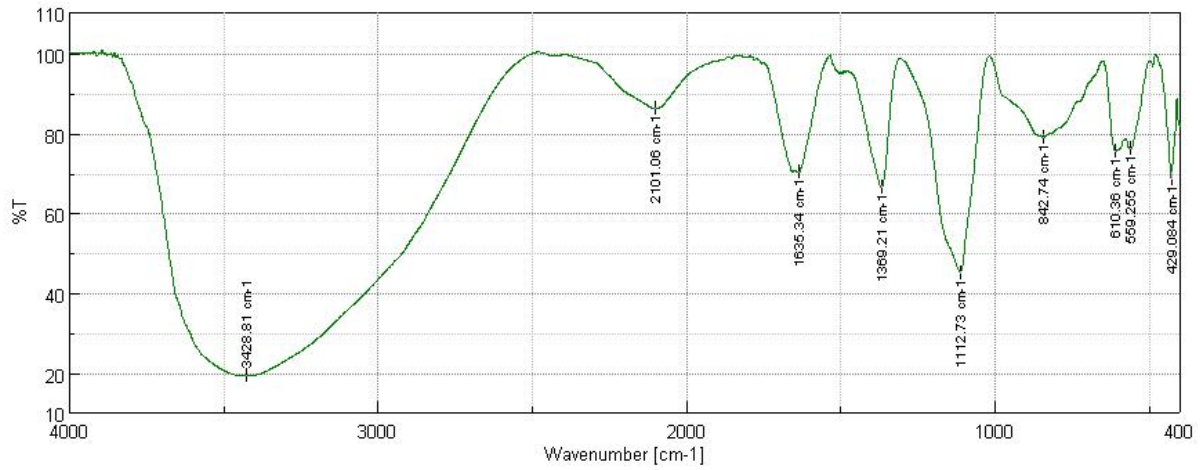
Zn Al cl



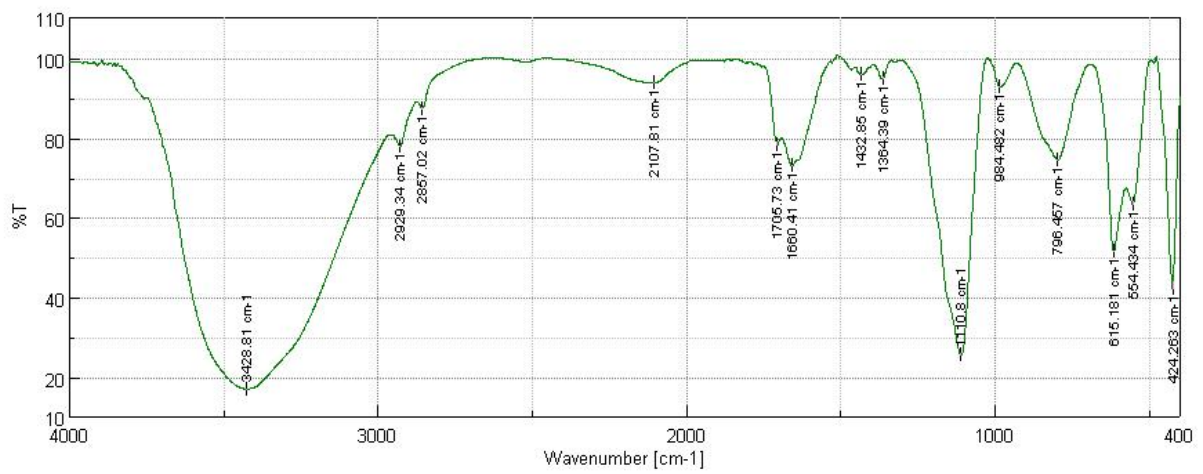
Zn Al cl gréffée



Zn Al SO4



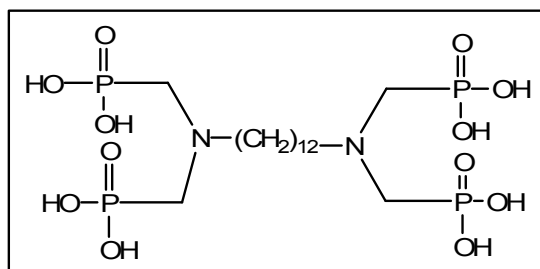
Zn Al SO4 greffé



PARTIE III : Préparation des matériaux hybrides

III.1 L'acide diaminododécylphosphonique

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



Rdt : 93 %

Aspect: Poudre blanche

Tf : 230 °C

Mw: 576 g/mole ($C_{16}H_{40}N_2O_{12}P_4$)

Figure III.1.1 : Structure d'une molécule de l'acide diaminododécylphosphonique

RMN 1H (D_2O , Na_2CO_3): 1.16 (m, 16H, CH_2); 1.58 (m, 4H); 3.1 (d, $^2J_{HP}=11.2$ Hz, 8H, CH_2P); 3.32 (t, $J=7.7$ Hz, 4H, N- CH_2)

RMN ^{31}P (D_2O , Na_2CO_3): s, 7.8

RMN ^{13}C (D_2O , Na_2CO_3): 22.9 (s, C_1); 25.13(s, C_2); 27.8 (s, C_3); 28. (s, C_4); 28.1 (s, C_5); 52.8 (d, $^2J_{CP}=126.5$ Hz, CH_2-P)

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

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

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

III.2 Greffage par l'acide diaminododécylphosphonique

L'acide diaminododécylphosphonique (1.73×10^{-3} mol, 1 g) est dissout dans l'eau (50ml) et mélangés avec 20 g pour les deux HDLs [$Zn-Al-Cl$] et [$Zn-Al-SO_4$] (Rapport 1/20). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 24 heures. Il est filtré et séché à pendant 48 heures à température ambiante.

II.2.1 Caractérisation

II.2.1 Spectroscopie infrarouge

a) HDL Zn-Al-Cl

IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) : 2930 (νCH_2), 2857 ($\nu\text{N}-\text{CH}_2$), 1120 ($\nu\text{P}=\text{O}$), 1020 ($\nu\text{P}-\text{O}$)

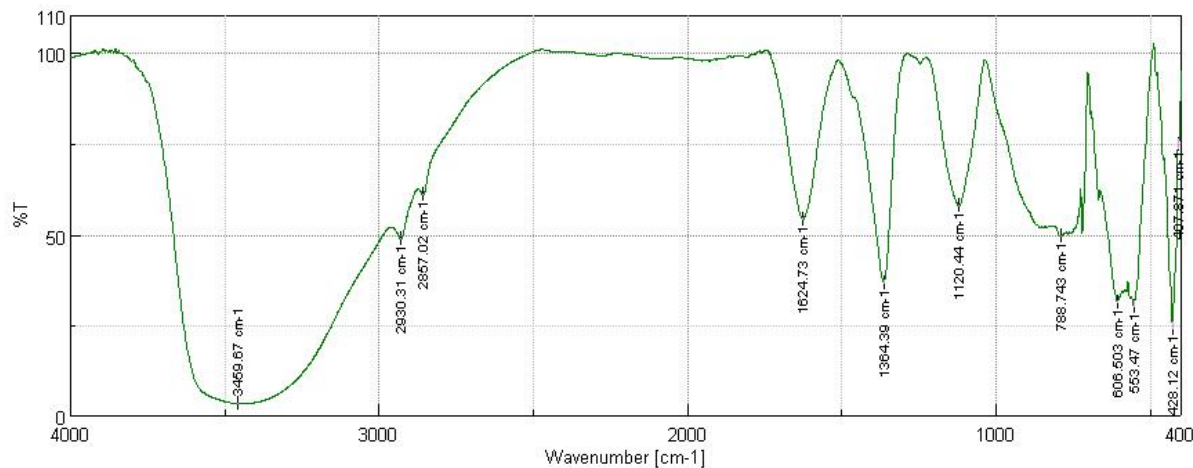


Figure III.2.1: Spectre IR de l'HDL ZnAlCl greffé à l'acide diaminododécylphosphonique

b) HDL Zn-Al-SO₄

IR (ν , cm^{-1}) : 2930 (νCH_2), 2857 ($\nu\text{N}-\text{CH}_2$), 1110 ($\nu\text{P}=\text{O}$), 984 ($\nu\text{P}-\text{O}$)

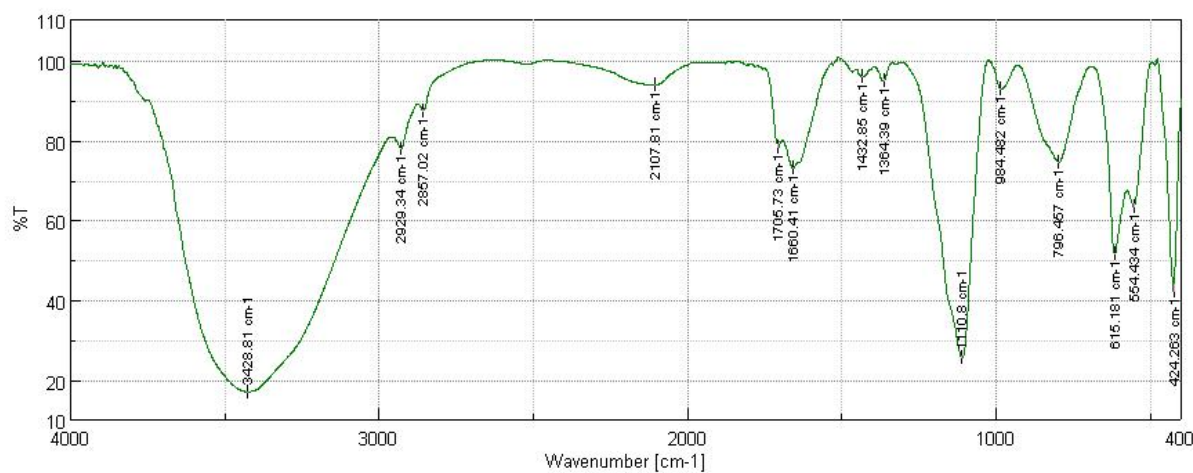


Figure III.2.2: Spectre IR de l'HDL ZnAlSO₄ greffé à l'acide diaminododécylphosphonique

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

Partie IV: Etude paramétrique

IV.1 Courbe d'étalonnage

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

La mesure de l'absorbance de plusieurs solutions de cadmium à des concentrations connues avec précisions (10^{-3} , 5×10^{-4} , 10^{-4} , 5×10^{-5} , 10^{-5} , 5×10^{-6} , $10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$) et sous les conditions opératoires suivantes:

- Volume de la solution de cadmium à analyser = 1ml
- Volume de la solution d'Arsénazo III à ajouter = 1ml, de concentration (10^{-3} , 5×10^{-4} , 10^{-4} , 5×10^{-5} , 10^{-5} , 5×10^{-6} , $10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$)
- Volume de la solution tampon à ajouter = 2 mL de pH = 9,5
- $\lambda_{\max} = 600 \text{ nm}$.

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

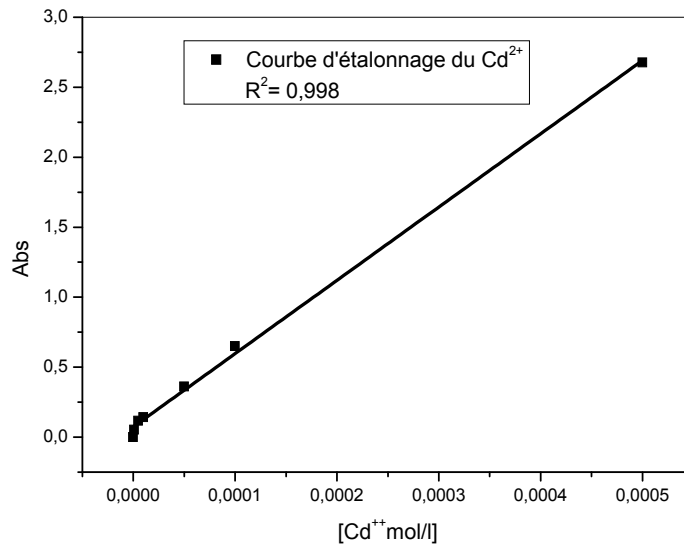


Figure IV.1.1: Courbe d'étalonnage du cadmium (II)

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

Une concentration en Cd (II) est prise égale à 10^{-4} M appartenant à la droite.

IV.2 Etude paramétrique

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

IV.2.1 Détermination du temps d'équilibre

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

Avec R% : le rendement

L'effet du temps de contact entre les deux phases est parmi les paramètres les plus importants dans une extraction. Dans ce travail, l'étude de ce paramètre est réalisée à des temps allant de 0 jusqu'à 240 minutes avec une masse d'HDL greffé de 0,1 g.

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

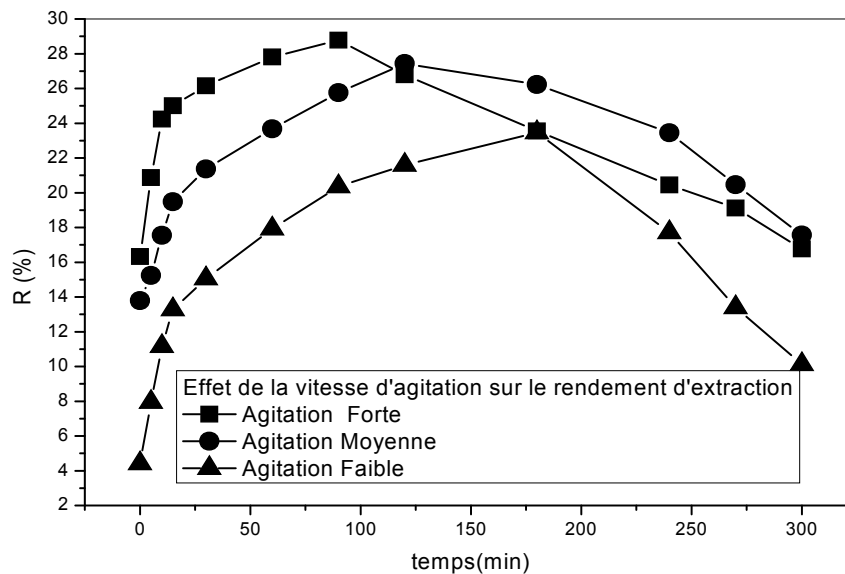


Figure IV.2.1 : Evolution du rendement d'extraction de cadmium en fonction du temps d'agitation

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

On remarque que plus l'agitation est forte plus le rendement d'extraction des ions Cd (II) est élevé ceci est en accord avec les travaux antérieurs. Le meilleur rendement obtenu est de 29% et une agitation forte.

IV.2.2 Effet de la concentration en Cd^{2+}

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

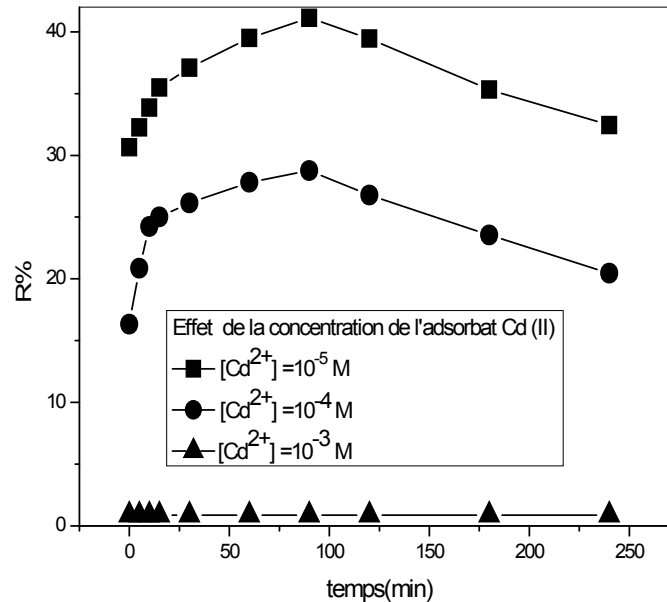


Figure IV.2.2: Effet de la concentration des ions $\text{Cd}(\text{II})$ sur l'extraction

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

Aux concentrations élevées, le rendement est très faible, ceci est dû probablement à la saturation des sites d'adsorption du matériau. Par contre, le rendement atteint 42% s'expliquant par la disponibilité des sites et au chélatant.

IV.2.3 Effet de support

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

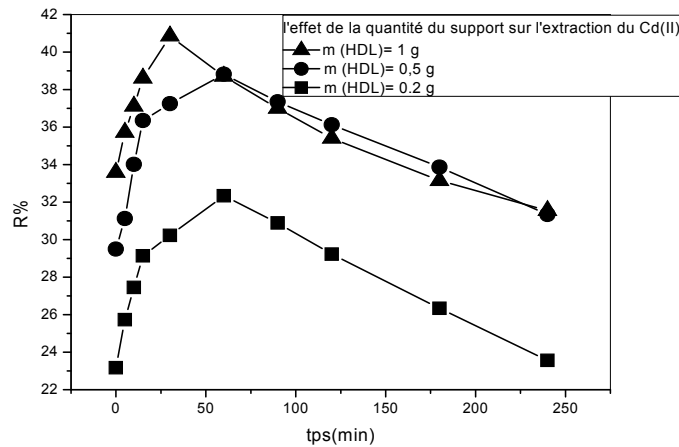


Figure IV.2.3 : Etude de l'effet de la quantité du support sur l'extraction du Cd(II)

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

Nous observons que le rendement maximum de 41% est obtenu avec 1 g de support et avec une agitation forte. Sauf que cette amélioration n'est pas nette pour n'utiliser qu'une petite masse d'adsorbant

IV.2.4 Effet de pH

L'étude de l'effet du pH initial de la phase aqueuse, sur l'extraction de cadmium est réalisée par l'ajout d'une solution d'acide (HNO_3) et ajuster le pH (pH=2, 4, 6) et en gardant tous les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure IV.2.4

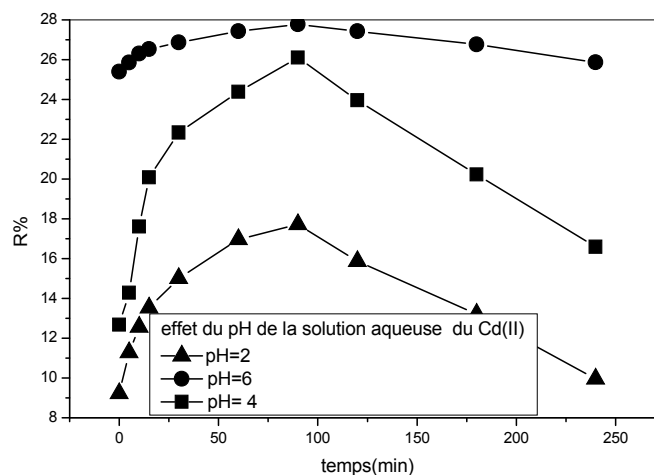


Figure IV.2.4: effet du pH de la solution aqueuse du Cd(II) sur le rendement d'extraction

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

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

IV.2.5 Effet de sel

L'étude de l'effet de sel sur l'extraction de cadmium est réalisée en variant la concentration de NaNO_3 (0,01, 0,1 et 1M). Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure IV.2.5

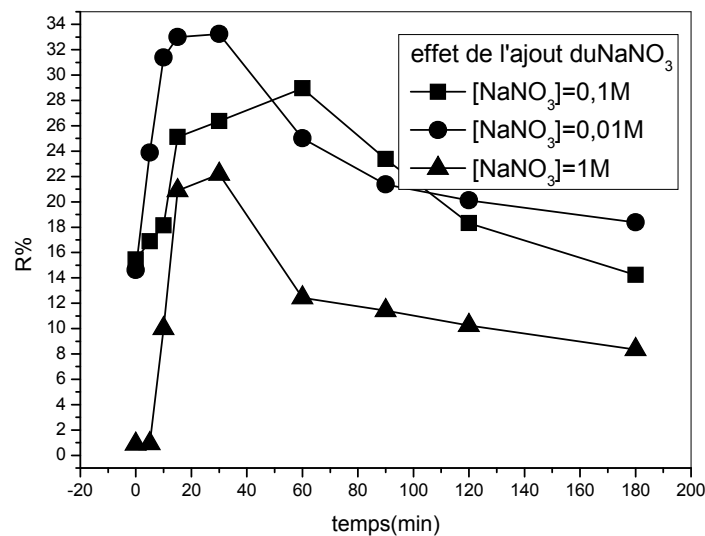


Figure IV.2.5: Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction du Cd(II)

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

D'après les résultats obtenus, le meilleur rendement d'adsorption (33%) est obtenu après ajout de 0,01M de nitrate de sodium. Ceci peut être expliqué par le fait que les ions nitrates peuvent remplacer les chlorures dans l'espace interfeuillelet créant ainsi plus de place améliorant ainsi le rendement. Néanmoins les ions Na^+ entrent en compétition avec les ions $\text{Cd}(\text{II})$.

IV.2.6 Effet de la température

L'effet de la température sur l'extraction de l'ion cadmium est étudiés aux températures 25, 35,

45, 55 et 65 °C, les résultats obtenus sont rassemblés représentés par la figure IV.2.6

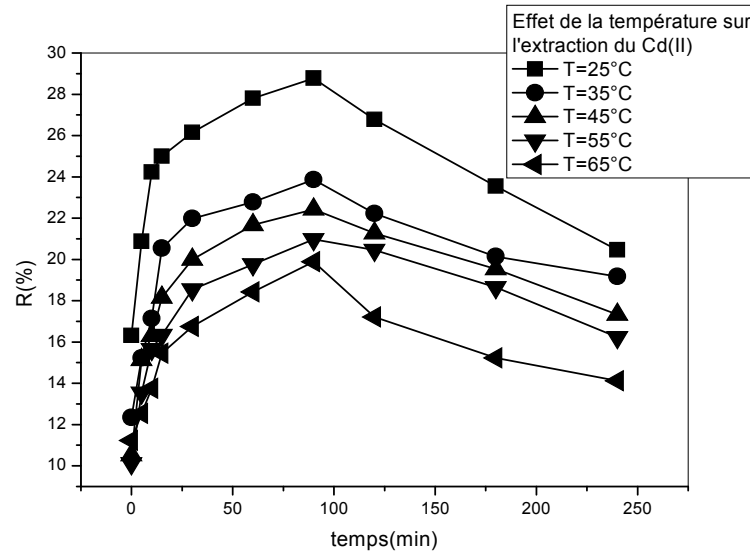


Figure IV.2.6 : Effet de la température sur l'extraction du Cd (II)

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

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

IV.3 Etude thermodynamique

La détermination des paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) de l'extraction de Cadmium par l'application, sur l'équilibre d'extraction, des relations thermodynamiques suivantes:

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

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

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

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{T\Delta H}{R} \quad (\text{IV.3})$$

Avec

$$K_{ads} = \frac{q_e \left(\frac{m}{v}\right)}{[C_0 - q_e \frac{m}{v}]} \quad (\text{IV.4})$$

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

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

q est la capacité de sorption à l'équilibre

C_0 et C_e sont respectivement les concentrations de cadmium à l'état initial et à l'équilibre en mol.l^{-1} .

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

M est la masse molaire de $(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 308,35 \text{g/mol}$.

m est la masse de la HDL modifiée (0,1 g).

R constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), Kd est le coefficient de distribution de Cd^{++} entre les deux phases, aqueuse et solide.

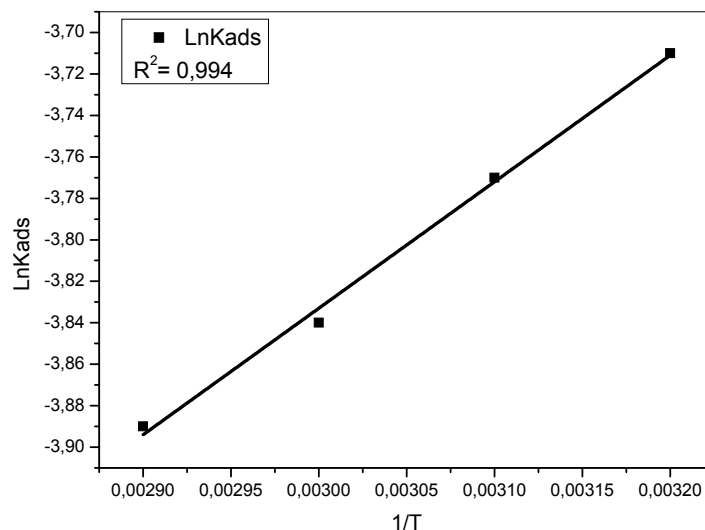


Figure IV.3.1 : $\ln K_d$ en fonction de l'augmentation de température lors de l'extraction de cadmium

La courbe de la figure IV.8 est une droite

$$\ln K_d = 5,663 + 610 \frac{1}{T}$$

de coefficient de corrélation $R = 0,994$

alors :

$$5,663 = \frac{\Delta S}{R} \Rightarrow \Delta S = 8,314 \times 5,663 = 47,08 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 11,29 \text{ cal .mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = 11.29 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$610 = \frac{\Delta H}{R} \Rightarrow \Delta H = -610 \times 8,314 = -5,0715 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1,2162 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H = -1.2162 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La valeur de ΔH étant inférieure à 10 kcal/ mol indique qu'on est en présence d'une physisorption et à caractère exothermique.

La valeur faible et positive de ΔS indique l'existence du désordre entre la phase solide (adsorbant) et la solution aqueuse pendant l'extraction.

La valeur négative de ΔG confirme l'effet spontané du processus d'adsorption.

Le tableau récapitule les différentes valeurs des différents paramètres thermodynamiques

Tableau IV.3.1: paramètres thermodynamiques de sorption de l'ion cadmium par la HDL

Paramètres Thermodynamiques	$\Delta H,$ (kcal.mol ⁻¹)	$\Delta S, (\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta G, (\text{kcalmol}^{-1})$		
			298	308	318
Température (K)	-	-			
Valeurs	- 1,2162	+ 11.29	- 4.580	- 4.693	-4.806

IV.4 Isotherme d'adsorption

IV.4.1 Isotherme de Langmuir

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

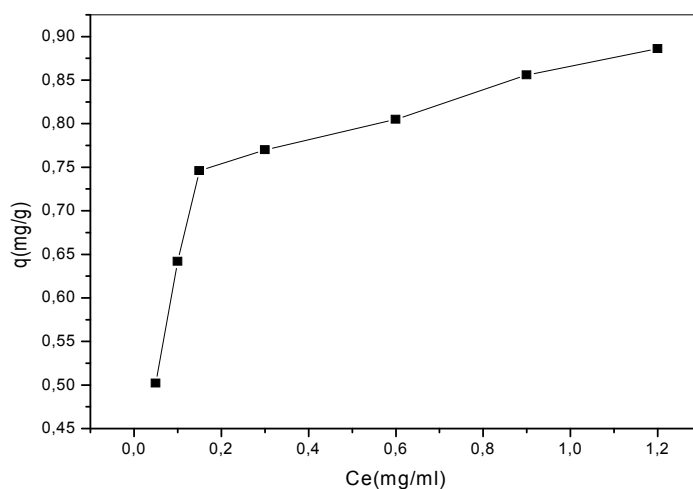


Figure IV.4.1: Représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse

L'application de l'équation (IV.3) à nos résultats expérimentaux de l'étude de l'effet de la concentration initiale en cadmium sur la capacité de sorption (q) a donné les résultats présentés dans la figure (IV.4.1)

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

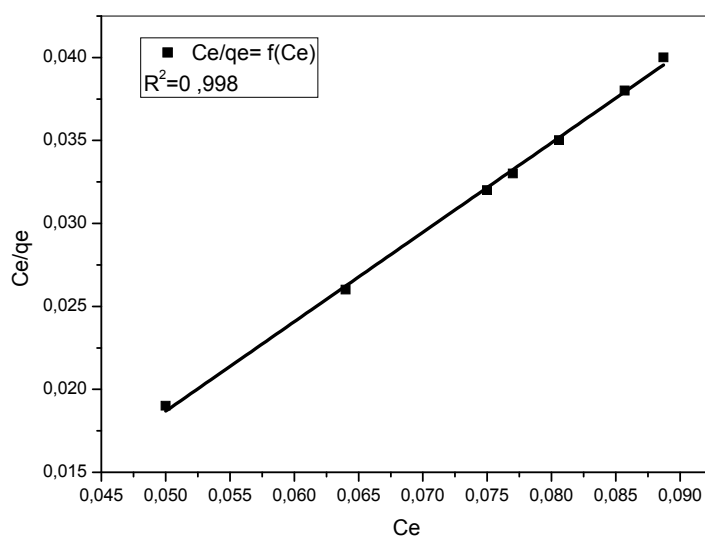


Figure IV.4.2 : linéarisation selon Langmuir pour l'extraction du Cd(II)

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

Intersection b =0,018

$R_1 = 1 / (1 + bC_0) = 1 / (1 + 0,018 \cdot 0,308) = 0,90 < 1$ (Hasnain Isa, 2007). Compte tenu de la valeur de R obtenue pour les ions Cd(II) étudiés, nous pouvons considérer que leur adsorption est favorable sur l'HDL greffé.

IV.4.2 Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich (IV.5) est appliquée pour l'adsorption de l'ion du cadmium sur notre HDL préparé. Les résultats expérimentaux obtenus à température ambiante sont présentés dans la figure IV.4.3

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{IV.6})$$

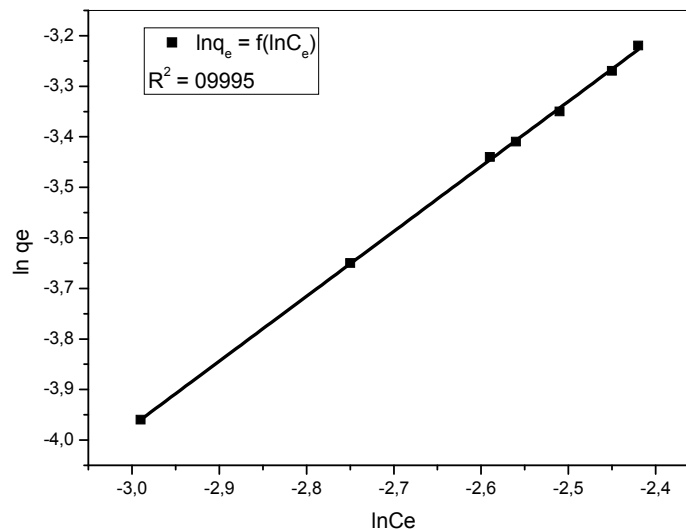


Figure IV.4.3 : linéarisation selon Freundlich pour l'extraction du Cd(II)

La courbe de Ln qe en fonction de Ln ce pour des concentrations initiales de cadmium différentes est une droite de forme : $\ln q_e = -0,12 + 1,28 \ln C_e$

Alors $\frac{1}{n} = 1,28 > 1$ c'est une forte adsorption

L'adsorption est confirmée par les deux modèles.

IV.5 Modèle cinétique

IV-5-1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre

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

La loi de vitesse s'écrit:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (\text{IV.1})$$

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

Les deux courbes de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps d'agitation, à deux concentrations initiales en uranyle, sont représentées dans la figure IV .5.1.

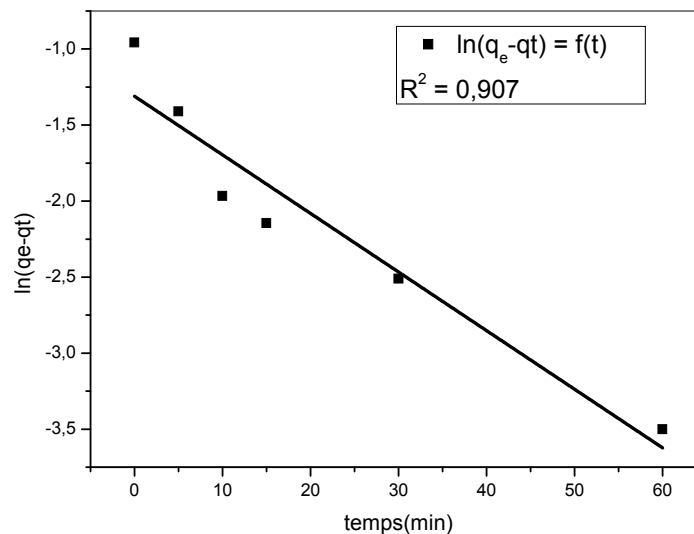


Figure IV.5.1 : linéarisation du pseudo premier ordre

IV.5.2 Modèle du pseudo second ordre

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

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

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

La courbe de $\frac{t}{qt}$ en fonction de t est présentée dans la figure IV.5.2

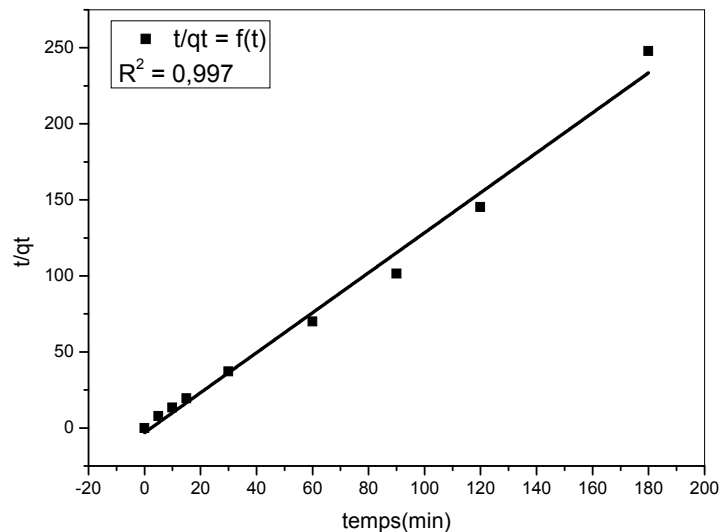


Figure IV.5.2 : linéarisation du pseudo second ordre

Dans cette figure IV.5.2, on remarque que la courbe est une droite. Le coefficient de corrélation obtenu (0,997) est élevé par rapport à celle de premier ordre, ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique de l'extraction de l'ion du cadmium par HDL greffé. Le modèle du second ordre décrit une adsorption rapide sur les sites réactifs et une adsorption lente sur les sites de faible énergie

Partie V : Adsorption des colorants par l'HDL

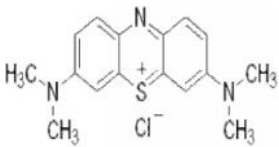
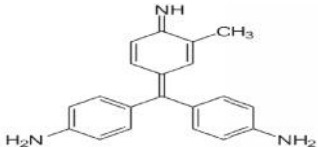
V.1 Choix des deux colorants

Le choix étudié répond aux critères suivants :

- Solubilité élevée dans l'eau.
- Tension de vapeur faible.
- Analyse par spectrophotomètre UV/visible.
- Modèle de structure différente :

L'ensemble des propriétés est récapitulé dans le tableau V.1.1

Tableau V.1.1: Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène et de la Fuchsine

Nom Usuel	Bleu de Méthylène	Fuchsine
Structure		
Masse Molaire	319,85 g.mol ⁻¹	337,84g.mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau	Elevée	Elevée
Utilité	Désinfectant et colorant en Bactériologie	Textile
Tension de Vapeur	Faible	Faible

V.2 Courbe d'étalonnage de Bleu de Méthylène

La courbe d'étalonnage obtenue figure V.2.1 est une droite dans le domaine des concentrations en Bleu de Méthylène qui sera utilisé dans nos extractions.

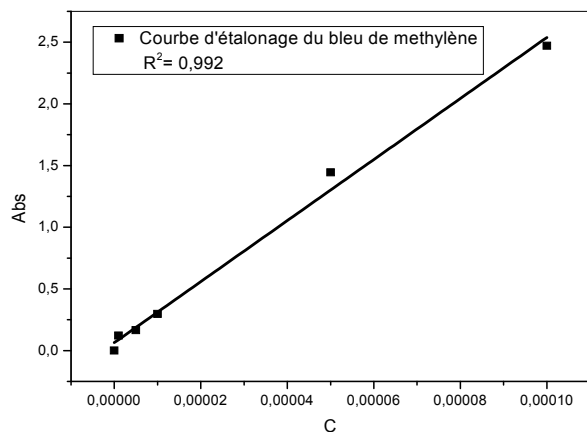


Figure V.2.1: courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène ; T=25°C

V.3 Courbe d'étalonnage de Fuchsine

La courbe d'étalonnage obtenue figure V.3.1 est une droite dans le domaine des concentrations en Fuchsine qui sera utilisé dans nos extractions.

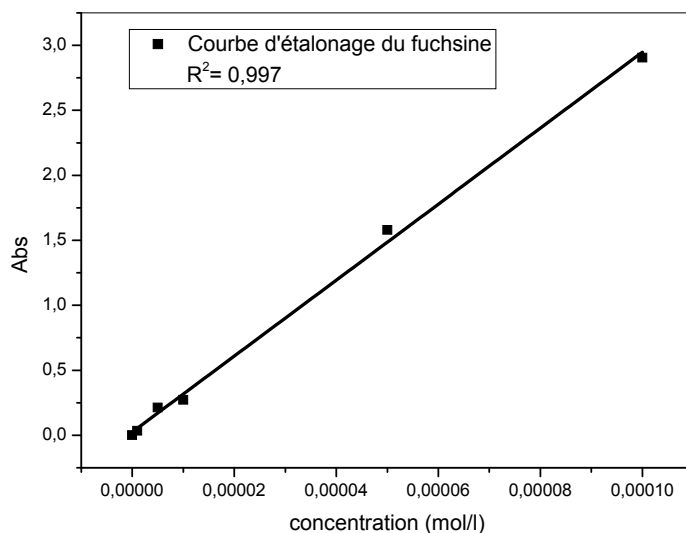


Figure V.3.1 : Courbe d'étalonnage de la Fuchsine ; T=25°C

V.4 Etude paramétrique Fuchsine

V.4.1 Effet d'agitation

L'étude de ce paramètre est réalisée à des temps allant de 0 jusqu'à 240 minutes et avec une masse d'adsorbant en l'occurrence HDL de 0,1 g. les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure V.4.1.

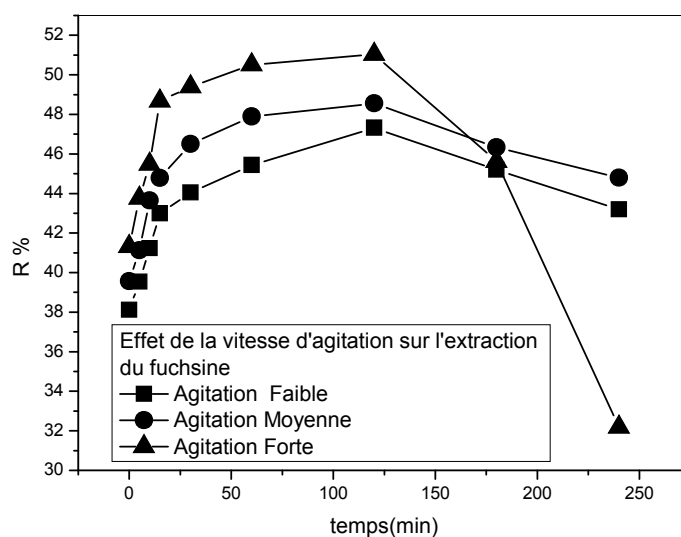


Figure V.4.1 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction de la Fuchsine

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

Sous l'effet d'une agitation forte et entre 30 à 150 minutes le rendement en un cycle atteint une valeur de 50%.

V.4.2 Effet de pH

De même principe l'étude de l'effet du pH initial de la phase aqueuse, sur l'extraction de Fuchsine est réalisée par l'ajout d'une solution d'acide (HCl) et ajuster le pH (pH=2, 4, 6) et en gardant tous les autres paramètres constants, les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure V.4.2

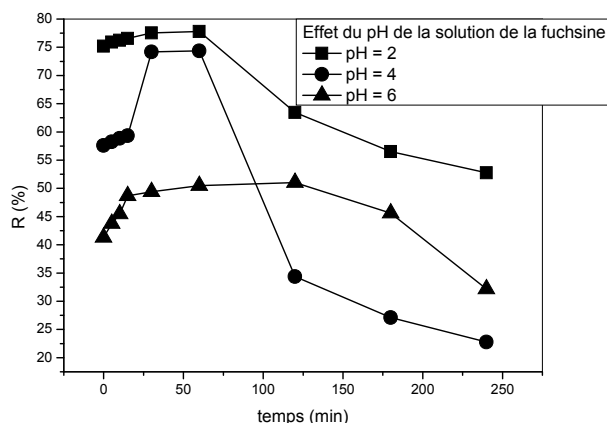


Figure V.4.2: Effet du pH de la solution colorante sur l'extraction de la Fuchsine

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

Nous observons que plus la solution est acide plus le rendement d'extraction est amélioré atteignant 78% à pH= 2 et après seulement 30 minutes d'agitation. Ceci peut être dû à l'élimination de la conjugaison (double liaison) rendant ainsi beaucoup de molécules de la Fuchsine extractible.

V.4.3 Effet de température

L'effet de la température sur l'extraction de l'ion cadmium est étudiés aux températures 25, 35, 45, 55 et 65 °C, les résultats obtenus sont rassemblés représentés par les figures V.4.3

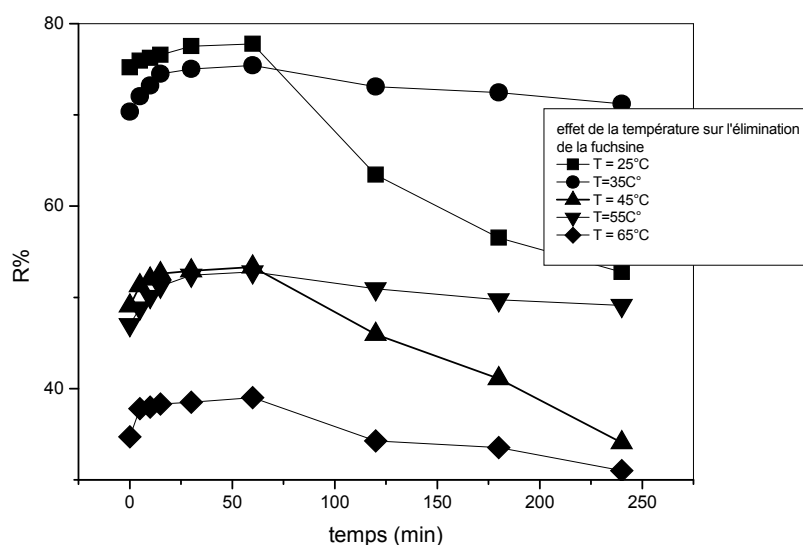


Figure V.4.3: Effet de la température sur l'extraction de la Fuchsine.

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

Plus la température augmente plus l'extrahibilité de la Fuchsine diminue. Ce qui prouve que l'adsorption est un phénomène exothermique

V.4.4 Effet de support

De même façon, on prend une solution de la Fuchsine de concentration de 10^{-4} mol.L⁻¹ de même volume (10mL) et de différentes quantités de HDL soit (0,1- 0,2 et 0,5g), Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure V.4.4

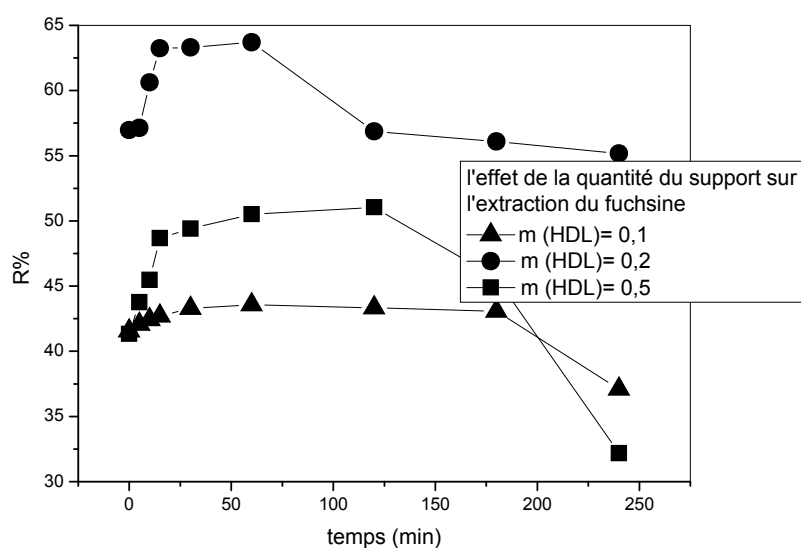


Figure V.4 .4: Effet de la quantité du support sur l'extraction du colorant

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

Il apparait que le meilleur rendement est obtenu avec une masse d'adsorbant de 0,2 g atteignant 65% en un cycle au-delà de cette quantité le rendement chute causé par la forme pâteuse de notre matériau

V.4.5 Effet de l'ajout du sel NH₄Cl

L'étude de l'effet de sel sur l'extraction de Fuchsine est réalisée en variant la concentration de NH₄Cl (0,01, 0,1 et 0,5M)

Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure V.4.5

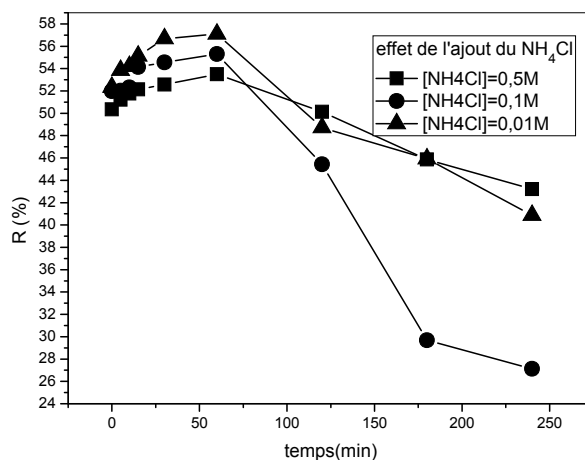


Figure V.4.5: Effet de la force ionique sur l'extraction de la Fuchsine

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

D'après les résultats obtenus en abaissant le pH, on avait remarqué que l'acidité améliore l'extrahibilité de la Fuchsine. En ajoutant NH_4Cl le rendement est amélioré car le pH de la solution aqueuse diminue. Le meilleur rendement est obtenu après ajout de 0,01 M de NH_4Cl . une force ionique élevée peut entraîner une compétition et un gêne.

V.4.6 Effet de concentration

L'étude de l'effet de concentration sur l'extraction de Fuchsine est réalisée en variant la concentration de ce dernier (10^{-3} , 10^{-4} et $5 \cdot 10^{-6}$ M)

Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure V.4.6

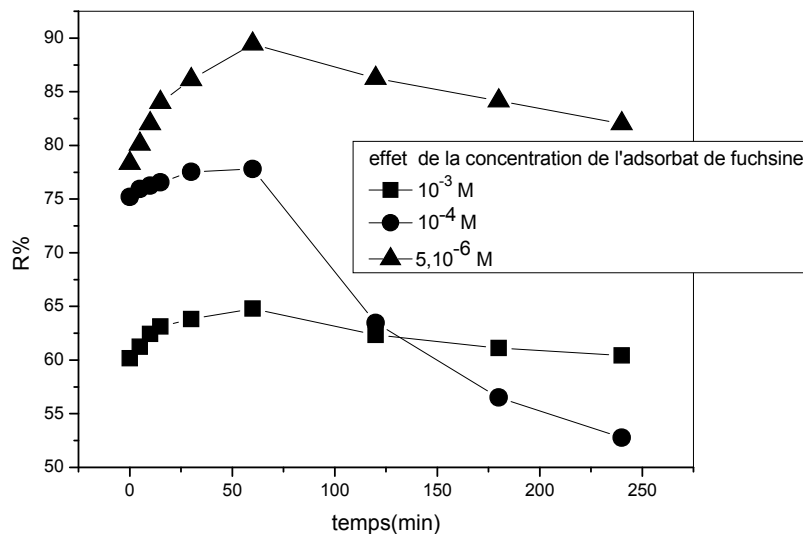


Figure V.4.6: Effet de la concentration de la Fuchsine sur l'extraction

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

Le rendement est faible aux concentrations élevées, ceci est dû probablement à la saturation des sites d'adsorption du matériau. Par contre, le rendement atteint 90% pour une faible concentration s'expliquant par la disponibilité des sites

V.5 Etude thermodynamique

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

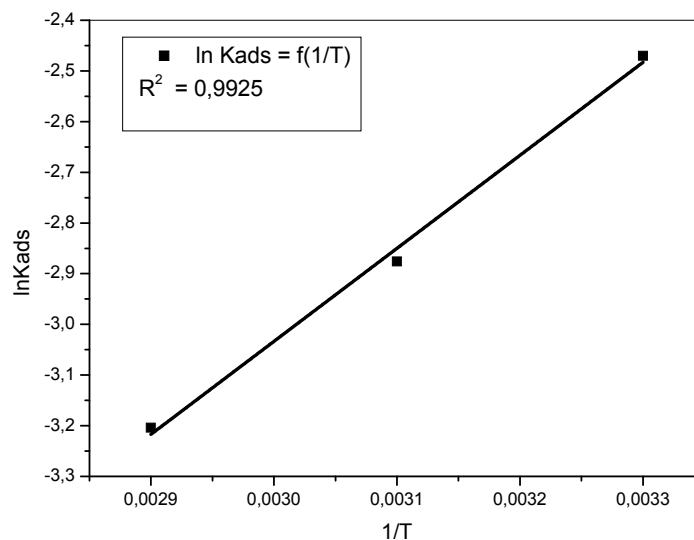


Figure V.5.1 : lnKd en fonction de l'augmentation de température lors de l'extraction de Fuchsin

La courbe de la figure est une droite

$$\ln K_d = 8,54 + 1835 \frac{1}{T}$$

de coefficient de corrélation $R = 0,994$

alors :

$$8,54 = \frac{\Delta S}{R} \Rightarrow \Delta S = 8,314 \times 8,54 = 71 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 17,02 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = 17,02 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$1835 = \frac{\Delta H}{R} \Rightarrow \Delta H = -1835 \times 8,314 = -15,25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -3,66 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H = -3,66 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La valeur positive de ΔS indique l'augmentation du désordre entre la phase solide (adsorbant) et la solution aqueuse pendant l'extraction.

La valeur négative de ΔH montre le caractère exothermique de l'extraction.

Tableau V.5.1 : paramètres thermodynamiques de sorption de Fuchsin par la HDL

Paramètres thermodynamiques	ΔH , (kcal.mol ⁻¹)	ΔS , (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG , (kcalmol ⁻¹)		
			298	308	318
Température (K)	-	-	298	308	318
Valeurs	- 3.66	+ 17.02	- 8.73	-8.90	-9.07

Le processus d'adsorption est spontané confirmé par les valeurs de ΔG . D'après les valeurs de ΔH indiquent qu'on est en présence d'une physisorption.

V.6 Modèle cinétique

V.6.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre

La courbe de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t est représentée dans la figure V.6.1

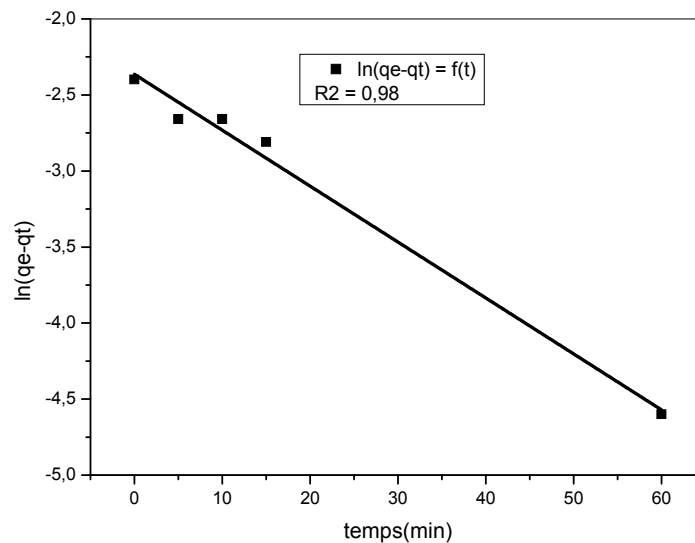


Figure V.6.1 : linéarité du pseudo premier ordre

V.6.2 Modèle du pseudo second ordre

La courbe de $\frac{t}{qt}$ en fonction de t est présentée dans la figure V.6.2

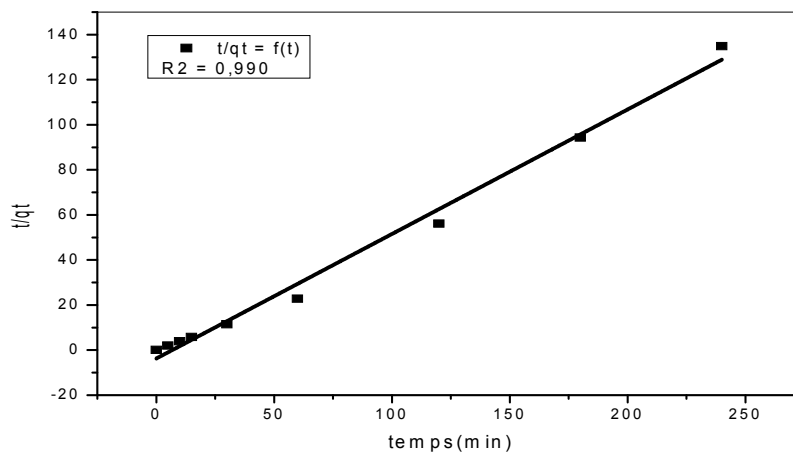


Figure V.6.2 : linéarité du pseudo second ordre

Dans cette figure (V.6.2) on remarque que la courbe est une droite. Le coefficient de corrélation obtenu (0,990) est élevé par rapport à celle de premier ordre, ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique de l'extraction de Fuchsine par HDL préparé.

V.7 Isotherme d'adsorption

V.7.1 Isotherme de Langmuir

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

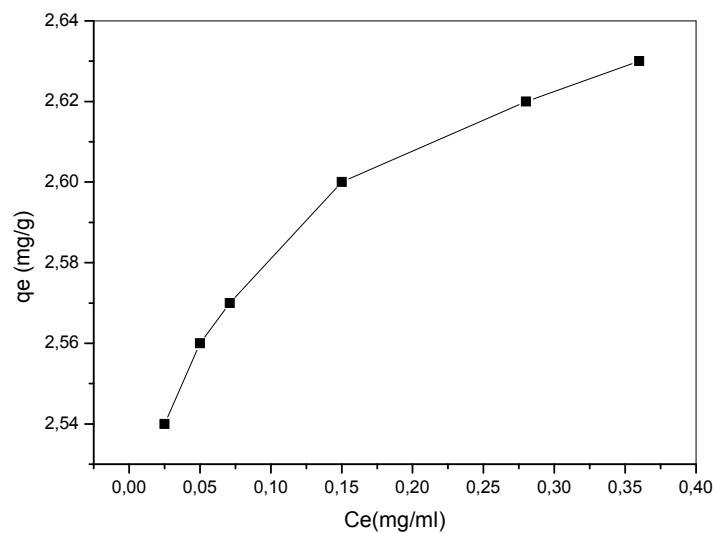


Figure V.7.1 représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse

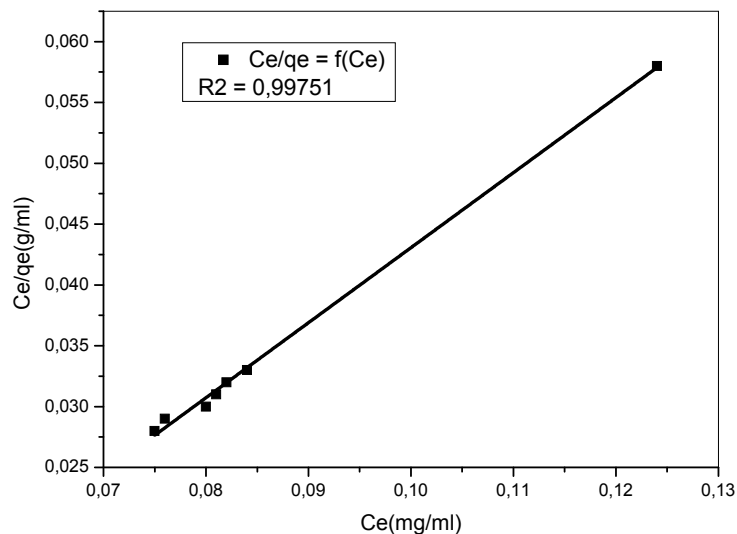


Figure V.7.2 : Isotherme de Langmuir pour l'extraction de la Fuchsine

La figure précédente montre que la courbe C_e/q_e en fonction de C_e est une droite avec l'intersection $b = 0,20$

$R_1 = 1/(1+bC_0) = 1/(1+0,20 \cdot 0,33) = 83 < 1$ Compte tenu de la valeur de R obtenue pour les ions $Cd(II)$ étudiés, nous pouvons considérer que leur adsorption est favorable sur l'HDL greffé.

V.7.2 Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich IV.5 est appliquée pour l'adsorption de Fuchsine sur notre HDL. Les résultats expérimentaux obtenus à température ambiante sont présentés dans la figure V.7.3

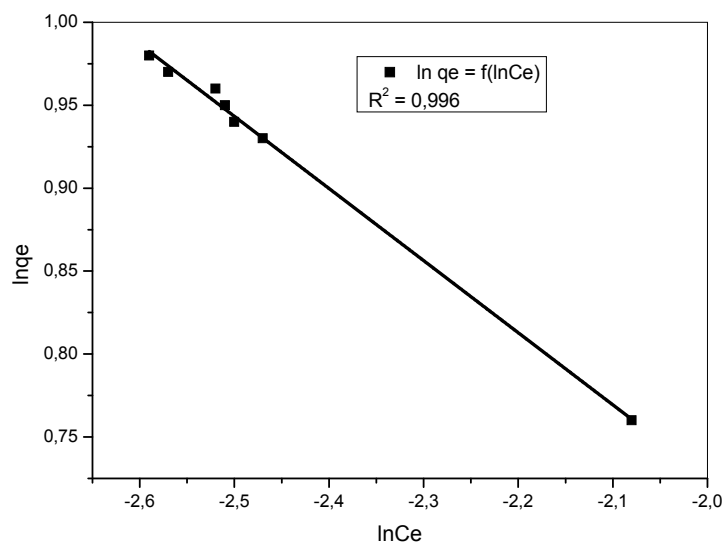


Figure V.7.3: Isotherme de Freundlich pour l'extraction de la Fuchsine

L'adsorption suit le modèle de Langmuir.

V.8 Comparaison entre les deux HDLs pour les deux colorants

En utilisant les deux HDLs chloré et sulfaté, nous avons remarqué que le Bleu de Méthylène est extrait avec le même rendement (30%), tandis que la pour la Fuchsine (70-80%).

Tableau V.8 : comparaison entre les deux HDLs pour les deux colorants

	[Zn-Al-SO ₄]	[Zn-Al-Cl]
R% Bleu de méthylène	32%	34%
R%Fuchsine	68%	78%

Conclusion générale et perspectives

L'objet de ce travail était la préparation des HDLs chloré et sulfatés, les greffés à l'acide diaminododécylphosphonique et enfin les appliqués à la rétention des ions Cd(II) et des colorants Bleu de Méthylène et à la Fuchsine.

Dans un premier temps, nous avons préparés et caractérisé les deux HDLs par IR. Ces derniers ont été greffés par l'acide diaminododécylphosphonique. Les travaux réalisés précédemment au laboratoire ont permis de mettre au point une méthode de greffage.

Nos matériaux hybrides ont été testés comme extractant solide liquide des cations Cd(II) suivi par spectroscopie UV/V utilisant l'arsénazo(III) comme indicateur coloré. Les deux précédents matériaux ont montrés une bonne activité vis-à-vis de l'adsorption du dit cation et les résultats obtenus concordent bien avec les différents travaux réalisés auparavant.

Les paramètres optimaux obtenus pour le Zn-Al-Cl sont : à $T = 25^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH} = 6$
 $R = 29\%$, pour $m_{\text{adsorbant}} = 1 \text{ g}$, $R = 41\%$, pour $[\text{NaNO}_3] = 0,01\text{M}$ le rendement est de $= 34\%$.

Pour le Zn-Al-SO₄ : à $T = 25^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH} = 6$ $R = 25\%$

En deuxième partie, les HDLs préparés ont été testés en tant qu'échangeurs anioniques des colorants : Bleu de Méthylène pris comme référence et de la Fuchsine.

Les rendements de rétention des colorants atteignent 90% et les paramètres optimaux sont : à $T = 25^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH} = 2$ $R = 55\%$, pour $m_{\text{adsorbant}} = 0,2\text{g}$, $R = 65\%$, pour $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0,01\text{M}$ le rendement est de $= 60\%$.

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

Pour être menées à bien ces travaux nécessiterons

- Panoplie de réactifs et une série de chélatants pour améliorer les résultats obtenus.
- Une étude approfondie pourra suivre quand à l'utilisation d'un mélange d'HDLs greffés ou non vis-à-vis de la rétention des différents polluants
- Une étude de sélectivité pourra se faire utilisant différents matériaux
- Une étude synergique pourra être menée.

RESUME

Ce présent travail se subdivise en trois principales parties. La première partie consiste en la préparation de deux hydroxydes doubles lamellaires selon la méthode de co-précipitation. Les deux HDLs en l'occurrence Zn-Al-Cl et Zn-Al-SO₄ ont été greffés par l'acide diaminododécylphosphonique synthétisé selon le mécanisme d'Irani. La caractérisation des produits a été réalisée par différentes méthodes spectrométriques (UV, FTIR,..) et physico-chimique (pH-métrie). En seconde partie, les matériaux hybrides ainsi obtenus ont été testés vis-à-vis de la rétention des ions Cd²⁺ et ont montré une très bonne activité et les rendements d'extraction étaient 41% avec 1 g d'adsorbant à pH = 6 et T = 25°C. L'élévation de la température a eu un effet défavorisant confirmant le phénomène exothermique de l'adsorption qui suit l'isotherme du type L et une cinétique du deuxième ordre. L'étude thermodynamique a donnée une chaleur d'adsorption de -1.2 K cal.mol⁻¹ caractéristique d'une physisorption. La dernière partie est consacrée à l'utilisation des deux HDL non greffés comme échangeurs anioniques de deux colorants à savoir le bleu de méthylène comme référence et de la fuchsine. Quand au bleu de méthylène, le meilleur rendement d'extraction est environ 30% pour les deux matériaux, alors qu'il est de 70 à 80 % pour la Fuchsine avec Zn-Al-SO₄ et Zn-Al-Cl respectivement. Pour la fuchsine l'extraction liquide solide suit le modèle de Langmuir et une cinétique du deuxième ordre et une ΔH= -3,66 Kcal mol⁻¹ indiquant une physisorption. Le meilleur rendement de décoloration est de 90% .

Mots clés : HDL, Acide phosphonique, Greffage, Cd²⁺, bleu de méthylène, fuchsine, extraction liquide-solide

ABSTRACT

This present work is divided into three main parts: The first part includes the preparation of two layered double hydroxide according to co-precipitation method. These two LDH: Zn-Al-Cl and Zn-Al-SO₄ were grafted by diaminododecylphosphonic acid synthesized according to Irani's mechanism. The characterization of these products was realized by different spectroscopic methods. Secondly, the obtained hybrid materials were used as extractants of cadmium cations showing a good activity and the extraction yield was about 41% with 1 g of adsorbant at pH = 6 and T = 77 °F . The temperature increase diminishes the extraction yield confirming the adsorption exothermic phenomenon following the L isotherm type and second order kinetic's model. thermodynamic gave an adsorption heat of -1.2 K cal.mol⁻¹ characteristic of a physisorption. Finally, the use the two non grafted LDHs as anionic exchangers of two dyes namely methylen blue and fuchsine. For the methylen blue the maximim yield was about 30% by the two LDHs, when a yield of about 70-80% was obtained for fuchsine dye Zn-Al-SO₄ and Zn-Al-Cl respectively. For fuchsine, the liquid-solid extraction follows the Langmuir isotherm and second order kinetic's model with ΔH= -3,66 Kcal mol⁻¹ characteristic of a physisorption the optimal yield of décoloration was 90% .

Key words: DLH, phosphonic acids, grafting, Cd²⁺, methylen blue, fuchsine, liquid-solid extraction

Bibliographie

Bibliographie

- [1] ABD HAFIZ ABD MALEK and YAMIN YASIN. *Use of Layered Double Hydroxides to Remove Sunset Yellow FCF Dye from Aqueous Solution*. *Chem Sci Trans.*, 2012, 1(1), 194-200
- [2] Yasin, Yamin. *Synthesis of Hydrotalcite-Like Material and its Complexes with Activated Carbon for Colour Removal*. *Masters thesis*. 1999. *Universiti Putra Malaysia*
- [3] D. Villemain; B. Moreau; A. Elbilali ; M .A. Didi ; M' Kaid ; , Paul-Alain Jaffrès. *Green synthesis of poly (aminomethylene)phosphonic acids*. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 2010,185:8,2511-2519
- [4] J. B. Sirven: *Détection des métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS)*; Bordeaux-France; 2006.
- [5] K. D. El-Djabine: *Evaluation et comportement des métaux lourds (Cd – Cr – Cu – Ni – Pb – Zn et Mn) dans les sols à vocation agricole et végétation naturelle soumise à une pollution atmosphérique (El-Hadjar – Annaba – Algérie), Influence de la végétation sur la dynamique de ces métaux*. Constantine; 06/Nat/2005.
- [6] P. Andujar, L. Bensefa-Colas, A. Descatha: *Acute and chronic cadmium poisoning*; *RevMed Interne*. 2009.02.029.
- [7] A. Villa: *Intoxication par le cadmium*; Centre antipoison de Paris; France; 2011.
- [8] A. Pichard: *Cadmium et ses dérivés*; INERIS; 2004.
- [9] V. M. Fthenakis: *Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production*; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 8; 303–334; 2004.
- [10] A. Damien: *guide du traitement des déchets*; 4eme édition; DUNOD; Paris 2006.
- [11] M. P. Waalkes; *Cadmium carcinogenesis*; *Mutation Research*; 533,107–120, 2003.
- [12] J. M. Brignon: *Cadmium et ses dérives*; INERIS–DRC–MECO; Mai 2005.
- [13] R . Lauwerys. *Toxicologie industrielle et intoxication professionnelles*. Edition Masson , 2007.P :203-225
- [14] Kebiche Ounissa., *Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité*

Bibliographie

- couvertex deAin.DJASSER. Thèse de Magistère Université Mentouri Constantine (1996).*
- [15] P. Arnauld. *Cours de chimie organique. 15ème edition. Dunod éditeur (1990).*
- [16] *Recueil des nomes françaises de textiles. Code de solidité de teinture et impression. Tome 4ème édition AFNOR (1985).*
- [17] Jean Lederer. *Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Tome IV Edition Nauewelears. Malone S.A. Edition (1986).*
- [18] Walsh G.E., Bahner L. H. and Houninig W. B., *Env. Pollut. Ser., A, 21, 169-179 (1980).*
- [19] Meink F ; Stoof H ; Kohschuter H., *Les eaux résiduaires industrielles. Masson 2ème édition (1977).*
- [20] Balakina T.D and Baktueva L. A., *Plerum Publishing Corporation, 1264-1267 (1987).*
- [21] S. Sirianuntapiboon, P. Srisornsak, *Bioresource Technol. 98 (2007) 1057-1066.*
- [22] S.J. Allen, G. Mckay, J.F. Porter, *J. Colloid Interf. Sci. 280 (2004) 322-333.*
- [23] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today, 11, (1991), 173-301.*
- [24] E. Manasse, *Atti. Soc. Toscana SC. Nat. Proc. Verb., 24, (1915), 92.*
- [25] A. de Roy, C. Forano, J.P. Besse, V. Rives, editor, *Layered Double Hydroxides : present and Future, Nova science Publishers, New York, (2001)*
- [26] R. Allmann, *Acta Cryst. B 24, (1968), 972-977.*
- [27] H.F.W. Taylor, *Miner. Mag., 37, (1969), 338*
- [28] H.F.W. Taylor, *Miner. Mag., 39, (1973), 377.*
- [29] X. Duan, D.G. Evans, D. M. P. Mingos, editor, *Layered Double Hydroxides: structure and bonding, Springer Berlin Heidelberg, New York, (2005)*
- [30] A. Vaccari, *Applied Clay Science, 14, (1999), 161–198.*
- [31] H.Tamura, J. Chiba, M. Ito, T. Takeda, S. Kikkawa, Y. Mawatari, M. Tabata, *Journal of Colloid and Interface Science, 300, (2006), 648–654*
- [32] W. Yang, Y. Kim, P. K. T. Liu, M. Sahimi, T. T. Tsotsis, *Chemical Engineering Science, 57, (2002), 2945-2953.*
- [33] L. Legrand, M. Abdelmoula, A. Géhin, A. Chaussé, JMR. Génin, *Electrochimica. Acta, 46, (2001), 1815-1822.*

Bibliographie

- [34] A. Violante, M. Pucci, V. Cozzolino, J. Zhu, M. Pigna, *Journal of Colloid and Interface Science*, 333, (2009), 63–70.
- [35] J. W. Boclair, P. S. Braterman, *Chem. Mater.*, 11, (1999), 298-302.
- [36] V. Prévot, C. Forano, J. P. Besse, *Applied Clay Science*, 18, (2001), 3-15.
- [37] P. Beaudot, M.E. De Roy, J. P. Besse, *Journal of Solid State Chemistry*, 177, (2004), 2691-2698.
- [38] A. Tsyganok, A. Sayari, *Journal of solid State Chemistry*, 179, (2006), 1830-1841.
- [39] S.V. Prasanna, P. Vishnu Kamath, *Journal of Colloid and Interface Science*, 331, (2009), 439–445.
- [40] T. Bujdosó, Á. Patzkó, Z. Galbács, I. Dékány, *Applied Clay Science*, 44, (2009), 75–82.
- [41] S. Aisawa, H. Kudo, T. Hoshi, S. Takahashi, H. Hirahara, Y. Umetsu, E. Narita, *Journal of Solid State Chemistry*, 177, (2004), 3987–3994.
- [42] S. Aisawa, S. Takahashi, W. Ogasawara, Y. Umetsu, E. Narita, *Journal of Solid State Chemistry*, 162, (2001), 52-62.
- [43] J.-H. Choy, S.-J. Choi, J.-M. Oh, T. Park, *Applied Clay Science*, 36, (2007), 122–132.
- [44] M.R. Pérez, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, M. C. Hermosin, M. A. Ulibarri, *Applied Clay Science*, 32, (2006), 245-251.
- [45] F. Kovanda, T. Rojka, P. ka, K. tova, LucieObalova, K. Pacultova, Z. Bastl, T. Grygar, *Journal of Solid State Chemistry*, 182, (2009), 27–36.
- [46] H. Muller-Tamm, H. Frielingsdorf, G. Schweier, L. Reuter, *German Pat.2,163,851 to BASF AG (1971)*.
- [47] L. Chatelet, J.V. Bottero, J. Yvon, A. Bouchelaghem, *Colloids Surf A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 111, (1996), 167-175.
- [48] J. Das, D. Das, G. P. Dash, *J. Colloid Interface Sci.*, 251, (2002), 26-32.
- [49] EL. Crepaldi, J. Tronto, L.P. Cardoso, J.B. Valim, *Colloids Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects*, 211, (2002), 103-114.
- [50] J. Inacio, C. Taviot-Gueho C, C. Forano, J. P. Besse, *Applied Clay Science*, 18, (2001), 255-264.
- [51] F. Bruna, I. Pavlovic, R. Celis, C. Barriga, J. Cornejo, M.A. Ulibarri, *Applied Clay Science*, 42, (2008), 194–200.
- [52] P. Grubel, K. R. Bhaskar, D. R. Cave, P. Garik, H.E. Stanley, J.T. Lamont, *Aliment. Pharmacol. Ther.*, 11, (1997), 139–145.

Bibliographie

- [53] M. del Arco, S. Gutierrez, C. Martin, V. Rives, J. Rocha, *Journal of Solid State Chemistry*, 177, (2004), 3954–3962.
- [54] A. Ookubo, K. Ooi, H. Hayashi, *J. Pharm. Sci.*, 81, (1992), 1139-1140.
- [55] B. Li, J. He, D.G. Evans, X. Duan, *Appl. Clay Sci.*, 27, (2004), 199-207.
- [56] Nakayama H, Takeshita K, Tsuchioka M, *J. Pharm. Sci.*, 92, (2003), 2419-2426.
- [57] S.Y.Kwak, Y.J. Jeong, J.S. Park, J. H. Choy, *Solid State Ionics*, 151, (2002), 229– 234
- [58] S. Vial, V. Prevot, F. Leroux, C. Forano, *Microporous and Mesoporous Materials*, 107, (2008), 190-201.
- [59] X. Chen, C. Fu, Y. Wang, W. Yang, D. G. Evans, *Biosensors and Bioelectronics*, 24, (2008), 356-361.
- [60] J. M. Oh, S. Y. Kwak, J. H. Choy, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67, (2006), 1028–1031.
- [61] R.S. Jayashree, P.V. Kamath, *J. Power Sources*, 107, (2002), 120-124.
- [62] H. Chen, J.M. Wang, T. Pan, H.M. Xiao, J. Zhang, C.N. Cao, *Int. Hydrogen Energy*, 27, (2002), 489-496.
- [63] Y. Li, W.Li, S. Chou, J. Chen, *Journal of Alloys and Compounds*, 456, (2008), 339- 343.
- [64] H. Sakaebe, H. Uchino, M. Azuma, M. Shikano, S. Higuchi, *Solid State Ionics*, 113-115, (1998), 35-41.
- [65] C. Mousty, S. Therias, C. Forano, J.P. Besse, *J. Electroanal. Chem.*, 374, (1994), 63-69.
- [66] S. Therias, B. Lacroix, B. Schollhorn, C. Mousty, P. Palvadeau, *J. Electroanalytical Chemistry*, 455, (1998), 91-97.
- [67] D. Shan, S. Cosnier, C. Mousty, *Biosensors and Bioelectronics*, 20, (2004) 390–396.
- [68] C. Mousty, O. Kaftan, V. Prevot, C. Forano, *Sensors and Actuators B*, 133, (2008), 442–448.
- [69] J.C.Judd et D.D.Harbeck, *Gallium solvent extraction from sulfuric acid solutions using OPAP. Separation Science and Technology*. 1991, 1641-1653.
- [70] W.D. Arnold, D.R.McKamey and C.F.Base, *Effects of organic and aqueous phase composition on uranium extraction from phosphoric acid .Ind.Ing. Chem. Process* 1982, 21, 301-308.
- [71] D.A.Luke, A.Magdics, S.L.Paris, R.E. Worthington, *Deprotonation of an alkylphenyl acidphosphate extractant.U.S. Patent, 4325918, 1982.*

Bibliographie

- [72] J.-M. Lehn, « *La chimie supramoléculaire, concepts et perspectives* », De Boeck Université, Ed. 1997.
- [73] Hurst, Peter; Hay, Alastair; Dudley, Nigel. *Pesticide Handbook*. Ed. 1991
- [74] R. Engel ; *Synthesis of Carbon-Phosphorus Bonds*, CRC Press, Fla. 1987.
- [75] N. Belkhouche; *mémoire de magister: Contribution à l'étude de l'extraction liquide - liquide du cuivre d'un mélange de sels d'acétates de Cu (II) et de Ni (II) par D2EHPA*; Tlemcen; 2001.
- [76] A. Kadous, *thèse de doctorat, Extraction de l'ion uranyle par procédés d'extractions Solide- Liquide & membrane liquide supportée*, Université de Tlemcen, 2011.
- [77] C.j. Miller, J.R. Del Mastro, *the use of selective extraction chromatographic columns as an alternative to solvent extraction for the separation of uranium followed by the use of Arsenazo III as a colorimetric reagent for uranium determination*, IDAHO National Engineering Laboratory, INEL 94/0040
- [78] J. Balzarini, Z. Hao, P. Herdewijin, D.G. Johns et E. De Clerq; *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. 1991, 88, pp .1499.
- [79] Gastuche. M.C, Brown. G, Mortland. M. M, *Clay Minerals*, 7, 177 (1967).
- [80] Miyata. S, *Clay and Clay Minerals*, 23(5), 369 (1975).
- [81] Yamaoka T, Abe M and Tsuji M., *Mat. Res. Bull.*, 24, 1183 (1989).
- [82] Kanazaki. E, *Solide State Ionics*, 106, 279 (1988).
- [83] Rachid MOSTARIH. *Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfate: Etude de leur évolution structurale thermique et hygrometrique*. Doctorat. Université Blaise Pascal. p 46. 2006
- [84] Rachid MOSTARIH. *Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfate: Etude de leur évolution structurale thermique et hygrométrie*. Doctorat. Université Blaise Pascal. p 48. 2006