

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
ACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBÈS

THESE DE DOCTORAT

Présentée par Mr Kadari Mohamed

Spécialité : Chimie.

Option : Chimie inorganique et environnement.

Intitulée

***Etude de l'élimination de quelques éléments
toxiques par différents extractants***

Soutenue le 13/12/2016

Devant le jury composé de :

Présidente :	Taleb Safia	Professeur	UDL
Examineurs :	Belghalem Abderrazek	Professeur	UDL
	Hadjel Mohamed	Professeur	USTO MB
	Bendraoua Abdelaziz	Professeur	USTO MB
Directeur de thèse :	Kaid M'hamed	MCA	UMIS
Co-Directeur de thèse :	Mouffok Benali	Professeur	UDL

Année universitaire 2015-2016

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents

A ma très chère femme

A mes petites filles

A mes frères et sœurs

A tous mes amis

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du département de chimie, à l'université "Dr Moulay Tahar" de Saida. Je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance au personnel, tout corps confondu du laboratoire des études physico-chimique, pour leur aide bienveillante et leurs conseils qu'ils m'ont toujours prodigué.

Cette thèse a été réalisée sous la direction de Mr Kaid M'hamed Maître de conférence à l'université D' Moulay Taher SAIDA. Je tiens à le remercier très sincèrement pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce travail, pour son esprit scientifique, sa compréhension, sa disponibilité et ses conseils durant toute la période de préparation de ce travail. Ses qualités humaines ont fait que ces années de travail se sont déroulées dans les meilleures conditions.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon co-directeur de thèse Mr Mouffok Benali Professeur à l'université Djillali Liabes Sidi Bel Abbes pour m'avoir accueillie au sein de son équipe, m'avoir donné l'opportunité de travailler dans son laboratoire, pour sa disponibilité, les nombreux conseils qu'il m'a donné et la liberté qu'il m'a laissé pour réaliser ce travail. Un grand MERCI pour tout.

Je tiens à remercier vivement M^{me} S. Taleb Professeur à l'université Djillali Liabes Sidi Bel Abbes pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant la présidence du jury de cette thèse.

Mes vifs remerciements vont également à M^r A. Benghalem ; Professeur à l'université de Sidi Bel Abbes, A. Bendraoua ; Professeur à l'université de l'USTO MB ORAN, et M. Hadjel ; Professeur à l'université de l'USTO MB ORAN pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je tiens à remercier tous ceux que de près ou de loin m'ont témoigné aide, disponibilité et encouragement.

I. Partie Bibliographique

Chapitre I : Aspect théoriques sur les métaux lourds	1
1.1. Généralités sur les métaux lourds	1
1.1.1. Les sources	
A. Sources naturelles	2
B. Sources anthropiques	3
1.1.2. Propriétés physico-chimique des métaux lourds	4
1.1.3. Toxicité	4
1.2. Le Cadmium	6
1.2.1. Origine du Cadmium	6
1.2.2. La chimie du Cadmium	7
1.2.3. Toxicité du Cadmium	9
1.3. Le Cérium	10
1.3.1. Origine du Cérium	11
1.3.2. La chimie du Cérium	11
1.3.3. Toxicité du Cérium	12
1.4. Le Plomb	13
1.4.1. Origine du Plomb	13
1.4.2. La chimie du Plomb	13
1.4.3. Toxicité du Plomb	15
Chapitre II : Aspect théoriques sur les colorants	17
2.1. Généralités sur les colorants	17
2.2. Classification des colorants	19
2.2.1. Classification technique	19
A. Colorants naturels	19
B. Colorants synthétiques	19
2.2.2. Classification chimique	20
2.2.3. Classification tinctoriale	21
2.3. Utilisation des colorants	21
2.4. La fuchsine	22
2.5. Rhodamine	22
2.6. Vert de malachite	23
2.7. Toxicité des colorants	24
Chapitre III : Aspect théoriques sur l'adsorption	25
3.1. Généralités sur l'adsorption	25
3.2. Chimisorption	26
3.3. Physisorption	26
3.4. Principe de l'adsorption	27
3.4.1. Adsorption par liaison ionique	27
3.4.2. Adsorption par liaison hydrogène	28
3.4.3. Adsorption par les forces de Van Der Waals	28
3.4.4. Adsorption par rétention hydrophobe	28
3.5. Paramètres affectant l'adsorption	28

3.5.1. Taille de la molécule	29
3.5.2. Solubilité	29
3.5.3. Acidité	29
3.5.4. Polarité et polarisabilité des molécules adsorbées	29
3.6. Les isothermes d'adsorption	29
3.6.1. Isotherme de Langmuir	30
3.6.2. Isotherme de Freundlich	31
3.6.3. Isotherme de Temkin	32
3.6.4. Isotherme de Brauner-Emmet-Teller	33
3.7. Les adsorbants	33
3.7.1. Charbon actif	34
3.7.2. Zéolithe	34
3.7.3. Gel de silice	35
3.7.4. Alumine activé	35
3.7.5. Hydroxyde double lamellaire	35
3.7.5.1. Structure des hydroxydes doubles lamellaires	36
A. Feuillet	36
B. Espace inter feuillet	37
3.7.5.2. Applications des Hydroxyde double lamellaire	38
3.7.5.3. Synthèses des Hydroxyde double lamellaire	39
A. Méthode de co-précipitation	39
B. Echange anionique	39
C. Reconstruction	40
D. Traitement post-synthèse	40
3.7.5.4. Méthodes de caractérisation des Hydroxyde double lamellaire	40
3.8. Matériaux hybride	41
3.9. Généralités sur les extractants organophosphorés	42
3.10. Dérivés organiques du phosphore	42
3.11. Classification des extractants organophosphorés	43
3.11.1. Les extractants organophosphorés acides	43
3.11.2. Les extractants organophosphorés neutre	43
3.11.3. Les extractants organophosphorés bi-fonctionnels	43

II. Partie Expérimentale

Chapitre I : Réactifs et appareils utilisés	45
1.1. Appareils utilisés	45
1.2. Réactifs utilisés	46
Chapitre II : Synthèse des HDL et des acides phosphoniques	47
2.1. Préparation des hydroxydes doubles lamellaires	47
A. Synthèse du Zn/Al-Cl	47
B. Synthèse du Ni/Fe-Cl	48
C. Synthèse du Ni/Al-CO ₃	48
2.2. Caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires	49
2.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier	49

2.2.2. Diffraction des rayons X	51
2.2.3. Aire spécifique	52
2.3. Synthèse et caractérisations des acides phosphoniques	54
2.3.1. Synthèse de l'acide diaminododécylphosphonique	54
2.3.2. Synthèse de l'acide aminocyclohexylphosphonique	54
2.3.3. Synthèse de l'acide 1,12-dodécylbisphosphonique	55
 Chapitre III : Synthèse et caractérisation des matériaux hybrides	 57
3.1. Synthèse des matériaux hybrides	57
3.1.1. Synthèse du Zn/Al-DDPA	57
3.1.2. Synthèse du Ni/Al-ACHPA	57
3.1.3. Synthèse du Ni/Fe-DDBPA	57
3.2. Caractérisation des matériaux hybrides	57
3.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	57
3.2.2. Diffraction des rayons X	60
3.2.3. Aire spécifique	61
3.2.4. Analyse élémentaire	62
 Chapitre IV : Application à la rétention des métaux lourds	
4.1. Méthode de dosage des métaux lourds	63
4.1.1. Propriétés de l'Arsenazo III	64
4.1.2. Réaction de l'Arsenazo III	64
4.1.3. Droite d'étalonnage	65
A. Droite d'étalonnage du Cadmium	65
B. Droite d'étalonnage du Cérium	66
C. Droite d'étalonnage du Plomb	67
4.1.4. Représentation des résidus de régression	68
4.2. Etude paramétrique de la rétention des métaux lourds	71
4.2.1. Temps d'adsorption	71
4.2.2. Effet de la concentration initiale des métaux lourds	74
4.2.3. Effet de pH	76
4.2.4. Effet de la quantité des matériaux hybrides	78
4.2.5. Effet de l'ajout des sels	81
4.2.6. Effet de la température	84
4.3. Etude thermodynamique	86
4.4. Isotherme d'adsorption	90
A. Isotherme de Langmuir	90
B. Isotherme de Freundlich	93
4.5. Etude cinétique	95
A. Pseudo premier ordre	96
B. Pseudo second ordre	98
4.6. Conclusion	

Chapitre V : Application à la rétention des colorants	102
5.1. Méthode de dosage des colorants	102
5.1.1. Droite d'étalonnage	102
5.1.2. Représentation des résidus de régression	105
5.2. Etude paramétrique de la rétention des colorants	108
5.2.1. Temps d'adsorption	108
5.2.2. Effet de la concentration initiale des colorants	111
5.2.3. Effet de pH	113
5.2.4. Effet de la quantité des matériaux hybrides	115
5.2.5. Effet de l'ajout des sels	117
5.2.6. Effet de la température	119
5.3. Etude thermodynamique	121
5.4. Isotherme d'adsorption	122
A. Isotherme de Langmuir	123
B. Isotherme de Freundlich	127
5.5. Etude cinétique	128
A. Pseudo premier ordre	128
B. Pseudo second ordre	130
5.6. Conclusion	133

CIRC : Centre International de Recherche sur le Cancer.

OMS : Organisation Mondiale de la Santé.

ELISA: Enzyme-Linked Immunosorbent Assay.

BAAR: Bacilles Acido-Alcool-Résistants.

ADN : Acide Désoxyribo-Nucléique.

ARN : Acide Ribo-Nucléique.

pH : Puissance d'Hydrogène.

BET : Brauner-Emmet-Teller.

HDL : Hydroxyde Double Lamellaire.

D2EHPA : Acide di (2-ethylhexyl) phosphonique.

DEHTPA : Acide di (2-ethylhexyl)dithiophosphonique.

HEHEHP : Acide 2-éthylhexylphosphonique; acide mono-2-éthylhexyl ester.

DTMPPA : Acide di (2, 4, 4-triméthylpentyl) phosphinique.

TBP : Tri-butylphosphate.

TOPO : Oxyde tri-noctylphosphine.

RMN ¹H : Résonance Magnétique Nucléaire du Proton.

RMN ¹³C : Résonance Magnétique Nucléaire du Carbone.

RMN ³¹P : Résonance Magnétique Nucléaire du Phosphore.

FTIR : Infra Rouge à Transformé de Fourré.

UV/vis : Spectrophotométrie Ultra-violet et visible.

M_w : Masse Molaire.

XRD : Diffraction des Rayons X.

IUPAC : Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

DDPA : Acide Diamino-Dodecyl-Phosphonique.

ACHPA : Acide Amino-Cyclo-Hexyl-Phosphonique.

DDBPA : Acide 1,12-Dodécyl-Bis-Phosphonique.

Liste des figures

Figure 01 : Structure de l'indigo: 2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one

Figure 02 : structure de la Fuchsine basique

Figure 03: structure de la Rhodamine

Figure 04: structure du vert de malachite

Figure 05 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux

Figure 06 : Représentation schématique de l'hypothèse de la monocouche

Figure 07 : Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches

Figure 08 : Représentation schématique de la structure d'une phase HDL

Figure 09 : Divers domaines d'application des HDL

Figure 10 : Différentes techniques utilisées pour la caractérisation des HDL

Figure 11: Réactions de synthèse des organophosphorés d'après Mannich

Figure 12 : Spectre FTIR du Zn/Al-Cl

Figure 13 : Spectre FTIR du Ni/Fe-Cl

Figure 14 : Spectre FTIR du Ni/Al-CO₃

Figure 15 : Diagramme de diffraction des rayons X du Zn/Al-Cl

Figure 16 : Diagramme de diffraction des rayons X du Ni/Al-Cl

Figure 17 : Isothermes d'adsorption/désorption du Zn/Al-Cl

Figure 18 : Isothermes d'adsorption/désorption du Ni/Al-CO₃

Figure 19 : Spectre FTIR du Zn/Al-DDPA

Figure 20 : Spectre FTIR du Ni/Al-ACHPA

Figure 21 : Spectre FTIR du Ni/Fe-DDBPA

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

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

Figure 24 : Structure de l'Arsenazo III

Figure 25: Droite d'étalonnage du Cadmium Cd^{2+}

Figure 26: Droite d'étalonnage du Cérium Ce^{3+}

Figure 27: Droite d'étalonnage du plomb Pb^{2+}

Figure 29: Rendement d'extraction du Cadmium II en fonction du temps

Figure 30: Rendement d'extraction du Cérium III en fonction du temps

Figure 31: Rendement d'extraction du Plomb II en fonction du temps

Figure 32: Effet de la concentration initiale du Cadmium II sur le rendement

Figure 33: Effet de la concentration initiale du Cérium III sur le rendement

Figure 34: Effet de la concentration initiale de Plomb II sur le rendement

Figure 35: Effet de pH sur le rendement de l'extraction de Cadmium II

Figure 36: Effet de pH sur le rendement de l'extraction de Cérium III

Figure 37: Effet de la quantité de l'HDL sur le rendement de l'extraction de Cadmium II

Figure 38: Effet de la quantité de l'HDL sur le rendement de l'extraction de Cérium III

Figure 39: Effet de la quantité de l'HDL sur le rendement de l'extraction de Plomb II

Figure 40: Effet de l'ajout des sels sur le rendement de l'extraction de Cadmium II

Figure 41: Effet de l'ajout des sels (KNO_3) sur le rendement de l'extraction de Cérium III

Figure 42: Effet de l'ajout des sels (Na_2SO_4) sur le rendement de l'extraction du Cérium III

Figure 43: Effet de l'ajout des sels (KNO_3) sur le rendement de l'extraction du Plomb II

Figure 44: Effet de la température sur le rendement de l'extraction du Cadmium II

Figure 45: Effet de la température sur le rendement de l'extraction du Cérium III

Figure 46: Effet de la température sur le rendement de l'extraction du Plomb II

Figure 47 : Ln Kd en fonction de la température : **A)** Cd^{+2} par le Zn/Al-DDPA **B)** Ce^{+3} par le Ni/Al-ACHPA **C)** Pb^{+2} par le Ni/Fe-DDBPA

Figure 48 : Les quantités adsorbées du Cadmium II en fonction des concentrations de la solution aqueuse

Figure 49 : Isotherme linéaire de Langmuir de l'extraction du Cadmium II

Figure 50 : Isotherme linéaire de Langmuir de l'extraction du Cérium III

Figure 51 : Isotherme de Freundlich pour l'extraction de l'ion de Cadmium II

Figure 52 : Isotherme de Freundlich pour l'extraction de l'ion de Cérium III

Figure 53 : Pseudo-premier ordre de l'extraction des ions de Cadmium II

Figure 54 : Pseudo-premier ordre de l'extraction des ions de Cérium III

Figure 55 : Pseudo-second ordre de l'extraction des ions de Cadmium II

Figure 56 : Pseudo-second ordre de l'extraction des ions de Cérium III

Figure 57 : Droite d'étalonnage de la fuchsine basique

Figure 58 : Droite d'étalonnage de la Rhodamine B

Figure 59 : Droite d'étalonnage du vert de malachite

Figure 60 : Distribution des résidus en fonction des rapports des concentrations de : La Fuchsine basique, la Rhodamine B et le vert de malachite

Figure 61 : Rendement d'extraction de la Fuchsine basique en fonction du temps

Figure 62 : Rendement d'extraction de la Rhodamine B en fonction du temps

Figure 63 : Rendement d'extraction du vert de malachite en fonction du temps

Figure 64 : Effet de la concentration initiale de la Fuchsine basique sur le rendement

Figure 65 : Effet de la concentration initiale de la Rhodamine B sur le rendement

Figure 66 : Effet de la concentration initiale du vert de malachite sur le rendement

Figure 67 : Effet de pH sur le rendement de l'extraction de la Fuchsine basique

Figure 68 : Effet de pH sur le rendement de l'extraction de la Rhodamine B

Figure 69 : Effet de la quantité de l'HDL sur le rendement de l'extraction de la Fuchsine basique

Figure 70 : Effet de la quantité de l'HDL sur le rendement de l'extraction de la Rhodamine B

Figure 71 : Effet de l'ajout des sels sur le rendement de l'extraction de Fuchsine basique

Figure 72 : Effet de l'ajout des sels sur le rendement de l'extraction de Rhodamine B

Figure 73 : Effet de l'ajout des sels sur le rendement de l'extraction du vert de malachite

Figure 74 : Effet de la température sur le rendement de l'extraction de la Fuchsine basique

Figure 75 : Effet de la température sur le rendement de l'extraction de la Rhodamine B

Figure 76 : $\ln K_d$ en fonction de la température de la Fuchsine basique et de la Rhodamine B

Figure 77 : Les quantités adsorbées de la Fuchsine basique en fonction des concentrations de la solution aqueuse

Figure 78 : Les quantités adsorbées du vert de malachite en fonction des concentrations de la solution aqueuse

Figure 79 : Isotherme linéaire de Langmuir de l'extraction de la fuchsine basique

Figure 80 : Isotherme linéaire de Langmuir du vert de malachite

Figure 81 : Isotherme de Freundlich pour l'extraction de la Fuchsine basique

Figure 82 : Isotherme de Freundlich pour l'extraction du vert de malachite

Figure 83 : Pseudo-premier ordre de l'extraction de la Fuchsine basique

Figure 84 : Pseudo-premier ordre de l'extraction de la Rhodamine B

Figure 85 : Pseudo-premier ordre de l'extraction du vert de malachite

Figure 86 : Pseudo-second ordre de l'extraction de la Fuchsine basique

Figure 87 : Pseudo-second ordre de l'extraction de la Rhodamine B

Figure 88 : Pseudo-second ordre de l'extraction du vert de malachite

Liste des Tableaux

Tableau 01 : Le rapport entre le flux lié à l'activité humaine et le flux naturel	2
Tableau 02 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement	3
Tableau 03 : Les principaux métaux lourds	4
Tableau 04 : Principaux effets des métaux lourds	5
Tableau 05 : les isotopes du Cadmium et leurs abondances	6
Tableau 06 : Abondance du cadmium dans la croûte terrestre	7
Tableau 07 : Propriétés physicochimiques du Cadmium	8
Tableau 08 : Les Concentrations en métaux et métalloïdes définissant les limites de qualité d'une eau potable.	10
Tableau 09 : Les principales propriétés du cérium	12
Tableau 10 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb	14
Tableau 11: Principaux groupes fonctionnels : chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	17
Tableau 12: Structure chimique de quelques colorants	18
Tableau 13 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	27
Tableau 14 : Surface spécifique et la taille des pores du Zn/Al-HDL et Zn/Al-DDPA	62
Tableau 15 : La composition chimique du Zn/Al-Cl et du Zn/Al-DDPA	62
Tableau 16 : Les colorations de divers complexes formés avec l'Arsenazo III	64
Tableau 17 : Paramètres de la droite d'étalonnage du Cadmium II	66
Tableau 18 : Paramètres de la droite d'étalonnage du Cérium III	67
Tableau 19 : Paramètres de la droite d'étalonnage du Plomb II	68
Tableau 20 : Calcul des résidus de la droite d'étalonnage du Cadmium II	69
Tableau 21 : Calcul des résidus de la droite d'étalonnage du Cérium III	69
Tableau 22 : Calcul des résidus de la droite d'étalonnage du Plomb II	69

Tableau 23 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption des ions métalliques par les matériaux hybrides	89
Tableau 24 : Paramètres de la droite d'étalonnage de la fuchsine basique	103
Tableau 25 : Paramètres de la droite d'étalonnage de la Rhodamine B	104
Tableau 26 : Paramètres de la droite d'étalonnage du vert de malachite	105
Tableau 27 : Calcul des résidus de la droite d'étalonnage de la fuchsine basique	106
Tableau 28 : Calcul des résidus de la droite d'étalonnage de la Rhodamine B	106
Tableau 29 : Calcul des résidus de la droite d'étalonnage du vert de malachite	107
Tableau 30 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption des colorants étudiés par les matériaux hybrides	122

Introduction générale

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

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

L'utilisation accrue des différents colorants dans de nombreux secteurs industriels (automobile, papeterie, textile, plastique, cosmétiques, alimentation,...) 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.

Afin de diminuer les effets des différents effluents, de nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption. Divers chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle ou synthétique avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds et en composés organiques à partir de solutions.

Parmi ces matériaux naturels, les HDL qui ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption. Ces matériaux sont caractérisés par leur capacité d'adsorption et une importante surface spécifique.

L'objectif essentiel de notre travail consiste à préparer trois HDL ainsi que trois matériaux hybrides issus du greffage d'acides phosphoniques et de les appliquer vis-à-vis de la rétention des cations Cadmium (II), Plomb (II) et Cérium (III) et les colorants, la fuchsine basique, La rhodamine B et le vert malachite.

Chapitre I : Aspect théorique sur les métaux lourds

1.1. Généralité sur les métaux lourds

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement [1]. A l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants. A concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte [2]. La présence de métaux lourds dans l'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines. Elle pose un problème particulier, car les métaux lourds s'accumulent et ils ne sont pas biodégradables dans l'environnement [3].

Les métaux lourds constituent un groupe d'éléments très différents. Tous ces éléments peuvent se présenter sous un grand nombre de formes de composés différents. Le comportement et les risques dépendent fortement des conditions de l'environnement [4]. Certains métaux sont des éléments nutritifs essentiels, d'autres connus comme étant toxiques [5]. Un aspect particulier est que tous les métaux lourds sont naturellement présents dans le sol [6].

Un métal est un élément chimique dont la masse volumique dépasse 5 g/cm^3 [7], bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des bonnes caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisés par l'homme depuis l'Antiquité [8].

Dans le milieu aquatique, un métal sera défini comme un élément chimique qui peut former des liaisons métalliques et perdre des électrons pour former des cations [9]. Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : Mercure, Plomb, Cadmium, Cuivre, Arsenic, Nickel, Zinc, Cobalt, Manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le Plomb, le Cadmium et le Mercure.

Dans le cadre de la chimie, les métaux lourds sont généralement définis sur la base de leurs propriétés physico-chimiques [10]. En science du sol, il est convenu de parler "d'éléments trace métalliques" qui désignent des composés minérales présents à très faible concentration.

En toxicologie, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus biologiques) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants. En nutrition et en agronomie [11], ils peuvent même être assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du métabolisme.

Les métaux lourds présents dans l'eau et dans les sédiments sont absorbés par les plantes et les animaux marins, le dépassement d'une quantité donnée dans ces espèces provoque leur accumulation dans les organismes et tout au long de la chaîne alimentaire. Ils peuvent atteindre des concentrations menaçant la survie de certaines populations naturelles et présenter des dangers pour le consommateur de produits marins du fait de leur possibilité de concentration dans les espèces marines [12], de leur élimination difficile et de leur large répartition dans le milieu aquatique.

1.1.1. Les sources

A. Sources naturelles

Tous les métaux lourds sont une part constituante naturelle de la croûte terrestre et sont donc toujours présents dans le sol [13], dans l'eau souterraine et dans l'eau de surface. Les concentrations naturelles dans le sol se situent généralement dans une plage de 1 à 100 mg/kg, mais des valeurs inférieures ou supérieures sont possibles pour certains métaux.

Le tableau ci-dessous montre le rapport entre le flux lié à l'activité humaine et le flux naturel.

Tableau 01 : Le rapport entre le flux lié à l'activité humaine et le flux naturel [14].

Elément	Flux lié à l'homme / Flux naturel (%)
Cadmium	1,897
Mercure	27, 500
Chrome	1,610
Arsenic	2, 786
Plomb	34, 583

B. Les sources anthropiques

Parmi les sources anthropiques de métaux lourds, nous pouvons signaler : l'activité minière, l'industrie métallurgique et sidérurgique [15], les engrais et pesticides appliqués dans la culture des sols, les incinérateurs et cendres d'incinération des déchets, les déchets médicaux, les déchetteries de villes, les émissions des usines et moteur à explosion, les effluents des égouts et boues d'épuration.

Le tableau ci-dessous présent quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement.

Tableau 02 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [16].

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni.
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides)	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

1.1.2. Propriétés physico-chimique des métaux lourds

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité. On retrouve, dans la bibliographie, l'appellation de « métal pesant » [16]. Quarante et un métaux correspondent à cette définition générale auxquels il faut ajouter cinq metalloïdes. La figure ci-après montre les principaux métaux lourds avec leurs températures de fusion, températures d'ébullition et leurs densités.

Tableau 03 : Les principaux métaux lourds

26 55,847 2750 1535 7,86 Fe Fer	27 58,933 2870 1495 8,9 Co Cobalt	28 58,71 2732 1453 8,9 Ni Nickel	29 63,54 2567 1083 8,96 Cu Cuivre	30 65,37 906 419,5 7,14 Zn Zinc
44 101,07 4900 2360 12,44 Ru Ruthénium	45 102,91 3727 1966 12,41 Rh Rhodium	46 106,4 2970 1554 12 Pd Palladium	47 107,87 2212 961,8 10,5 Ag Argent	48 112,41 765 320,9 8,65 Cd Cadmium
76 190,2 5027 3045 22,57 Os Osmium	77 192,2 4527 2410 22,42 Ir Iridium	78 195,09 3827 1772 21,45 Pt Platine	79 196,97 2807 1064,3 19,3 Au Or	80 200,59 356 -38,7 13,54 Hg Mercure

1.1.3. Toxicité

Chaque année, des millions de tonnes de métaux « en trace » sont extraits du sol et ensuite dispersés dans la biosphère [17]. La circulation croissante des métaux toxiques à travers les sols, l'eau et l'atmosphère, et leur passage inévitable dans la chaîne alimentaire humaine, constituent un problème qui entraîne des risques de santé inconnus pour les générations futures.

Les champs, les forêts, l'eau et la biodiversité sont les éléments fondamentaux du paysage rural. Ils font l'objet de nombreuses études agraires, écologiques, biologiques et hydrologiques. La plus grande partie du paysage rural est constituée de cultures arables, soumises à de nombreux traitements techniques agricoles et agrochimiques, qui forment la couche supérieure du sol [18].

Les métaux lourds font partie des éléments toxiques pour la santé qui passent des champs vers les eaux des écosystèmes. On les retrouve principalement dans les eaux usées industrielles et municipales (Cd, Cu, Pb, Zn), les précipitations atmosphériques, et les eaux provenant de l'activité agricole (Hg, Cu, Pb) [19]. On pensait jusqu'alors que les engrais minéraux et les composés chimiques utilisés pour la protection des plantes étaient source d'oligo-éléments de corps simples dans les terres, particulièrement à la surface des sols. Des doses élevées d'engrais au phosphore ont enrichi le sol en cadmium. L'utilisation à long terme de certains composés chimiques pour la protection des plantes a mené à l'augmentation des quantités de cuivre, de mercure, de cadmium et de plomb dans les sols [20].

Le risque sur la santé humaine est d'abord associé aux propriétés des métaux lourds à polluer les eaux, l'atmosphère, les aliments et les sols. Et dépendent également de l'état chimique de leur forme, de leur concentration, du contexte environnemental, de la possibilité de passage dans la chaîne du vivant. Quelques métaux lourds, comme Zn, Cu, Mn et Fe, sont indispensables à la croissance et au bien-être des organismes vivants [21].

On peut néanmoins s'attendre à ce qu'ils aient des effets toxiques quand les organismes sont exposés à des niveaux de concentration supérieurs à ceux qu'ils requièrent normalement. D'autres éléments, comme Pb, Hg et Cd, ne sont pas indispensables aux activités métaboliques et manifestent des propriétés toxiques. Le tableau suivant montre les principaux effets des métaux lourds sur la santé

Tableau 04 : Principaux effets des métaux lourds [5].

Eléments	Effet sur la santé
As	Toxique, possible cancérigène
Cd	Hypertension, dommage sur le foie
Cr	Cancérigène sous forme de Cr (VI)
Cu	Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés
Hg	Toxicité chronique et aigue
Ni	Allergies de peau, maladie respiratoires possible cancérigène
Pb	Toxique
Se	Essentielle à faible doses, toxique à doses élevées
Zn	Toxique pour les végétaux à fortes teneurs

1.2. Le cadmium

Le cadmium est un élément chimique de symbole Cd et de numéro atomique 48. Le cadmium fut découvert en 1808 par Magnus Martin af Pontin, mais c'est en 1817 que l'allemand Friedrich Stromeyer le prépara pour la première fois [8]. Le nom de Cadmium vient du latin *cadmia*, « calamine », ancien nom donné au carbonate de zinc – le cadmium était extrait de ce minerai aux environs de la ville de Thèbes [22], qui fut fondée par Cadmos, et dont la citadelle porte le nom de *kadmeia*, en français Cadmée. Le cadmium est un métal blanc, mou et malléable. Il ternit au contact de l'air.

Le Cadmium est un élément naturellement associé au Zinc dans certain minerais [23]. Il était inconnue jusqu'au XIX^{ème} siècle, quand ses caractéristiques physico-chimique ont été mises en évidence et utilisées plus tard notamment dans les batteries. Le Cadmium a aussi servi pour protéger l'acier contre la corrosion (Cadmiage), ou encore comme stabilisant pour les plastiques et comme pigment dans les produits céramiques [24, 32]. Le traitement des ordures ménagères est le premier secteur responsable des émissions de Cadmium qui sont relativement stables.

Le cadmium rejeté dans l'atmosphère provient de sources naturelles et anthropiques [25]. Le cadmium présent dans la croûte terrestre peut être dispersé dans l'air par entraînement de particules provenant du sol et par les éruptions volcaniques. Les émissions anthropiques du cadmium sont dues à l'utilisation de combustibles minéraux solides, à la combustion du fioul lourd, à l'incinération des déchets ainsi qu'à la combustion de la biomasse [26]. La production de zinc est aussi une industrie émettrice du cadmium.

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

Tableau 05: les isotopes du Cadmium et leurs abondances [27, 28].

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

1.2.1. Origine du 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 [29], 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:

Tableau 06: Abondance du cadmium dans la croûte terrestre [29]

Elément	Roches magmatiques			Roches sédimentaires		
	basiques	intermédiaires	Acides	argileuses sableuses	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 [11].

Le cadmium naturel est souvent immobilisé sous des formes relativement inertes, ce qui est à priori moins avec le cadmium anthropique, et qui aggrave les risques liés à une pollution industrielle [30, 31].

1.2.2. La chimie du Cadmium

Le Cadmium est un métal blanc, mou et malléable classé communément comme un métal lourd. Cette appellation est relative, sans réelle justification scientifique et elle caractérise généralement des métaux ayant une masse volumique élevée, supérieur à 5 g/cm^3 [7]. Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en quantités très faible en général [8]. Ces métaux sont souvent sous forme de cations en solution.

Le Cadmium appartient au groupe II de la classification de Mendeleïev. Le numéro atomique du Cadmium est 48, sa structure électronique (Kr) $4d^{10} 5s^2$. La masse de l'isotope stable le plus abondant est 114.

Le Cadmium Cd^{2+} est divalent. Son rayon ionique est $0.967 \text{ \AA}$ et a une température de fusion à $320 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et un point d'ébullition à $765 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Il s'agit donc d'un élément relativement volatil.

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

Tableau 07: Propriétés physicochimiques du Cadmium [33]

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	$[\text{Ar}] 4p^6 5s^2 4d^{10}$
État d'oxydation	+2
Système de cristallisation	Hexagonale
Température de fusion	$321 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Température d'ébullition	$765 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Énergie de fusion	$1,53 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
Énergie de vaporisation	$23,82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Volume molaire	$13,1 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
Pression de vapeur	1 mmHg à $394 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Électronégativité (Pauling)	1,69
Chaleur massique	$0.23 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Conductivité électrique	$0,134 \cdot 10^6 \text{ }\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
Conductivité thermique	$0,968 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Energie d'ionisation	8,993 eV

1.2.3. Toxicité du cadmium

Sa toxicité est connue depuis les années 50. Très toxique sous toutes ses formes (métal, vapeur, sels, composés organiques), le cadmium est l'un des rares éléments n'ayant aucune fonction connue dans le corps humain ou chez l'animal. Il faut éviter son contact avec des aliments. Chez l'Homme, il provoque notamment des problèmes rénaux et l'augmentation de la tension [34]. Les effets toxiques du Cd ne le sont pas seulement pour l'homme, mais aussi pour les végétaux et les animaux [35].

En milieu aquatique, le cadmium est relativement mobile et peut être transporté sous forme de cations hydratés ou de complexes organiques ou inorganiques [36], il est absorbé par les algues et les poissons.

Dans l'air, le cadmium est présent sous forme particulière, la principale forme étant l'oxyde de cadmium [36], qui résulte des émissions de la métallurgie du zinc, cuivre et plomb [37].

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

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

- ✓ Action cancérigène, mutagène et toxique pour la reproduction : le centre international de recherche sur le cancer (CIRC) classe le cadmium et ses composés parmi le groupe 1 c'est-à-dire cancérigène certains pour l'homme, le cancer pulmonaire est le plus souvent observé, substance préoccupante pour la fertilité et le développement fœtal chez l'homme. [38]

Le tableau ci-dessous montre les Concentrations en métaux et métalloïdes définissant les limites de qualité d'une eau potable.

Tableau 08 : Les Concentrations en métaux et métalloïdes définissant les limites de qualité d'une eau potable. (Législation Française, OMS)

Elément	Décret n°2001-1220	Recommandations OMS
As	10 µg/l	10 µg/l
Cd	5,0 µg/l	3,0 µg/l
Cr	50 µg/l	50 µg/l (chrome total)
Cu	2,0 mg/l	2,0 mg/l
Hg	1,0 µg/l (mercure total)	1,0 µg/l (mercure total)
Ni	20 µg/l	20 µg/l
Pb	10 µg/l	10 µg/l
Se	10 µg/l	10 g/l

1.3. Le Cérium

Le Cérium était le premier élément des terres rares à être identifié. Il a été découvert en Suède par Jöns Jakob Berzelius et von Wilhelm Hisinger, et indépendamment en Allemagne par Martin Heinrich Klaproth en 1803. Il a été nommé ainsi par Berzelius après la découverte de l'astéroïde Cérès deux ans avant. [39]

Le Cérium est l'élément le plus abondant des lanthanides (0.0046% de la croûte terrestre approximativement) et le plus réactif à l'exception de l'Europium. Avec un symbole "Ce" et nombre atomique 58, il a été isolé pour la première fois en 1839 par le chimiste

suédois Carl Gustav Mosander et le premier préparé comme métal en 1875 par Hillebrand et Norton. [40]

Le Cérium est un métal malléable, doux, ductile de couleur fer-gris, il est très réactif et se ternit aisément dans l'air, il s'oxyde lentement dans l'eau froide et rapidement dans l'eau chaude. Il dissout dans les acides et peut se brûler quand il est chauffé ou gratté avec un couteau. [41]

1.3.1. Origine du Cérium

Le cérium 144 susceptible d'être trouvé dans le milieu naturel est d'origine essentiellement artificielle (Masse, 1997). Il peut provenir de trois sources :

- ✓ Explosions nucléaires atmosphériques : Pendant la période 1945-1962, les essais nucléaires atmosphériques ont libéré dans l'environnement de l'ordre de $2,2 \times 10^{19}$ Bq de cérium 144 et $3,15 \times 10^{20}$ Bq de cérium 141 (période radioactive : 32,5 jours), qui se sont répartis sur l'ensemble de la planète. Étant donné leur ancienneté, ces rejets ne sont plus détectables dans l'environnement.
- ✓ Émissions par les installations nucléaires : Actuellement, les sources de cérium proviennent des centrales nucléaires et des usines de retraitement du combustible. Pour un réacteur PWR en fonctionnement normal, les rejets de cérium 144 dans les effluents liquides sont de l'ordre de 3 MBq par MWe et par an. Dans ces effluents, le rapport $^{144}\text{Ce} / ^{141}\text{Ce}$ est de 10 pour un combustible ayant fonctionné un an. À la Hague, le cérium 144 représente une part importante, de l'ordre de 12 %, des rejets β globaux. Pour Windscale, les rejets de radio-cérium ont été de 200 GBq par MWe et par an, au début des années 1970.
- ✓ Rejets accidentels : Pour chacun des deux isotopes 141 et 144, on estime à 1×10^{17} Bq les activités en cérium rejetées dans le milieu naturel lors de l'accident de Tchernobyl.

1.3.2. La chimie du Cérium

Le Cérium est particulièrement intéressant à cause de sa structure électronique variable. L'énergie du niveau 4f intérieur est presque la même comme celle de l'électron de valence, et seulement des petites quantités d'énergie sont exigées pour changer l'occupation relative de ces niveaux électroniques. Cela engendre des états divalents. Par exemple, un changement du volume d'approximativement 10% se produit quand le cérium est soumis à

hautes pressions ou températures basses. Il paraît que la valence change de 3 à 4 quand il est refroidi ou est comprimé. [42]

Naturellement, le cérium est composé de 4 isotopes stables; ^{136}Ce , ^{138}Ce , ^{140}Ce , et ^{142}Ce avec ^{140}Ce qui est le plus abondant (88.48% d'abondance naturelle), ^{136}Ce et ^{142}Ce sont prédits pour être bêta double actif mais aucuns signes d'activité ont jamais été observés (pour ^{142}Ce , la limite inférieure de la période est 5×10^{16} années).

Vingt six radio-isotopes ont été caractérisés tel que ^{144}Ce le plus durable avec une période de 284.893 jours, ^{139}Ce avec une période de 137.640 jours, et ^{141}Ce avec une demi-vie de 32.501 jours. Tous les isotopes radioactifs restants ont des demi-vies qui sont moins de 4 jours et la majorité de ceux-ci ont des demi-vies qui sont moins de 10 minutes. [43] Les principales propriétés du cérium sont regroupées dans les tableaux suivants:

Tableau 09: Les principales propriétés du cérium [43]

Propriétés atomiques	
Nom, symbole, nombre atomique	Cérium, Ce, 58
Série	Lanthanides
Période, bloc	6, f
Densité, dureté	6689 kg/m ³ , 2.5
Apparence	Blanc argenté
Masse molaire	140.116 gr/mole
Rayon atomique	185 pm
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ¹
Etats d'oxydation	3,4

1.3.3. Toxicité du Cérium

Le cérium est vidé dans l'environnement dans beaucoup de différents endroits, principalement par les industries de production pétrolière. [44] Le cérium s'accumulera graduellement dans les sols et les sources d'eau et ceci amène par la suite à des fortes augmentations de la concentration dans le corps chez l'homme et les animaux et ainsi les particules de sol. [45]

Le cérium peut endommager les membranes de cellules chez les animaux injectés avec de grandes doses de cérium ce qui a plusieurs influences négatives sur la reproduction et sur les fonctions du système nerveux et dans plusieurs cas cause la mort en raison de l'effondrement cardio-vasculaire. [46]

1.4. Le plomb

Le plomb est un métal exploité depuis 5000 ans [47], son utilisation est directement liée à la métallurgie. Avec deux pics notables: sous l'empire romain pour la production de la monnaie, les canalisations et la vaisselle ; et pendant la révolution industrielle pour l'industrie, l'imprimerie, les peintures et les carburants automobiles qui sont aujourd'hui à l'origine de sa large diffusion dans l'environnement.

Le plomb est connu depuis la haute antiquité. Il vient du latin plumbum signifiant liquide argenté. C'est un métal bleuté brillant [48], très mou, très malléable et ductile. Il ternit au contact de l'air humide, ne réagit ni avec l'oxygène, ni avec l'eau et il est attaqué par l'acide nitrique. Ses composés sont toxiques par inhalation ou ingestion. Les effets sont cumulatifs. On le trouve principalement dans des minerais comme la galène et le sulfure de plomb (PbS).

1.4.1. Origine du plomb

Le plomb est peu abondant dans la croûte terrestre (16 ppm). Il existe peu à l'état natif, en de très rares endroits où ont été réunies naturellement des conditions très réductrices (Suède). Ses minerais sont essentiellement des sulfures [49], la galène (PbS), mais aussi des carbonates, la cérusite (PbCO_3), des oxydes PbO (litharge) et Pb_3O_4 (minium).

Certains secteurs industriels emploient encore du plomb. Par exemple, il entre toujours dans la production de l'acier et du laiton ainsi que dans la fabrication de produits électroniques et d'accumulateurs pour automobiles. En outre, certaines centrales thermiques, notamment celles alimentées au charbon, continuent de rejeter du plomb dans le sol, dans l'air et dans l'eau. Rappelons que le plomb émis dans l'environnement dans le passé ne se dégrade pas [50].

1.4.2. La chimie du plomb

Le plomb a pour structure électronique $[\text{Xe}](4f^{14})(5d)^{10}(6s)^2(6p)^2$. Comme le carbone, son terme fondamental est un triplet : $^3\text{P}_0$. Le plomb appartient au bloc des éléments p,

colonne 14 (np^2), celle du carbone, et à la 6^{ème} période. La structure électronique des derniers niveaux d'énergie de l'atome de plomb $(6s)^2(6p)^2$ permet la formation d'ions Pb^{2+} par perte des deux électrons $(6p)^2$ et de 4 liaisons iono-covalentes. (PbO_2). Il forme des complexes de diverses géométries, notamment hexacoordonnés, comme l'ion hexahydroxoplombate (IV) $[Pb(OH)_6]^{2-}$, l'ion hexaiodoplombate(IV) $[PbI_6]^{2-}$. En solution aqueuse, l'ion Pb^{2+} s'hydrolyse ($PbOH^+$) mais la principale espèce en est $[Pb_4OH]^{4+}$ de structure cubane avec des ponts m3-OH. Le plomb s'oxyde facilement à l'air, il se forme un oxyde imperméable qui le protège. Il possède un caractère métallique marqué [51].

Tableau 10 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb [51]

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

1.4.3. Toxicité du Plomb

Le plomb libéré dans l'atmosphère est une source majeure de contamination environnementale. Une fois déposé sur le sol et sur les plantes ainsi que dans les eaux de surface, il peut s'introduire dans la chaîne alimentaire [52]. Les particules de plomb peuvent être transportées sur des distances considérables dans l'atmosphère, parfois jusqu'à être déposées via les précipitations.

Le plomb transporté par l'air provient des effluents industriels et de l'utilisation des essences au plomb. A cause de l'utilisation de plomb dans l'essence un cycle non naturel de plomb a été créé. Le plomb est brûlé dans les moteurs des voitures, ce qui crée des sels de plomb (chlorures, bromures,). Ces sels de plomb pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire des fumées d'échappement des voitures [53].

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

Dans l'atmosphère, le plomb inorganique est principalement sous forme particulaire. Les principales formes du plomb (inorganique) dans l'air sont des carbonates, des oxydes et des sulfates [53].

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

Son accumulation depuis le sol est assez limitée [54]. La quantité de matière organique présente dans le sol et le pH du sol ont une certaine influence sur l'absorption du plomb par les plantes. L'excès de plomb dans les plantes induit des troubles physiologiques et biochimiques diminuant la photosynthèse et la transpiration induisant ainsi un retard de croissance [55]

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

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

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

Ainsi le plomb est un toxique cumulatif dont l'intoxication à long terme est le saturnisme, dont une manifestation aiguë est la colique du plomb. [56]

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

Les effets du plomb sont généralement amplifiés chez le fœtus et l'enfant (anomalies congénitales, déficits neurocomportementaux durables). [57]

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

Chapitre II : Aspect théorique sur les colorants

2.1. Généralité sur les colorants

Depuis le début de l'humanité, l'homme a utilisé les colorants pour ces vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation [58]. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle [59]. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ocre étaient utilisés [60]. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile [61].

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable [62, 58]. Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux et minéraux. Le coût d'obtention était souvent très élevé et le procédé d'application plus ou moins reproductibles et très fastidieux.

Les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde.

De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées.

Le tableau ci-dessous regroupe les principaux groupes chromophore et auxochrome :

Tableau 11 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

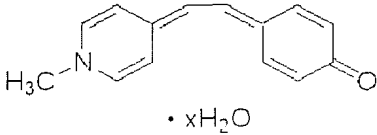
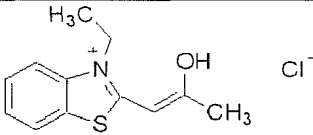
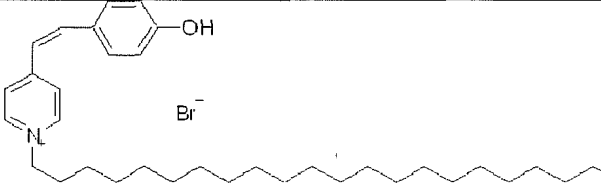
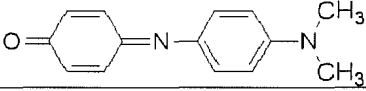
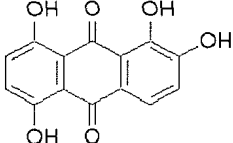
Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

Un grand nombre d'activités industrielles rejettent des effluents contenant de fortes concentrations en colorants constituent une pollution visuelle et chimique qui doit être traitée avant le rejet de ces eaux en aval des industries [63, 61].

Les colorants sont des composés non dégradables par les micro-organismes, ces rejets toxiques et nocifs pour l'environnement, présentent un danger certain pour l'homme et l'animal.

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 **Colour Index**. Outre cela, les colorants qui sont particulièrement utilisés dans le textile [61], sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple C.I. acid yellow1).

Tableau 12 : Structure chimique de quelques colorants

Colorant	Structure
4-[(1-Methyl-4(1 <i>H</i>)-pyridinyldene)ethylidene]-2,5-cyclohexadien-1-one hydrate	
3-Ethyl-2-(2-hydroxy-1-propenyl)benzothiazolium chloride	
1-Docosyl-4-(4-hydroxystyryl)pyridinium bromide	
<i>N,N</i> -Dimethylindoaniline	
Quinalizarin	

2.2. Classification des Colorants

Depuis la découverte de la « mauvéine » par Perkin en 1856 et de la « fuchsine » par Verguin en 1858, de très nombreux colorants ont été élaborés. On en dénombre aujourd'hui plus de 10000 en production industriel et il a été nécessaire d'avoir un système de classification [60].

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, elle est liée directement à l'intérêt porté par le fabricant pour les matières colorantes [58].

2.2.1. Classification technique

Cette classification est basée sur l'origine des colorants :

- ✓ Colorants naturels.
- ✓ Colorants synthétique.

A. Les colorants naturels

Ils sont tous, à l'exception du carmin de cochenille, d'origine végétale. Ils se partagent entre composés purs et produits d'extraction [58]. Les composés purs comme la riboflavine ou le β -carotène sont bien définis chimiquement et peuvent indifféremment être d'origine naturelle ou être des produits de synthèse, sans que cela n'affecte leur pureté. Les produits d'extraction sont [57], eux, issus de matières premières alimentaires et peuvent contenir de nombreuses impuretés. C'est pourquoi, paradoxalement, les colorants naturels sont souvent issus de la synthèse chimique.

B. Les colorants synthétiques

Ces colorants se sont développés à partir de la seconde moitié du 19^{ème} siècle. Leur stratégie de fabrication repose sur trois principes simples [62] :

- ✓ La conjugaison des doubles liaisons qui doit être aussi large que possible, c'est à dire concerner autant de liaisons doubles (ou de cycles aromatiques) que faire se peut. C'est la seule méthode existant pour permettre aux transitions énergétiques les plus probables de se situer dans un domaine optique appartenant au visible, et non à l'ultraviolet.

- ✓ La solubilité dans l'eau est très souvent un paramètre important. A priori difficile à atteindre, dans la mesure où la recherche de fortes conjugaisons irait plutôt dans le sens de la production d'une molécule lipophile, mais résolu par adjonction de groupements ionisés sur la molécule.
- ✓ L'innocuité relative, qui doit prendre en compte la toxicité élevée de certains produits de métabolisation (tout particulièrement les dérivés de l'aniline $C_6H_5NH_2$).

2.2.2. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [62] :

- ✓ Les colorants azoïques : Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque ($-N=N-$) reliant deux noyaux benzéniques.
- ✓ Les colorants anthraquinoniques : le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.
- ✓ Les colorants triphénylméthanés : La coloration intense des triphénylméthanés provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée.
- ✓ Les colorants indigoïdes : Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure suivante :

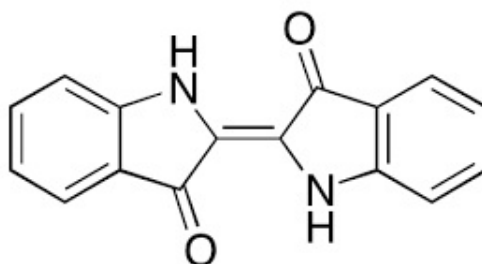


Figure 01 : Structure de l'indigo: 2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one

- ✓ Les colorants xanthènes : Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisés en tant que teinture.
- ✓ Les phtalocyanines : Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).
- ✓ Les colorants nitrés et nitrosés : leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

2.2.3. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaine d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation [58]. Celle-ci est la force variable selon que la liaison colorant/substrat est de type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente.

2.3. Utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés [64], principalement :

- ✓ Pigments (industrie des matières plastiques).
- ✓ Encre, papier (imprimerie).
- ✓ Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire).
- ✓ Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment).
- ✓ Colorants capillaires (industrie des cosmétiques).
- ✓ Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique).
- ✓ Carburants et huiles (industrie automobile etc.,...).
- ✓ Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc.

2.4. La Fuchsine

La fuchsine est un colorant de couleur rouge. Dans certains cas, elle peut virer au violet (fuchsia). Elle est utilisée dans la coloration de Gram, une coloration qui permet d'obtenir des informations sur les bactéries présentes dans une substance. En radiothérapie, elle sert à réaliser des tracés (tatouages). On distingue trois types de fuchsines : la fuchsine basique, la fuchsine de Schiff L et la fuchsine de Schiff C [65].

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques. La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg/l, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [61, 65, 66].

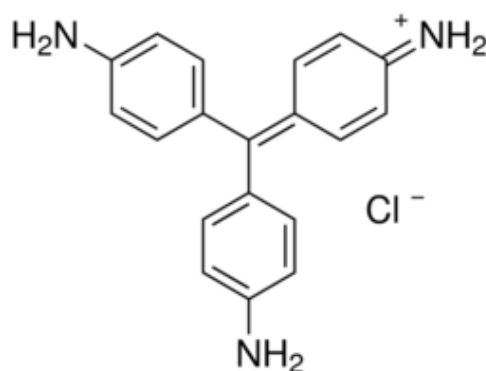


Figure 02 : structure de la Fuchsine basique

2.5. La Rhodamine

Les rhodamines constituent une famille de composés organiques hétérotricycliques fluorescents basés sur la fluorone [61, 67]. On compte dans cette famille la rhodamine 6G, la rhodamine B ou encore la rhodamine 123. Ces molécules sont utilisées comme colorants ainsi qu'en milieu amplificateur pour des lasers à colorants [69]. Elles sont souvent aussi utilisées comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport [68].

Il est facile et peu coûteux de les détecter avec des instruments appelés fluoromètres. Les colorants dits « rhodamines » sont utilisés abondamment dans des applications de

biotechnologie telles que la microscopie à fluorescence, la cytométrie en flux, la spectroscopie de corrélation de fluorescence, l'ELISA.

La rhodamine B est un composé organique colorant (teinture). Comme les autres rhodamines, elle est souvent utilisée comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport. Les colorants Rhodamine sont fluorescents et sont ainsi facilement et à peu de frais détectables par des instruments appelés fluoromètres [68]. Les colorants rhodamine sont utilisés abondamment dans des applications de biotechnologie telles que la microscopie à fluorescence, la cytométrie en flux, la spectroscopie de corrélation de fluorescence, l'ELISA.

La rhodamine B est utilisée en microbiologie comme colorant fluorescent histologique, quelques fois en association avec l'auramine O [61, 70]. Le complexe auramine-rhodamine peut colorer les bacilles acido-alcoolo-résistants (BAAR), notamment *Mycobacterium*.

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

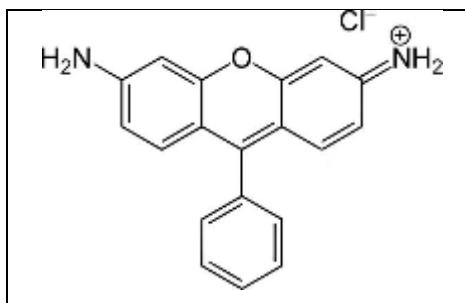


Figure 03: structure de la Rhodamine

2.6. Le Vert de malachite

Le vert de malachite est un colorant se présentant sous forme de cristaux verts, aux reflets métalliques, très solubles dans l'eau. Bien que la solution ait une couleur proche de celle du sulfate de cuivre, ce corps chimique est exempt de cuivre. Seul, le vert de malachite pur sera employé en thérapeutique pisciaire, la présentation destinée à la teinturerie est à rejeter, car elle contient du chlorure de zinc, toxique pour le poisson [71].

Le vert de malachite est surtout actif contre les champignons. Son emploi préventif évitera le développement de ces parasites. Comme pour toutes les autres médications

curativement utilisées, les résultats obtenus seront moins intéressants. Aux doses thérapeutiques indiquées, le vert de malachite n'est pas toxique pour les poissons à condition de respecter la durée, la dose pour une température déterminée de l'eau.

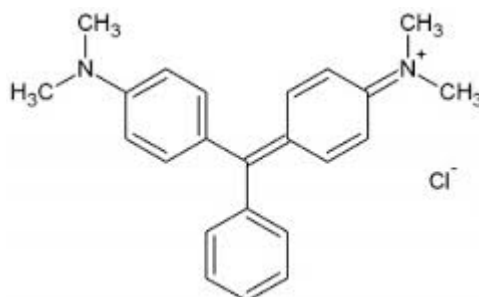


Figure 04: structure du vert de malachite

2.7. Toxicité des colorants

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation.

Beaucoup d'études [61 ,72] ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de Barium et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [73].

Parmi les colorants industriels, nous nous sommes intéressés particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo ($-N=N-$). La rupture des liaisons azoïques de ces dernières entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang.

L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en 1978 par Alanko [73, 74] chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et / ou rhinite d'origine professionnelle.

Chapitre III : Aspect théorique sur l'adsorption et les extractants

3.1. Généralité sur l'adsorption

L'élimination des polluants par adsorption est l'une des techniques les plus répandues et les plus utilisées [75]. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gazes et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

L'adsorption peut être définie comme l'opération fondamentale de génie chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation [76]. Ou peut être définie plus simplement, comme étant un phénomène de fixation des molécules sur la surface des adsorbants.

Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est adsorbé que nous l'appellerons plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant [75, 76]. Il existe deux types d'adsorption qui se différencient complètement par les énergies mises en jeu et par la nature :

- ✓ L'adsorption physique ou adsorption de Van Der Waals.
- ✓ L'adsorption chimique ou chimisorption ou encore adsorption activée.

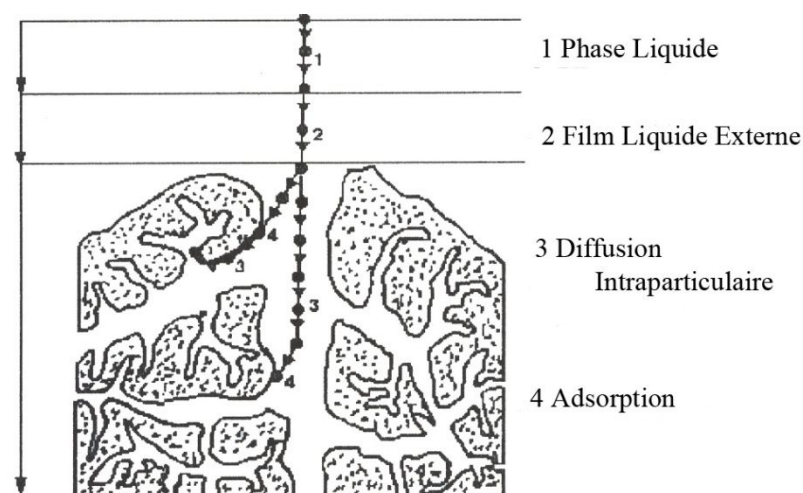


Figure 05 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [77]

3.2. La chimisorption

L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Cette liaison est nettement supérieure aux forces électrostatiques de Van Der Waals [76]. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant.

Le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Les procédés d'adsorption industriels font intervenir généralement les propriétés de l'adsorption physique [71]. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée.

3.3. La physisorption ou l'adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires dues aux interactions électrostatiques [76, 77]. Ces interactions sont les forces de Van Der Waals. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire.

Si les forces intermoléculaires fluide-solide sont supérieures à celles qui existent entre les molécules de fluide lui-même [75], il pourra y avoir condensation à la surface du solide même si la pression du gaz est inférieure à sa tension de vapeur à la température opératoire.

Solide est poreux et contient de nombreuses capillarités, la substance adsorbée peut pénétrer dans les interstices. A l'équilibre, la tension de vapeur de la substance adsorbée est égale à la pression partielle de l'adsorbat dans la phase gazeuse en contact.

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation à savoir :

- ✓ La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes.
- ✓ La rétention des composants à très faible concentration, par exemple des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent aux produits couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voire une toxicité.
- ✓ La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Tableau 13 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [77]

Propriétés	Adsorption Physique	Adsorption Chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 kcal/mol	20 à 100 kcal/mol
Température du processus	< à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van Der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mis en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à une monocouche

3.4. Principe de l'adsorption

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption. Les liaisons composés/adsorbant sont de deux types [78] :

- ✓ Les liaisons de fortes énergies ($> 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$) : liaisons ioniques et échanges de ligands.
- ✓ Les liaisons de faibles énergies ($< 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués [82] :

3.4.1. Adsorption par liaison ionique ou échange d'ion

Le procédé d'échange ionique peut donc être défini comme un échange réversible d'ions, entre un solide et un liquide, échange qui s'effectue sans modification substantielle de la structure du solide. Ce procédé ne concerne que les produits sous forme cationique ou ceux qui peuvent le devenir, comme les bases faibles [79]. Il s'agit d'une interaction entre la

molécule et les groupements ionisés ou facilement ionisables de l'adsorbant, tels que les groupements phosphoniques présents. Ces liaisons sont le plus souvent peu réactives.

3.4.2. Adsorption par liaison hydrogène

L'adsorption par liaison hydrogène peut être définie par une formation des liaisons d'hydrogène [80] entre l'adsorbat et les groupements fonctionnelles situées sur la surface d l'adsorbant.

Ces groupements fonctionnelles tels que les hydroxydes, les oxygénés et les halogénés. Mais cette adsorption peut être limitée à cause d'une forte compétition avec les molécules d'eau pour occuper les sites d'adsorption.

3.4.3. Adsorption par les forces de Van Der Waals

Les forces de Van Der Waals sont des interactions dipolaires de faible intensité entre deux charges à courte distance [81]. Les liaisons ioniques et les liaisons d'hydrogènes sont plus fortes que celle de Van Der Waals, donc cette adsorption est plus favorable si les molécules sont non-ioniques et apolaires.

3.4.4. Adsorption par rétention hydrophobe

Les matériaux hydrophobes interceptant les phases dispersés (adsorbat) suivant une série de mécanisme peu connue. Deux approches peuvent être distinguées :

- ✓ Gagné et al 2011, Senesi (1992) [82] ont proposés un mécanisme d'adsorption hydrophobe indépendant du pH. Les molécules apolaires interagissent avec les sites hydrophobes des adsorbants comme les chaînes aliphatiques.
- ✓ D'autres chercheurs sélectionnent la rétention hydrophobe comme une partie d'adsorption et ils assimilent la surface de l'adsorbant à un solvant liquide non-miscible à l'eau.

3.5. Paramètres affectant l'adsorption

Lorsqu'un solide est mis en contact avec une solution, les constituants de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide.

Donc le processus d'adsorption peut être affecté par plusieurs paramètres dus aux caractéristiques de la molécule adsorbée et de l'adsorbant lui-même :

3.5.1. Taille de la molécule adsorbée

Il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption [82, 79].

3.5.2. Solubilité

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température ce qui implique que moins le soluté est soluble dans le solvant plus l'adsorption est meilleur et vis-versa [83].

3.5.3. Acidité

Un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles. Le pH conditionne donc la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Donc il joue un rôle important envers l'adsorption.

3.5.4. Polarité et polarisabilité des molécules adsorbées

Plusieurs paramètres influencent le phénomène d'adsorption telle que la structure de l'adsorbat. Cette structure n'est pas le volume et la taille de la molécule piégée seulement mais aussi les groupements fonctionnels qui induisent des effets de polarisabilité [79].

3.6. Les isothermes d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée [84]. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc.) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc.).

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante :

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) V}{m}$$

Sachant que :

Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

C₀ : Concentration initiale du substrat (mg/l) à t = 0.

C_t : Concentration du substrat (mg/l) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (Litre).

m : Masse du support (g).

L'adsorption du soluté est en général limitée à la monocouche. En effet, les interactions soluté-solide sont assez fortes pour concurrencer avec succès les interactions solvant-solide dans la monocouche. Mais ce n'est plus le cas dans les couches suivantes [84].

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

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

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude d'adsorption, elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté ($Q_e = f(C_e)$) dans un solvant à une température donnée, nous citons ci-dessous les quatre principaux types :

3.6.1. Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés. Langmuir postule que la masse du gaz adsorbée par unité de surface tend vers limite, lorsque la pression du gaz devient grande. Dans ces conditions, le solide est recouvert d'une couche mono-moléculaire de gaz. Cette isotherme repose sur les hypothèses suivantes [82]:

- ✓ l'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie;
- ✓ l'adsorption se produit en monocouche;

- ✓ Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface;
- ✓ La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption);
- ✓ le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

A une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K C_e}{1 + K C_e} \dots\dots\dots I$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K Q_m} \frac{1}{C_e} \dots\dots\dots II$$

En portant $1/Q$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/K.Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K .

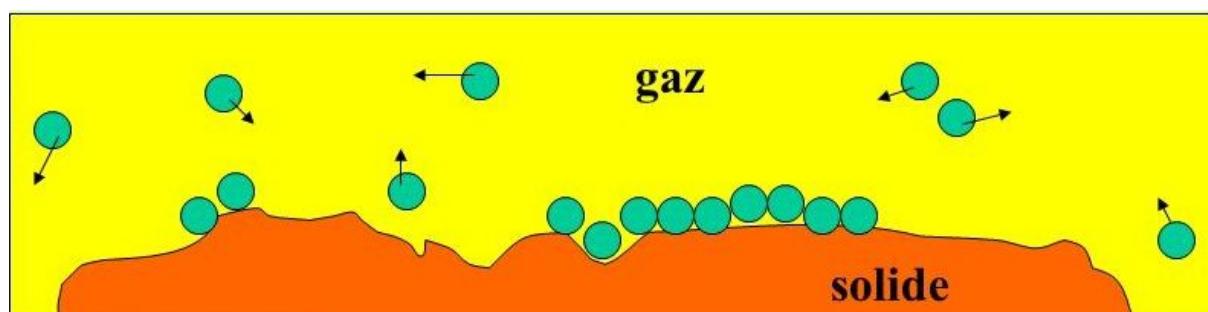


Figure 06 : Représentation schématisée de l'hypothèse de la monocouche

3.6.2. Isotherme de Freundlich

Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution; il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable [82].

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

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_f \dots\dots\dots III$$

En portant $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $(1/n)$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_f$, d'où on tire les constantes de Freundlich K_f et n .

Ou :

Q_e : Quantité adsorbée par gramme de solide en (mg/g).

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

K_f, n : Paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminés expérimentalement.

3.6.3. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin suppose que la décroissance de la chaleur de l'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire plutôt que logarithmique (comme dans l'équation de Freundlich). Ce modèle considère une non uniformité de surface et une occupation préférentielle des sites les plus adsorbant [78].

Le modèle d'isotherme de Temkin est généralement appliqué sous la forme suivante :

$$\theta = \left(\frac{RT}{\Delta Q} \right) \ln K_0 C_0 \dots\dots\dots IV$$

Avec :

θ : (Q_e/Q_0)

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

K_0 : Constante d'équilibre.

ΔQ : Variation de l'énergie d'adsorption.

Q_e : Quantité du soluté fixée par unité de masse du solide en (mg/g).

Q_0 : Capacité initiale d'adsorption en (mg/g).

T : Température absolue (K).

R : Constant de gaz parfait.

3.6.4. Isotherme Brauner-Emmet-Teller (BET)

L'isotherme de Brauner-Emmet-Teller (BET) proposé en 1938, repose sur les hypothèses ci-dessous [85]:

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

L'équation de l'isotherme d'adsorption de Brauner-Emmet-Teller est la suivante :

$$\frac{J}{m} = \frac{ACJ_0}{(C_s - C)[1 + (A-1)\frac{C}{C_s}]} \dots\dots\dots V$$

Ou:

J_0 : masse d'impuretés adsorbées par la première couche par unité de masse de l'adsorbant.

C_s : concentration de saturation.

A : constante déterminée empiriquement.

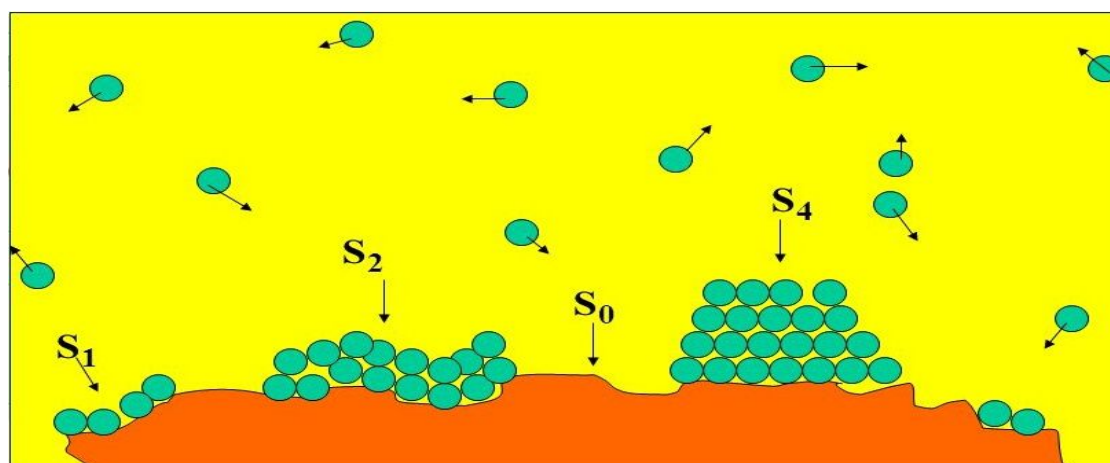


Figure 07 : Représentation schématisée de l'hypothèse des multicouches.

3.7. Les adsorbants

Tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques tels que la porosité interne, masse volumique de la particule, masse volumique réelle, surface spécifique des pores et le rayon moyen des pores.

Grâce à la structure cristalline en feuillets, les argiles, les zéolites, les alumines, le gel de silice et les hydroxydes doubles lamellaires sont de bons adsorbants. L'hydroxyde double lamellaire est un excellent adsorbant, sa capacité d'adsorption des molécules organiques et inorganiques est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variables.

Parmi les adsorbants utilisés, nous citons ci-dessous les plus utilisés dans l'extraction des polluants :

3.7.1. Charbon actif

La capacité du charbon actif à éliminer les substances spécifiques et les mélanges dépend de la nature de leurs composés chimiques spécifiques et de la taille des sites d'adsorption. La plupart des molécules organiques se fixent à sa surface, les moins retenues étant les molécules les plus polaires et celles linéaires, de très faible masse molaire.

Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation). Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques μm de dimension, soit sous forme de grain.

Des recherches sont réalisées par Kang Wang et al en 2016 sur l'adsorption du Cadmium par un charbon actif synthétique. Ils ont trouvé que ce dernier peut éliminer jusqu'à 78 % des ions de Cadmium [86].

Odile Ferrandon et Hassane Bouabane en 2001, Ils ont étudié l'influence d'alcools aliphatiques sur l'adsorption des acides aminés sur le charbon actif et ils ont trouvé comme résultat que plus la chaîne de l'alcool augmente plus que l'effet d'adsorption du charbon actif diminue. Cet effet peut probablement s'expliquer par la compétition des molécules sur les sites non polaires du charbon [87].

3.7.2. Zéolithe

Les zéolithes sont des cristaux formés d'un squelette microporeux d'allumino-silicate. Donc se sont des silico-aluminates hydratés à l'état cristallin. Ils sont capables d'adsorber de nombreux types différents de gaz, d'humidité, de pétrochimiques, de métaux lourds et d'éléments radioactifs et une multitude de composés divers.

Les zéolites se trouvent naturellement au niveau de formations volcaniques ayant sédimenté lentement en présence de gaz et de vapeur d'eau. Il existe un nombre important de types de zéolite naturelle sous forme feuilletée, cristalline ou fibreuse.

Ces composés possèdent la propriété de perdre lentement leur eau de cristallisation par chauffage modéré, sans changer de structure cristalline. Ils deviennent spongieux et très adsorbants.

3.7.3. Gel de silice

La silice de formule chimique SiO_2 , peut provenir naturellement de l'écorce terrestre ou peut être synthétisée, sous différentes formes, comme décrit dans la littérature par Iler [88].

La surface du gel de silice joue un rôle important dans le comportement physique ou chimique de celui-ci. Ainsi, les propriétés de la surface dépendent fortement de la méthode et des conditions de synthèse comme la nature du catalyseur, le temps de vieillissement du gel ainsi que le processus de séchage.

Le gel de silice est souvent utilisé comme adsorbant pour l'élimination des contaminants et les polluants, il sert plus précisément à retenir les composés polaires tels que les amines et l'eau.

3.7.4. Alumine activé

L'alumine activée est une alumine cristalline ou amorphe, partiellement ou totalement déshydratée qui possède une surface spécifique importante. L'alumine activée est produite à partir d'alumine hydratée $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec $n \approx 1-3$), en la calcinant pour obtenir une alumine avec $n \approx 0,5$. Les structures traditionnellement utilisées comme adsorbant sont les structures cristallines transitionnelles gamma et bêta qui ont une surface spécifique comprise entre 200 et 400 m^2/g , et contiennent des pores de diamètres de 2 à 5 nm. Etant extrêmement hydrophiles, les aluminés activés sont utilisés majoritairement dans des applications de déshydratation de gaz, d'acides ou de vapeurs de solvants [89].

3.7.5. Hydroxyde double lamellaire

Les matériaux lamellaires ont fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années. Ils résultent de la succession et de l'empilement de feuillets, généralement de nature

inorganique. Les hydroxydes doubles lamellaires (notés, LDH's, acronyme de Layered Double Hydroxyde) qui ont fait l'objet d'un vif intérêt depuis quelques années en raison de leurs propriétés électrochimiques ou d'échange anionique.

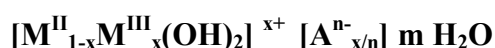
Ces composés lamellaires bidimensionnels présentent une grande anisotropie de leurs liaisons chimiques, forte au sein des feuillets hydroxylés, faibles pour la cohésion des feuillets entre eux. Cette caractéristique permet d'intercaler une grande variété d'anion, tant inorganique qu'organique.

Le procédé d'adsorption sur des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) montre une efficacité et une performance importante pour l'élimination des polluants anionique et cationique.

3.7.5.1. Structure des hydroxydes doubles lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires ont fait l'objet de plusieurs recherches scientifique grâce à leurs propriétés d'échange anionique, leurs propriétés magnétique et électrochimique, leurs utilisation en catalyse hétérogène et leurs applications pharmaceutique [90].

La structure est constituée d'un empilement de feuillets de structure générale :



Ou

M^{II} : c'est le cation divalent (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} ...).

M^{III} : c'est le cation trivalent (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} ...).

A^{n-} : c'est l'anion compensateur (Cl^- , NO_3^- , ClO_4^{2-} , CO_3^{2-} ...).

m : c'est le nombre de molécule d'eau.

n : c'est la charge de l'anion.

x : c'est la fraction du cation dans la structure

Pour les structures pures, il est nécessaire que la valeur de « x » soit comprise entre 0.20 et 0.33.

A. Feuille

Les feuillets hydroxylés des HDL présentent la même structure que ceux de la brucite mais une partie des cations divalents sont remplacés par des cations trivalents. Les couches

principales sont chargées par conséquent positivement et la densité de charge est proportionnelle au taux de métal trivalent.

B. L'espace interfeuillelet

Cette espace est caractérisée par les anions qui le constituent et ceux-ci soient stablement dans les conditions opératoires et qu'il n'y ait pas des contraintes stériques ou géométriques.

Une grande variété d'espèces anioniques peut s'insérer dans l'espace interfeuillelet :

Anion simple: CO_3^- , OH^- , F^- , Cl^- , I^- , Br^- , NO_3^- , ClO_4^- ...

Halocomplexes: $(\text{NiCl}_4)^-$, $(\text{CoCl}_4)^-$, $(\text{IrCl}_6)^{2-}$...

Cyano-complexes: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$.

Oxo-complexes: $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$, $[\text{MoO}_2(\text{O}_2)_4\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6]^{4-}$.

Ligands-macrocycliques: métalloporphyrines, métallophthalocyanines.

Oxo-métallates: Chromate, Vanadate, molybdate...

Hétéro-polyoxometallates: $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$...

Anion organique ou polymères : acides adipique, oxalique, malonique, ou acrylate et polyacrylate, sulfonate...

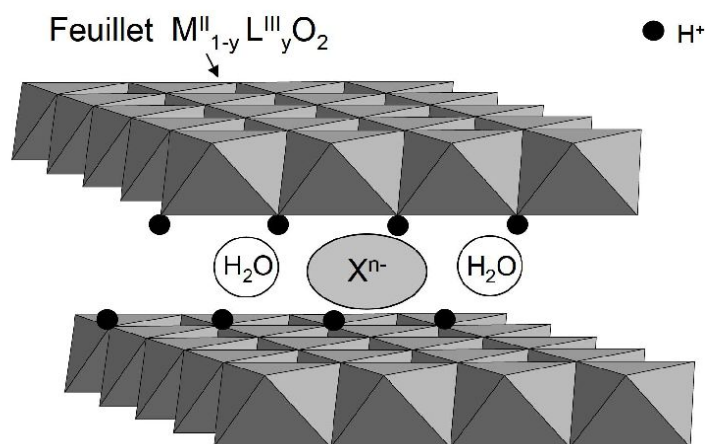


Figure 08 : Représentation schématique de la structure d'une phase HDL

3.7.5.2. Application des Hydroxydes double lamellaire

L'utilisation des matériaux doubles lamellaires ouvre plusieurs applications dans de nombreux domaines : catalyse, batterie, analyse, environnement, médicament...

Ces domaines d'application mettent à profit les propriétés liées à leur structure lamellaire, leur important potentiel d'échange anionique ou bien encore leur comportement oxydo-réducteur ou acido-basique.

Les propriétés de piégeage ont été largement exploitées dans le cas d'oxoanions (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} etc.) ou encore d'anion monovalent (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) [90]. Généralement, les méthodes par reconstruction d'HDL calciné sont plus efficaces que les méthodes par échange. Goswamee *et al.* ont étudié le piégeage de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ par des matériaux calciné et non calciné de composition cationique et de stœchiométrie différentes (Ni/Al, Mg/Al, Zn/Cr). Cette étude a alors montrée que les matériaux calcinés possèdent un rendement plus important que leurs homologues non calcinés, que la nature cationique influence grandement les propriétés de reconstructions (Mg/Al présentent de meilleurs capacité de sorption que Ni/Al ou Mg/Cr) et que la capacité de sorption augmente lorsque la densité de charge augmente [91].

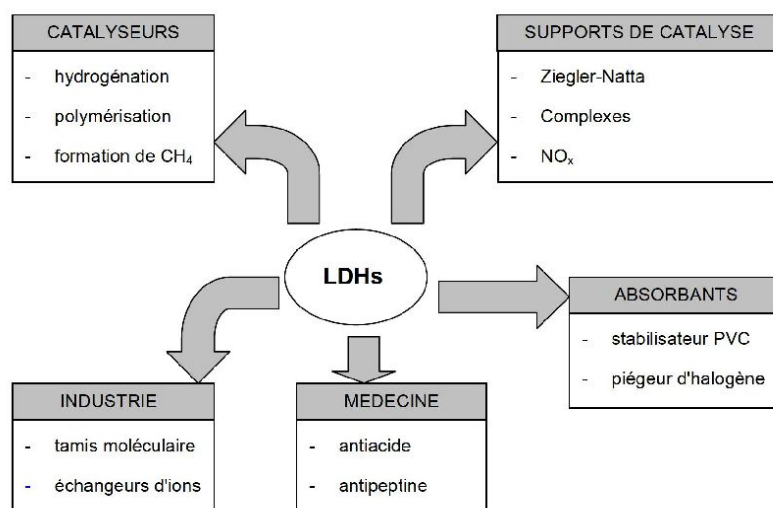


Figure 09 : Divers domaines d'application des HDL

Les propriétés « antiacides » des HDL ont mené aux premières applications médicales de ces matériaux. Leurs propriétés de capture anionique permettent également de piéger des

phosphates dans les fluides gastro-intestinaux dans le but d'empêcher des développements pathologiques [92].

3.7.5.3. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

Les méthodes usuelles pour la synthèse des hydroxydes doubles lamellaire HDL sont trois méthodes. Bien que la méthode de reconstruction soit moins courante, les méthodes de co-précipitation et échange anionique sont plus fréquent dans la synthèse des HDL.

A. Méthode de co-précipitation

C'est sans doute la méthode la plus utilisée pour la préparation des hydroxydes double lamellaire, elle est décrite par Miyata en 1975. Cette méthode consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels compris en proportion adéquates. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant lentement une solution des sels des métaux divalents et trivalents dans un réacteur contenant initialement de l'eau.

B. Echange anionique

On utilise ici une des principales propriétés des HDL. La réaction d'échange est une réaction topotactique, c'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillettes est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillettes sont cassées [92].

Pour réaliser l'échange, il faut mettre un HDL précurseur contenant généralement des ions carbonate, chlorure ou nitrate en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler et amener ensuite la solution au pH souhaité, tout en maintenant une agitation. Il faut également opérer à l'abri du CO_2 de l'air, les anions carbonate s'intercalant préférentiellement.

Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorure intercalés, car l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est moindre que celle des ions Cl^- et CO_3^- . Cette affinité diminue en effet dans la série :



C. Reconstruction

La méthode de reconstruction se base sur une propriété très intéressante des HDL dénommée « effet mémoire ». Lors du traitement thermique d'une phase HDL (à une température n'excédant pas 450 °C), l'eau interfoliaire, l'anion et les groupements hydroxyles sont évacués de la matrice, qui se transforme alors en oxydes mixtes. L'anion initialement intercalé dans l'espace interfoliaire doit être volatile, et se décomposer totalement sans former de composés mixtes avec les cations de la matrice. Ainsi, les phases carbonatées sont généralement les plus adaptées, mais nous pouvons également utiliser des nitrates, ou encore des anions organiques. La mise en contact de ces oxydes mixtes avec une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler permet de reconstruire la matrice hydroxyde et la structure lamellaire [93, 94].

D. Traitement post-synthèse

Les traitements hydrothermaux sont généralement utilisés après une synthèse, afin d'améliorer le rendement et la cristallinité de la phase HDL. Certaines méthodes de synthèses nécessitent obligatoirement un recuit pour l'obtention du matériau. La distribution en taille des particules peut également être modulée par ces traitements hydrothermaux. Les meilleurs résultats sont obtenus en autoclave sous pression autogène [92].

3.7.5.4. Méthodes de caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires

Plusieurs techniques analytiques et de caractérisations peuvent être utilisées pour déterminer la structure des hydroxydes doubles lamellaires. Ces techniques peuvent nous renseigner sur les feuillets ou sur l'espace interlamellaire, et plus rarement sur les interactions qui existent entre les deux.

La figure 10. Nous schématise les différentes méthodes de caractérisation des HDL et le rôle de chaque méthode analytique. Et sur la base de cette schéma nous avons choisi les méthodes les plus intéressantes afin d'étudier notre HDL et HDL intercalé.

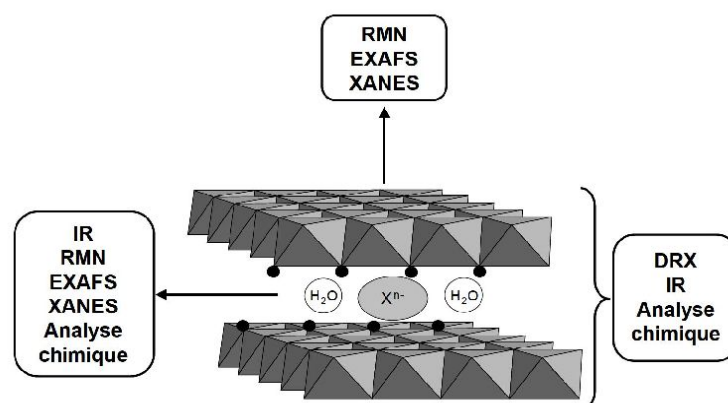


Figure 10 : Différentes techniques utilisées pour la caractérisation des HDL

3.8. Matériaux hybrides

Depuis les années 1950, un grand nombre de matériaux hybrides ont été développés dans l'industrie, en particulier dans le domaine des polymères. Ces derniers présentent une grande facilité de mise en œuvre, une souplesse, une légèreté ainsi que certains autres propriétés spécifiques : isolante, optiques, hydrophiles, hydrophobe...

L'incorporation de très bon extractants des métaux lourds tels que les acides phosphonique, même à faible taux, permet de renforcer les propriétés physico-chimique d'adsorption des hydroxydes doubles lamellaires et par conséquent l'extraction des polluants s'améliore.

Cette incorporation nous permet d'augmenter significativement la surface de contact et elle conduit à des modifications importantes des propriétés des HDL.

Parmi les différents adsorbants existants, nous nous sommes intéressés à ce genre de matériaux (matériaux hybrides) comme adsorbants des effluents : cadmium, cérium et plomb dans le cas des métaux lourds et la fuchsine basique, la rhodamine B et le vert de malachite dans le cas des colorants.

3.9. Généralités sur les extractants organophosphorés

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 [95, 96], agents plastifiants, agents de flottation, additifs dans les carburants, stabilisateurs, antioxydants, agents ignifuges, surfactants, antiviraux, agents complexant ou extractant, 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 [96].

3.10. 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.

3.11. 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 [96]. Ils sont classés en famille, comme suit:

3.11.1. 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).

3.11.2. Extractants organophosphorés neutres

Agissent par solvation, tels que:

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

3.11.3. Extractants organophosphorées bifonctionnels

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

- ✓ Oxyde o-methyldihexylphosphine acide o'-hexyl-2-ethylphosphorique.
- ✓ Oxyde octylphenyl-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine.

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

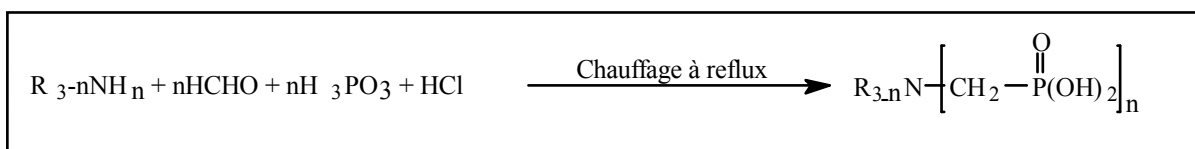


Figure 11: Réactions de synthèse des organophosphorés d'après Mannich

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

Chapitre I : Réactifs et appareils utilisés

1.1. Appareils utilisés

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

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

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

Les analyses BET ont été effectuées à l'aide d'un appareil Quantachrome Autosorb-6. Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote N_2 à une température de 77 °K. Avant de démarrer les mesures d'adsorption, les échantillons subissent un dégazage pendant plusieurs heures sous vide.

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

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

Les microanalyses élémentaires ont été enregistrées à l'aide d'un analyseur C, H, N, S Thermoquest. Les résultats sont exprimés en pourcentage.

Spectrophotomètre UV/visible Shimadzu, UV mini-1240.

1.2. Réactifs utilisés

Arsénazo(III) de Aldrich. AlCl_3 de masse molaire $M_w = 133,34 \text{ g/mol}$, ZnCl_2 de masse molaire $M_w = 136,29 \text{ g/mol}$, Bleu de méthylène de masse molaire $M_w = 319,85 \text{ g/mol}$ et Fuchsine $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{ClN}_3$ de masse molaire $M_w = 337,84 \text{ g/mol}$ dont de biochem chemopharma.

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ de Biochem. NaOH de masse molaire $M_w = 40 \text{ g/mol}$, Na_2SO_4 de masse molaire $M_w = 142,04 \text{ g/mol}$, NH_3 $M_{\text{NH}_3} = 17,03 \text{ g/mol}$ et $\text{NH}_4 \text{Cl}$ $M_{\text{NH}_4 \text{Cl}} = 53,49 \text{ g/mol}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , CH_3COONa sont de Reidel –de Haen.

NaNO_3 de masse molaire $M_w = 84,99 \text{ g/mol}$ et HNO_3 de masse molaire $M_w = 63,01 \text{ g/mol}$ sont de Panreac-Applichem. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de masse molaire $M_w = 308,35 \text{ g/mol}$ de Merk.

Chapitre II : Synthèse des HDL et des acides phosphoniques

2.1. Préparation des Hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

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 HDL préparés.

Les phases HDL intercalées par les ions chlorures, nitrates et carbonates sont préparées par co-précipitation directe [97]. C'est la méthode la plus usuellement utilisée pour la préparation des HDL. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une solution alcaline à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates.

Une solution de sels métalliques préparée à partir d'un mélange en proportions adéquates de solutions molaires de chlorures, nitrates ou carbonates de M (II) et M (III), est ajoutée en continu à débit constant dans un réacteur initialement rempli d'eau maintenue sous agitation. Le pH du milieu réactionnel est contrôlé par 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.

A. Synthèse du Zn/Al-Cl

Une solution (A) contient un mélange des sels de chlorures des cations ZnCl_2 et AlCl_3 de concentration $3 \cdot 10^{-2}$ mol/l et 10^{-2} mol/l respectivement, dissous dans l'eau bi-distillée. Une solution (B) de carbonate de sodium (Na_2CO_3) et d'hydroxyde de sodium (NaOH) dissous dans l'eau bi-distillée.

Ces deux solutions sont additionnées goutte à goutte en maintenant le pH à une valeur basique (pH = 9). L'addition s'effectue à température ambiante sous une agitation magnétique pendant 2 h. Le mélange est ensuite porté à reflux, sous agitation vigoureuse pendant 24 h jusqu'à l'obtention d'un précipité. Le précipité est filtré et lavé plusieurs fois avec l'eau bi-distillée jusqu'à avoir un pH neutre puis séché à température ambiante.

B. Synthèse du Ni/Fe-Cl

Le solide NiFeCl a été préparés par la méthode de co-précipitation à pH constant ($\text{pH} \sim 10$), qui consiste à mélanger deux solutions : Une solution (A) : contient un mélange de sels de chlorure d'un métal bivalent $\text{Ni}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de sels de chlorure d'un métal trivalent $\text{Fe}(\text{Cl})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, définie par un rapport molaire $[\text{Fe}(\text{III})] / [\text{Ni}(\text{II}) + \text{Fe}(\text{III})]$ égale à 0,25, dissous dans 250 ml d'eau distillée. Une solution (B) : contenant de carbonates de sodium (Na_2CO_3) et d'hydroxydes de sodium (NaOH) dissous dans 250 ml d'eau distillée.

Dans un ballon on met un peu d'eau chaude puis on ajoute un peu du mélange basique pour atteindre un $\text{pH} = 10$ puis on ajoute 1 ml toutes les 3 minutes la solution acide et on ajoute en parallèle la solution basique.

Une fois le traitement thermique terminé, le produit est filtré puis lavé plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à l'élimination complète des ions excédentaires sur le solide (NO_3^- , Na^+ , etc..) puis sécher à l'étuve à (60°C) durant 16 heures, le produit obtenu est sous forme d'un solide fritté, qui doit être broyer dans un mortier d'agate, ce qui donne une poudre très fine ressemblant au talc.

C. Synthèse du Ni/Al- CO_3

L'hydroxyde double lamellaire (Ni-Al-CO_3) a été obtenu par la méthode de co-précipitation à pH constant (Miyata et al). 0,75 mol/l de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 0.25 mol/l de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ont été dissous dans 250 ml d'eau distillée et une solution de 2 mol/l de Na_2CO_3 a été dissous dans 250 ml d'eau distillée. Les deux solutions ont été chauffées à 353K. 100 ml de H_2O chauffés à 353K ont été introduit dans un ballon tri-col, et une petite quantité de la solution de carbonate a été ajoutés afin d'obtenir un $\text{pH} = 8$. Les deux solutions ont été ensuite introduites dans le récipient, contrôlant soigneusement le taux d'addition afin de maintenir le pH entre 7 et 8. Après l'achèvement de la précipitation, la suspension a été vieillie à la même température pendant 15 minutes.

Le précipité est filtrée et le solide obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer les ions excédentaires (NO_3^- , Na^+ etc.). Le matériau, noté HDL, est séché à 383K pendant 18h puis broyé.

2.2. Caractérisation des Hydroxydes doubles lamellaires

Les investigations structurales sont plus compliquées, ce qui nous oblige d'utiliser plusieurs techniques analytiques.

2.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTR)

La spectroscopie vibrationnelle infrarouge est souvent utilisée pour une analyse structurale et/ou fonctionnelle des HDL. Par exemple, la nature de l'anion interfoliaire, ou alors, de molécules adsorbées sur la surface peut aisément être mise en évidence.

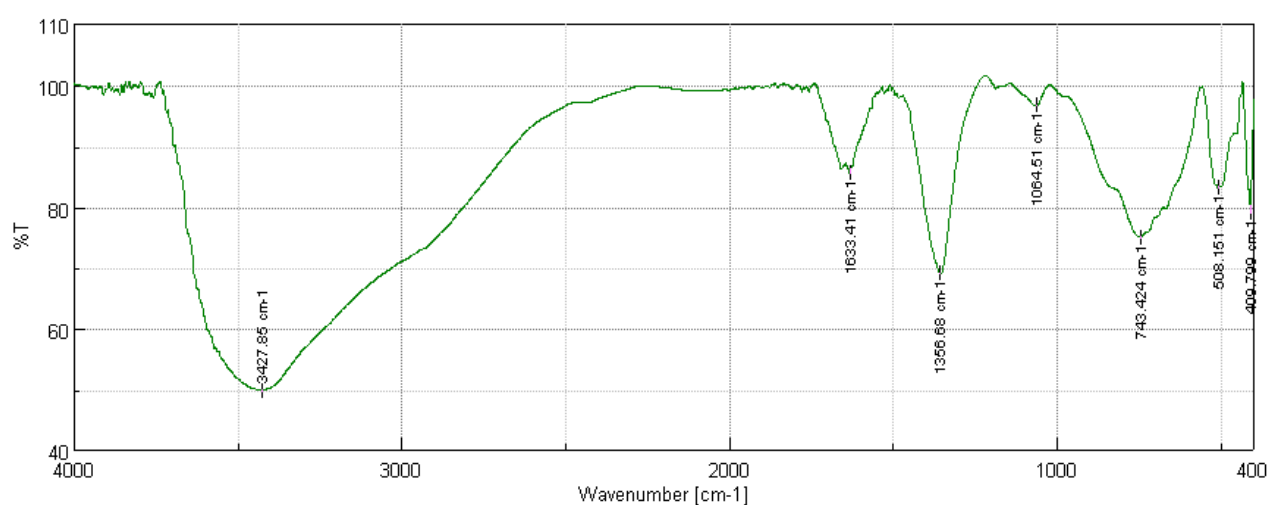


Figure 12 : Spectre FTIR du Zn/Al-Cl

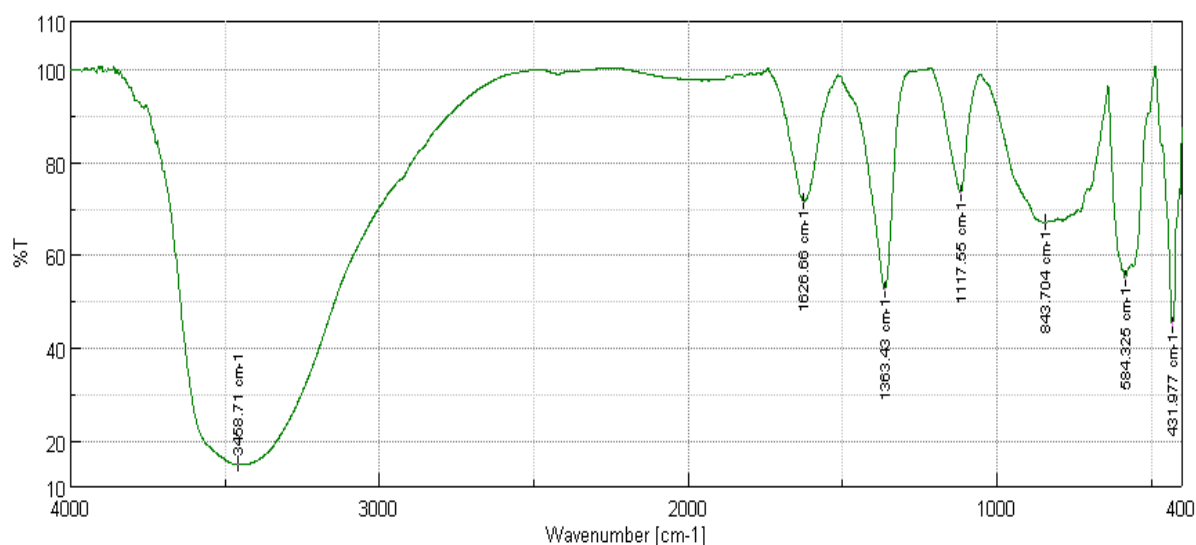


Figure 13 : Spectre FTIR du Ni/Fe-Cl

Les spectres infrarouges du Zn/Al-Cl et Ni/Fe-Cl représentés dans la figure 12 et la figure 13 respectivement, obtenus sont similaires en générale à celles observés pour les phases d'hydroxyde double lamellaire. Une bande large et intense située vers 3459 cm^{-1} pour le Zn/Al-Cl et 3427 cm^{-1} pour le Ni/Fe-Cl, correspond à la vibration de valence des groupements hydroxyles $\nu(\text{OH})$. Un pic d'absorption relativement intense vers 1624 cm^{-1} pour le Zn/Al-Cl et 1633 cm^{-1} pour le Ni/Fe-Cl correspond à la vibration des molécules d'eau $\nu(\text{H}_2\text{O})$; ses intensités sont liées au taux d'hydratation des composés.

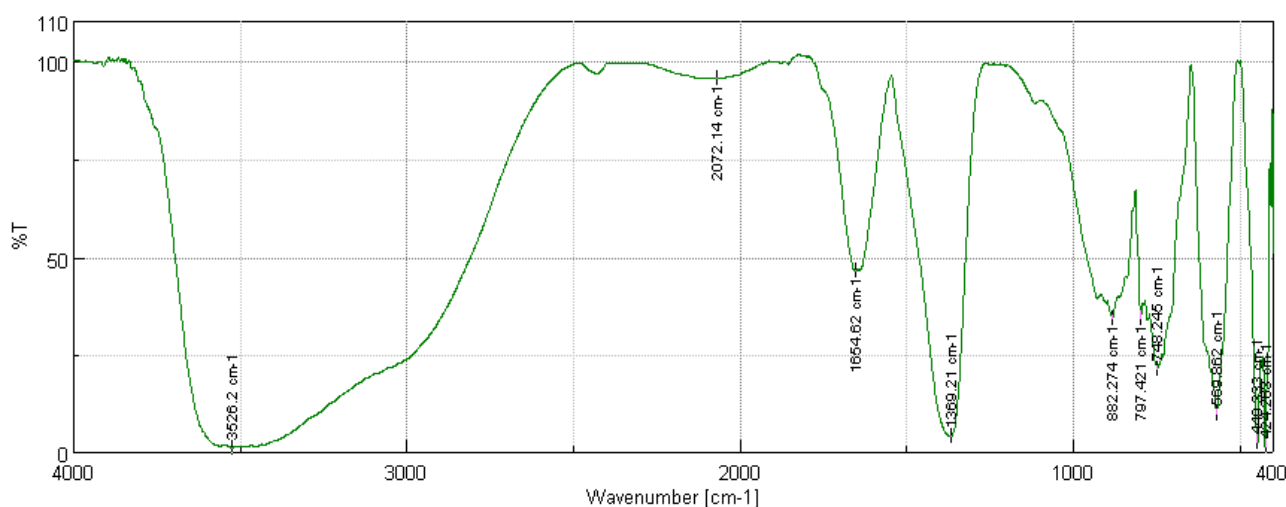


Figure 14 : Spectre FTIR du Ni/Al- CO_3

La figure 14 représente le spectre infrarouge de l'hydroxyde double lamellaire Ni/Al- CO_3 . Le spectre de ce matériau est typique des HDL avec une bande large et intense vers 3526 cm^{-1} qui correspond à la vibration de valence des groupements $\nu(\text{OH})$. Un pic relativement intense vers 1654 cm^{-1} correspond à la vibration des molécules d'eau.

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

2.2.2. Diffraction des rayons X (XRD)

La technique de diffraction X (XRD), utile pour identifier les phases cristallines, n'apporte pas d'informations sur les phases solides amorphes, ce qui nous donne la possibilité de voir si notre HDL a une structure cristalline ou non.

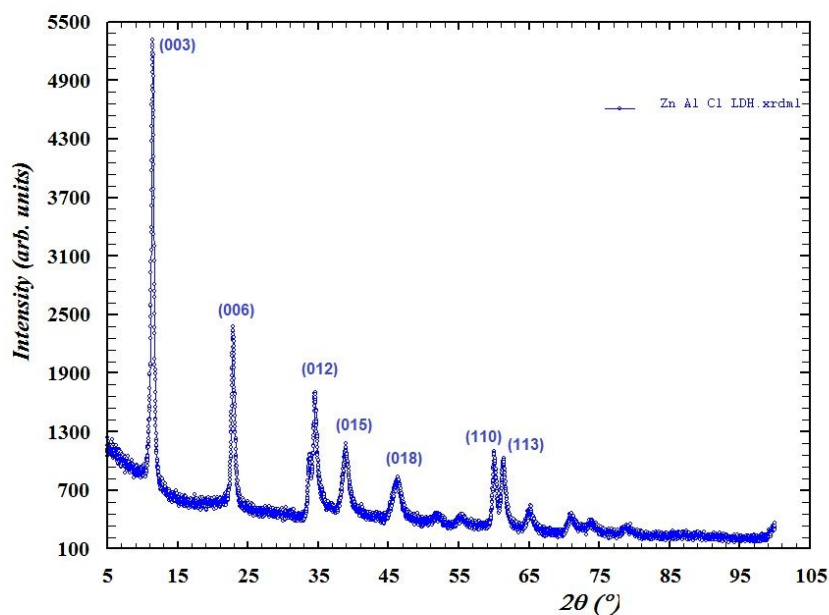


Figure 15 : Diagramme de diffraction des rayons X du Zn/Al-Cl

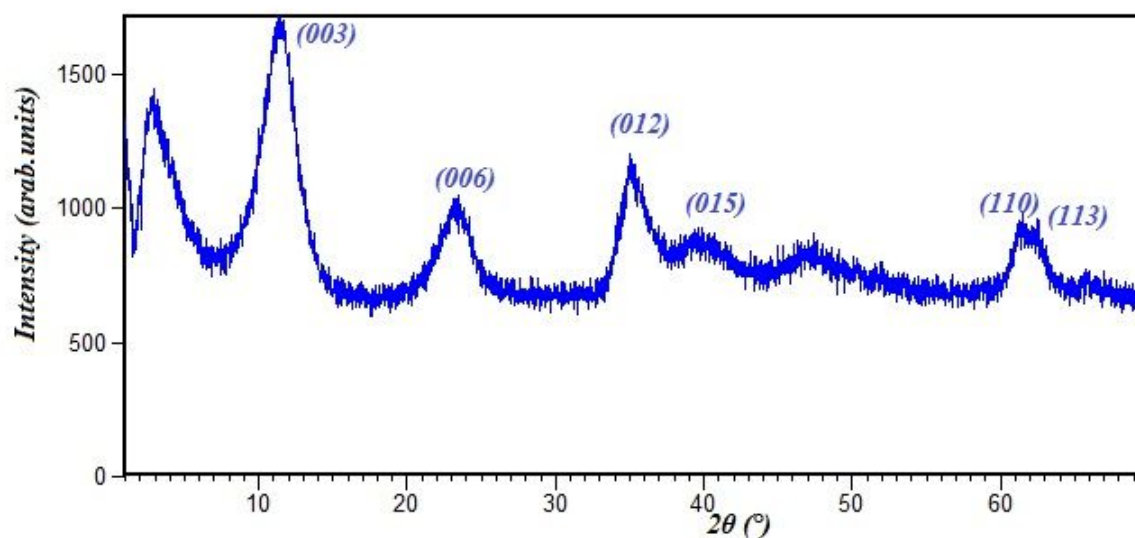


Figure 16 : Diagramme de diffraction des rayons X du Ni/Al-Cl

D'après la figure 15, nous observons sur ce diagramme la présence de deux types de réflexions, des raies symétriques selon les plans hkl suivant : (003), (006), (110) et (113) ainsi que des raies asymétriques selon les réflexions : (012), (015) et (018), correspondant à des valeurs d'angles élevés caractérisant une phase pure unique de type hydrotalcite [98, 99].

La figure 16 nous représente l'analyse par diffraction des rayons X de l'hydroxyde double lamellaire Ni/Al-Cl. Nous constatons que l'intensité de la raie (003), caractéristique de la distance interlamellaire, est très forte, traduisant une bonne cristallinité de la phase étudiée. La valeur calculée de cette distance (d_{003}) obtenu est de l'ordre de 7.56 Å. La raie de la réflexion (110), qui représente la moitié de la distance métal-métal est de l'ordre de $d_{110} = 1.51$ Å.

Les pics caractéristiques observés du Zn/Al-Cl et le Ni/Al-Cl, montrent que nos composés appartiennent aux hydrotalcite avec des raies symétriques selon les plans hkl et des raies asymétriques correspondent à des valeurs d'angles élevés caractérisant une phase de type hydroxyde double lamellaire (HDL).

2.2.3. Aire spécifique

La figure 17 représente l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote du Zn/Al-Cl. L'allure des isothermes est de même type (II) selon la classification IUPAC. Le milieu est non poreux ou macroporeux, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire : épaissement progressif de la couche adsorbée. Dans le tableau BET sont regroupés les valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux obtenues grâce à l'analyse.

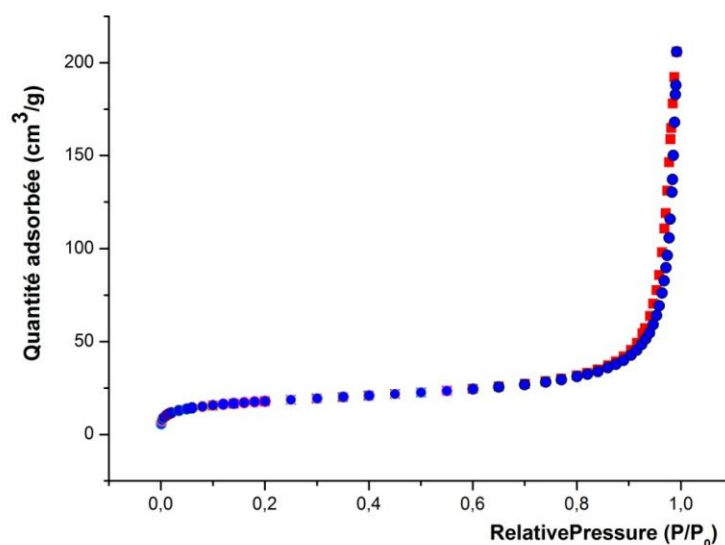


Figure 17 : Isothermes d'adsorption/désorption du Zn/Al-Cl

La figure 18 représente l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote du Ni/Al-CO₃. L'allure des isothermes est de même type (IV) selon la classification IUPAC. L'isotherme est identique à celle de type II aux basses pressions, un palier de saturation se développe aux hautes pressions. Elle correspond à une condensation capillaire. Le phénomène n'est pas réversible, on observe en générale un hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption.

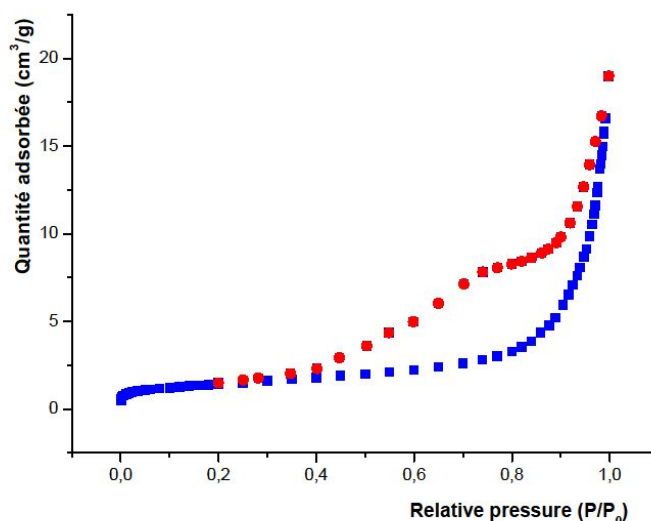
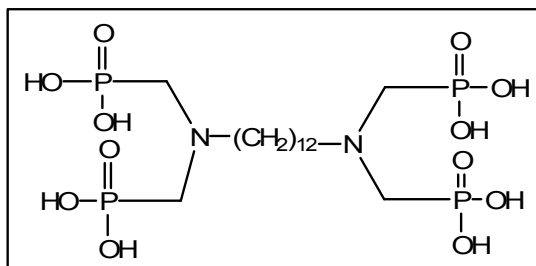


Figure 18 : Isothermes d'adsorption/désorption du Ni/Al-CO₃

2.3. Synthèse et caractérisation des acides phosphoniques

2.3.1. Synthèse de l'acide diaminododecylphosphonique (DDPA)

A 2 g de 1,12-diaminododecane (10 mmol) placé dans un tube en quartz est ajouté un mélange d'acide phosphoreux 3.34 g (40 mmol), d'eau (3 mL) et d'acide chlorhydrique (3 mL). L'ensemble est irradié pendant 2 mn à 240 W pendant 30 mn. 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 : 576g (C₁₆H₄₀N₂O₁₂P₄)

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

RMN ³¹P (D₂O, Na₂CO₃): s, 7.8

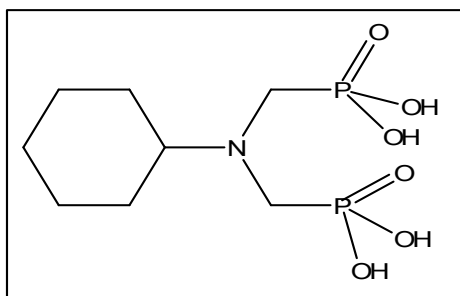
RMN ¹³C (D₂O, Na₂CO₃): 22.9 (s, C₁); 25.13(s, C₂); 27.8 (s, C₃); 28. (s, C₄); 28.1 (s, C₅); 52.8 (d, ²J_{CP}=126.5 Hz, CH₂-P)

IR (ν̄ 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

2.3.2. Synthèse de l'acide aminocyclohexylphosphonique

6.7 g (80 mmol) d'acide phosphoreux, 3 ml d'eau et 3 ml d'acide chlorhydrique concentré sont ajoutés à 4.63 ml (40mmol) de cyclohexylamine et placés dans un tube en quartz. L'ensemble est irradié pendant 3 mn à 240W. 6.35 ml de formaldéhyde est ajouté rapidement au mélange initial et le tout est irradié pendant 22 mn à 240W. Le produit est cristallisé avec l'isopropanol.



Rdt: 62 %

Aspect: poudre blanche

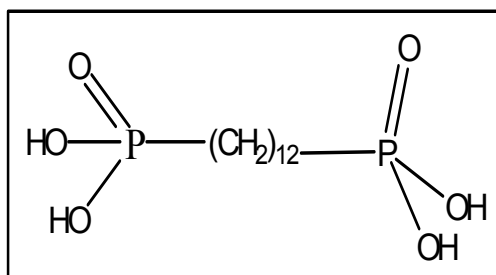
Mp: >240 °C

Mw (C₈H₁₉O₆P₂N): 287 gRMN ¹H (D₂O, Na₂CO₃): 1 (m, 10H, 5CH₂) 3.1(d, ²J_{HP} = 9.42, NCH₂-P), 3.8 (q, 1H, CH)RMN ³¹P (D₂O, Na₂CO₃): 8.8RMN ¹³C (D₂O, Na₂CO₃): 24.79 (s, C₁), 26.58(s, C₂), 48.53 (s, C₃), 50.72, 66.5 (s, C₄)IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 2560 (f, L), 1667(f), 1168 (F), 1001 (tF), 932(F)

pKi: 3.25 8.4 9.3

2.3.3. Synthèse de l'acide 1,12-dodécylbisphosphonique

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



Rdt : 38,5 %

Aspect : poudre blanche

Tf : 220 °C

Mw : 330g (C₁₂H₂₈O₆P₂)RMN ¹H (D₂O): 1.13 (m, 12H, CH₂), 1.25 (m, 4H, CH₂); 1.8 (m, 4H, CH₂); 3.41 (t, ²J_{HP}=6.7 Hz, 2CH₂-P).RMN ³¹P (D₂O): 23.5

RMN ^{13}C (D_2O): 24.2; 28.4 (d, $^2J_{\text{CP}}=125.8$ Hz, $2\text{CH}_2\text{-P}$); 28.97; 30.49; 30.97; 31.25. IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}): 3000-2850 ($\bar{\nu}_s$ OH), 1464 (δ CH_2), 1133 ($\bar{\nu}_s$ P=O), 1019 ($\bar{\nu}_{\text{as}}$ P-OH), 946 ($\bar{\nu}_s$ P-OH).

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des matériaux hybrides

3.1. Synthèse des matériaux hybrides

3.1.1. Synthèse du Zn/Al-DDPA

L'intercalation de l'acide diamino dodecylphosphonique (DDPA) a été faite selon la méthode d'échange anionique par une réaction directe entre la DDPA et l'hydroxyde double lamellaire Zn/Al-HDL préparée auparavant.

0.01 Mole du Zn/Al-HDL a été dispersée sous agitation dans un récipient de 500 ml contient 50 ml d'eau deionisée. Après l'augmentation de la température à 50 °C, une quantité de 50 ml de l'acide diamino dodecyl phosphonique de concentration de 0.2 mol/l a été ajoutée.

Le mélange a été laissé sous agitation pendant 6 heures à 100 °C et séparé par trois cycle de centrifugation, lavé par l'Eau/Acétone 2 :1 (v/v) et séché à température ambiante.

3.1.2. Synthèse du Ni/Al-ACHPA

Pour intercalé l'acide aminocyclohexylphosphonique (ACHPA) dans l'hydroxyde double lamellaire, une masse de 20 g de Ni/Al-CO₃ a été mise en contact dans 100 ml d'eau distillée avec 1g d'acide dissous dans 100 ml d'eau distillée. Les deux solutions ont été mélangées est agitées pendant 24 h. Le mélange a été filtré puis séché à 383 K.

3.1.3. Synthèse du Ni/Fe-DDBPA

On a ajouté 1g d'acide 1,12- dodécylbisphosphonique (DDBPA) à 20 g de l'hydroxyde double lamellaire Ni/Fe-CO₃ dans 300 ml d'eau distillée sous une agitation forte a 40°C durant 24 heures, puis on l'a filtré et on l'a lavé pour éliminer toute impureté pour le séché après ; nous avons obtenus un solide vert qui doit être broyer dans un mortier d'agate, le produit obtenu est pres a etre utilisé comme extractant.

3.2. Caractérisation des matériaux hybrides

3.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FITR)

Les spectres infrarouges du Zn/Al-HDL ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre PerkinElmer FTIR 16PC, dans un domaine allant de 400 à 4000 cm⁻¹.

L'étude se fait à partir des échantillons broyés, puis mélangés à du bromure de potassium (KBr) dans les proportions 1 :100 à peu près. Les mélanges est pastillés sous pression (≈ 10 tonnes/cm²).

La figure suivante représente le spectre infrarouge du Zn/Al-DDPA :

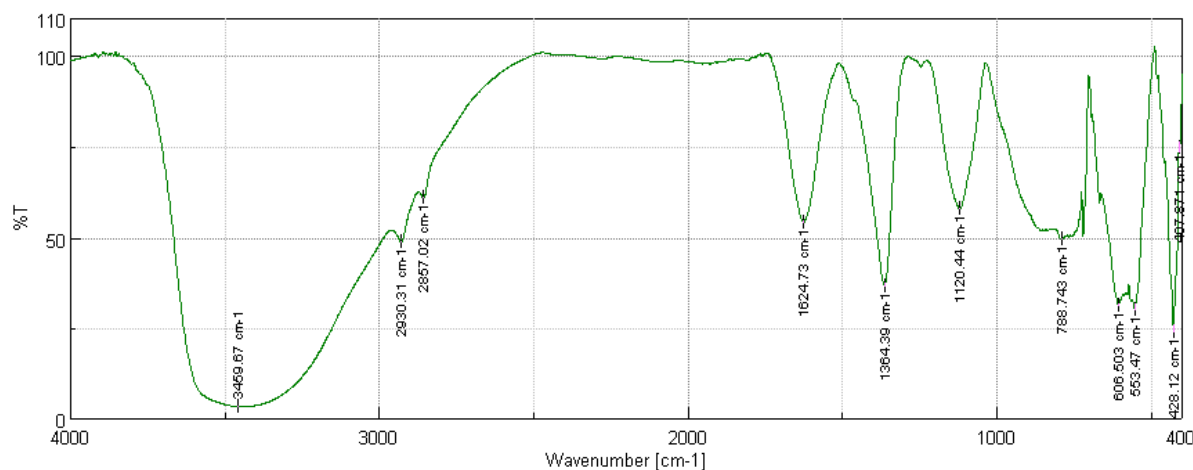


Figure 19: Spectre FTIR du Zn/Al-DDPA

Le spectre infrarouge obtenu (**Figure 19**) est similaire à celle du Zn/Al-HDL. Une bande large vers 3459 cm⁻¹ correspond à la vibration de valence du ν (OH). Un pic d'absorption relativement intense vers 1624 cm⁻¹ correspond à la vibration des molécules d'eau ν (H₂O).

La différence entre les deux spectres infrarouge Zn/Al-HDL et Zn/Al-DDPA est celle des deux pics situés vers 2857 cm⁻¹ et 2930 cm⁻¹ dans **la figure 19** correspond à la vibration ν (–CH₂) symétrique et asymétrique de l'acide diamino dodecylphosphonique intercalé ce qui nous a confirmé qu'il y'a eu une intercalation de notre acide dans l'espace interfoliaire de l'hydroxyde double lamellaire Zn/Al-HDL.

La figure (20) ci-dessous représente le spectre infrarouge du Ni/Al-ACHPA :

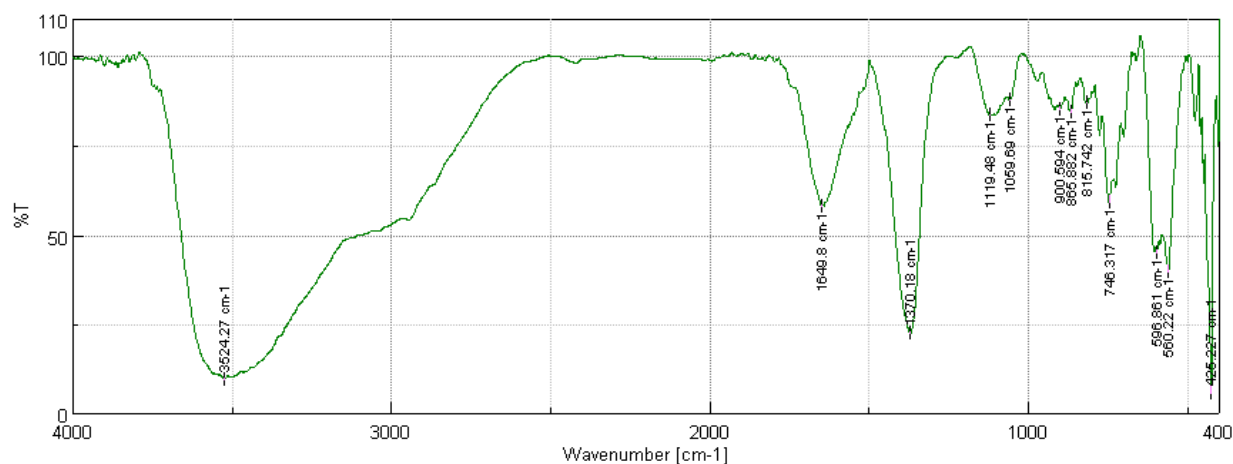


Figure 20 : Spectre FTIR du Ni/Al-ACHPA

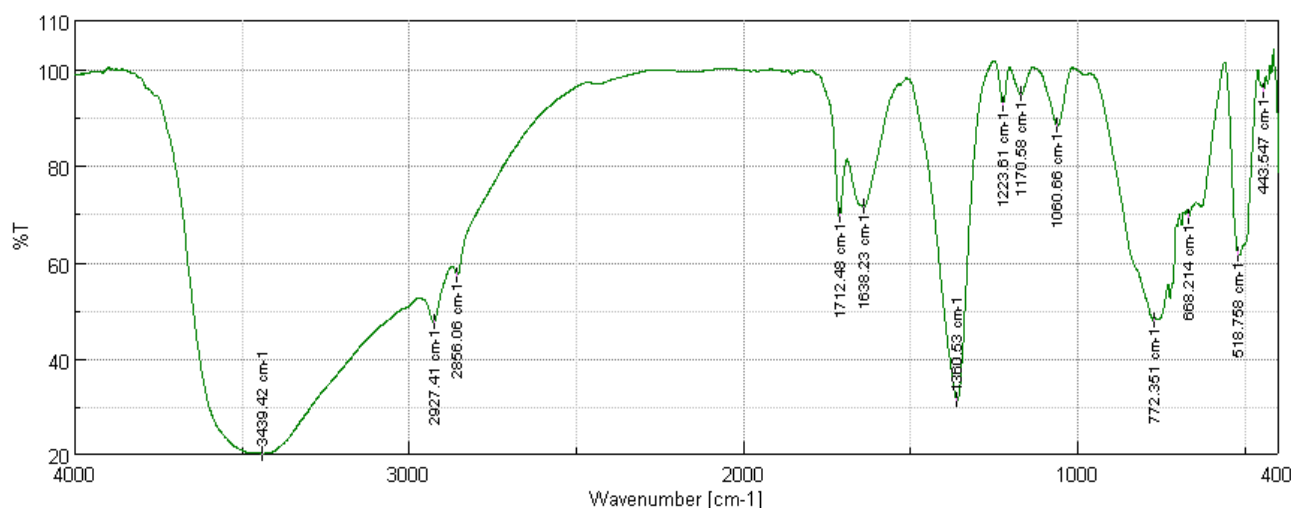


Figure 21 : Spectre FTIR du Ni/Fe-DDBPA

L'analyse par infrarouge à transformée de Fourier de l'hydroxyde double lamellaire intercalé par l'acide aminocyclohexylphosphonique (ACHPA) a été faite après un séchage de l'échantillon à analyser afin d'éliminer toute molécule d'eau H_2O . La différence de la largeur entre les deux pics situés vers 3524 cm^{-1} du Ni/Al-CO_3 et du Ni/Al-ACHPA est celle de la fonction hydroxyde (OH) de l'acide phosphonique intercalé.

Les deux pics situés vers 1119 cm^{-1} et 1060 cm^{-1} sont attribués aux deux fonctions de l'acide phosphonique P=O et P-O respectivement. Ceci nous permet de dire que l'acide aminocyclohexylphosphonique (ACHPA) a été bien greffé dans l'HDL synthétisé.

La présence d'une bande large vers 3459 cm^{-1} correspond à la vibration de valence du $\nu(\text{OH})$. Un pic d'absorption relativement intense vers 1624 cm^{-1} correspond à la vibration des molécules d'eau $\nu(\text{H}_2\text{O})$, nous permet de dire que le composé analysé est un HDL mais l'existence des deux pics relativement faible vers 2927 cm^{-1} et 2856 cm^{-1} dans la figure 20 et la figure 21 nous confirme que ces deux pics sont dû aux vibrations des deux fonctions C-H symétrique et asymétrique des acides phosphonique intercalés.

3.2.2. Diffraction des rayons X (XRD)

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

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

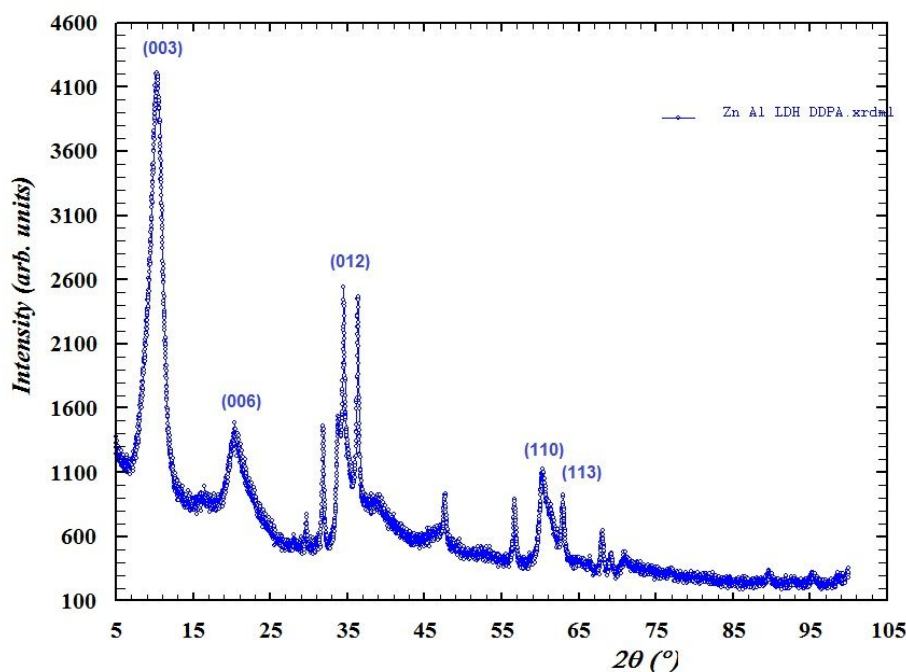


Figure 22 : Diagramme de diffraction des rayons X du Zn/Al-DDPA

Les pics caractéristiques observés du Zn/Al-DDPA montrent que notre composé appartient aux hydrotaalcite avec des raies symétriques selon les plans hkl et des raies asymétriques correspondent à des valeurs d'angles élevés caractérisant une phase de type hydroxyde double lamellaire. La valeur calculée de la distance (d_{003}) obtenu est de l'ordre de 7.55 Å, en accord avec celle trouvée dans la littérature [100]. La raies de la réflexion (110), qui représente la moitié de la distance métal-métal est de l'ordre de $d_{110} = 1.53$ Å.

3.2.3. Aire spécifique

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

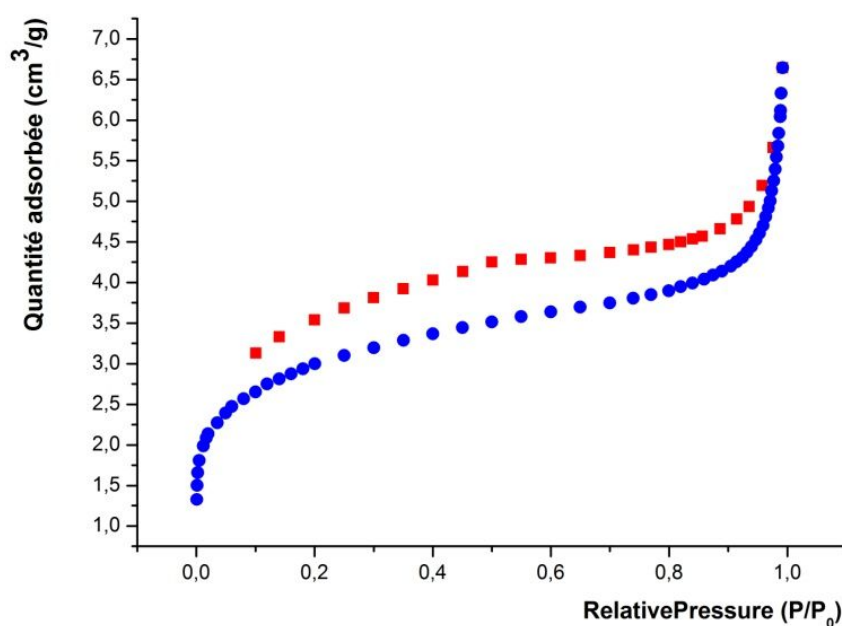


Figure 23 : Isothermes d'adsorption/désorption du Zn/Al-DDPA

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

La surface spécifique et la taille des pores de l'hydroxyde double lamellaire Zn/Al-HDL et Zn/Al-DDPA sont montrées dans le tableau 14 ci-dessous :

Tableau 14 : Surface spécifique et la taille des pores du Zn/Al-HDL et Zn/Al-DDPA

	Surface spécifique (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)	Taille moyenne des pores (nm)
Zn/Al-Cl	62.4854	0.2908	18.6157
Zn/Al-DDPA	10.3297	0.009791	3.7912

3.2.4. Analyse élémentaire

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

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

Les résultats de l'analyse élémentaire de l'hydroxyde double lamellaire Zn/Al-HDL sont regroupés dans le tableau 15 suivant :

Tableau 15 : La composition chimique du Zn/Al-Cl et du Zn/Al-DDPA

Echantillon	Zn (wt %)	Al (wt %)	Cl (wt %)	P (wt %)	C (wt %)	Rapport molaire
Zn/Al-HDL	44.16	9.08	11.98	--	--	2.0
Zn/Al-DDPA	15.48	3.29	--	6.01	22.98	1.9

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

Chapitre IV : Application à la rétention des métaux lourds

4.1. Méthode de dosage des métaux lourds

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi la méthode de spectrophotométrie d'absorption moléculaire par l'acide 3,6-bis (2-arsenazophenylazo)-4,5-dihydroxynaphtalène-2,7-disulphonique, connu sous le nom Arsenazo III. Ce dernier est particulièrement approprié à la détermination du Cadmium, du Plomb et du Cérium et de quelques autres éléments par UV-Visible.

L'Arsenazo III [101]. Est un dérivé bis-azo d'acide chromotropique utilisé intensivement pour l'analyse spectrophotométrique. Sa sensibilité élevée, basse sélectivité et capacité de former des complexes stables avec une grande variété d'ions dans une large gamme de pH et en acide concentré, ont eu comme conséquence de nombreuses utilisations.

Dans la formule structurale, on peut voir que les réactifs de ce groupe ont au moins deux groupes fonctionnels analytiques qui participent à la formation des complexes avec les éléments. Ce sont le groupe X_1 -azo-OH et le groupe de X_2 -azo-OH. La nature du substituant X constitue une base pour la classification de cette catégorie des réactifs [102].

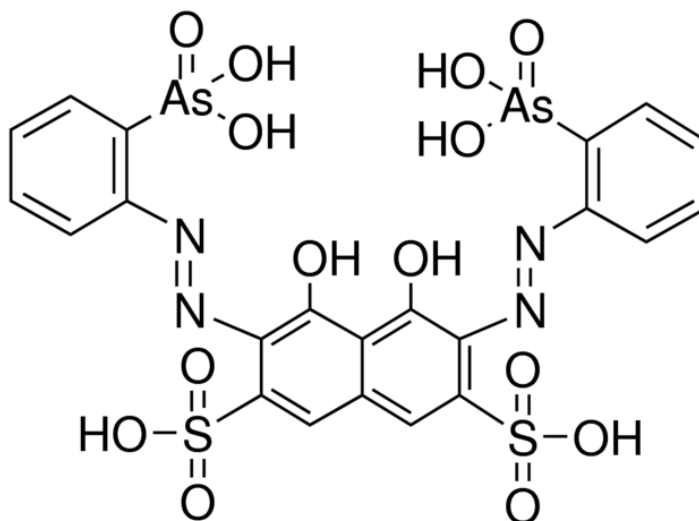


Figure 24 : Structure de l'Arsenazo III

4.1.1. Propriétés de l'Arsenazo III

L'Arsenazo III est généralement obtenu sous la forme d'un sel cristallin disodique. Il a une coloration rouge foncée, soluble dans l'eau et les acides faibles; et insoluble dans les acides concentrés, les solutions saturées de chlorure de sodium, l'acétone et l'éther diéthylique. Le réactif est stable à sec, aussi bien que sous sa forme dissoute. Ses propriétés ne s'altèrent pas même lorsqu'il est stocké durant de longues années. Les agents d'oxydation (H_2O_2 , Cl_2 , Br_2) et de réduction forts (Na, S, O, Ti (III)) attaquent le réactif ; c'est pourquoi les solutions dans lesquelles des éléments doivent être dosés doivent être exempt d'agents d'oxydation et de réduction.

La couleur d'une solution aqueuse d'Arsenazo III dépend du pH. Elle est rosâtre ou rouge cramoisie selon la concentration, en milieu acide chlorhydrique « 4 à 10N » et qui est la condition habituelle pour la détermination de la plupart des éléments. A pH = 5 et plus, la couleur devient bleue ou violette, la couleur est verte en milieu acide sulfurique concentré.

4.1.2 Réactions de l'Arsenazo III

L'Arsenazo III forme des complexes colorants avec plusieurs éléments. La stabilité de ces complexes nous donne la possibilité de faire plusieurs dosages même à des milieux fortement acides et en présence de sulfates, phosphates, oxalates et autres complexes formés par les anions. Le tableau ci-dessous nous donne les colorations de divers complexes formés avec l'Arsenazo III.

Tableau 16 : Les colorations de divers complexes formés avec l'Arsenazo III

Eléments	Condition de détermination	Couleur du complexe	Eléments empêchant la détermination
<i>réactif à blanc</i>	HCl 4-10N	Rosâtre-cramoisie	
<i>Th</i>	HCl 0,01-10N	Vert	<i>Zr'</i>
<i>U(IV)</i>	HCl 0,05-10N	Vert	<i>Th'</i>
<i>Zr</i>	HCl 0.2-10N	Vert	<i>Th</i>
<i>UO₂²⁺</i>	pH= 1- 4	Vert	<i>Zr, terres rares, Ca²⁺</i>
<i>Sc</i>	pH=1-4	Violet	<i>Th, Zr, U, Ca, Cu,</i>
<i>Y, La et lanthanides</i>	pH =3-4	Vert	<i>Th, Zr, U, Ca, Cu,</i>
<i>Bi</i>	pH =1,5-4,5	Violet-bleu	<i>Plusieurs éléments</i>

<i>Pb</i>	pH 4-5	Bleu	<i>Plusieurs éléments</i>
<i>Fe(III)</i>	pH =1,5-3	Lilas -violet	<i>Plusieurs éléments</i>
<i>Cu</i>	pH =4-5	Bleu	<i>Plusieurs éléments</i>
<i>Ba</i>	pH =4,5-5	Violet-bleu	<i>Plusieurs éléments</i>
<i>Ca</i>	pH =4-5	Bleu	<i>Plusieurs éléments</i>

4.1.2. Droites d'étalonnage

A. Droite d'étalonnage du Cadmium II

Le dosage du Cadmium a été effectué par plusieurs chercheurs en utilisant l'Arsenazo III. Ce réactif s'avère être un excellent complexant colorimétrique de plusieurs métaux dont le Cadmium fait partie.

Le complexe formé entre l'Arsenazo III et le Cadmium est de type 1:1. Le coefficient d'extinction molaire est de $26000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et la mesure de l'absorbance se fait à 600 nm.

En premier temps, une solution d'Arsenazo (III) de concentration $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ a été préparée par la dissolution d'une masse de 0,0788g d'Arsenazo (III) avec un minimum d'eau distillée puis le volume a été complété jusqu'au trait de jauge.

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

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.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 25.

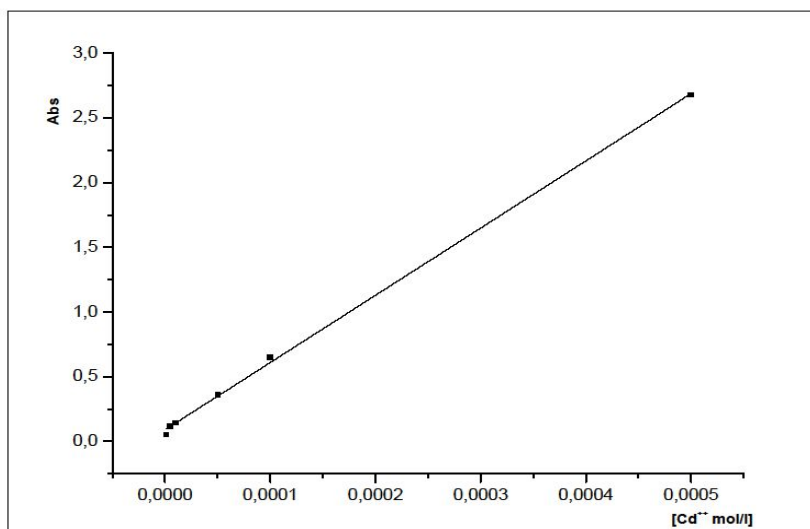


Figure 25: Droite d'étalonnage du Cadmium Cd²⁺

Tableau 17 : Paramètres de la droite d'étalonnage du Cadmium II

Equation de la droite	Coefficients	
	r	r ²
$y = 5191 x + 0,09063$	0.9995	0.9991

L'étalonnage a été effectué avec des solutions étalons d'une solution aqueuse de Cadmium dont les concentrations variaient de 10^{-3} à 10^{-6} mol/l. La courbe d'étalonnage (Absorbance en fonction de la concentration du Cadmium II) obtenue après régression linéaire des points expérimentaux, elle a présenté une bonne linéarité (coefficient de régression est de 0.9991).

Les paramètres (r et r²) obtenus, montrent une forte corrélation entre les valeurs des rapports des absorbances et les rapports des concentrations utilisés pour tracer la droite d'étalonnage.

B. Droite d'étalonnage du Cérium III

Afin de réaliser une droite d'étalonnage qui nous permettra de déterminer la concentration du cérium(III) après adsorption, nous avons préparé des solutions de nitrate de cérium à différentes concentration [10^{-6} à 10^{-4} M]. La courbe d'étalonnage est obtenue en

portant sur l'axe des Y les valeurs d'absorbance qui correspondent aux concentrations prises (axe des X). Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 03.

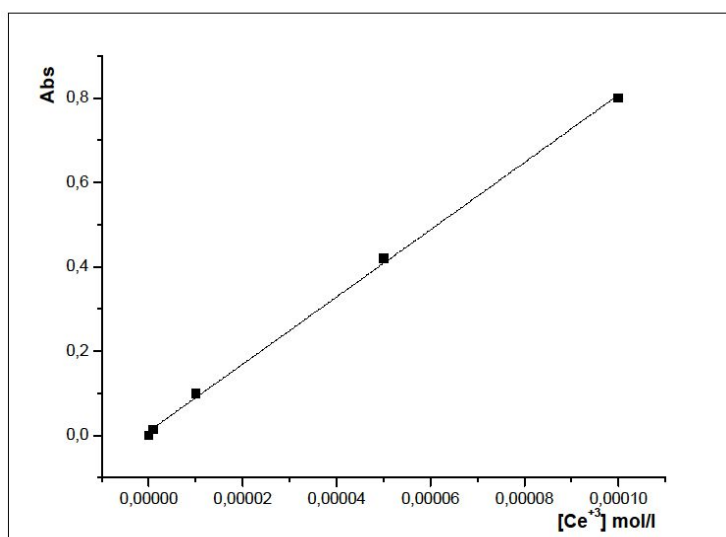


Figure 26: Droite d'étalonnage du Cérium Ce^{3+}

Tableau 18 : Paramètres de la droite d'étalonnage du Cérium III

Equation de la droite	Coefficients	
	r	r^2
$y = 7962.9 x + 0,01$	0.9994	0.9988

La courbe d'étalonnage (Absorbance en fonction de la concentration du Cérium III) obtenue après régression linéaire des points expérimentaux, elle a présenté une bonne linéarité (coefficient de régression est de 0.9988). Les paramètres (r et r^2) obtenus, montrent une forte corrélation entre les valeurs des rapports des absorbances et les rapports des concentrations utilisés pour tracer la droite d'étalonnage.

C. Droite d'étalonnage du Plomb II

Les différentes concentrations du Pb (II) ont été préparées par dissolution du nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ dans l'eau distillée. Un volume de 1 ml du nitrate de plomb (10^{-4}M) auquel on ajoute 2 ml de solution tampon $\text{pH} = 4.5$ et 1 ml d'Arsenazo III de même concentration que celle du plomb. Après usage de ce titrage, il apparaît une couleur bleuâtre et les résultats sont représentés dans la figure 03.

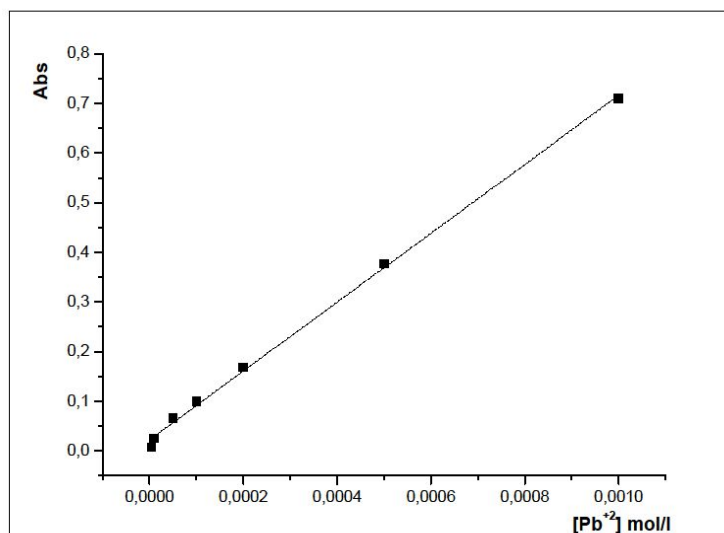


Figure 27: Droite d'étalonnage du plomb Pb²⁺

Tableau 19 : Paramètres de la droite d'étalonnage du Plomb II

Equation de la droite	Coefficients	
	r	r ²
$y = 693.15 x + 0,022$	0.9989	0.9980

Les paramètres (r et r^2) obtenus, montrent une forte corrélation entre les valeurs des rapports des absorbances et les rapports des concentrations utilisés pour tracer la droite d'étalonnage.

Puisque ces paramètres sont des mesures de corrélation et ne pas de linéarité; il faut inspecter des points de la droite et chercher d'éventuelles courbures. L'outil de diagnostic puissant à cet effet de tracer les résidus.

4.1.3. Représentation des résidus de régression

Une représentation des résidus de régression peut être facilement faite en reportant sur un graphique les valeurs établies selon la formule :

$$y_i - \hat{y}_i$$

En cas de linéarité, les points obtenus doivent se répartir de façon aléatoire autour de la droite de fonction : $X = 0$.

Tableau 20 : Calcul des résidus de la droite d'étalonnage du Cadmium II

Etalon	[Cd ²⁺] mol/l	Y _i = Abs _{Cd²⁺}	$\hat{y} = \alpha x_i + b$	Résidus $y_i - \hat{y}_i$
Blanc	0	0	0,09063	-0,09063
1	5,00E-04	2,677	2,686144	-0,009144
2	1,00E-04	0,65	0,6097328	0,0402672
3	5,00E-05	0,362	0,3501814	0,0118186
4	1,00E-05	0,142	0,14254028	-0,00054028
5	5,00E-06	0,117	0,11658514	0,00041486
6	1,00E-06	0,053	0,09582103	-0,04282103

Tableau 21 : Calcul des résidus de la droite d'étalonnage du Cérium III

Etalon	[Cd ²⁺] mol/l	Y _i = Abs _{Cd²⁺}	$\hat{y} = \alpha x_i + b$	Résidus $y_i - \hat{y}_i$
Blanc	0	0	0,01	-0,01
1	1,00E-06	0,014	0,0179629	-0,0039629
2	1,00E-05	0,1	0,089629	0,010371
3	5,00E-05	0,42	0,408145	0,011855
4	1,00E-04	0,8	0,80629	-0,00629

Tableau 22 : Calcul des résidus de la droite d'étalonnage du Plomb II

Etalon	[Cd ²⁺] mol/l	Y _i = Abs _{Cd²⁺}	$\hat{y} = \alpha x_i + b$	Résidus $y_i - \hat{y}_i$
Blanc	0	0	0,022	-0,022
1	5,00E-06	0,0075	0,02546575	-0,01796575
2	1,00E-05	0,0248	0,0289315	-0,0041315
3	5,00E-05	0,0653	0,0566575	0,0086425
4	1,00E-04	0,0995	0,091315	0,008185

5	2,00E-04	0,1685	0,16063	0,00787
6	5,00E-04	0,3765	0,368575	0,007925

On obtient une représentation des résidus de régression donnée par les graphiques suivant :

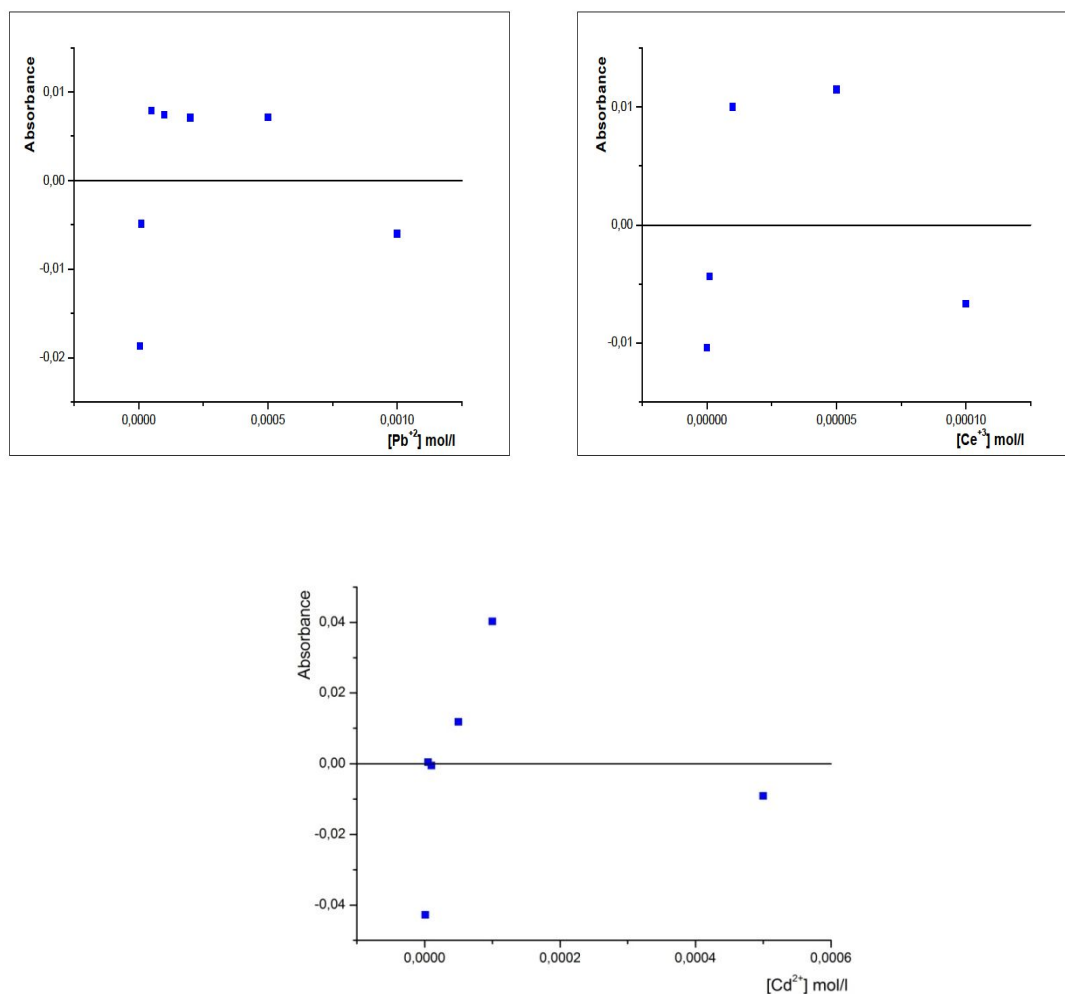


Figure 28: Distribution des résidus en fonction des rapports des concentrations des ions de Cadmium II, Plomb II et le Cérium III

La figure 28 représente la distribution des résidus en fonction des rapports de concentrations des ions de Cadmium II, Plomb II et de Cérium III. Dans les trois cas, les points des résidus sont répartis de façon aléatoire autour de l'axe des X ce qui nous montre qu'il y'a une bonne linéarité entre les points des droites d'étalonnage.

Puisque ces méthodes ont été validées par plusieurs chercheurs [101], et la droite d'étalonnage et la représentation des résidus de régressions nous a donné une bonne corrélation avec une très bonne linéarité ; il est suffisant de travailler avec cette méthode toute au long de ce chapitre.

4.2. Etude paramétrique de la rétention des métaux lourds

Le but de cette étude est d'observer les effets des paramètres : pH de la solution aqueuse, la masse des matériaux hybrides utilisés pour l'extraction, la concentration initiale des métaux lourds, le temps d'équilibre d'adsorption, l'effet d'agitation, effet de la température et l'effet de l'ajout des sels sur le rendement d'extraction global de nos matériaux hybrides synthétisés : Zn/Al-DDPA, Ni/Al-ACHPA et le Ni/Fe-DDBPA.

Cette étude est destinée à la cinétique de l'adsorption des ions de Cadmium II, Plomb II et le Cérium III ainsi à la détermination des isothermes de ce phénomène.

Notre objectif par cette étude paramétrique est d'optimiser les résultats satisfaisants pour un meilleur rendement d'extraction des cations étudiés.

4.2.1. Temps d'adsorption

Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant. L'effet du temps de contact entre les deux phases est parmi les paramètres les plus importants dans une extraction.

Plusieurs mélanges de phase solide (Zn/Al-DDPA) et de phase aqueuse (Eau+Cd⁺²) sont soumis à des agitations magnétiques pendant une durée de temps allant de 0 jusqu'à 300 min. Après séparation des deux phases par centrifugation, la quantité du Cd⁺² restante en phase aqueuse est déterminée par dosage spectrophotométrie UV-Visible. Après calculs, la courbe qui donne la variation du rendement d'extraction en fonction de la durée d'agitation est représentée sur la figure 29.

Afin de déterminer le temps d'équilibre, on a effectué la cinétique de transfert du soluté Ce(III) d'une phase à l'autre (Ni/Al-ACHPA) jusqu'à atteindre l'équilibre. Les résultats obtenus sont représentés dans figure 30. Nous montrons dans cette figure,

l'évolution du rendement d'adsorption du cérium (III) pour une concentration $[Ce\ III]=10^{-4}$ mol/l en fonction du temps d'agitation.

Le temps d'équilibre de l'adsorption des cations de plomb II par le Ni/Fe-DDBPA, a été déterminé on ajoutant 10 ml de la solution de $[Pb^{+2}] = 10^{-4}$ mol/l à 0,1g de l'HDL greffé sous une agitation forte, faible et moyenne. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 31.

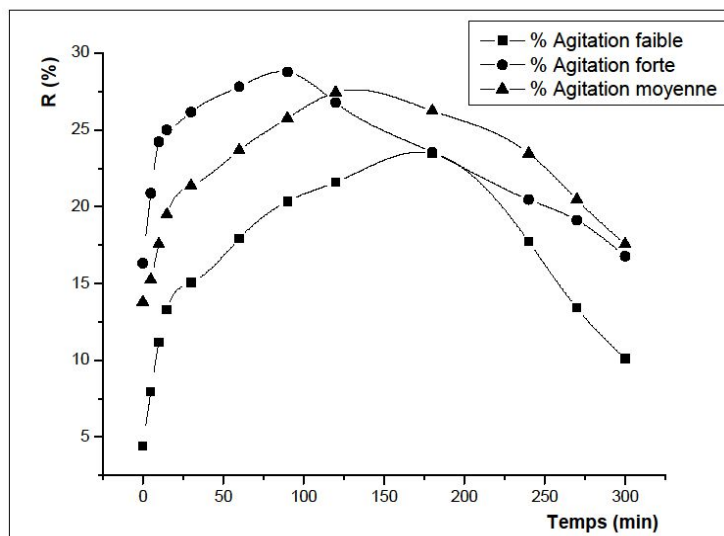


Figure 29: Rendement d'extraction du Cadmium II en fonction du temps

Ce paramètre a été étudié simultanément avec l'effet de l'agitation. Dans ce fait, on a varié l'agitation de faible au moyenne jusqu'à une agitation forte. D'après la **figure 29** représentée ci-dessus, on remarque que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 120 min avec une capacité de rétention de 29 %.

La diminution du rendement d'extraction des ions du Cd^{2+} après 120 min dans les trois cas (Agitation forte, moyenne et faible), est expliquée par la possibilité de désorption de ces ions à cause de la faiblesse des liaisons d'adsorption (Liaisons de Van Der Waals).

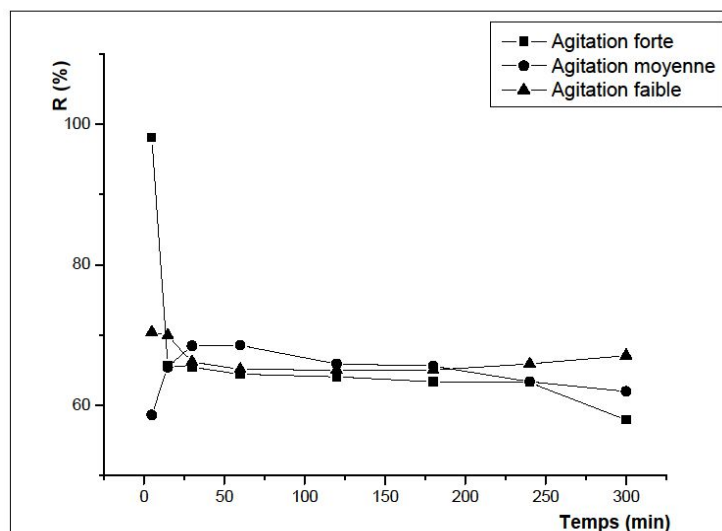


Figure 30: Rendement d'extraction du Cérium III en fonction du temps

D'après la **figure 30**, l'agitation forte nous a donnée un rendement maximum après 5 minutes d'agitation seulement, puis une chute drastique causée par la désorption des cations sous l'effet de la vitesse. La vitesse moyenne est intéressante car un palier est obtenu jusqu'à 200 minutes avec 65 %.

La vitesse d'agitation est une condition physique qui n'a pas de relation avec la nature chimique de l'adsorbant utilisé. Dans le cas d'un système solide-liquide, l'agitation a pour rôle d'homogénéiser la répartition des particules en suspension dans la phase liquide et d'augmenter la diffusion des particules ce qui explique l'augmentation du rendement d'extraction des ions de Cadmium Cd^{2+} et les ions de Cérium Ce^{+3} lors d'une agitation forte.

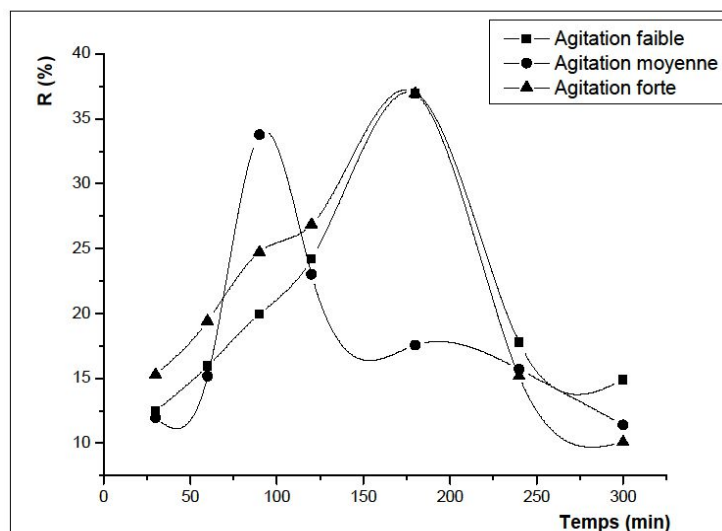


Figure 31: Rendement d'extraction du Plomb II en fonction du temps

La figure 31 ci-dessus nous montre que le rendement 40% a été obtenu pour les deux agitations : forte et moyenne et au même temps d'équilibre ce qui nous laisse le choix. On a choisi l'agitation forte pour le reste des expériences parce que cette agitation force les cations du Plomb II à s'adsorber sur le Ni/Fe-DDBPA.

4.2.2. Effet de la concentration initiale des métaux lourds

Diverses concentrations des solutions de Cadmium Cd^{+2} (10^{-3} , 10^{-4} et 10^{-5} mol/l) ont été préparées dans des fioles jaugées de 10 ml et mélangées chacune avec le Zn/Al-DDPA de même masse et mise sous une agitation forte. À l'équilibre les mélanges sont séparés par centrifugation et le reste de la concentration du Cadmium Cd^{+2} dans le milieu aqueux a été déterminé par spectrophotométrie UV-visible.

Les rendements sont calculés par l'équation obtenue à l'aide de la droite d'étalonnage et représentés dans la figure 32.

L'étude de l'effet de la concentration initiale du Cérium III sur l'adsorption de Ni/Al-ACHPA a été réalisée avec une masse du support égal à 0,1g dans 10 ml de la solution aqueuse à température ambiante ($25 \pm 2^\circ\text{C}$), en faisant varier la concentration initiale du cérium (III). Les résultats sont regroupés dans la Figure 33.

La figure 34 montre l'effet des concentrations des cations du Plomb II sur le rendement de l'extraction. Trois solutions de concentration : 10^{-3} mol/l, 10^{-4} mol/l et 10^{-5} mol/l

du plomb sont mélangés avec 0.1 g de Ni/Fe-DDBPA dans des béchers sous une agitation forte. A temps d'équilibre, les mélanges sont séparés et centrifugés pour déterminer les concentrations restantes en solution aqueuse.

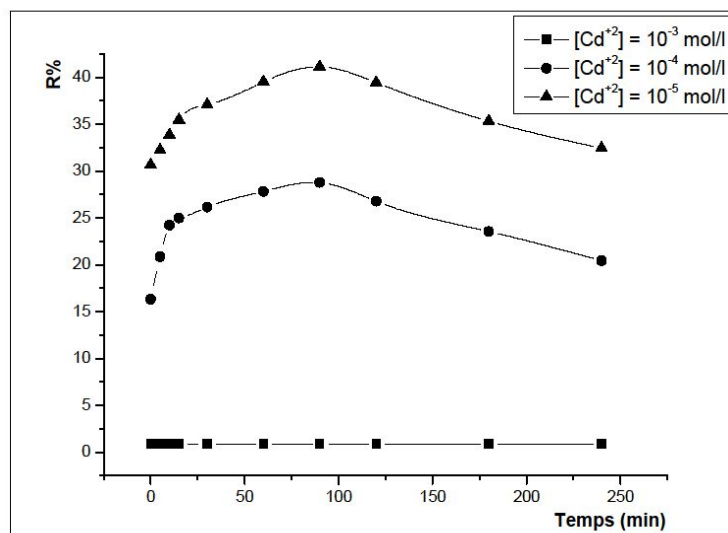


Figure 32: Effet de la concentration initiale du Cadmium II sur le rendement

D'après la figure 32 nous constatons qu'aux concentrations élevées, les rendements sont très faibles et à des concentrations modérées le rendement s'améliore et atteint 42 %. Ceci est probablement dû à la saturation des sites d'adsorption du matériau.

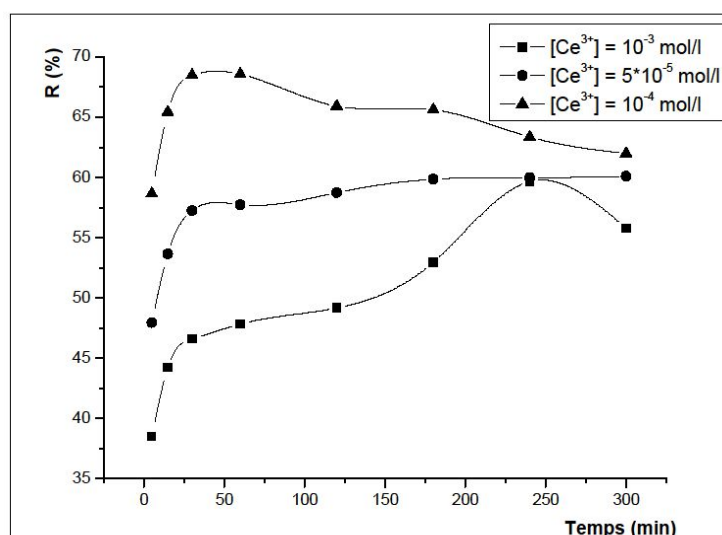


Figure 33: Effet de la concentration initiale du Cérium III sur le rendement

Nous remarquons que plus la concentration du Ce III est élevée est plus le rendement d'adsorption sur le Ni/Al-ACHPA diminue ceci est dû aux interactions adsorbat-adsorbat et donc les forces de répulsions entre cations s'intensifient.

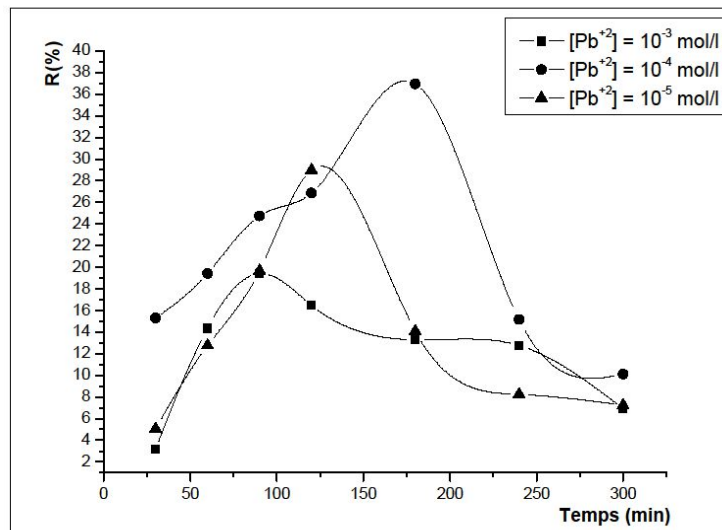


Figure 34: Effet de la concentration initiale de Plomb II sur le rendement

Le meilleur rendement obtenu est de 40 % de la concentration initiale des cations de Plomb 10^{-4} mol/l et au-delà de cette concentration les rendements diminuent car l'excès des cations Pb^{+2} mène à un gêne entre eux ce qui provoque la répulsion des cations.

4.2.3. Effet de pH

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans le processus de l'adsorption. A cet effet, des solutions d'acide nitrique HNO_3 ont été ajoutées aux mélanges phase aqueuse/phase solide de façon à obtenir des pH = 2,4 et 6. En gardant tous les autres paramètres constants.

Le suivi de la variation du pH des différentes solutions dans le temps en présence de Zn/Al-DDPA étudié, nous permettra d'avoir un aperçu du mécanisme mis en jeu au cours de l'adsorption du Cadmium Cd^{+2} .

La figure 35 ci-dessous montre l'évolution du rendement de l'extraction des ions de Cadmium II en fonction du temps à des pH différents.

L'étude de l'effet de pH initiale sur l'adsorption de Ce III a été réalisée en variant le pH entre 2, 4, 5 et 6. Les résultats obtenus sont donnés dans la Figure 36.

Pour un PH= 2 et 5 l'extraction des cations Pb^{+2} n'a pas pue avoir lieu car nous avons eu une compétition entre les H^+ et les Pb^{+2} , puisque les H^+ possèdes un rayon atomique plus petit que celui des cations Pb^{+2} , donc ce sont les H^+ qui vont êtres extraire.

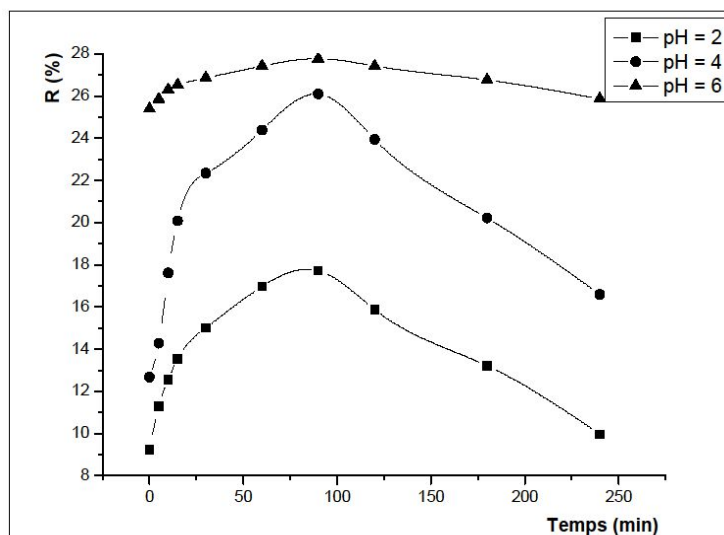


Figure 35: Effet de pH sur le rendement de l'extraction de Cadmium II

D'après les résultats consignés dans la figure 35 ci-dessus, nous constatons que l'élimination des ions de Cadmium Cd^{+2} sur l'hydroxyde double lamellaire synthétisé Zn/Al-DDPA est beaucoup plus importante au pH basique c.à.d. plus la solution est acide moins les ions de cadmium sont extraits ceci est probablement dû soit à la compétition entre les deux cations en solution (Cd^{2+} et H^+), soit à la non stabilité des HDL à un pH acide.

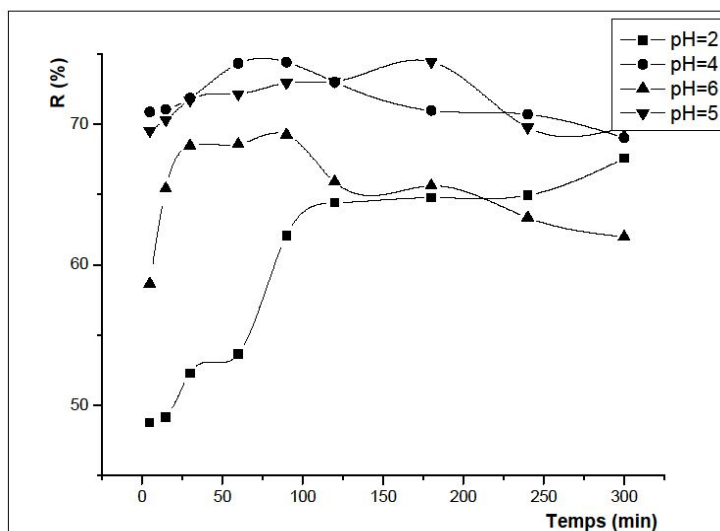


Figure 36: Effet de pH sur le rendement de l'extraction de Cérium III

La Figure 36 nous présente l'effet de la puissance d'hydrogène pH sur le rendement de l'extraction des cations de Cérium III par le Ni/Al-ACHPA. Cette puissance a créée une forte compétition entre les cations de Cérium III et les protons d'hydrogène. Plus la puissance d'hydrogène diminue plus le rendement augmente c.-à-d à des pH basique le rendement s'améliore. Le meilleur rendement d'adsorption obtenue est de 75 % à pH = 4.

4.2.4. Effet de la quantité des matériaux hybrides

Afin d'optimiser tout les paramètres influant l'élimination des métaux lourds étudiés : Cadmium, Cérium III et le Plomb II sur les matériaux hybrides préparés précédemment : Zn/Al-DDPA, Ni/Al-ACHPA et le Ni/Fe-DDBPA respectivement, l'effet de la concentration de support sur le rendement d'extraction a un rôle très important pour pouvoir trouver un meilleur rapport solide/liquide.

A cet effet, trois mélanges de volume de 10 ml d'une solution de Cadmium II de concentration de 10^{-4} mol/l sont ajoutés à des trois quantités différentes du Zn/Al-DDPA de masses 0.2, 0.5 et 1.0 g. La figure 37 ci-dessous représente l'effet de la quantité de l'HDL greffé sur le rendement de l'extraction.

La masse de l'adsorbant Ni/Al-ACHPA affecte l'extraction des ions de Cérium III, c'est pour cela que nous avons étudié ce paramètre. Nous avons choisi quatre masses du support : 0.1, 0.2, 0.3 et 0.5 g. Les résultats sont représentés dans la figure 38.

L'étude de l'effet de la masse de l'adsorbant Ni/Fe-DDBPA sur le rendement de l'adsorption des cations Pb^{+2} a été faite par la variation de la quantité de l'HDL greffé de 0.2 g à 0.5 g et de mettre tous les autres paramètres constants. Les résultats sont figurés dans la figure 39.

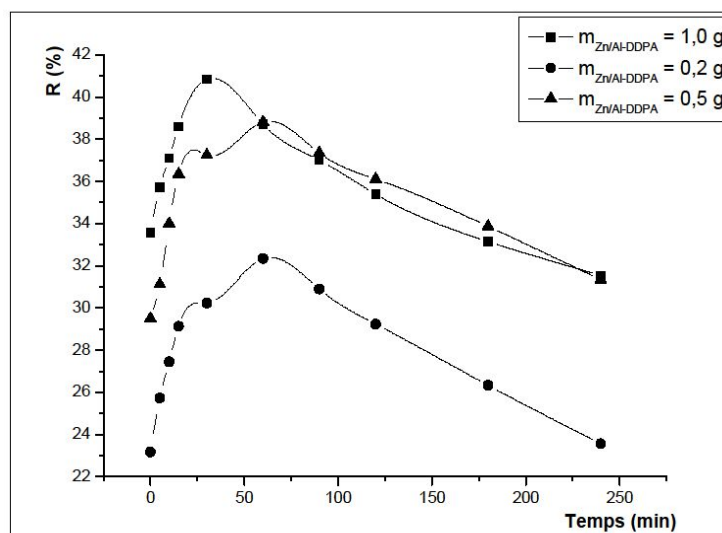


Figure 37: Effet de la quantité de l'HDL sur le rendement de l'extraction de Cadmium II

La représentation graphique de l'effet de la quantité du Zn/Al-DDPA sur l'élimination des cations de cadmium II, nous montre que plus la masse du Zn/Al-DDPA augmente plus le rendement d'extraction s'améliore.

Ce résultat est expliqué par la disponibilité des sites de l'adsorbant pour fixer les cations du Cadmium. Le meilleur rendement obtenu est de 41 % avec 1 g de Zn/Al-DDPA.

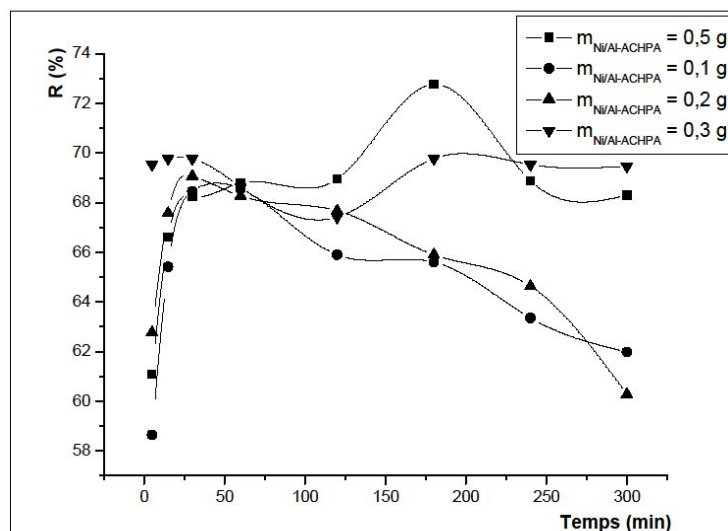


Figure 38: Effet de la quantité de l'HDL sur le rendement de l'extraction de Cérium III

La masse de 0,5 g d'adsorbat reste de loin celle qui extrait mieux notre polluant. Le phénomène de colmatage (forme pâteuse) de HDL sous l'effet de l'agitation inhibe l'extraction.

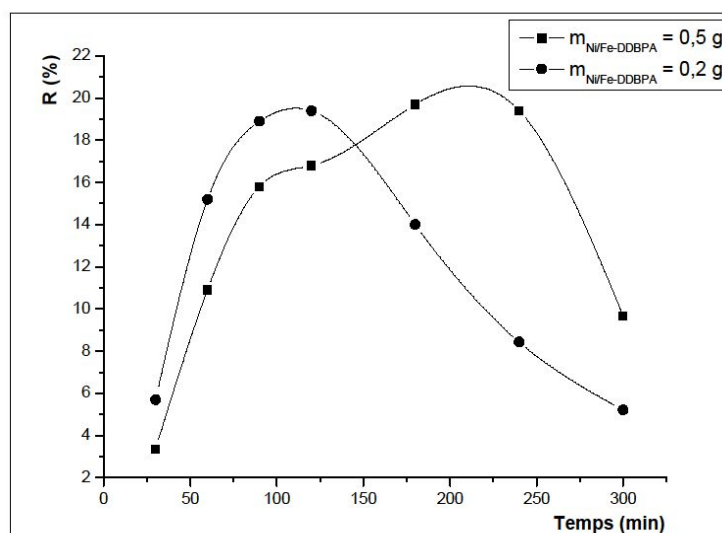


Figure 39: Effet de la quantité de l'HDL sur le rendement de l'extraction de Plomb II

Le rendement d'élimination des cations de Plomb Pb^{+2} par le Ni/Fe-DDBPA est presque la même à 20 % pour les deux quantités 0.2 g et 0.5 g. La seule différence est le temps nécessaire pour adsorber cette concentration.

D'après la figure 39, 0.5g de Ni/Fe-DDBPA peut fixer 20 % des cations Pb^{+2} dans 100 minutes seulement par contre une quantité de 0.2 g de l'HDL greffé peut atteindre ce rendement dans un temps de 240 minutes.

4.2.5. Effet de l'ajout des sels

Afin d'optimiser tous les paramètres influents sur le rendement d'élimination des métaux lourds, l'effet de l'ajout des sels tels que NH_4Cl , KNO_3 et le Na_2SO_4 en solution avec les éléments polluants, a un rôle très important dans l'étude paramétrique.

La dissolution de ces sels en solution engendre des cations capables de s'adsorber sur les matériaux hybrides synthétisés. Nous allons étudier ce phénomène pour pouvoir savoir la concurrence entre les cations NH_4^+ , K^+ et Na^+ et les métaux lourds étudiés : Cd^{+2} , Ce^{+3} et le Pb^{+2} .

Dans l'étude de l'élimination du Cadmium II, la masse de Zn/Al-HDL est fixé à 0.1 g, le volume de la phase aqueuse de Cd^{+2} de 10^{-4} mol/l est de 10 ml et l'ion concurrent utilisé Na^+ . Pour étudier l'effet de cet ion commun sur l'adsorption, nous avons fait varier la concentration de nitrate de sodium $NaNO_3$ ajoutée au mélange réactionnel et les résultats obtenus sont représentés dans la figure 40.

Pour voir l'influence de l'ion commun sur le rendement d'adsorption, nous avons modifié la phase aqueuse par : 1) l'addition du nitrate de potassium KNO_3 2) l'addition du Sulfate de sodium Na_2SO_4 , à la solution aqueuse de Ce III (10^{-4} mol/l). On additionne le KNO_3 , Na_2SO_4 à différentes concentrations [0,01M, 0,1M et 1M]. Les résultats sont représentés dans la Figure 41 et la figure 42.

De la même manière que les autres éléments, l'effet de sel a été étudié et représentés dans la figure 43 ci-dessous. Cette figure nous permet de voir l'effet de l'ajout de KNO_3 sur le rendement de l'extraction du Plomb II.

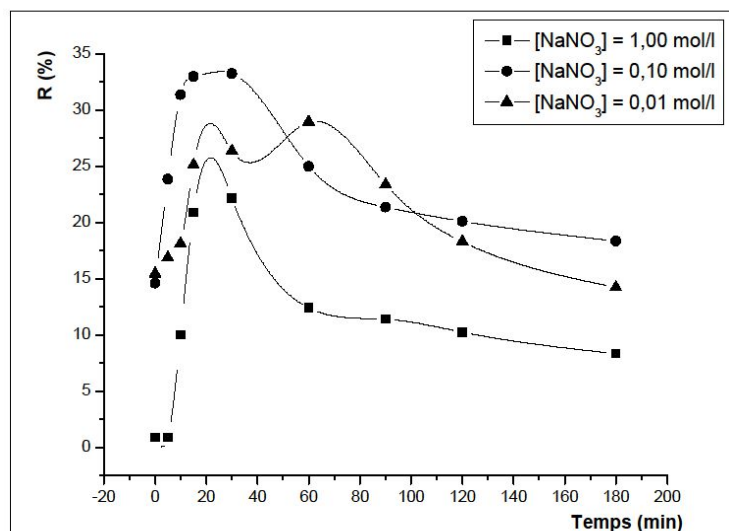


Figure 40: Effet de l'ajout des sels sur le rendement de l'extraction de Cadmium II

Les résultats obtenus à l'issue de cette expérience, représentés sur la figure 40, montrent que plus la concentration du nitrate de sodium augmente plus que le rendement d'extraction du Cadmium II diminue et le meilleur rendement obtenu est avec une concentration de 0.01 mol/l de NaNO₃. Cela est justifié par une forte concurrence entre les deux cations mise en solution : le Cadmium et le Sodium, ce qui nous a donné un abaissement du rendement d'adsorption du Cd²⁺ sur l'hydroxyde double lamellaire greffé par l'acide Diamino dodecylphosphonique (Zn/Al-DDPA).

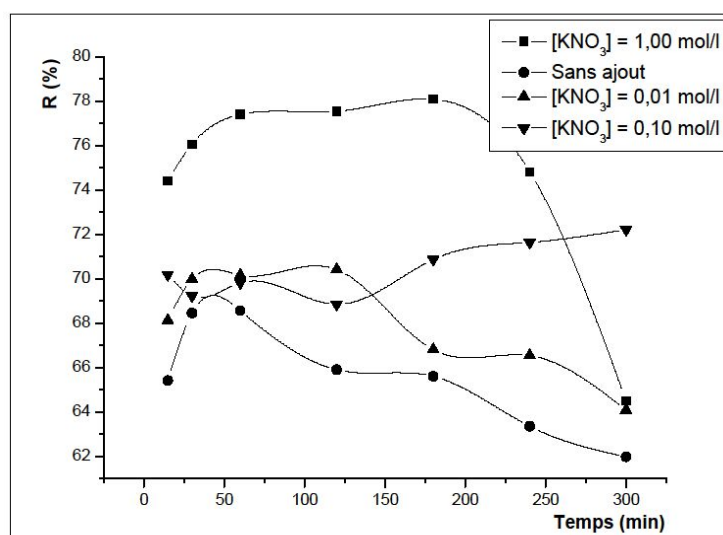


Figure 41: Effet de l'ajout des sels (KNO₃) sur le rendement de l'extraction de Cérium III

La force ionique booste le rendement à 78% surtout avec l'ajout d'une concentration de 1.0 mol/l de KNO_3 , cela rends le milieu faiblement basique ce qui probablement favorise l'extraction du Cérium III par le Ni/Al-ACHPA.

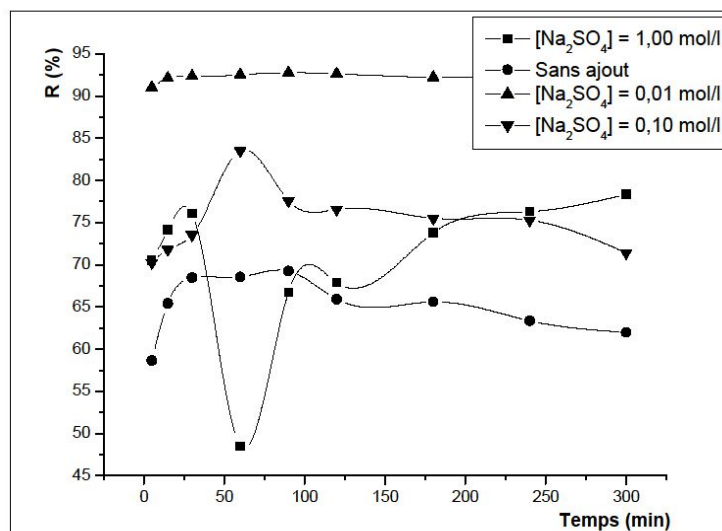


Figure 42: Effet de l'ajout des sels (Na_2SO_4) sur le rendement de l'extraction du Cérium III

La figure ci-dessus représente l'effet de l'ajout des sels Na_2SO_4 sur le rendement de l'extraction du Cérium III. Les résultats obtenus avec cet ajout confirment ceux avec l'ajout de KNO_3 . Si le milieu est très basique le rendement chute de nouveau et vice versa.

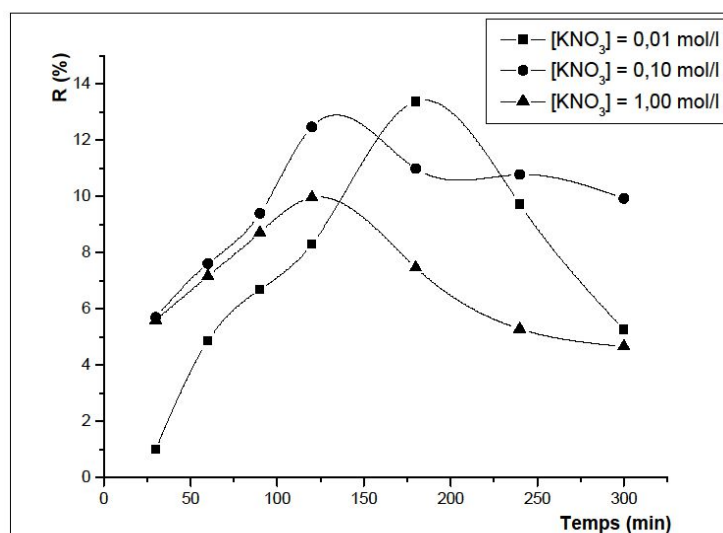


Figure 43: Effet de l'ajout des sels (KNO_3) sur le rendement de l'extraction du Plomb II

Dans le cas de l'extraction des ions du Plomb II, les résultats obtenus nous montrent que les forces ioniques favorisent l'extraction mais à des concentrations élevées (1.0 mol/l) le rendement diminue.

Ces résultats nous confirment que l'effet des sels sur le rendement des polluants étudiés, est un effet inhibiteur de l'extraction dans la plupart des cas à cause de la concurrence entre les cations mise en solution, sauf si cette addition diminue la basicité du milieu comme le cas de l'extraction du Cérium III.

4.2.6. Effet de la température

La température a des effets significatifs sur les propriétés diélectriques d'un matériau. En règle générale, le constant diélectrique du vide ϵ_0 augmente avec l'augmentation de la température.

Si l'adsorption étudiée est une physisorption selon les liaisons de Van Der Waals nous allons trouver sûrement une diminution du rendement d'extraction avec une augmentation de la température.

Pour cela, L'effet de la température sur l'extraction de l'ion cadmium II a été étudié aux températures 25, 35, 45, 55 et 65 °C, les résultats obtenus sont représentés dans la figure 44.

Le même procédé opératoire est suivi pour l'extraction du Cérium III. Une quantité d'HDL (0,1g) et 10 ml de la solution du cérium III de concentration 10^{-4} mol/l ont été mise en contact intime et sous les mêmes conditions opératoires mais à différentes températures en utilisant une plaque agitatrice chauffante avec régulateur de température. Les températures prises sont 25, 35 et 45°C. Les résultats sont représentés sur la figure 45.

La figure 46 nous présente l'effet de la température sur le rendement globale de l'extraction du Plomb II par le Ni/Fe-DDBPA à 25, 35 et 45 °C.

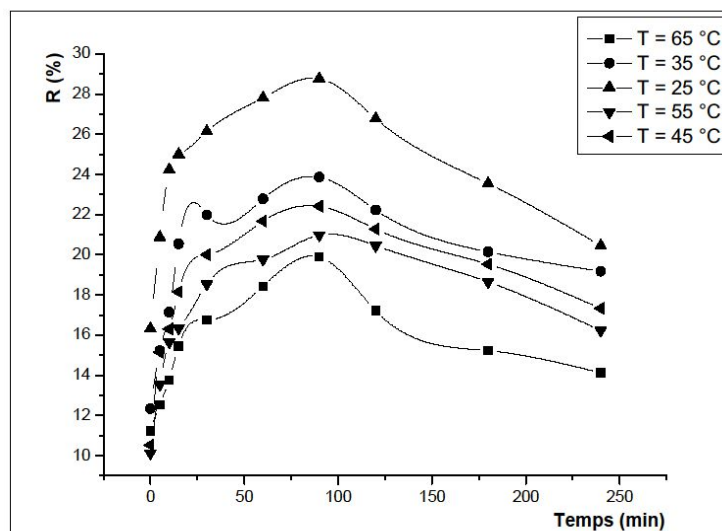


Figure 44: Effet de la température sur le rendement de l'extraction du Cadmium II

Les résultats obtenus dans la figure 44 ont été prévisibles car l'adsorption est un phénomène exothermique et donc plus la température est basse plus le rendement est élevé et nous pouvons conclure que l'adsorption des cations du cadmium sur l'hydroxyde double lamellaire greffé par l'acide phosphonique Zn/Al-DDPA, se fait selon les liaisons de Van Der Waals.

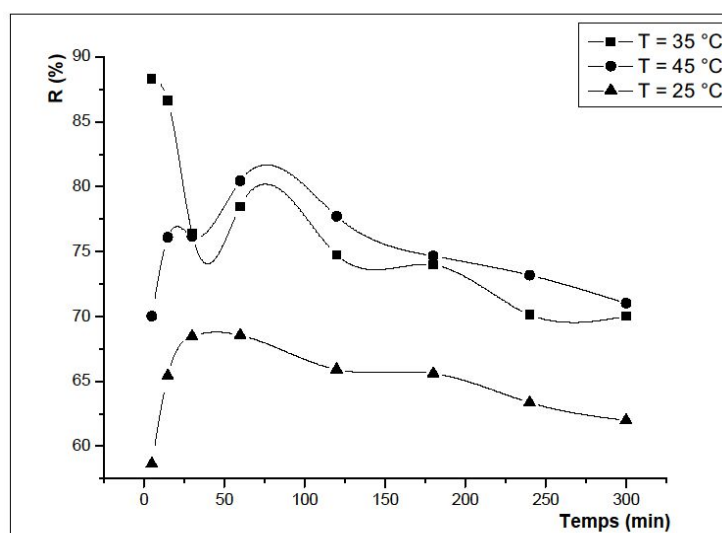


Figure 45: Effet de la température sur le rendement de l'extraction du Cérium III

L'adsorption dans la majorité des cas, est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de la chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées.

A $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ le rendement de l'extraction du Cérium atteint 68 % et à $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ le rendement atteint 87 % après 5 minutes d'agitation seulement. Cela nous a conduits à dire que l'exothermicité d'un système d'adsorption est caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peuvent être estimées à partir des isothermes d'adsorption à différents températures.

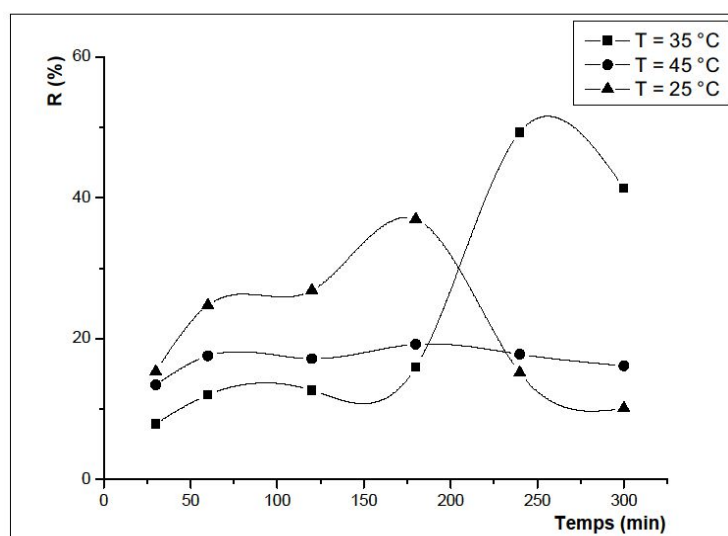


Figure 46: Effet de la température sur le rendement de l'extraction du Plomb II

Les variations de température sont souvent importantes dans les procédés d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances. Les résultats obtenus dans la figure 46 ont confirmé que plus la température augmente plus le rendement de l'extraction du Plomb II diminue et vice versa, à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (température ambiante) le rendement atteint un maximum de 40%.

4.3. Etude thermodynamique

Les propriétés thermodynamiques d'un système sont des moyennes statistiques correspondant à un grand nombre de molécules. L'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface pour atteindre un minimum à une certaine distance, près d'un site d'adsorption. Ce minimum est appelé un puits d'énergie potentielle ou plus simplement, un puits de potentiel caractérisé par La détermination des paramètres

thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) de l'extraction des métaux lourds étudiés : Cadmium II, Cérium III et Plomb II ; par l'application, sur l'équilibre d'extraction, des relations thermodynamiques suivantes:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (I)$$

C'est l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme enthalpique qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat -adsorbant envisagé.

$$\Delta G = -nR \ln K_d \quad (II)$$

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

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{T\Delta H}{R} \quad (III)$$

Le calcul de certains paramètres thermodynamiques est indispensable dans la détermination de la nature du processus de rétention. La constante d'équilibre K_d , peut être calculé à partir de la relation suivante :

$$K_d = \frac{q_e \left(\frac{m}{V} \right)}{[C_0 - q_e \frac{m}{V}]} \quad (IV)$$

La capacité de l'adsorption (q) des métaux lourds étudiés par les HDL greffés est déterminée par la relation suivante:

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

Ou :

q_e : la capacité de l'adsorption à l'équilibre.

C_0 : La concentration initiale du cadmium en mol/l.

C_e : La concentration du métal à l'équilibre en mol/l.

V : Le volume de la solution du métal traitée (10 ml).

M : La masse molaire de $(Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O) = 308,35g/mol$.

m : La masse du HDL greffé (0,1 g).

R : La constante des gaz parfaits ($R = 8,314 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$).

K_d : Le coefficient de distribution de Cd^{+2} entre les deux phases, aqueuse et solide.

Les chaleurs d'adsorption ΔH° et les entropies ΔS° des ions métalliques sur les hydroxydes doubles lamellaires greffés (Zn/Al-DDPA/ Ni/Al-ACHPA et Ni/Fe-DDBPA) sont déterminées graphiquement en portant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température du milieu en degré kelvin.

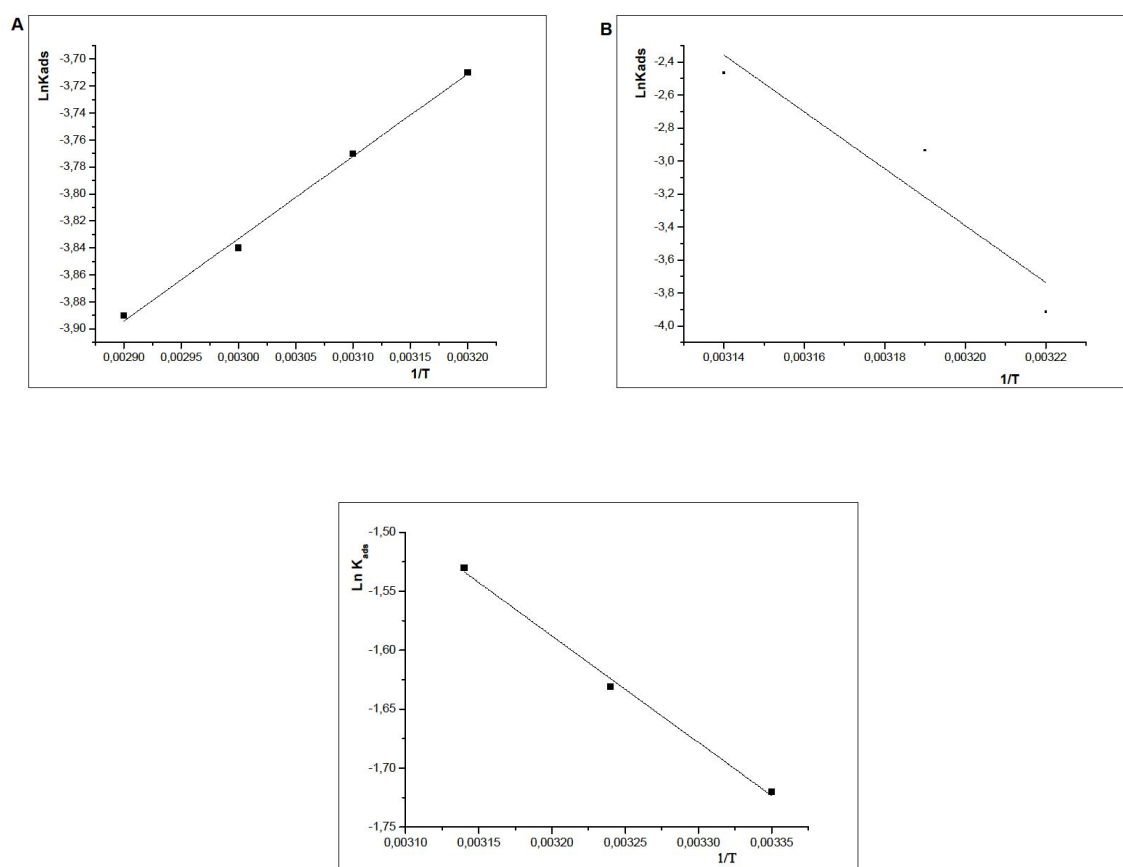


Figure 47 : $\ln K_d$ en fonction de la température : **A)** Cd^{+2} par le Zn/Al-DDPA **B)** Ce^{+3} par le Ni/Al-ACHPA **C)** Pb^{+2} par le Ni/Fe-DDBPA

Les courbes ci-dessus sont des droites linéaires de coefficient de corrélation R et d'une équation de type :

$$\ln Kd = a \frac{1}{T} + b$$

Avec :

a est la pente de la droite et b est le point d'intersection entre la droite et l'axe des ordonnées.

Donc on peut tirer :

Tableau 23 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption des ions métalliques par les matériaux hybrides

Eléments	ΔS (Cal/mol.K)	ΔH (KCal/mol)	ΔG (Kcal)
Cadmium II	11.29	- 1.2162	-4.5806
Cérium III	102.77	+ 34.177	-28,3483
Plomb II	50.27	+ 0.016	-14.6944

Les résultats illustrés dans le tableau 23 montrent que :

Les valeurs de ΔG sont négatives, ce qui nous laisse dire que l'adsorption des ions métalliques se fait d'une façon spontanée.

La valeur négative de ΔH trouvée confirme que l'adsorption de l'ion métallique de cadmium sur l'hydroxyde double lamellaire greffé Zn/Al-DDPA est un processus exothermique et les valeurs positives des ΔH dans les deux cas : Cérium III et Plomb II, montre que l'extraction de ces ions est endothermique.

Les valeurs positives de ΔS indiquent l'existence d'un désordre entre la phase solide (adsorbant) et la solution aqueuse pendant le processus d'adsorption des cations : Cd^{+2} , Ce^{+3} et Pb^{+2} sur les surface des adsorbants Zn/Al-DDPA, Ni/Al-ACHPA et le Ni/Fe-DDBPA respectivement.

4.4. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants; il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer.

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant dans cette étude, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir et Freundlich, car ils sont les plus simples et les plus répandus.

Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$; Q_e étant la quantité du substrat adsorbée par gramme d'adsorbant et C_e : la concentration à l'équilibre.

A. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est basée sur le modèle d'adsorption le plus simple, considérant une adsorption monocouche. Les quantités adsorbées Q_e en fonction des concentrations de la solution aqueuse à l'équilibre C_e .

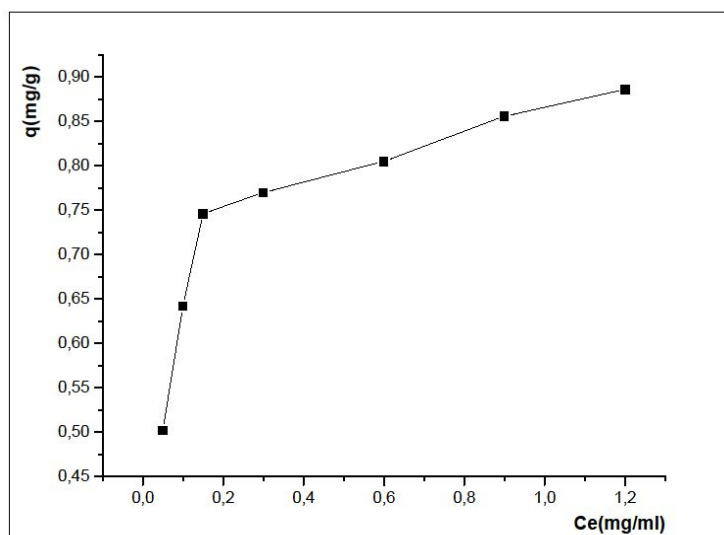


Figure 48 : Les quantités adsorbées du Cadmium II en fonction des concentrations de la solution aqueuse

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). Les isothermes

de cette classe présentent une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

Ce phénomène produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elles sont souvent observées quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible [103].

Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

C_e/Q_e en fonction de C_e est l'isotherme linéaire de Langmuir est représenté dans la figure 24 :

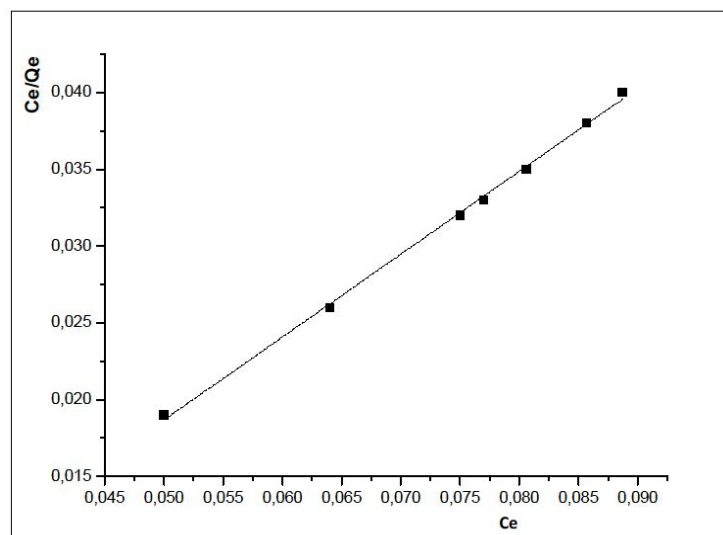


Figure 49 : Isotherme linéaire de Langmuir de l'extraction du Cadmium II

La figure précédente montre que la courbe C_e/Q_e en fonction de C_e est une droite de type :

$$\frac{C_e}{q_e} = a C_e + b \quad (I)$$

Avec: $b = - 0.008$.

$R_1 = 1 / (1 + bC_0) = 1 / (1 + 0,008 \cdot 0,308) = 0,99 < 1$ [104]. Compte tenu de la valeur de R obtenue pour les ions Cd^{+2} étudiés, nous pouvons considérer que leur adsorption est favorable sur le Zn/Al-DDPA.

Pour le cas de l'extraction des ions Cérium III, l'isotherme de Langmuir en phase liquide est donnée par:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{IV})$$

Cette équation a été traitée sous sa forme linéarisée, dite Langmuir 1 :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (\text{V})$$

Avec :

Q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1})

Q_m : la capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1})

K_L : la constante d'équilibre d'adsorption (constante de Langmuir) (L.mol^{-1})

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mol/l).

En portant $1/Q_e$ en fonction $1/C_e$ pour représenter (**Figure 25**) l'isotherme de Langmuir de l'extraction des ions de Cérium III par le Ni/Al-ACHPA.

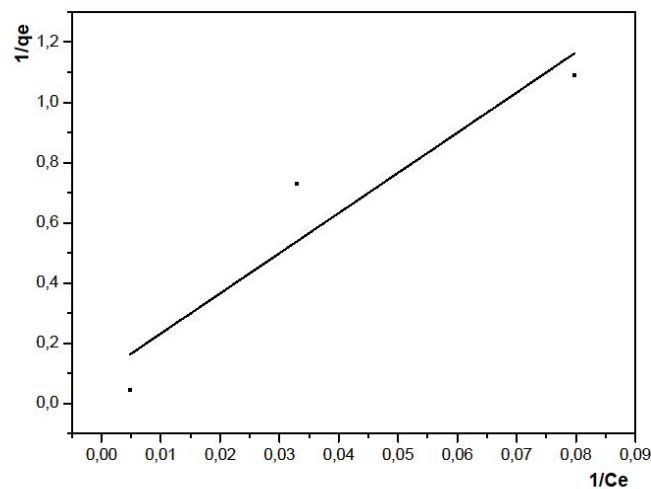


Figure 50 : Isotherme linéaire de Langmuir de l'extraction du Cérium III

L'équation de Langmuir linéarisée permet la détermination de deux paramètres importants de l'adsorption, à savoir la capacité ultime d'adsorption (Q_m) et la constante d'équilibre d'adsorption (K_L), à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente, respectivement.

D'après la figure 25 : $1/Q_m = 0.099$ et $1/Q_m K_L = 13.334$.

B. Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle se présente sous la forme :

$$Q = K C_e^{1/n} \quad (VI)$$

Avec

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K et **1/n** : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln Q = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (VII)$$

Cette équation est celle d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K$. En général, n est compris entre 0.8 et 2 et est proportionnel à la force de l'adsorption.

L'équation de Freundlich est appliquée pour l'adsorption de l'ion du Cadmium II sur notre adsorbant synthétisé Zn/Al-DDPA (Figure 51) et pour l'adsorption de l'ion du Cérium III par le Ni/Al-ACHPA (Figure 52).

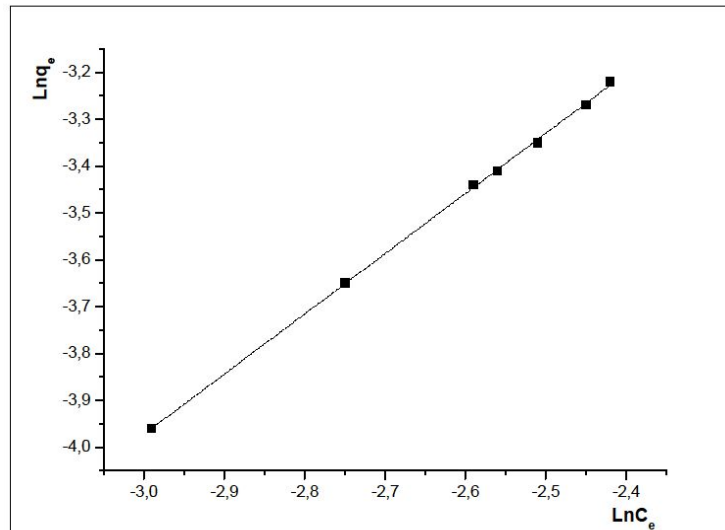


Figure 51 : Isotherme de Freundlich pour l'extraction de l'ion de Cadmium II

La courbe de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ pour des concentrations initiales de cadmium différentes est une droite de forme : $\ln q_e = B + A \ln C_e$.

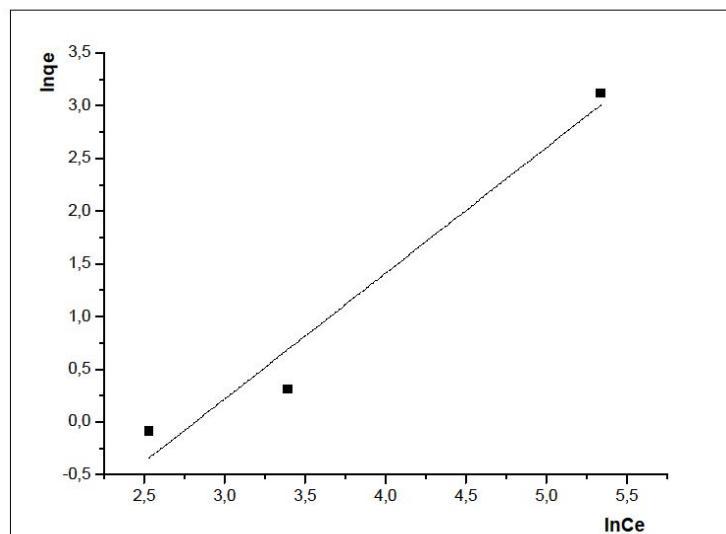


Figure 52 : Isotherme de Freundlich pour l'extraction de l'ion de Cérium III

Alors

Pour les ions de Cérium III : $\frac{1}{n} = 1,19 > 1$ c'est une forte adsorption.

Pour les ions de Cadmium II : $\frac{1}{n} = 1,28 > 1$ c'est une adsorption forte.

D'après l'étude des deux isothermes : Langmuir et Freundlich pour le processus d'adsorption des ions de Cérium, L'isotherme de Freundlich confirme cette extraction.

4.5. Etude cinétique

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible.

La vitesse d'adsorption des molécules à la surface d'un adsorbant est généralement si élevée que la cinétique globale d'adsorption sur un grain est contrôlée par la résistance au transfert de matière plutôt que par la cinétique d'adsorption intrinsèque.

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant, ce processus s'opère en trois étapes :

- Le transfert de matière externe : les molécules traversent la couche limite de fluide autour des grains d'adsorbant afin d'accéder à la surface de ceux-ci.
- Le transfert de matière interne macroporeux : les molécules migrent à l'intérieur des macropores et des mésopores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieur du grain.
- Le transfert de matière interne microporeux : les molécules diffusent dans les micropores.

De ce fait, les deux modèles de l'étude cinétique ont été utilisés : le modèle pseudo premier ordre et le modèle pseudo second ordre.

A. Pseudo premier ordre

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

Dans ce modèle, on suppose que la vitesse de l'adsorption 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:

$$\frac{dQ}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{VIII})$$

Avec

Q_e : Quantité d'adsorbât à l'équilibre, par gramme d'adsorbant (mg/g).

t : Temps de contact (min)

k_1 : Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min⁻¹)

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

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (\text{IX})$$

La figure 53 représente la différence de quantité du Cadmium II adsorbée à l'équilibre et à l'instant t en fonction du temps t .

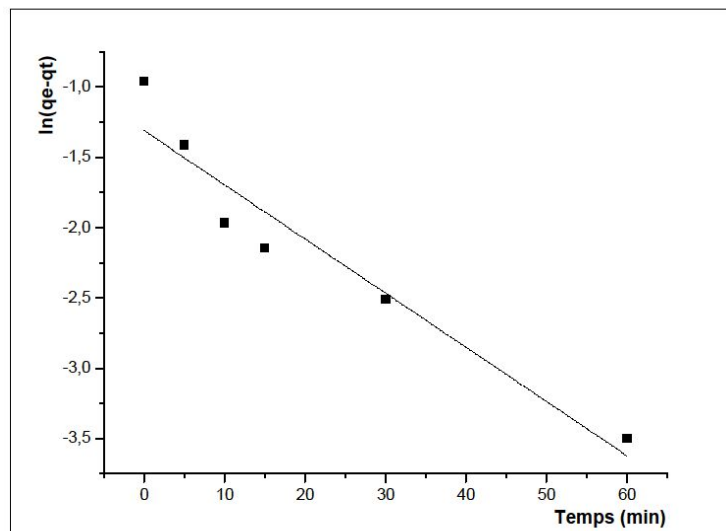


Figure 53 : Pseudo-premier ordre de l'extraction des ions de Cadmium II

De la même façon que précédemment, la différence des quantités adsorbées du Cérium III à l'équilibre et l'instant t en fonction de t sont représentées dans la figure 54.

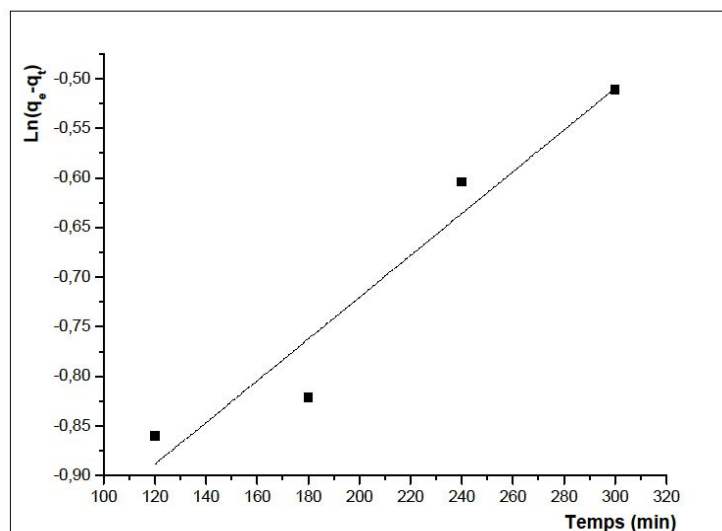


Figure 54 : Pseudo-premier ordre de l'extraction des ions de Cérium III

La représentation graphique de la différence de quantité adsorbée à l'équilibre et à l'instant t , nous donne des droites linéaires avec des coefficients de corrélation de $R = 0.907$ pour l'extraction des ions de Cadmium II et $R = 0.952$ pour l'extraction des ions de Cérium III. Les deux linéarités sont bonnes mais ne sont pas satisfaisantes et il faut faire l'étude du modèle de pseudo second ordre.

B. Pseudo second ordre

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des adsorbats sur l'adsorbant. Le modèle du pseudo-second ordre (Equation VII) permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (VI)$$

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

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \quad (VII)$$

Avec :

K_2 : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre ($\text{g.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

Q_e : Quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

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 avec le temps d'équilibre et la capacité de rétention à l'équilibre.

La quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la constante du pseudo-second ordre K_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/Q_t en fonction de t . Les résultats pour l'extraction du Cadmium II (Figure 55) et pour l'extraction du Cérium III (Figure 56) ; obtenus sont représentés ci-dessous :

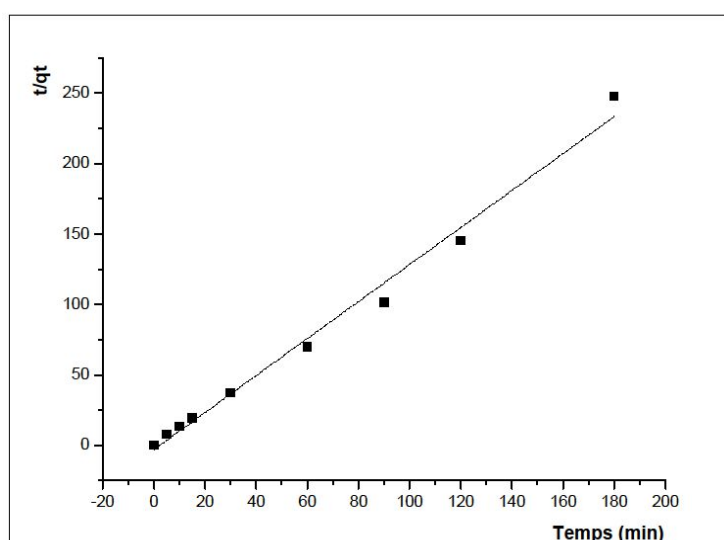


Figure 55 : Pseudo-second ordre de l'extraction des ions de Cadmium II

Dans la figure 55, 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 le Zn/Al-DDPA. Le modèle du second ordre décrit une adsorption rapide sur les sites réactifs et une adsorption lente sur les sites de faible énergie.

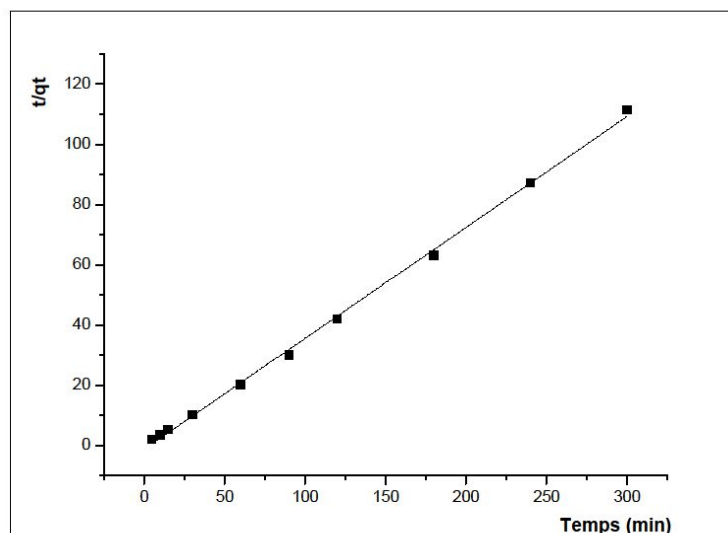


Figure 56 : Pseudo-second ordre de l'extraction des ions de Cérium III

Dans cette figure 56, on remarque que la courbe est une droite. Le coefficient de corrélation obtenu (0,998) 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 cérium III par HDL préparée. Le modèle du second ordre décrit une adsorption rapide sur les sites réactifs et une adsorption lente sur les sites de faible énergie.

4.6. Conclusion

L'adsorption des ions de : Cadmium II, Cérium III et Plomb II sur les hydroxydes doubles lamellaires greffé par des acides phosphonique, a été étudiée en mettant en œuvre son analyse par spectrophotométrie d'absorption moléculaire à l'Arsenazo III.

L'adsorption des ions métalliques étudiés sur les hydroxydes doubles lamellaires greffés est gouvernée par la charge à sa surface et par l'état ionique des cations en solution. Une étude préliminaire de l'influence des différents paramètres selon le plan d'expérimentation a été réalisée afin de montrer l'influence de chaque paramètre indépendamment et de leurs dépendances.

Ces facteurs retenus sont les suivants : temps d'adsorption, effet de la concentration des ions métalliques en solution, effet de pH, effet de la quantité des matériaux hybrides, effet de l'ajout des sels et l'effet de la température. Cette étude a permis de montrer que l'adsorption de notre métal dépend de tous ces paramètres.

Le pH optimum pour lequel on a un maximum d'élimination des cations Cd^{+2} et Ce^{+3} est situé dans le domaine 4-6, et à pH égal à 6 le rendement d'adsorption du Pb^{+2} atteint le maximum.

L'étude de l'effet de la concentration initiale des Cations : Cd^{+2} , Ce^{+3} et Pb^{+2} a permis de fixer une concentration dans laquelle les HDL greffés peuvent éliminer le maximum de l'ion métallique étudié. Ces concentrations sont à l'ordre de 10^{-4} mol/l par 0.1 g de l'adsorbant pour le Cérium III et le Plomb II et à l'ordre de 10^{-5} mol/l par 0.1 g de support pour le Cadmium II.

L'étude de l'effet de l'ajout d'un ion concurrent a permis de montrer que le rendement s'abaisse à cause de la forte concurrence entre les cations mise en solution pour l'extraction du Cadmium II et le Plomb II. Par contre l'ajout d'un ion commun en solution pour l'extraction du Cérium a favorisé l'élimination de ce cation (Ce^{+3}).

L'étude des équilibres d'adsorption a été effectuée aux températures : 25, 35, 45, 55 et 65 °C. Les résultats expérimentaux ont été confrontés aux modèles de Freundlich et de Langmuir.

L'étude thermodynamique a permis de montrer que le processus d'adsorption est un processus exothermique pour l'élimination du Cadmium II et endothermique pour le Cérium III et le Plomb II et qu'il y'a un désordre entre la phase solide et la solution aqueuse pour les trois cas.

On a aussi remarqué que les deux modèles : Freundlich et Langmuir décrit l'adsorption du Cd^{+2} , les valeurs des coefficients de corrélation sont proche de l'unité, et la forme de la courbe $q_e = f(C_e)$ ne montre pas un palier stable vers les fortes concentrations. Ceci permet de déduire que l'adsorption s'effectue en multicouche, ce qui constitue un atout de cette hydroxyde double lamellaire greffé. Il est à noter que pour avoir une adsorption en multicouche, les adsorbants sont modifiés chimiquement ou physiquement afin d'augmenter leurs capacités d'adsorber.

L'étude de la cinétique d'adsorption du Cadmium II et du Cérium III sur le Zn/Al-DDPA et le Ni/Al-ACHPA respectivement ; a permis de préciser l'ordre de la réaction. En effet, nous avons appliqué deux modèles cinétiques, un modèle du 1^{er} et un modèle du 2^{ème} ordre. Par comparaison des coefficients de régression des courbes correspondantes aux deux

modèles cinétiques, on constate que ceux du 2^{ème} ordre sont les plus proches de l'unité. On peut donc dire que la cinétique de la réaction d'adsorption du Cadmium II et du Cérium III sur les HDL greffés est fort probablement du second ordre.

A la lumière de ces résultats, on peut affirmer que les hydroxydes doubles lamellaires greffés par les acides phosphonique constituent une solution pour réduire les teneurs en métaux lourds dans les milieux aquatique contaminés.

Chapitre V : Application à la rétention des colorants

5.1. Méthode de dosage des colorants

Les méthodes spectroscopiques sont des techniques d'analyses plus fiable, plus juste et plus rapide que les méthodes de dosage 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.

5.1.1. Droite d'étalonnage

Dans cette partie de ce travail, nous avons choisi la méthode de spectrophotométrie d'absorption moléculaire pour le dosage des colorants. A cet effet les longueurs d'ondes des trois colorants : fuchsine basique, rhodamine B et le vert de malachite sont trouvées dans la littérature : 545, 554 et 620 nm.

Une masse de la fuchsine basique ($M = 337,84$ g/mol) de 0.34 g a été dissoute dans 10 ml d'eau distillée afin de préparer une solution de concentration de 10^{-1} mol/l. Les autres solutions sont préparées par dilution de la solution mère.

Une solution mère de la rhodamine B ($M=479$ g/mol) de concentration de $2.5 \cdot 10^{-2}$ mol/l a été par dissolution d'une masse de 0.12 g dans 10 ml d'eau distillée. Les autres solutions sont préparées par dilution.

De la même façon que les autres préparations des solutions mères des colorants, une solution du vert de malachite ($M=364$ g/mol) a été préparée par dissolution d'une masse de 0.37 g dans 100 ml d'eau distillée. Cette préparation nous a permis d'avoir une solution mère de concentration de 10^{-4} mol/l.

La mesure de l'absorbance de plusieurs solutions de la fuchsine basique dont les concentrations varient de 10^{-6} à 10^{-4} mol/l nous a permis de tracer la droite d'étalonnage avec précision : Abs en fonction des concentrations de la fuchsine préparées. Les résultats obtenus sont représentées dans la figure 57.

La figure 58 représente l'absorbance en fonction des différentes concentrations de la rhodamine B. Les concentrations préparées de la rhodamine B varient de $2.5 \cdot 10^{-6}$ mol/l à $7.5 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

La droite d'étalonnage du vert de malachite (Absorbance en fonction des concentrations du vert de malachite) a été tracée à l'aide des mesures de l'absorbance des concentrations des solutions filles préparées par dilution de la solution mère (Figure 59).

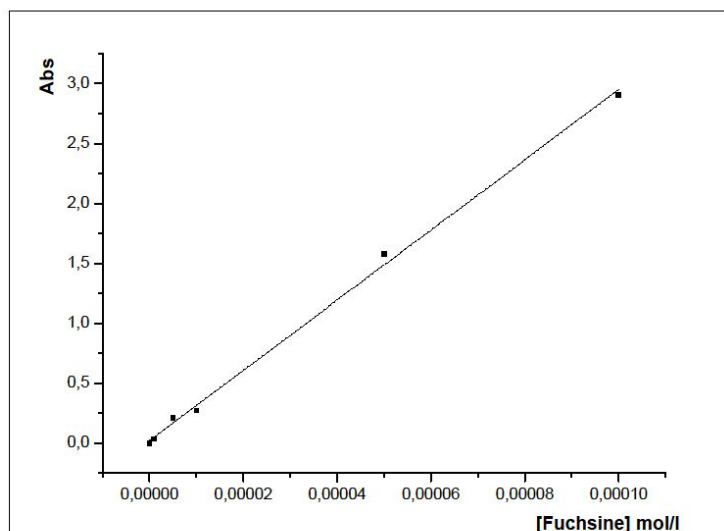


Figure 57 : Droite d'étalonnage de la fuchsine basique

Tableau 24 : Paramètres de la droite d'étalonnage de la fuchsine basique

Equation de la droite	Coefficients	
	r	r ²
$y = 29231.32 x + 0,024$	0.998	0.997

La représentation ci-dessus est une droite linéaire dont les paramètres de corrélation sont dans le tableau 24 de la droite d'étalonnage. Cette droite d'étalonnage $Abs = f(C)$ nous a permis de calculer les concentrations de la fuchsine basique restante dans la solution aqueuse après extraction tout au long de ce chapitre.

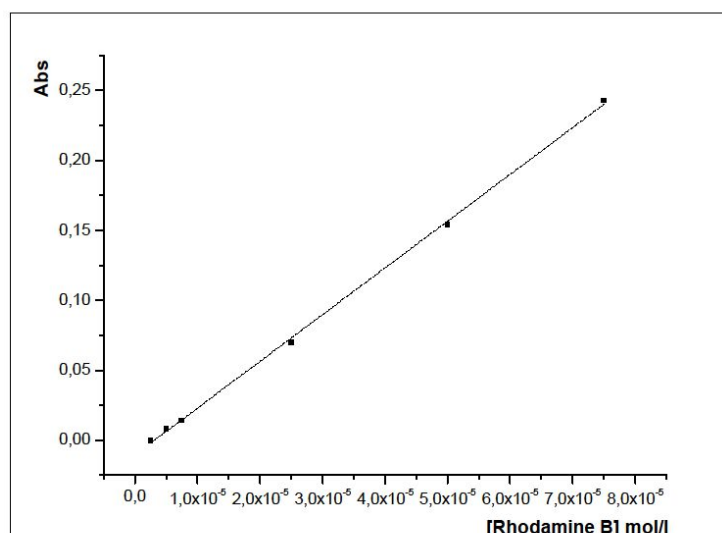


Figure 58 : Droite d'étalonnage de la Rhodamine B

Tableau 25 : Paramètres de la droite d'étalonnage de la Rhodamine B

Equation de la droite	Coefficients	
	r	r^2
$y = 3342.44 x - 0.01$	0.999	0.999

L'étalonnage a été effectué à l'aide des solutions étalons de la Rhodamine B dont les concentrations variaient de $2.5 \cdot 10^{-6}$ mol/l et $7.5 \cdot 10^{-5}$ mol/l. La courbe d'étalonnage obtenue après régression linéaire des points expérimentaux, elle a représenté une très bonne corrélation entre les points (Coefficient de régression est de 0.999).

L'absorbance mesurées de la phase aqueuse après extraction permet de déterminer la concentration de la rhodamine B restante grâce à la courbe d'étalonnage obtenue de la Figure 58.

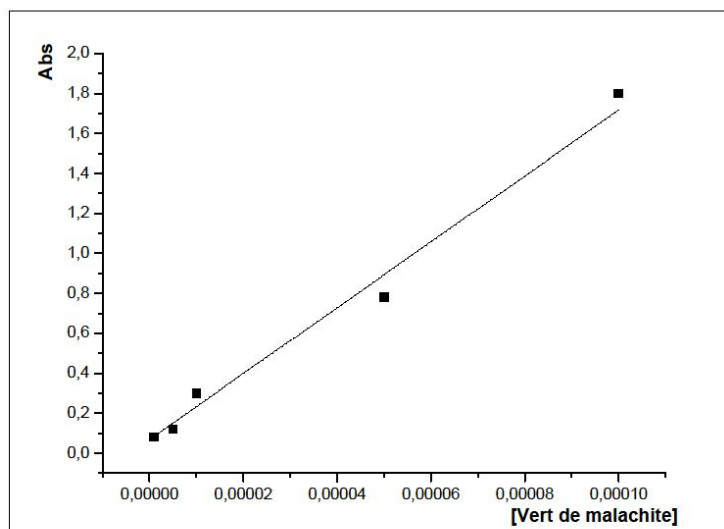


Figure 59 : Droite d'étalonnage du vert de malachite

Tableau 26 : Paramètres de la droite d'étalonnage du vert de malachite

Equation de la droite	Coefficients	
	r	r^2
$y = 16925.84 x + 0.054$	0.991	0.984

La figure 59 représente la droite d'étalonnage du vert de malachite (Absorbance en fonction des concentrations étalons préparées auparavant). Après une régression linéaire des points expérimentaux, le coefficient de régression montre une très bonne corrélation.

Les trois droites d'étalonnages obtenus montrent une bonne corrélation grâce aux coefficients de régression pour chaque cas. Mais cette corrélation n'est pas suffisante et nous avons besoin de voir la linéarité par les résidus de régression.

5.1.2. Représentation des résidus de régression :

Les différences entre l'absorbance trouvée par l'analyse spectrophotométrique et celle calculée par l'équation de la droite d'étalonnage : $y_i - \hat{y}_i$ représente les résidus de régression.

En cas de linéarité, les points obtenus doivent se répartir de façon aléatoire autour de la droite de fonction : $X = 0$.

Tableau 27 : Calcul des résidus de la droite d'étalonnage de la fuchsine basique

Etalon	[Fuchsine] mol/l	$Y_i = \text{Abs}$	$\hat{y} = ax_i + b$	Résidus $y_i - \hat{y}_i$
Blanc	0	0	0,024	-0,024
1	1,00E-04	2,904	2,947132	-0,043132
2	5,00E-05	1,578	1,485566	0,092434
3	1,00E-05	0,271	0,3163132	-0,0453132
4	5,00E-06	0,212	0,1701566	0,0418434
5	1,00E-06	0,033	0,05323132	-0,02023132

Tableau 28 : Calcul des résidus de la droite d'étalonnage de la Rhodamine B

Etalon	[Rhodamine] mol/l	$Y_i = \text{Abs}$	$\hat{y} = ax_i + b$	Résidus $y_i - \hat{y}_i$
Blanc	0	0	-0,01	0,01
1	2,50E-06	0	-0,0016439	0,0016439
2	5,00E-06	0,008	0,0067122	0,0012878
3	7,50E-06	0,014	0,0150683	-0,0010683
4	2,50E-05	0,07	0,073561	-0,003561
5	5,00E-05	0,154	0,157122	-0,003122
6	7,50E-05	0,243	0,240683	0,002317

Tableau 29 : Calcul des résidus de la droite d'étalonnage du vert de malachite

Etalon	[Rhodamine] mol/l	$Y_i = \text{Abs}$	$\hat{y} = ax_i + b$	Résidus $y_i - \hat{y}_i$
Blanc	0	0	0,054	-0,054
1	0,000001	0,08	0,07092584	0,00907416
2	0,000005	0,12	0,1386292	-0,0186292
3	0,00001	0,3	0,2232584	0,0767416
4	0,00005	0,78	0,900292	-0,120292
5	0,0001	1,8	1,746584	0,053416

On obtient une représentation des résidus de régression donnée par les graphiques suivant :

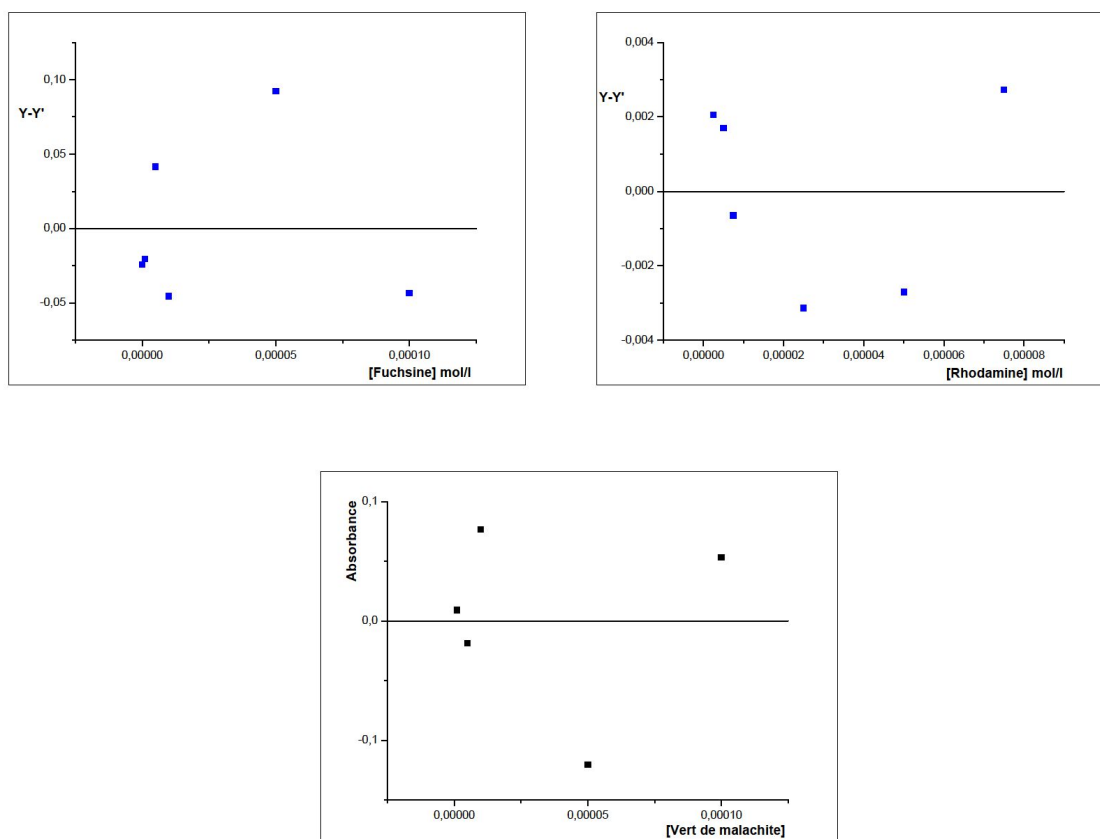


Figure 60 : Distribution des résidus en fonction des rapports des concentrations de : La Fuchsin basique, la Rhodamine B et le vert de malachite

La figure 60 représente la distribution des résidus en fonction des rapports de concentrations de : la Fuchsine basique, la Rhodamine B et du Vert de malachite. Dans les trois cas, les points des résidus sont répartis de façon aléatoire autour de l'axe des X ce qui nous montre qu'il y'a une bonne linéarité entre les points des droites d'étalonnage.

Les droites d'étalonnages et les représentations des résidus de régressions nous ont donné des bonnes corrélations avec des très bonnes linéarités donc il est suffisant de travailler avec ces méthodes toute au long de ce chapitre.

5.2. Etude paramétrique de la rétention des colorants

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption des colorants : le Fuchsine basique par le Zn/Al-DDPA, La Rhodamine B par le Ni/Fe-DDBPA et le vert de malachite par le Ni/Al-ACHPA. Dans cette optique, nous avons réalisé une étude paramétrique du phénomène d'adsorption en examinant l'effet de plusieurs facteurs sur le pouvoir décolorant des matériaux utilisés, en particuliers : le temps de contact, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution, la concentration initiale des colorants et l'effet de l'ajout des sels.

Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre ont été appliqués aux résultats expérimentaux pour définir l'ordre de la réaction d'adsorption dans les cas des systèmes adsorbant/adsorbat étudiés. Les isothermes d'adsorption ont été ensuite étudiées en utilisant le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

L'effet de la température sur l'adsorption des colorants : Fuchsine basique, Rhodamine B et le vert de malachite a été également étudié et les paramètres thermodynamique ont été déterminés.

5.2.1. Temps d'adsorption

L'étude de l'adsorption des colorants étudiés sur les matériaux hybrides synthétisés, implique de toute évidence la détermination du temps de contacts, temps qui correspond à l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation des supports par les substrats.

Dans le cas de la Fuchsine basique, la procédure expérimentale suivie est simple, et consiste à mettre en contact, séparément une concentration de 10^{-5} mol/l de la fuchsine basique avec 0.1 g de Zn/Al-DDPA en poudre. Cet effet a été réalisé par des prélèvements au

cours du temps (entre 0 et 240 min). Le dosage par spectrophotomètre UV-visible a permis de tracer la figure 61.

On a fait subir le mélange de 10 ml de la solution de la Rhodamine B de concentration de 5.10^{-5} mol/l avec 0.1g du Ni/Fe-DDBPA à une agitation forte, faible et moyenne et les résultats obtenus sont figurés dans la figure 62.

L'étude du temps de contact du vert de malachite par le Ni/Al-ACHPA a été réalisée en faisant suivre la variation du rendement de l'extraction du colorant en fonction des temps. Un volume de 10 ml du vert de malachite a été mélangé avec 0.1 g de l'adsorbant utilisé sous une agitation forte, moyenne et faible (Figure 63).

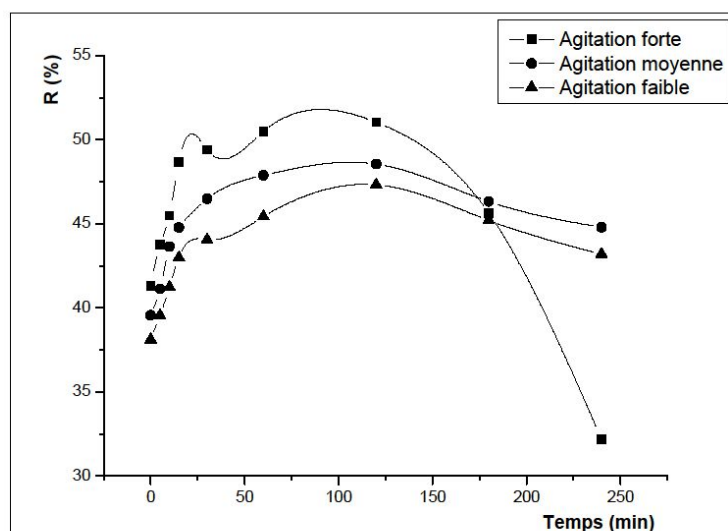


Figure 61 : Rendement d'extraction de la Fuchsine basique en fonction du temps

Nous avons étudié ce paramètre en suivant le teneur résiduelle de la fuchsine durant une période de traitement allant de 0 à 240 minutes. Ce paramètre a été étudié simultanément avec l'effet de l'agitation : agitation forte, agitation moyenne et agitation faible.

D'après les résultats illustrés sur la figure 61, nous observons que la plus grande capacité d'adsorption de la fuchsine à l'équilibre est obtenue avec une agitation forte ce qui assure une bonne diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant utilisé.

Entre 30 et 120 minutes, l'élimination de la fuchsine atteint les 50 % en un seul cycle. Après 120 minutes d'extraction le rendement s'abaisse presque dans tous les cas d'agitations et surtout en forte agitation ce qui est probablement dû au phénomène de désorption.

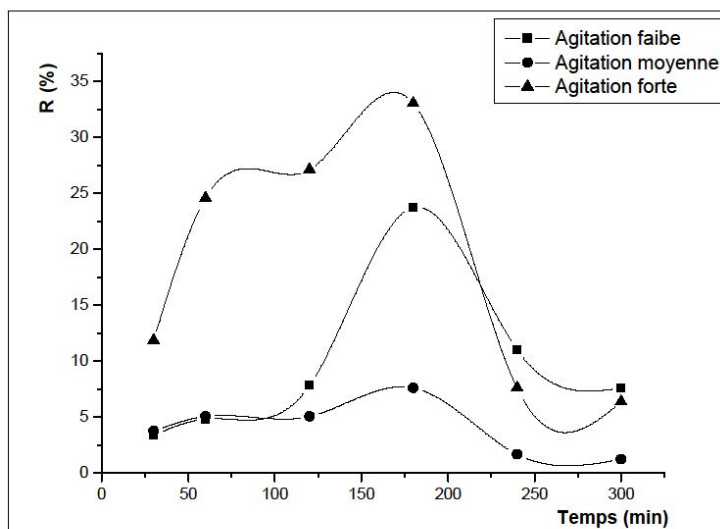


Figure 62 : Rendement d'extraction de la Rhodamine B en fonction du temps

La figure 62 ci-dessus représentant l'évolution de la quantité adsorbée de la Rhodamine B par 0.1 g du Ni/Fe-DDBPA en fonction du temps de contact sous une agitation forte, moyenne et faible ; montre que pour une agitation faible le meilleur rendement est égal a 23 %, pour l'agitation forte il est égal a 33 % et pour l'agitation moyenne elle est égal a 8 %.

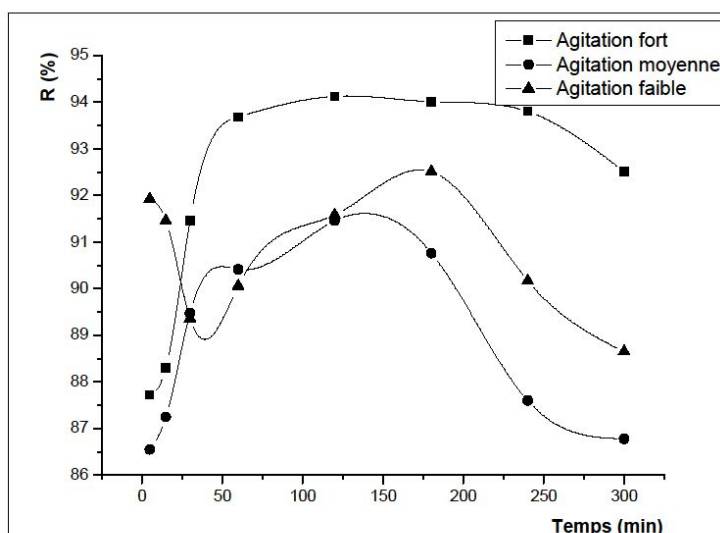


Figure 63 : Rendement d'extraction du vert de malachite en fonction du temps

D'après la **figure 63**, on remarque une adsorption rapide au début avec une agitation forte puis un étalement avec une saturation. Une augmentation rapide de la capacité d'adsorption du vert de malachite a eu lieu en quelques minutes (≈ 50 min), elle est due à l'adsorption de notre colorant à la surface des particules de l'adsorbant. Cette première phase constitue l'essentiel du phénomène d'adsorption car la cinétique de fixation est limitée par la faible concentration résiduelle en colorant. Dans la seconde étape, l'occupation des sites profonds d'adsorption nécessite une diffusion de l'adsorbat au sein des micropores de l'adsorbant, cette diffusion est favorisée par l'agitation forte appliquée.

L'hydroxyde double lamellaire greffé par l'acide phosphonique Ni/Al-ACHPA a adsorbé 90 % de notre colorant (Vert de malachite) après 120 minutes. Dans ce cas, on peut dire que l'utilisation de ce HDL greffé fera l'affaire quant à l'élimination de ce genre de colorant.

5.2.2. Effet de la concentration initiale des colorants

L'effet de la teneur initiale de la fuchsine basique a été étudié en préparant trois concentrations en solutions de la fuchsine basique: $5 \cdot 10^{-6}$, 10^{-4} et 10^{-3} mol/l dans des fioles jaugées de 10 ml. Chaque solution est mélangée séparément dans des béchers avec 0.1 g de l'adsorbant. A l'équilibre les mélanges sont séparés par centrifugation et la concentration de la fuchsine basique restante en solution aqueuse a été déterminée par spectrophotométrie UV-visible (Figure 64).

La quantité de support joue un rôle important dans l'étude paramétrique de l'adsorption. A cet effet, deux solutions de la Rhodamine B de concentration de 10^{-5} et 10^{-4} mol/l sont mélangés avec des quantités de 0.1 g de l'HDL greffé dans des béchers et sous une agitation forte. A l'équilibre les mélanges sont séparés afin de déterminer les concentrations restantes en solution aqueuse (Figure 65).

L'impact de la concentration initiale du vert de malachite sur le rendement de l'extraction a été étudié de la même manière que les autres par l'utilisation de trois solutions de concentration initiale : $5 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-5}$ et 10^{-4} mol/l. La figure 66 nous représente l'évolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration initiale du colorant.

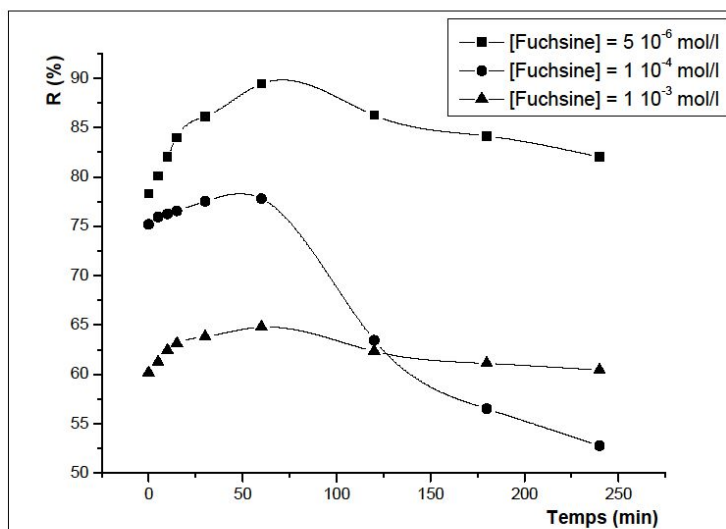


Figure 64 : Effet de la concentration initiale de la Fuchsin basique sur le rendement

D'après les résultats obtenus dans la figure 64 de l'effet de la concentration de la fuchsin basique sur le rendement de l'extraction, nous constatons que plus la concentration initiale en fuchsin augmente plus le rendement diminue, plus la concentration initiale augmente plus qu'elle a besoin à une grande quantité de l'adsorbant pour qu'elle se fixe.

A une quantité de 0.1 g de l'hydroxyde double lamellaire greffé par notre acide phosphonique Zn/Al-DDPA et à une concentration initiale en fuchsin basique de $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l, le rendement d'extraction atteint 90 %.

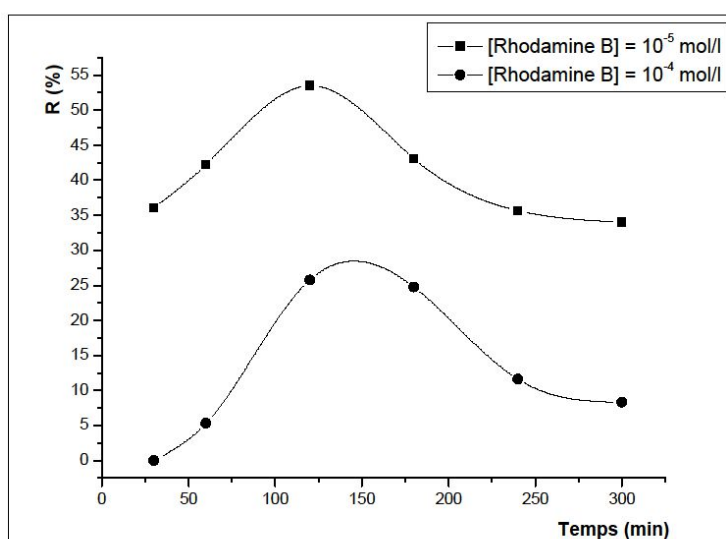


Figure 65 : Effet de la concentration initiale de la Rhodamine B sur le rendement

Effet de la quantité initiale de la Rhodamine B en solution aqueuse sur le rendement d'adsorption ou le pouvoir d'adsorption du Ni/Fe-DDBPA illustré dans la figure 65 montre qu'à une concentration de 10^{-5} mol/l le rendement atteint presque 55 % et à une concentration de 10^{-6} mol/l le rendement n'a pas dépassé 27 % cela est probablement dû à la saturation des sites d'adsorption de notre adsorbant.

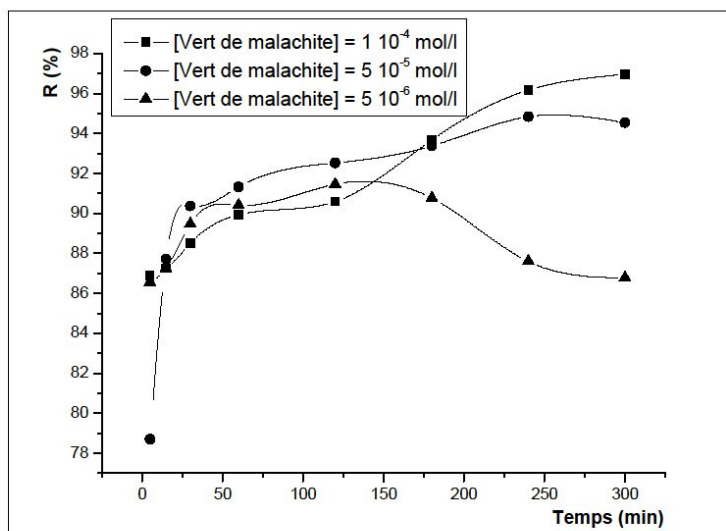


Figure 66 : Effet de la concentration initiale du vert de malachite sur le rendement

Les résultats obtenus de la figure 66, nous montrent que notre hydroxyde double lamellaire greffé par l'acide phosphonique à un pouvoir d'adsorption impeccable peut atteindre les 96 % de la concentration initiale du vert de malachite. Cette capacité d'adsorption a eu lieu avec une concentration relativement élevée 10^{-4} mol/l et après 300 minutes.

5.2.3. Effet de pH

La puissance d'hydrogène en solution a un effet sur le mécanisme d'adsorption et joue un rôle primordial dans l'extraction de notre matière organique colorante par le Zn/Al-DDPA. A cet effet, l'étude de l'effet de pH sur le rendement a été étudiée par la préparation de trois mélanges : solutions initiales de fuchsine de 10^{-4} mol/l et 0.1 g de Zn/Al-DDPA. Le pH de ces trois solutions a été ajusté par l'ajout d'une solution d'acide chlorhydrique HCl de façon à obtenir les pH : 2, 4 et 6.

A l'équilibre, les trois solutions sont séparées par centrifugation et dosées par UV-visible afin de déterminer la concentration restante de la fuchsine en solution aqueuse. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 67.

Concernant l'étude paramétrique de l'extraction de la Rhodamine B, le pH initial de la solution est un paramètre important qui doit être pris en considération. L'effet de ce facteur sur l'évolution de la capacité d'adsorption a été analysé sur une gamme de pH allant de 4 à 6 y compris le pH normal (pH = 6). Les expériences ont été réalisées en ajoutant 0.1 g de l'HDL greffé à des solutions de la Rhodamine B ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/l à température ambiante $T = 25^\circ\text{C}$). Les résultats sont représentés dans la figure 68.

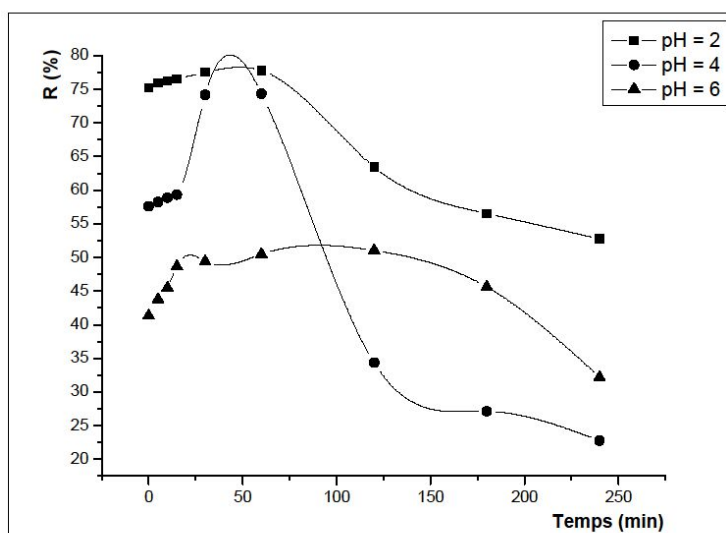


Figure 67 : Effet de pH sur le rendement de l'extraction de la Fuchsine basique

Cette étude a permis d'obtenir une relation quantitative entre l'adsorption de la fuchsine basique et l'hydroxyde double lamellaire greffé et le pH de ces derniers. A partir de la teneur en matière colorante et la quantité de l'adsorbant, une mesure de pH permet de prédire l'effet d'une variation de cette propriété suite par exemple à la stabilité de l'HDL et la concurrence entre les ions H^+ et l'adsorbat en solution. Les résultats illustrés ci-dessus montrent qu'après 30 minutes seulement et à pH = 2, le rendement d'élimination de la fuchsine atteint 78 % ce qui nous laisse supposer que notre HDL est stable dans les milieux acides et que la diminution du rendement de l'extraction du Cadmium dans le chapitre précédent est peut-être due à la forte concurrence entre les deux ions mis en solution Cd^{+2} et H^+ .

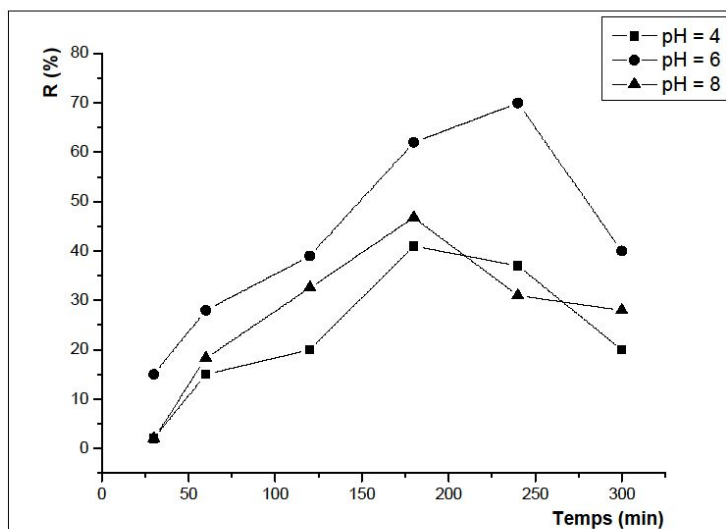


Figure 68 : Effet de pH sur le rendement de l'extraction de la Rhodamine B

Les résultats illustrés sur la figure 68 montrent que le taux d'élimination de la Rhodamine B est généralement influencé par les variations de pH. A pH = 6 le rendement d'élimination de la Rhodamine B par le Ni/Fe-DDBPA atteint 73 % de la concentration initiale.

5.2.4. Effet de la quantité des matériaux hybrides

L'étude paramétrique de l'extraction de la fuchsine basique par le Zn/Al-DDPA, la Rhodamine B par le Ni/Fe-DDBPA et du vert de malachite par le Ni/Al-ACHPA ; nous exige de connaître le rapport solide/liquide dans lequel le rendement d'extraction atteint un maximum.

Pour cela, trois solutions de volume de 10 ml d'une solution de la fuchsine basique de concentration de 10^{-4} mol/l sont mélangés dans des béchers avec trois masses de Zn/Al-DDPA : 0.1 g, 0.2 g et 0.5 g. Les mélanges sont soumis à une agitation forte et à l'équilibre ces derniers sont séparés par centrifugation et la concentration de la fuchsine basique restante a été déterminée par spectrophotométrie UV-visible. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 69.

De la même façon que la Fuchsine basique, l'étude de l'effet de la masse de support sur le rendement d'élimination du polluant a été réalisée par l'ajout de trois masses : 0.2, 0.5 et 1 g du Ni/Fe-DDBPA à $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Les mélanges sont soumis à une agitation forte et à

l'équilibre sont séparées afin de déterminer les concentrations de la matière colorante restante en solution aqueuse (Figure 70).

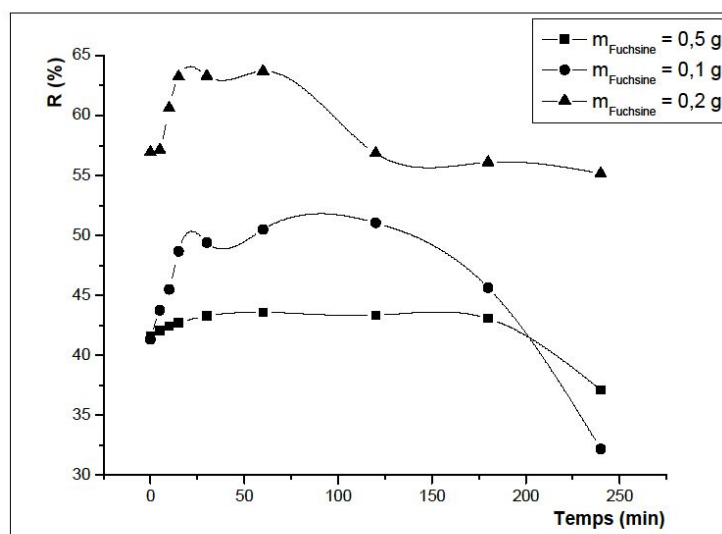


Figure 69 : Effet de la quantité de l'HDL sur le rendement de l'extraction de la Fuchsin basique

D'après les résultats obtenus et représentés dans la figure ci-dessus nous constatons que à une concentration initiale de la fuchsin basique de 10^{-4} mol/l , la masse 0.2 g de l'adsorbant a éliminé 65 % de ce colorant et au-delà de cette masse le rendement diminue à cause de la forme pâteuse de notre matériau à cette quantité.

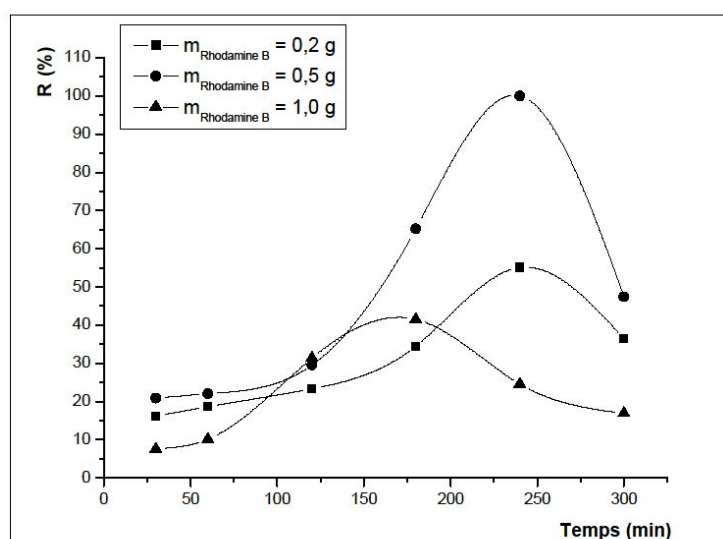


Figure 70 : Effet de la quantité de l'HDL sur le rendement de l'extraction de la Rhodamine B

Les résultats illustrés dans la figure 70 ci-dessus montrent que notre hydroxyde double lamellaire intercalé par la DDBPA à une quantité de 0.5 g élimine presque la totalité du colorant étudié (Rhodamine B). Cela nous laisse conclure que à pH = 6 et T = 25 °C : 0.5 g du Ni/Fe-DDBPA élimine 99 % de la Rhodamine B ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/l).

Le rendement de l'extraction de la Rhodamine B n'a pas dépassé 50 % à une quantité qui égale deux fois de la quantité idéale (1 gramme), cela est probablement expliqué par la forme pâteuse de notre HDL à forte dose.

5.2.5. Effet de l'ajout des sels

Cette phase d'étude a pour but de tester l'effet de divers sels : KNO_3 , NH_4Cl et NaNO_3 , pris individuellement avec la Rhodamine B, la Fuch sine basique et le vert de malachite respectivement, sur le rendement de l'élimination des colorants organique étudiés.

Comme précédemment, trois mélanges de la fuch sine basique de concentration de 10^{-4} mol/l et 0.1 g de Zn/Al-DDPA sont dopés par différents concentrations du sel NH_4Cl : 0.01, 0.1 et 0.5 mol/l. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 71.

De la même façon, trois solutions de la Rhodamine B de concentrations de $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l ont été mélangés avec des quantités de 0.1 g de l'HDL greffé en présence du nitrate de potassium KNO_3 : 1) 0.01mol/l, 2) 0.1 mol/l et 3) 1mol/l (Figure 72).

L'étude de l'élimination du vert de malachite (Figure 73) a été réalisée en présence des sels du nitrate de sodium NaNO_3 . Trois solutions du colorant de concentration de $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l ont été mélangées par 0.1 g de l'HDL greffé. Ces mélanges sont dopés par trois concentrations du NaNO_3 : 0.01, 0.1 et 1 mol/l.

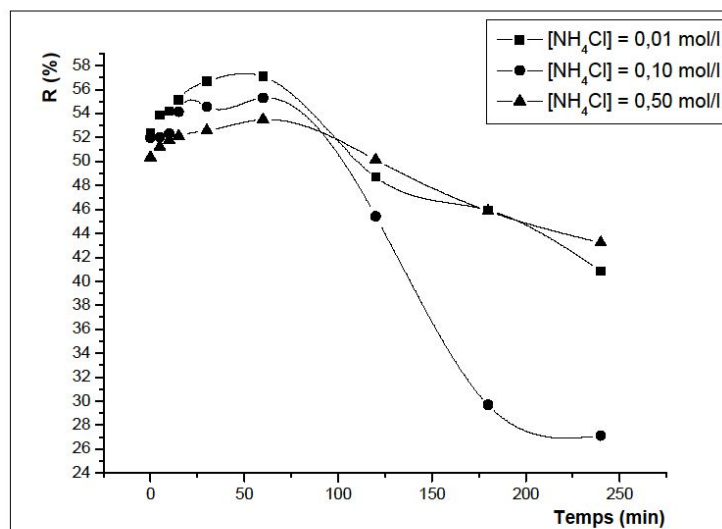


Figure 71 : Effet de l'ajout des sels sur le rendement de l'extraction de Fuchsine basique

D'après les résultats illustrés dans la figure 71, nous constatons qu'à concentration élevée du sel le rendement d'adsorption diminue et vice versa. Le rendement de l'extraction de la fuchsine diminue à 58 % à l'existence d'une concentration de 0.01 mol/l du sel NH_4Cl , ceci est probablement dû à l'effet de concurrence entre les ions pour occuper les sites de notre adsorbant synthétique.

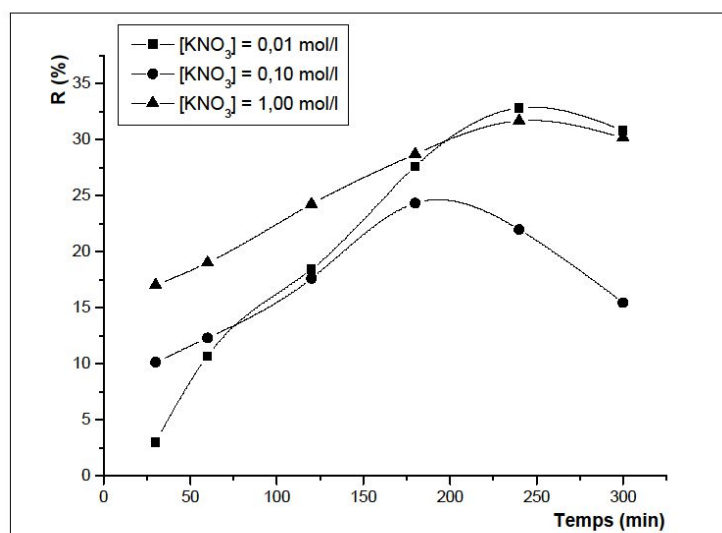


Figure 72 : Effet de l'ajout des sels sur le rendement de l'extraction de Rhodamine B

La force ionique du KNO_3 inhibe l'élimination de la Rhodamine B parce que le rendement a chuté jusqu'à 35 % à des faibles concentrations et à une concentration de 1.0 g

du nitrate de potassium, le rendement n'a pas dépassé 22 %. Cela est expliqué par la forte concurrence entre les cations mis en solution pour occuper les sites d'adsorption de notre adsorbant. La diffusion du K^+ (est plus grande que la Rhodamine B dans les micropores) a favorisée ce cation à s'adsorber plus que le colorant étudié.

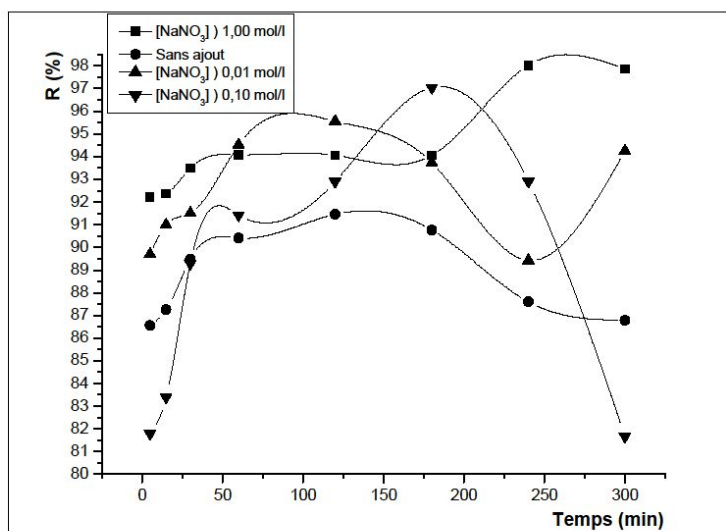


Figure 73 : Effet de l'ajout des sels sur le rendement de l'extraction du vert de malachite

Les résultats illustrés dans la figure 73, montrent que le rendement de l'élimination du vert de malachite a atteint 96 % en présence du nitrate de potassium KNO_3 de concentration de 1 mol/l. Mais dans le cas général de l'extraction des colorants, les sels ont un effet inhibiteur de l'élimination de la matière colorante par les HDL greffé synthétisés : Zn/Al-DDPA, Ni/Al-ACHPA et Ni/Fe-DDBPA.

5.2.6. Effet de la température

H. Freundlich démontre que l'acide acétique se fixe en moins grande quantités sur le charbon actif à chaud qu'à froid et l'intensité de cette fixation augment lorsque la température diminue ceci est influencé par la relation entre la température et les liaisons responsables de cette fixation.

Pour pouvoir étudier ce phénomène, cinq mélanges de solution de la fuchsine basique de concentration de 10^{-4} mol/l et 0.1 g de Zn/Al-DDPA sont soumis à des différentes températures : 25, 35, 45, 55 et 65 °C. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 74.

C'est comme précédemment, trois solutions de la Rhodamine B ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) ont été mélangées avec trois masses de 0.1 g du Ni/Fe-DDBPA à des températures différentes : 25, 35 et 45 °C (Figure 75).

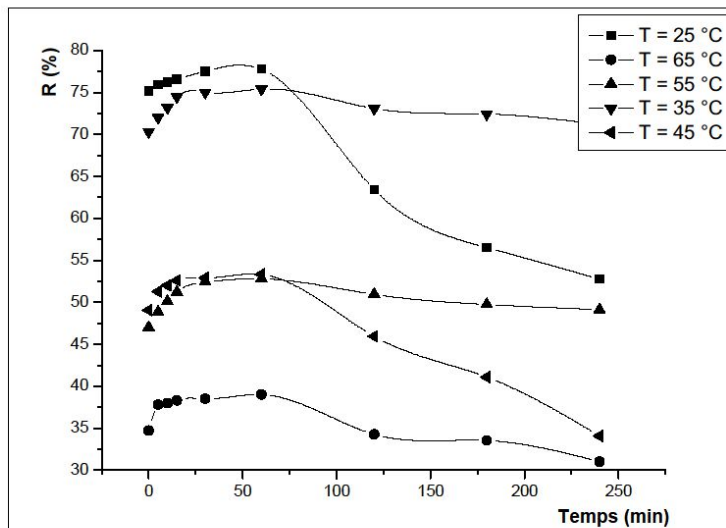


Figure 74 : Effet de la température sur le rendement de l'extraction de la Fuchsine basique

La figure 74 représente l'effet de la température sur le rendement de l'extraction de la fuchsine basique. Il est évident que plus la température augmente plus le rendement diminue et vice versa. A température ambiante 25 °C, le rendement de l'extraction atteint 80 % de la concentration initiale de la matière colorante ce qui prouve que l'adsorption est un phénomène exothermique.

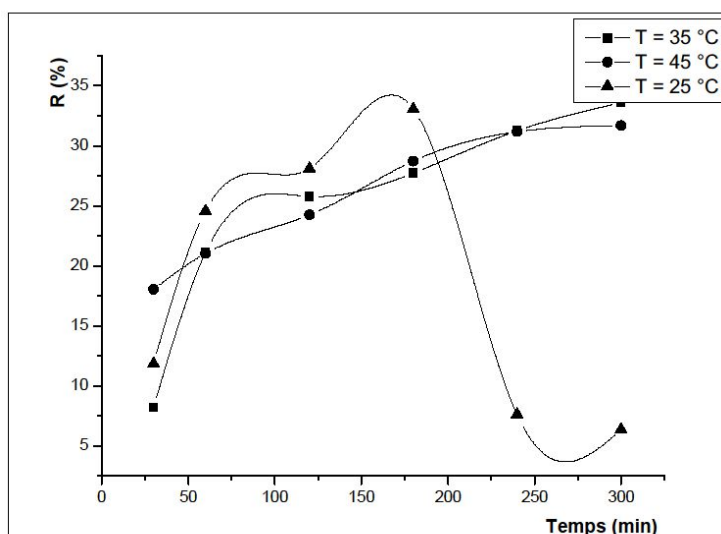


Figure 75 : Effet de la température sur le rendement de l'extraction de la Rhodamine B

L'élimination de la Rhodamine B par l'hydroxyde double lamellaire Ni/Fe-DDBPA a été réalisée par un phénomène d'adsorption physique. D'après la figure 75, ce phénomène est exothermique qui se produit un dégagement de la chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. A $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, le rendement d'extraction a atteint 35 % de la concentration initiale de la matière colorante et à des températures élevée, le rendement s'abaisse.

5.3. Etude thermodynamique

Les d'état thermodynamique, telles que l'énergie libre, l'enthalpie et l'entropie, sont des indicateurs importants pour estimer les mécanismes de processus d'adsorption. Dans cette étude nous avons utilisé les mêmes équations que le chapitre précédent.

A cet effet, la détermination des paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) de l'extraction de la Fuchsine basique par l'application, sur l'équilibre d'extraction, des relations thermodynamiques (Voir chapitre IV) et les résultats sont figurés dans le tableau 30.

Les chaleurs d'adsorption ΔH° et les entropies ΔS° des colorants étudiés sur les hydroxydes doubles lamellaires greffés (Le Zn/Al-DDPA et le Ni/Fe-DDBPA) sont déterminées graphiquement en portant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température du milieu en degré kelvin.

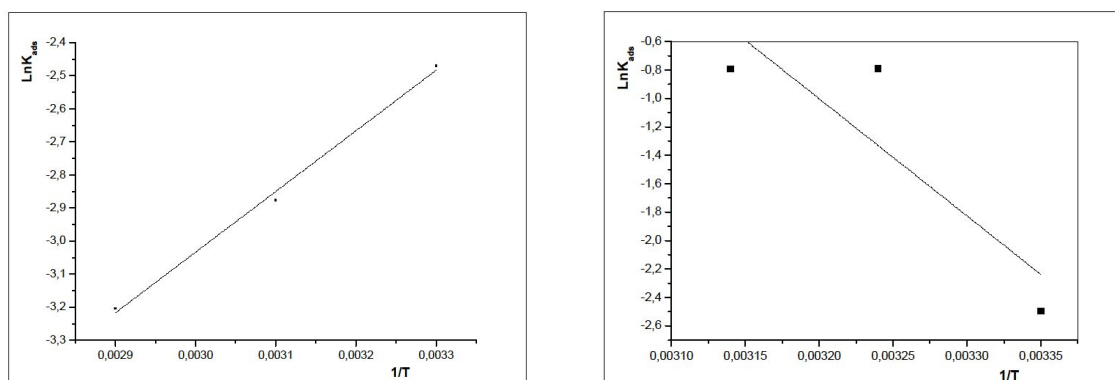


Figure 76 : $\ln K_d$ en fonction de la température de la Fuchsine basique et de la Rhodamine B

Les courbes ci-dessus sont des droites linéaires de coefficient de corrélation R et d'une équation de type :

$$\ln K_d = a \frac{1}{T} + b$$

Avec :

a est la pente de la droite et b est le point d'intersection entre la droite et l'axe des ordonnées.

Donc on peut tirer :

Tableau 30 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption des colorants étudiés par les matériaux hybrides

Eléments	$\Delta S \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$\Delta H \text{ kcal.mol}^{-1}$	$\Delta G \text{ kcal.mol}^{-1}$
La Fuchsine basique	17.02	- 3.66	-8.73
La Rhodamine B	12,20	- 2,27	-5.91
Le vert de malachite	14.6	- 3.1	-7.45

Le caractère spontané de l'adsorption des trois colorants sur les trois supports est confirmé par les valeurs négatives de l'enthalpie libre.

Les valeurs négatives de ΔH trouvées et qui sont représentées dans le tableau 30 confirment que l'adsorption est exothermique des trois colorants sur les trois hydroxydes doubles lamellaires.

Les valeurs positives de ΔS indiquent l'existence d'un désordre entre la phase solide (adsorbant) et la solution aqueuse pendant le processus d'adsorption des colorants : la Fuchsine basique et la Rhodamine B sur les surface des adsorbants Zn/Al-DDPA et le Ni/Fe-DDBPA respectivement.

5.4. Isotherme d'adsorption

L'adsorption du soluté est en général limitée à la monocouche. En effet, les interactions soluté-solide sont assez fortes pour concurrencer avec succès les interactions solvant-solide dans la monocouche, mais ce n'est plus le cas dans les couches suivantes. Toutefois l'adsorption du soluté en multicouche a été observée dans certains cas, en se basant sur la forme des isothermes établies et sur le fait que la surface spécifique évaluée à partir de l'hypothèse d'une monocouche est trop faible. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse de solide et la concentration de la phase fluide.

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

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

L'isotherme de Freundlich est assez proche de celle de Langmuir à des concentrations moyennes. Les deux modèles Langmuir et Freundlich sont convenablement appliqués pour l'adsorption monocouche.

Afin d'étudier le pouvoir adsorbant de nos échantillons, nous avons appliqué les modèles de Langmuir et de Freundlich.

A. Isotherme de Langmuir

L'équation de Langmuir, dérivée de la cinétique où des arguments d'équilibre sont communément appliqués à la chimisorption des gaz a pour expression dans le cas de l'adsorption en solution (Voir le chapitre précédent).

Les quantités adsorbées Q_e en fonction des concentrations de la solution aqueuse de la fuchsine basique et du vert de malachite à l'équilibre C_e sont représentés dans la figure 77 et la figure 78.

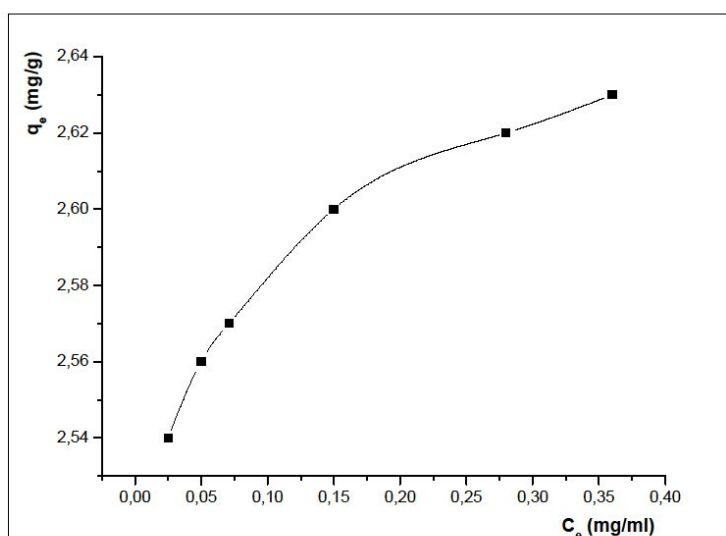


Figure 77 : Les quantités adsorbées de la Fuchsine basique en fonction des concentrations de la solution aqueuse

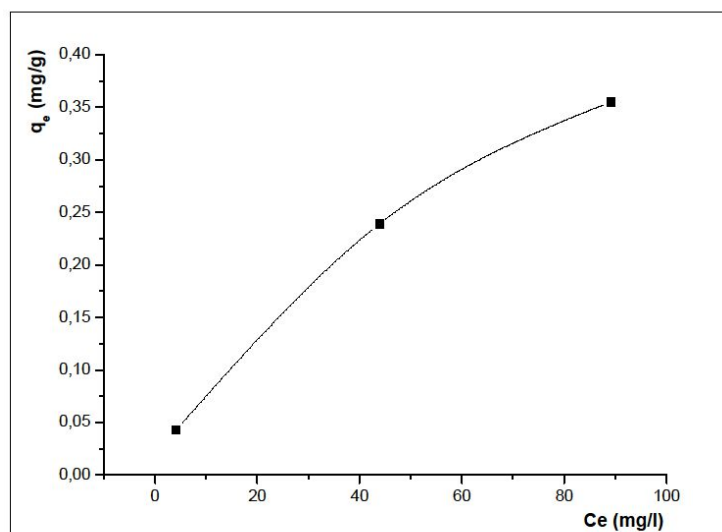


Figure 78 : Les quantités adsorbées du vert de malachite en fonction des concentrations de la solution aqueuse

Les représentations graphiques des quantités adsorbées de la fuchsine basique et du vert de malachite en fonction des concentrations de la solution aqueuse à l'équilibre montrent que les isothermes sont de type L. Les isothermes de ce type sont caractérisées par une augmentation rapide de la quantité adsorbée suivie par un palier approximativement horizontal. Ces isothermes sont généralement attribuées à l'adsorption sur une surface comportant des micropores, c'est-à-dire des pores de diamètres inférieurs à 2 nm selon la classification IUPAC.

Mais ces mêmes courbes peuvent traduire la formation d'une monocouche sur une surface non poreuse dans certains cas. La quantité adsorbée correspondant au palier est la quantité nécessaire pour former une couche mono-moléculaire complète sur la surface du solide [105].

C_e/Q_e en fonction de C_e est l'isotherme linéaire de Langmuir est représenté dans la figure 79 pour la fuchsine basique.

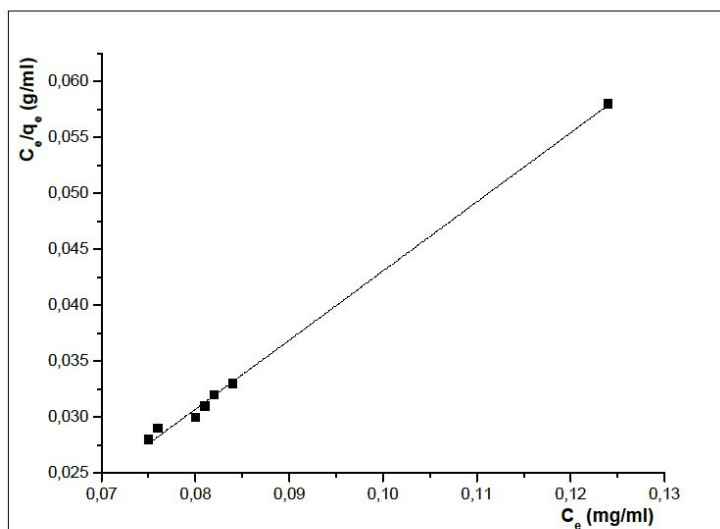


Figure 79 : Isotherme linéaire de Langmuir de l'extraction de la fuchsine basique

La figure 79 montre que la courbe C_e/q_e en fonction de C_e est une droite avec un coefficient de corrélation ($R=0,99751$) de type :

$$\frac{C_e}{q_e} = a C_e + b \quad (\text{III})$$

Avec : $b = -0.018$

D'après le paramètre d'équilibre R , définit comme suit :

$$R = \frac{1}{1+bC_0} \quad (\text{IV})$$

$R = 1/(1+bC_0) = 1/(1+0,02 \cdot 0,33) = 0,99 < 1$. Donc on peut dire que l'isotherme de l'adsorption de Langmuir est favorable pour l'adsorption de la fuchsine basique sur le Zn/Al-DDPA.

$1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$ est l'isotherme linéaire de Langmuir est représenté dans la Figure 80 pour le vert de malachite:

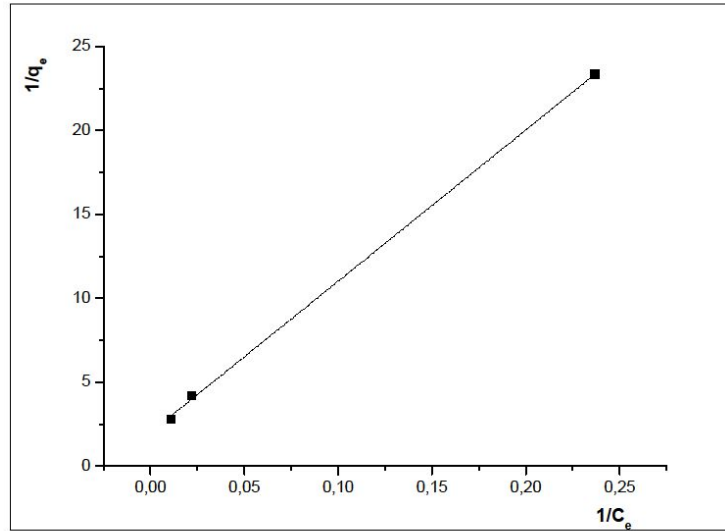


Figure 80 : Isotherme linéaire de Langmuir du vert de malachite

Le modèle de Langmuir est défini par l'équation suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{XI})$$

Avec C_e (mg/l) est la concentration à l'équilibre, q_e et q_m (mg/g) sont la quantité adsorbée à l'équilibre et la quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche, K_L (l/mg) est la constante d'équilibre d'adsorption qui dépendant de la température. La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e} \quad (\text{XII})$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, en portant $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$, on obtient une droite de pente $1/q_m \cdot K_L$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$, ce qui nous permet la détermination q_e et K_L . La présentation graphique de l'isotherme de Langmuir est représentée sur la figure 80.

Le paramètre adimensionnel de Hall R_L [106] peut vérifier la favorabilité de l'isotherme de Langmuir qui se présente sous la forme suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{XIII})$$

Avec C_0 la concentration initiale en mg/l.

Si $R_L < 1$ Isotherme favorable, $R_L > 1$ Isotherme défavorable et si $R_L = 1$ Isotherme linéaire [107].

$1/q_m = 2$ cela nous donne $q_m = 0.5$ mg/g.

$1/q_m \cdot K_L \cdot C_e = 90.064 \implies K_L = 0.0222$ l/mg.

B. Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule empirique illustrée dans le chapitre précédent.

L'équation de Freundlich est appliquée pour l'adsorption de la fuchsine basique sur le Zn/Al-DDPA et pour l'adsorption du vert de malachite sur le Ni/Al-ACHPA. Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés dans la figure 81 et la figure 82.

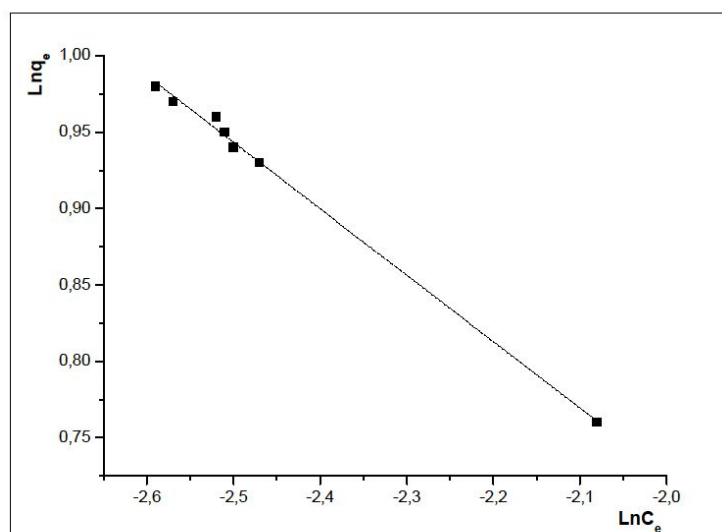


Figure 81 : Isotherme de Freundlich pour l'extraction de la Fuchsine basique

La courbe obtenue (Figure 81) est une droite dont l'équation : $\ln q_e = -0.14 - 0.43 \ln C_e$. Cette équation est celle d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K$ et sa coefficient de régression est égale à 0.99.

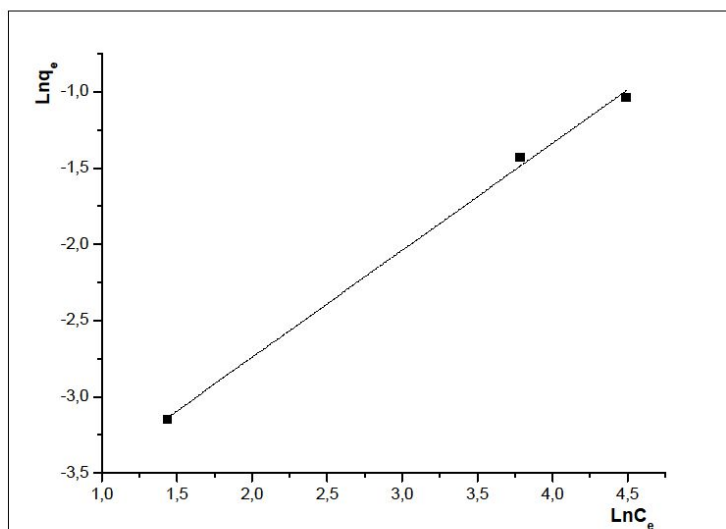


Figure 82 : Isotherme de Freundlich pour l'extraction du vert de malachite

Des deux linéarisations, celle de Langmuir est une droite parfaite et donc son équation décrit l'adsorption du vert de malachite par l'hydroxyde double lamellaire greffé par l'acide phosphonique ACHPA.

5.5. Etude cinétique

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat. La constante de vitesse est déduite à partir du modèle établi par Lagergen [108.]. Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur différents adsorbants.

Afin d'examiner le mécanisme d'adsorption, les modèles cinétiques du pseudo-premier-ordre et du pseudo-second ordre sont utilisés pour tester les données expérimentales :

A. Pseudo premier ordre

Dans le cas d'une adsorption d'ordre pseudo premier, la vitesse d'adsorption de la fuchsine basique est proportionnelle à $(q_e - q_t)$ et peut donc être décrite par la relation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{III})$$

Avec

Q_e: Quantité d'adsorbât à l'équilibre, par gramme d'adsorbant (mg/g).

t : Temps de contact (min)

k₁: Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min⁻¹)

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

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (IV)$$

La différence des quantités adsorbées : de la fuchsine basique, Rhodamine B et du vert de malachite ; à l'équilibre et à l'instant t en fonction du temps est représentée dans la figure 83, 84 et 85:

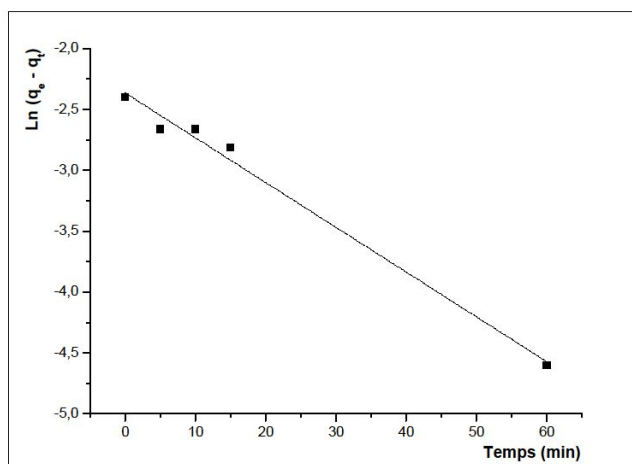


Figure 83 : Pseudo-premier ordre de l'extraction de la Fuchsine basique

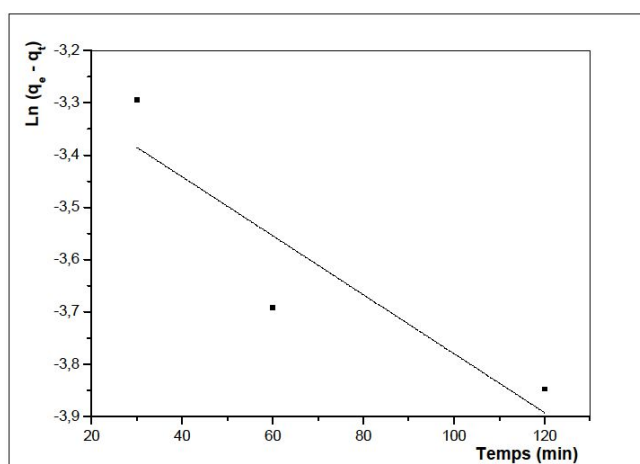


Figure 84 : Pseudo-premier ordre de l'extraction de la Rhodamine B

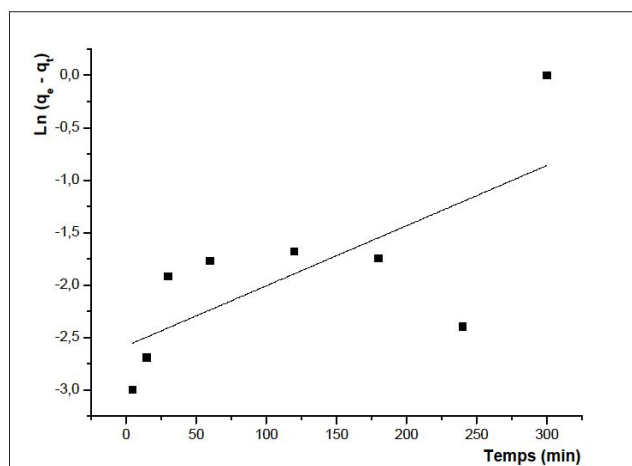


Figure 85 : Pseudo-premier ordre de l'extraction du vert de malachite

La représentation graphique de la différence de quantité adsorbée à l'équilibre et à l'instant t , nous donne des droites linéaires avec des coefficients de corrélation de $R=0.98$ pour l'extraction de la Fuchsine basique, $R=0.63$ pour l'extraction de la Rhodamine B et $R=0.40$ pour l'extraction du vert de malachite. Les linéarités sont assez bonnes mais ne sont pas satisfaisantes et il faut faire l'étude du modèle de pseudo second ordre.

B. Pseudo second ordre

$$\frac{dQ}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{VIII})$$

Avec

Q_e : Quantité d'adsorbât à l'équilibre, par gramme d'adsorbant (mg/g).

t : Temps de contact (min)

k_1 : Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min⁻¹)

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des adsorbats sur l'adsorbant. Le modèle du pseudo-second ordre (Equation VII) permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{VI})$$

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

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \quad (\text{VII})$$

Avec :

K₂: Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre (g.mol⁻¹.min⁻¹).

Q_e : Quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

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 avec le temps d'équilibre et la capacité de rétention à l'équilibre.

La quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la constante du pseudo-second ordre K₂ peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/Q_t en fonction de t. Les résultats pour l'extraction de la Fuchsine basique (Figure 86), la Rhodamine B (Figure 87) et pour l'extraction du vert de malachite (Figure 88) ; obtenus sont représentés ci-dessous :

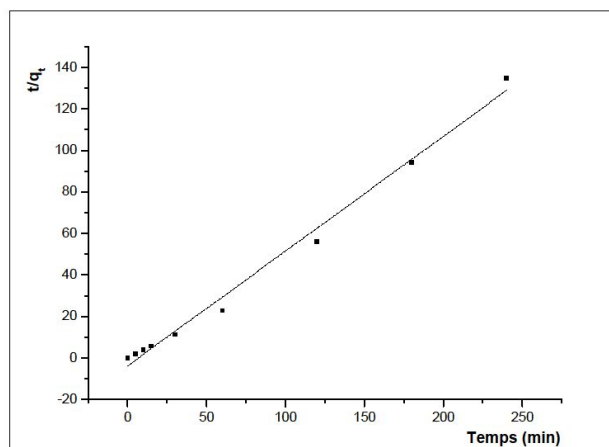


Figure 86 : Pseudo-second ordre de l'extraction de la Fuchsine basique

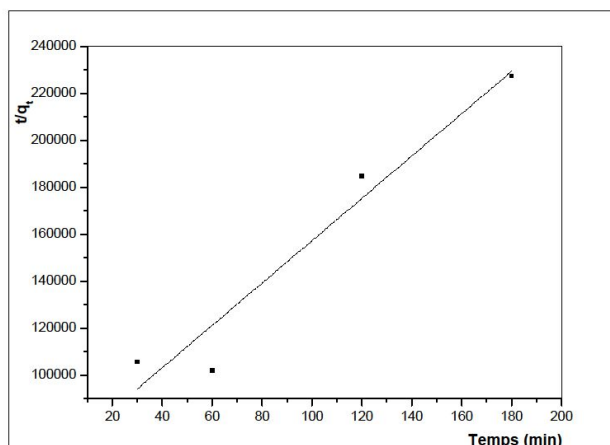


Figure 87 : Pseudo-second ordre de l'extraction de la Rhodamine B

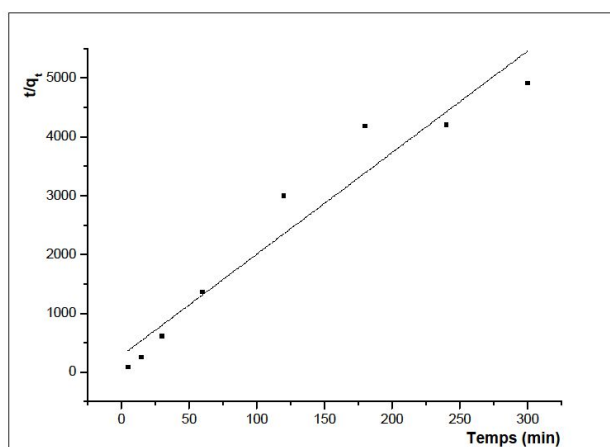


Figure 88 : Pseudo-second ordre de l'extraction du vert de malachite

Dans les figures ci-dessus (Figure 86, 87 et 88) on remarque que les courbes sont des droites. Les coefficients de corrélation obtenus (0,99, 0,92 et 0,93) respectivement, sont élevés par rapport à celles des premiers ordres, ce qui indique que les modèles du pseudo second ordre sont plus convenables pour décrire la cinétique de l'extraction des colorants étudiés : la Fuchsine basique, la Rhodamine et le vert de malachite. Le modèle du second ordre décrit une adsorption rapide sur les sites réactifs et une adsorption lente sur les sites de faible énergie.

5.6. Conclusion

L'adsorption des colorants: Fuch sine basique, Rhodamine B et le vert de malachite sur les hydroxydes doubles lamellaires greffé par des acides phosphonique, a été étudiée et suivie par un dosage spectrophotométrique UV-visible.

Une étude préliminaire de l'influence des différents paramètres selon le plan d'expérimentation a été réalisée afin de montrer l'influence de chaque paramètre indépendamment et de leurs dépendances.

Ces facteurs retenus sont les suivants : temps d'adsorption, effet de la concentration des ions métalliques en solution, effet de pH, effet de la quantité des matériaux hybrides, effet de l'ajout des sels et l'effet de la température. Cette étude a permis de montrer que l'adsorption de notre métal dépend de tous ces paramètres.

Le pH optimum pour lequel on a un maximum d'élimination de la fuch sine basique est de 2 et à un pH = 6 la Rhodamine B a atteint un maximum de rétention. Pour le vert de malachite l'adsorption a donné un rendement qu'avec un pH basique.

L'étude de l'effet de la concentration initiale des Colorants a permis de fixer une concentration dans laquelle les HDL greffés peuvent éliminer le maximum. Ces concentrations sont à l'ordre de $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l pour la Fuch sine basique, 10^{-5} mol/l pour la rhodamine B et 10^{-4} mol/l pour le vert de malachite.

L'étude thermodynamique a permis de montrer que le processus d'adsorption est un processus exothermique pour l'élimination de la fuch sine basique et endothermique pour la rhodamine B et qu'il y'a un désordre entre la phase solide et la solution aqueuse pour les deux cas.

L'étude de la cinétique d'adsorption de la fuch sine basique, la rhodamine b et le vert de malachite sur le Zn/Al-DDPA, Ni/Fe-DDBPA et le Ni/Al-ACHPA respectivement ; a permis de préciser l'ordre de la réaction. En effet, nous avons appliqué deux modèles cinétiques, un modèle du 1^{er} et un modèle du 2^{ème} ordre. Par comparaison des coefficients de régression des courbes correspondantes aux deux modèles cinétiques, on constate que ceux du 2^{ème} ordre sont les plus proches de l'unité. On peut donc dire que la cinétique de la réaction d'adsorption des trois colorants sur les HDL greffés est fort probablement du second ordre.

A la lumière de ces résultats, on peut affirmer que les hydroxydes doubles lamellaires greffés par les acides phosphoniques constituent une solution pour réduire les teneurs en colorants dans les milieux aquatiques contaminés.

CONCLUSION GENERALE

L'objet de ce travail était la préparation des HDLs ainsi que des matériaux hybrides issus du greffage d'acides phosphoniques et enfin les appliqués à la rétention des ions Cd(II), Ce(III), Pb(II), et aux colorants la fuchsine basique, la rhodamine B et le vert de malachite.

Dans un premier temps, nous avons préparés et caractérisé les trois HDLs par différentes méthodes spectroscopiques. Les matériaux hybrides obtenus par greffage : de l'acide diaminododécylphosphonique (**Zn/Al-DDPA**), l'acide dodecylbisphosphonique (**Ni/Fe-DDBPA**) et l'acide aminocyclohexylphosphonique (**Al/Fe-ACHPA**). 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)/ **Zn-Al-DDPA**, Ce(III)/ **Ni-Al-ACHPA** et Pb(II)/**Ni-Fe-DDBPA**. Les différents essais d'adsorption ont été suivis par spectroscopie UV/V utilisant l'arsénazo(III) comme indicateur coloré. Les tris précédents matériaux ont montrés une bonne activité vis-à-vis de l'adsorption des dits cations et les résultats obtenus concordent bien avec les différents travaux réalisés auparavant.

Les paramètres optimaux d'adsorption obtenus sont :

Pour le Cadmium (II) par le **Zn/Al-DDPA** : pH entre 4-6 et $C_i = 10^{-5}$ M/0.1 g.

Pour le Cérium (III) par le **Ni/Al-ACHPA**: pH entre 4-6 et $C_i = 10^{-4}$ M/0.1 g.

Pour le Plomb (II) par le **Ni/Fe-DDBPA**: pH = 6 et $C_i = 10^{-5}$ M/0.1g.

En deuxième partie, les HDLs préparés ont été testés en tant qu'échangeurs anioniques des colorants : **Zn/Al-DDPA** pour la fuchsine basique, **Ni/Fe-DDBPA** pour la Rhodamine B et **Ni/Al-ACHPA** pour le vert de malachite.

Les rendements de rétention des colorants atteignent 90% et les paramètres optimaux sont :

Pour la Fuchsine basique par le **Zn/Al-DDPA** : pH = 2 et $C_i = 5 \cdot 10^{-6}$ M/0.1 g.

Pour le vert de malachite par le **Ni/Al-ACHPA**: pH =6 et $C_i = 10^{-4}$ M/0.1 g.

Pour la Rhodamine B par le **Ni/Fe-DDBPA**: pH = 6 et $C_i = 10^{-5}$ M/0.1g.

Perspectives

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

Pour être menées à bien ces travaux nécessiterons

- Panoplie de réactifs et une série de chélatants pour améliorer les résultats obtenus.
- Finaliser le travail déjà entamé,
- Développer l'axe de la synthèse des matériaux hybrides,
- Tester d'autres HDLs vis-à-vis de l'extraction d'autres contaminants.
- 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

Références

- [1] Mohan .D, Pittman C.U., P.H. Steele Jr., Colloid Interface Sci. 297 (2006) 489–504.
- [2] Mohan .D, Singh K.P., Water Res. 36 (2002) 2304–2318.
- [3] Naseem .R and Tahir .S.S, Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. Wat. Res., 33(11) (2001) 3982–3986.
- [4] Cristine Murray. Impact environnementaux et mesures d'atténuation reliés à l'exploration et à l'exploitation des mines d'uranium. Centre universitaire de formation en environnement et développement durable. 2014.
- [5] Thi My Dung Huynh. Impact des métaux lourds sur les interactions plante/ver de terre/ microflore tellurique. 2010. Université paris est.
- [6] Denis Baize. Teneurs totales en métaux lourds dans les sols français. Courrier de l'Environnement de l'INRA n°22.
- [7] ARRIS Sihem. Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales. Université Mentouri de Constantine. 2008.
- [8] Nakib Lydia. Mise au point d'une technique d'extraction des elements traces metalliques dans les produits de la mer et leurs dosages par spectrophotometrie d'absorption atomique. Université Mentouri de Constantine. 2010.
- [9] Thomas Lacoue-Labarthe. Incorporation des m_etaux dans les _ufs de la seiche commune Sepia o_cinalis et e_ets potentiels sur les fonctions digestives et immunitaires. Université La Rochelle. 2007.
- [10] A. Empain. Estimation de la pollution par métaux lourds dans la somme par l'analyse des bryophytes aquatiques. Aspirant du FNRS. Université de Liège. 2008.
- [11] KADEM Dhaou-El-Djabine. Évaluation et comportement des métaux lourds (Cd – Cr – Cu – Ni – Pb – Zn et Mn) dans les sols à vocation agricole et à végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique. (El-Hadjar – Annaba – Est Algérien). Influence de la végétation sur la dynamique de ces métaux. Université de Constantine. 2005.
- [12] Teghezout Fatima. Impact environnemental des rejets d'eau le long du littoral occidental Algérien. Université d'Oran. 2015.
- [13] Jean-Baptiste Sirven. Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS). Université bordeaux 1. 2006.
- [14] Abdellah SBARGOUD. Diagnostic environnemental de la gare routière (pollution atmosphérique par TSP et métaux lourds). Université Mouloud MAMMERI. 2009.
- [15] Matías Miguel Salvarredy Aranguren. Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers : Approches géochimique, minéralogique et hydro-chimique. Université Toulouse III – Paul Sabatier. 2008.
- [16] Boudia Saliha. Evaluation de l'efficacité d'apatites naturelles et synthétiques lors de la dépollution de solutions métalliques aqueuses. Université Mouloud Maameri. 2011.
- [17] Robert Leygone. Les métaux lourds dans l'air : Sources, émissions, mesure, effets. Pollution atmosphérique. 1993.

- [18] François Laurent. Agriculture et pollution de l'eau : modélisation des processus et analyse des dynamiques territoriales. Université du Maine. 2012.
- [19] Melghit Meriem. Qualité physico-chimique, pollution organique et métallique des compartiments Eau / Sédiments de l'Oued Rhumel, et des barrages Hammam Grouz et Beni Haroun. Université Mentouri de Constantine.
- [20] Thi My Dung Huynh. Impact des métaux lourds sur les interactions plante/ver de terre/ microflore tellurique. Université Paris Est. 2009.
- [21] David Calamari, Heiner Naeve. Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain. 1994.
- [22] Grégoire Gabriel Verge. Evaluation et gestion du risque lié à l'ingestion de produits de la mer contaminés par le Cadmium. Université Paul Sabatier de Toulouse 2006.
- [23] Jean François Chiffolleau, Didier Claisse et al. La contamination métallique. Université de la Rochelle et l'Université de Rouen. 2001.
- [24] Estelle Rousselet. Réponses cellulaires vis-à-vis de l'exposition au Cadmium chez les animaux. Université Joseph Fourier Grenoble. 2007.
- [25] Rapport d'analyses. Centre d'étude, d'analyse et de diagnostics en toxicologie de l'environnement. Strasbourg. 2009.
- [26] Germain Gaston. La pollution atmosphérique. Observatoire des nuisances aériennes. Combs la Ville France. 2006.
- [27] Klervia Jaouen. Les isotopes des métaux de transition (Cu, Fe, Zn) au service de l'anthropologie. École Normale Supérieure de Lyon-Université de Lyon. 2012.
- [28] M. Benjelloun. Table des isotopes. Université Chouaib Doukkali. El Jadida Maroc. Groupe de physique et technique nucléaires.
- [29] Ahlem Bendada. Etude expérimentale et modélisation de l'élimination des cations métalliques de l'acide phosphorique issu du procédé humide. Application aux cas de l'aluminium, le fer et le cuivre. Université Mentouri de Constantine. 2005.
- [30] J. B. Sirven: Détection des métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS); Bordeaux-France; 2006.
- [31] Dina Baghdadi Mazini. Pollution de l'environnement marin et santé humaine : Mesure, évaluation et Impact des contaminants chimiques et biologiques dans les produits de la pêche au niveau du littoral marocain. Université Abdelmalek Essaadi Tanger Maroc. 2012.
- [32] Alfven, T., L. Jarup, et al. (2002). "Cadmium and lead in blood in relation to low bone mineral density and tubular proteinuria." *Environmental Health Perspectives* 110(7): 699-702.
- [33] Michel E. Chevreul. Leçons de chimie appliquée à la teinture: 1^{re} à 15^e leçon, Volume 1. 2012
- [34] Geoffrey S. Plumlee. The Toxicological Geochemistry of Earth Materials: An Overview of Processes and the Interdisciplinary Methods Used to Understand Them. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* Vol. 64, pp. 5-57, 2006.
- [35] Benito C, Tolón RM, Pazos MR, Núñez E, Castillo AI, Romero JBr. Cannabinoid CB2 receptors in human brain inflammation. *J Pharmacol.* 2008 Jan; 153(2):277-85.

- [36] A. Pichard: Cadmium et ses dérivés; INERIS;2004.
- [37] V. M. Fthenakis: Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production; Renewable and Sustainable Energy Reviews; 8; 303–334; 2004.
- [38] R. Lauwerys. Toxicologie industrielle et intoxication professionnelles. Edition Masson , 2007.P :203-225.
- [39] P. Kafarski, B. Lejczak, Curr. Med. Chem. Anti-Cancer Agents. 1; 2001.
- [40] I.A. Natchev, Liebigs Ann. Chem. 9 1988.
- [41] L. Maier, H. Sporri, Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 61 1991.
- [42] Emilia D. Naydenova , Petar T. Todorov , Margarita N. Topashka-Ancheva,Georgi Ts. Momekov , Tsvetelina Z. Yordanova , Spiro M. Konstantinov,Kolio D. Troev, Novel N-(phosphonomethyl) glycine derivatives: Design, characterization and biological activity, 2007.
- [43] V. K. Ahluwalia, M. Kidwai, New Trends in Green Chemistry, 2004.
- [44] André Loupy, Microwaves in Organic Synthesis, Wiley-VCH 2006.
- [45] Dariusz Bogdal and Jan Pielichowski. Microwave assisted synthesis, crosslinking, and processing of polymeric materials. Department of Chemistry and Technology, Politechnika Krakowska. Poland.
- [46] Jack J. Chen', Seema V. Deshpande. Rapid synthesis of α -ketoamides using microwave irradiation–simultaneous cooling method. Tetrahedron letters. 44- 73.88 2003.
- [47] Marie CECCHI. Devenir du plomb dans le système sol-plante : Cas d'un sol contaminé par une usine de recyclage du plomb et de deux plantes potagères (Fève et Tomate). Institut national polytechnique de Toulouse. 2008.
- [48] Rapport relatif au Plomb et Cadmium. Direction de la Surveillance et de la Prévention des Risques. Ministère de l'Aménagement du Territoire, de l'Eau et de l'Environnement. Maroc. 2005.
- [49] Sophine Sobanska. Etude de la spéciation du plomb et du zinc dans des poussières industrielles et dans un sol contaminé. Université des sciences et technologies de Lille. France. 1999.
- [50] Shynar AkhmetsAdykova. Impact de la pollution sur la qualité du lait de chamelle au Kazakhstan. Centre international d'études supérieures en sciences agronomiques Université Nationale Kazakh al-Farabi. 2012.
- [51] Matías Miguel Salvarredy Aranguren. Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique. Université Toulouse III - Paul Sabatier. 2008.
- [52] R Garnier, J Langrand, N Carré. Effets du plomb sur la santé, lorsque la plombémie est inférieure à 100 $\mu\text{g/l}$. Centre Antipoison de Paris. 2013.
- [53] Thornton, I., Rautiu, R., Brush, M. Lead - The facts. IC Consultants Ltd. 2001.
- [54] Cobb G.P., Sands K., Waters M., Wixson B.G. and Dorward-King E. Accumulation of heavy metals by vegetables grown in mine wastes. Environ Toxicol Chem, 19, 3, 600-607. 2000.
- [55] Alloway B. Heavy metals in soils, Blackie Academic and Professional. 2nd Ed. 1995
- [56] Lachambre M., Fisson C. La contamination chimique « Quel risque en estuaire de Seine ». Fiche substance: Plomb, 2007.

- [57] Thèse sur l'Impact de la pollution du Plomb sur l'environnement de Rabat- Salé, El Abidi. A, 1997.
- [58] Belaroussi Assma, Belkacem Saadoun Soumia. Etude d'extraction de colorant par adsorption sur des substances naturelles. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf. 2014.
- [59] Bengrine Asma. Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite. Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen. 2011.
- [60] Samiha Hammami. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Université Tunis El Manar, Université Paris Est. 2008.
- [61] Nait Merzoug Nesrine. Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Université Mohamed Cherif Messadia Souk Ahras. 2014.
- [62] Zakaria Redouane Salah. Elimination d'un polluant organique par photo-dégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène. Université Mentouri De Constantine. 2010.
- [63] K. Djedid, N. Rezak, N. Bettahar et A. Bahmani. Utilisation de matériaux macroporeux dans le traitement des eaux polluées. Revue des Energies Renouvelables ICESD'11 Adrar 249 – 260. 2011.
- [64] Alaounia Nadjette. Dégradation photocatalytique de polluants organiques (Méthyle orange, Pentachlorophénol et Acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel. Université de Annaba. 2009.
- [65] Baghrich O. Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse, Université Mentouri Constantine. 2005.
- [66] Bringmann, G., and R. Kuhn. The toxic effects of waste water on aquatic bacteria, algae and small crustaceans. *Gesundh.-Ing.* 80: 115-120. 1959.
- [67] Gupta V K., Mohan D., Sharma M., Sharma S. Removal of basic dyes, Rhodamine-B and methylene blue. from aqueous solutions using bagasse flyash. *Sep. Sci. Technol.* Vol 35, p2097-2113. 2000.
- [68] Li L., Liu S., Zhu T. Application of activated carbon derived from scrap tires for adsorption of rhodamine B. *J. Environ. Sci.* 22 (8), 1273-1280. 2010.
- [69] Aurélie Paganin-Gioanni. Imagerie de fluorescence d'événements moléculaires et cellulaires associés au cancer au sein d'animaux vivants. Université de Toulouse III. France. 2009.
- [70] Shiraishi Y, Miyamoto R, Zhang X, Hirai T. Rhodamine-based fluorescent thermometer exhibiting selective emission enhancement at a specific temperature range. *Org Lett.* 9(20): 3921-4. 2007.
- [71] Djebri Manel Yasmine. Préparation de membranes Chitosane/montmorillonite : application à la rétention du vert de malachite. Université de Tlemcen. 2014.
- [72] Abouzaid A. Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 52-62. 2001.
- [73] Desoille H., Scherrer J., Truhauter R. Précis de médecine du travail, 5^{ème} Edition Masson, 838-845. 1987.
- [74] Bliefert C., Perraud R. Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets. Editions de boeck, Bruxelles, 10. 2004.

- [75] Khalfaoui Amel Épouse DERBAL. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane. Université Mentouri de Constantine. 2012.
- [76] M. Hemati. Notes de cours de : L'Adsorption Industrielle. Institut nationale polytechnique de Toulouse. France. 2014.
- [77] Aksas Hamouche. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par utilisation des adsorbants naturels. Université M'hamed Bouguera. Boumerdes. 2012.
- [78] Mohamed Zarrouki. Etude de l'adsorption dans un système liquide-solide : Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif. Chemical and Process Engineering. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. France. 1990.
- [79] Francis Perineau, Jacques Molinier, Antoine Gaset. Étude des isothermes d'Adsorption de surfactants ioniques et non ionique sur des fibres de laine carbonisée. The Canadian Journal of Chemical Ingeeniering. 2009.
- [80] David Taresté. Liaisons par Chélation et Liaisons Hydrogène: une Mesure Directe. Université Paris VI. 2002.
- [81] Iann Gerber. Description des forces de van der Waals dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité par un traitement explicite des interactions de longue portée. Université Henri Poincaré, Nancy-I. 2005.
- [82] Nouzha BOUZIANE. Elimination du 2-MercaptoBenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Université Mentouri de Constantine. 2007.
- [83] Moumenine Sarah. Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant. Université de Tlemcen. 2011.
- [84] Gouarir Borhane. Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux. Université Constantine. 2011.
- [85] Raymond Desjardin. Le traitement des eaux. Deuxième édition revue et enrichie. Presses internationales polytechnique. 1997.
- [86] Kang Wang. Removal of cadmium (II) from aqueous solution by granular activated carbon supported magnesium hydroxide. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. Volume 61, 287–291. 2016.
- [87] Odile Ferrandon. Influence d'alcools aliphatiques sur l'adsorption d'acides aminés sur charbon actif. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC – Chemistry. Volume 4, Issue 12, 879–883. 2001.
- [88] R. K. Iler, The Chemistry of silica, Edition. Wiley Interscience, New York, 1979.
- [89] Benoit Legras. Adsorptions et désorptions compétitives sous irradiation micro-ondes : étude de la conversion d'énergie électromagnétique couplée aux transferts de matière et de chaleur. Institut National Sciences Appliquées de Rouen. 2013.
- [90] C. Forano. Chapter 13.1 Layered Double Hydroxides. Developments in Clay Science. 1: 1021–1095, 2006.
- [91] Rajib Lochan Goswamee. Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides. Applied Clay Science. 13 (1): 21–34. 1998.

- [92] Brian Grégoire. Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire. Université de Lorraine. 2012.
- [93] J. Rocha. Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and ^{27}Al MAS NMR study. *J. Mater. Chem.*, 9, 2499-2503. 1999.
- [94] Javier Pérez-Ramírez. Memory Effect of Activated Mg–Al Hydrotalcite: In Situ XRD Studies during Decomposition and Gas-Phase Reconstruction. *Chem. Eur. J.*, 13: 870–878. 2006.
- [95] L. Amrouche: Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes. Mémoire de magister. 2011.
- [96] Didier Villemin; Bernard Moreau; M'hamed Kaid; Mohamed Amine Didi. Rapid One-pot Synthesis of Alkane-alpha,omega-diylbisphosphonic Acids from Dihalogenoalkanes under Microwave Irradiation. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 185:8,1583-1586. 2010.
- [97] Shigeo Miyata. The Syntheses of Hydrotalcite-Like Compounds and Their Structures and Physico-Chemical Properties I: The Systems $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-NO}_3^-$, $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-ClO}_4^-$, $\text{Ni}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$ and $\text{Zn}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$. *Clays and Clay Minerals*. 23: 369-375. 1975.
- [98] Loubna Arab. Étude de l'élimination du Cr(VI) par l'oxyde mixte obtenu par calcination de l'hydroxyde double lamellaire MgAl. *Comptes Rendus Chimie*. 17 : 860-868. 2014.
- [99] Ramesh Chitrakar. A New Method for Synthesis of Mg–Al, Mg–Fe, and Zn–Al Layered Double Hydroxides and Their Uptake Properties of Bromide Ion. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (14) : 4905–4908. 2008.
- [100] Jean-C. Dupin. Intercalation compounds of Mg–Al layered double hydroxides with dichlophenac: different methods of preparation and physico-chemical characterization. *Applied Clay Science*. 7 : 95–106. 2004.
- [101] Hans Rohwer. Spectrophotometric study of arsenazo III and its interactions with lanthanides. *Analytica Chimica Acta*. 314 (3): 219–223. 1995.
- [102] Hossam M. Nassef. Simultaneous detection of ascorbate and uric acid using a selectively catalytic surface. *Analytica Chimica Acta*. 583 (1) : 182–189. 2007.
- [103] Yahyaoui Nouara. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium : hydroxy Apatite et charbon actif. Université Mouloud Maameri Tizi Ouzou. 2012.
- [104] M Hasnain Isa. Low cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash. *Dyes and pigments*. 74(2) : 446-453. 2007.
- [105] Moulay-Rachid BABAA, Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multi-parois, Université Henri Poincaré, Nancy-I. 2004.
- [106] Hall K. R., Eagleton L. C., Acrivos A., and Vermeulen T., *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(2) : 212-223. 1966.
- [107] S Boumchita. Elimination d'un colorant cationique dans une solution aqueuse par un déchet alimentaire : Epluchure de pomme de terre *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (1) : 73-84. 2016.
- [108] S. Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Vetenskapsakad. Handbook*, 24, 1-39. 1898.

RESUME

Ce présent travail se subdivise en trois principales parties. La première partie consiste en la préparation de trois hydroxydes doubles lamellaires selon la méthode de co-précipitation. Les trois HDLs en l'occurrence Zn-Al-Cl, Ni-Fe-Cl et Ni-Al-CO₃ ont été greffés par l'acide diaminododécylphosphonique (DDPA), l'acide diaminododécylbisphosphonique (DDBPA) et l'acide aminocyclohexylphosphonique (ACHPA) synthétisés selon le mécanisme d'Irani. La caractérisation des produits a été réalisée par différentes méthodes spectrométriques (UV-vis, FTIR, DRX, BET...). En seconde partie, les matériaux hybrides ainsi obtenus ont été testés vis-à-vis de la rétention des ions Cd²⁺, Ce(III) et Pb(II) et ont montré une très bonne activité et les rendements d'extraction étaient de 41% à pH = 6 et T = 25°C pour le Cd²⁺ et Pb²⁺. Et plus de 90 % pour le Ce³⁺. L'élévation de la température a eu un effet défavorisant confirmant le phénomène exothermique de l'adsorption du Ce³ et du Pb²⁺ 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 trois HDL greffés comme échangeurs anioniques de trois colorants à savoir la fuchsine basique, rhodamine B et le vert de malachite. Le meilleur rendement d'extraction est de 70 à 80 % pour la Fuchsine basique et la Rhodamine B avec Zn-Al-DDPA et Ni-Fe-DDBPA respectivement et un rendement qui dépasse 90 % pour le vert de malachite avec Ni/Al-ACHPA. Pour les trois colorants, l'extraction liquide solide suit le modèle de Langmuir et une cinétique du deuxième ordre et une ΔH de valeur négative indiquant une physisorption. Le meilleur rendement de décoloration est de 90%.

Mots clés : HDL, Acide phosphonique, Greffage, Cd (II), Ce (III), Pb(II), fuchsine basique, rhodamine B, le vert de malachite, extraction liquide-solide

ABSTRACT

This present work is divided into three main parts: The first part includes the preparation of three layered double hydroxide according to co-precipitation method. These three LDH: Zn-Al-Cl, Ni-Fe-Cl and Ni-Al-CO₃ were grafted by diaminododecylphosphonic acid (DDPA), diaminododecylbisphosphonic acid (DDBPA) and aminocyclohexylphosphonic acid (ACHPA) acids synthesized according to Irani's mechanism. The characterization of these products was realized by different spectroscopic methods (UV-vis, FTIR, DRX, BET...). Secondly, the obtained hybrid materials were used as adsorbents of cadmium, cerium and lead cations showing a good activity and the extraction yield was about 41% at pH = 6 and T = 77 °F with Cd²⁺ and Pb²⁺ and more than 90 % with Ce³⁺. 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 $-1.2 \text{ K cal.mol}^{-1}$ characteristic of a physisorption. Finally, the use the three grafted LDHs as anionic exchangers of three dyes namely basic fuchsine, rhodamine B and malachite green. The best extraction yield was obtained for basic fuchsine and rhodamine B dyes (70-80%) with Zn-Al-DDPA and Ni-Fe-DDBPA respectively and a yield of more than 90 % for malachite green. For the three dyes, the liquid-solid extraction follows the Langmuir isotherm and second order kinetic's model with a negative ΔH characteristic of a physisorption. The optimal yield of discoloration was 90%.

Key words: LDH, phosphonic acids, grafting, Cd (II), Ce (III), Pb(II), basic fuchsine, rhodamine B, malachite green, liquid-solid extraction

ملخص

هذا العمل على ثلاث محاور رئيسية: المحور الأول خصص لتحضير ثلاث هيدروكسيدات مزدوجة الطبقات وفقا لطريقة الترسيب المشترك: Zn-Al-Cl, Ni-Fe-Cl و Ni-Al-CO₃ ليتم بعدها تثبيت الأحماض الفوسفونية: حمض diaminododecylphosphonique, حمض diaminododecylbisphosphonique و aminocyclohexylphosphonique. هذه الأخيرة تم إعدادها وفقا لتفاعل Irani's. وقد تم تحديد بنية هذه المركبات باستخدام المطيافية (UV-vis, FTIR, DRX, BET...). في المحور الثاني تم استعمال المواد الهجينة لاستخلاص الأيونات: Cd²⁺, Pb²⁺ و Ce³⁺ وأظهرت النتائج فعالية عالية وهي كالآتي: 41 % عند pH = 6, T = 25 °C بالنسبة لكل من Cd²⁺ و Pb²⁺ و بنسبة 90 % لـ Ce³⁺. في المحور الأخير تم استعمال هذه المواد الهجينة لاستخلاص الملونات الصناعية الآتية: fuchsine basique, rhodamine B و vert de malachite. وقد أظهرت النتائج نسبة جد عالية تفوق 90 %.