

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Badji Mokhtar -Annal



Département de Génie des Procédés

Thèse

Pour l'obtention du grade de Doctorat

Option : Génie Chimique

ZABAT NACERA

*Complexation de métaux lourds
Par des hétéropolyanions lacunaires
De type DAWSON : extraction
Par membrane liquide émulsionnée*

Soutenu le / /2010 devant le jury composé de :

Président :	M ^r . Lakhdar TIFOUTI	Professeur à Univ. Annaba
Rapporteurs :	M ^r . Mostefa ABBESSI	Professeur à Univ. Annaba
	M ^r . M ^{ed} Elhadi SAMAR	Professeur à Univ. Annaba
Examineurs :	M ^r . Rachid DELIMI	Professeur à Univ. Annaba
	M ^r . M ^{ed} Salah Mebjram	Professeur à Univ. Skikda
	M ^r . Abd Mohamed AFFOUNE	Professeur à Univ. Guelma

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Badji Mokhtar -Annaba –University
Université Badji Mokhtar -Annaba



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des sciences de l'ingénieur

Année : 2010

Département de Génie des Procédés

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT**

Complexation de métaux lourds Par des hétéropolyanions lacunaires

De type DAWSON :

Extraction Par membrane liquide émulsionnée

**Option
Génie chimique**

**Par
ZABAT NACERA**

DIRECTEUR DE THESE : M^f. Mostefa ABBESSI

Professeur à Univ. Annaba

Devant le jury

PRESIDENT: M^f. Lakhdar TIFOUDI

Professeur à Univ. Annaba

EXAMINATEURS : M^f. Rachid DELIMI
M^f. M^{ed} Salah Medjram
M^f. Abd Mohamed AFFOUNE
Mr. Abderrafik Nemamcha

Professeur Univ. Annaba
Professeur Univ. Skikda
Professeur Univ. Guelma
MCA Univ. Guelma

Remerciements

Avant tous je remercie dieu le tout puissant pour tous ces dons.

Mes plus vifs remerciements vont à mon encadreur Pr Mostefa Abbessi et mon co-encadreur Pr Med.El Hadi Samar qui n'ont cessé de m'orienter de me guider par leurs idées dans l'accomplissement de ce travail.

Je remercie Pr L.Tifouti d'avoir accepté de présider le jury de soutenance.

Je remercie également les professeurs : R.Delimi, Med.S.Medjram et A.Med.Affoune qui ont accepté de juger ce travail.

Je remercie tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à réaliser ce travail.

Sommaire

Introduction Générale	1
------------------------------------	---

Partie bibliographique

Chapitre I- Etude bibliographique	3
--	---

I-1-Généralités sur les hétéropolyanions	3
---	---

I-1- Différentes structures des hétéropolyanions.....	4
---	---

I-1-2- Structure DAWSON.....	6
------------------------------	---

I-2- Les membranes liquides émulsionnées (M L E)	9
---	---

I-2-1- Généralités sur les MLE.....	9
-------------------------------------	---

I-2-2- Différents types de membranes liquides.....	10
--	----

* Membranes liquides supportées.....	10
--------------------------------------	----

* Membranes liquides émulsionnées.....	11
--	----

I-2-3- Emulsion.....	12
----------------------	----

I-2-3-1- Définition d'une émulsion.....	12
---	----

I-2-3-2- Différents types d'émulsion.....	12
---	----

I-2-4- Tensioactifs.....	13
--------------------------	----

I-2-4-1-Choix du tensioactifs.....	14
------------------------------------	----

I-2-5- Diluants.....	15
----------------------	----

I-2-6- Description du mécanisme de transport du MLE.....	15
--	----

I-3- Capteurs électrochimiques	18
---	----

I-3-1- Généralités.....	18
-------------------------	----

I-3-2- Identification d'un (bio)capteur.....	19
--	----

I-3-2-1- Définition.....	19
--------------------------	----

I-3-2-2- Principe.....	20
------------------------	----

I-3-2-3- Reconnaissance moléculaire.....	20
--	----

I-3-2-4- Transducteurs.....	21
-----------------------------	----

I-3-2-5- Immobilisation du récepteur.....	22
---	----

I-3-3- Fonctionnalisation des capteurs.....	22
---	----

I-3-4- Classification des capteurs chimiques.....	22
---	----

I-3-4-1- Capteurs d'espèces ioniques ou moléculaires en solution.....	23
---	----

I-3-4-2- Capteurs de composition gazeuse.....	24
---	----

I-3-4-3- Capteurs chimiques par voie optique.....	24
---	----

I-3-5- Méthode des impédances.....	25
------------------------------------	----

I-3-5-1 Elaboration d'un capteur impédancemétrique.....	25
---	----

V-4- Résultats et discussions.....	76
V-4-1- Réponse du capteur.....	76
V-4-2-Mécanisme d'échange.....	78
Conclusion.....	80
Références bibliographiques.....	82
Annexe.....	88

RESUME

L'objectif visé par cette étude est la dépollution des eaux à partir de la complexation des métaux lourds (Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Al^{3+}), en solution par des hétéropolyanions lacunaires (HPA) de type DAWSON ($\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$)¹⁰⁻ et ($\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{O}_{61}$)¹⁰⁻, puis la récupération de ces complexes formés en utilisant la technique de l'extraction par membrane liquide émulsionnée (MLE).

A travers l'étude des paramètres influençant la formation de ces complexes et la détermination des constantes de stabilité il a été déduit que les complexes formés sont très stables. Les constantes de stabilité sont de l'ordre de 10^3 à 10^6 .

L'étude des conditions optimales de l'extraction des complexes formés par MLE a révélé que les rendements sont proches de 80% à 90%.

Par ailleurs, un hétéropolyacide de formulation $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{O}_{62}$ a été utilisé comme ionophore pour l'élaboration d'un capteur impédancemétrique pour la détection du cobalt en milieux aqueux.

ABSTRACT

In this study, two lacunars heteropolyanions (HPA) of Dawson type ($\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$)¹⁰⁻ and ($\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{O}_{61}$)¹⁰⁻ were prepared and tested in the complexation of heavy metal cations (Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} and Al^{3+}) in aqueous media. The complexes formed were recovered after that using an emulsified liquid membrane (ELM). The results showed that the complexes formed were very stable with height values of constant stabilities. The recovery of the complexes formed by (ELM), attained the yields around 80% to 90%.

Furthermore, another heteropolyanion with the formulation $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{O}_{62}$ was used in the elaboration of an impedancemetric sensor for the detection of cobalt cations in aqueous media.

ملخص

الهدف المحدد من هذه الدراسة هو تطهير المياه من تركيب معادن ثقيلة (Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Al^{3+}) في شكل محلول بواسطة hétéropolyanions lacunaires مسامية من نوع DAWSON. المركبات الناتجة يتم استرجاعها بواسطة غشاء سائل مستحلب. نتائج تركيب المعادن مع هذين المركبين ($\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$)¹⁰⁻ و ($\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{O}_{61}$)¹⁰⁻ اظهرو بأن توابث استقرار المركبات الناتجة مرتفعة جدا. اما في ما يخص عملية استرجاع هذه المركبات الناتجة بواسطة (MEL) فإن مردود الاستخراج يتراوح ما بين 80% و 90%.

من ناحية ثانية استعملنا (HPA) آخر على شكل $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{O}_{62}$ لتكوين capteur impédancemétrique لتمييز الكوبالت في وسط مائي.

Introduction Générale

La qualité des eaux a connu ces dernières années différents problèmes, à cause des rejets industriels non contrôlés et de l'utilisation intensive des engrais chimiques dans l'agriculture. Ces problèmes produisent une modification chimique des eaux et la rendent impropre aux usages souhaités.

Les métaux lourds tels que Pb, Co, Ni, Cu, Cd, Al...etc, comptent parmi les agents de pollution les plus répandus dans les régions à forte agglomération urbaine et industrielle. En effet les eaux de rejets industriels collectent ces divers polluants en quantité notable ; constituant ainsi un problème majeur pour l'environnement.

La méthodologie pour le contrôle de la pollution des eaux par ces polluants dont certains sont particulièrement dangereux du fait de leur incidence sur le développement de certaines maladies graves chez l'être humain, de leur effets néfastes aussi bien sur la faune que sur la flore, fait l'objet d'un développement de plus en plus important. Il est donc indispensable de développer des méthodes analytiques sensibles et rapides afin de contrôler et d'optimiser les concentrations de ces éléments.

L'analyse qualitative et quantitative de métaux lourds, susceptibles d'être présents dans les eaux de rejets industriels, nécessite le plus souvent une complexation préalable. Le ligand ou agent complexant doit être choisi selon sa capacité à donner un complexe stable et facilement identifiable. Le ligand doit posséder des propriétés physicochimiques nettement différentes de celle du complexe formé donnant ainsi la possibilité de vérifier cette complexation et de suivre l'évolution de celle-ci.

Les hétéropolyanions (HPA) lacunaires de type Dawson [1] qui possèdent des propriétés physicochimiques spécifiques [2-5] se prêtent parfaitement à des réactions d'addition conduisant à des composés mixtes [6-8]. Ces espèces mixtes (HPA lacunaire-métal) possèdent des propriétés physico-chimiques clairement différentes de celles du ligand et du métal à complexer en question. A cet effet, nous avons étudié la complexation d'une série de métaux (Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+}) par deux types d'hétéropolyanions lacunaires monovacants utilisés comme ligands à savoir : $(\alpha_2P_2W_{17}O_{61})^{10-}$ et $(P_2W_{15}Mo_2O_{61})^{10-}$ en abrégé $\alpha_2P_2W_{17}$ et $P_2W_{15}Mo_2$.

La complexation a été suivie par l'étude de la récupération des complexes formés, afin de les soumettre aux différentes méthodes d'analyse physico-chimique, en utilisant la technique de l'extraction par membrane liquide émulsionnée (MLE).

Par ailleurs, nous avons utilisé un hétéropolyacide de formulation $H_6P_2W_{15}Mo_3O_{62}$, pour la première fois, comme ionophore pour l'élaboration d'un capteur électrochimique pour la détection du cobalt en milieu aqueux.

Ce travail a été réalisé au laboratoire -CEGELY- Ecole Centrale de Lyon (France) et a fait l'objet d'une publication internationale [9].

Le présent manuscrit est composé de cinq chapitres:

-Le premier chapitre consiste d'une part en une étude bibliographique sur les hétéropolyanions (leurs différentes conformations, leurs propriétés ainsi que leurs applications) ; et d'autre part à une étude bibliographique sur les membranes liquides émulsionnées (leurs formations et leurs applications). Ce chapitre bibliographique est conclu par une vue générale sur les capteurs électrochimiques et spécialement les capteurs impédancemétriques qui constitue une partie de notre travail.

-Le second chapitre est consacré à la synthèse des hétéropolyanions et à leur caractérisation spectroscopique.

-Le troisième chapitre consiste à suivre l'évolution de la complexation des métaux lourds étudiés, par les hétéropolyanions et à étudier la stabilité des complexes formés, par spectroscopie UV Visible. Cette étude a consisté à suivre l'influence du pH et du temps sur la réaction de complexation et à déterminer la stoechiométrie de cette réaction ainsi que les constantes de stabilité.

-Le quatrième chapitre a trait à l'extraction des complexes formés, par membrane liquide émulsionnée. Les différents paramètres influençant cette extraction ont été optimisés.

Enfin, le cinquième chapitre consiste en l'application d'un HPA de forme acide comme ionophore pour l'élaboration d'un capteur impédancemétrique pour la détection du cobalt, pris à titre d'exemple, en solution aqueuse.

Ce travail est finalisé par une conclusion générale.

I-1 Généralités sur les hétéropolyanions :

Les hétéropolyanions (en abrégé HPA) ou polyoxometalates (en abrégé POM) appartiennent à un très grand groupe de clusters anioniques, généralement construit avec des métaux de transition oxyanions liés par des ions oxydes [10].

On désigne sous le nom d'HPA, des composés résultant de la condensation d'un certain nombre d'ions autour d'un ion de nature différente (hétéroélément) [11].

Historiquement, le premier exemple de polyoxometalate a été découvert en 1826 par Berzilius [12] ; il s'agissait du phosphomolybdate d'ammonium $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, obtenu selon la réaction :



Ce composé montra déjà des applications très intéressantes en chimie analytique [13].

En 1934, une autre structure d'HPA appelée structure de keggin (anion phosphotungstate) a été établie par Keggin. Depuis ces découvertes, d'autres structures ont été établies, par exemple, celle de Wells-Dawson qui a eu une large application en chimie analytique [14-17] et en catalyse [18-19].

Les hétéropolyanions ditungsto-phosphoriques présentent différentes formes moléculaires et structurales, entre autres, les formes sels saturées [20,21] et les formes lacunaires (vacantes)[22]. Les espèces lacunaires permettent d'accéder à un nombre important de produit nouveaux[23,24,25]. En raison de leurs propriétés oxydoréductrices [26,2,3,4], ces hétéropolyanions continuent à faire l'objet de développement et de recherches dans différents domaines, tels que la catalyse hétérogène et homogène [27-30], la science des matériaux [31], la biologie et la médecine[32]. Dans le domaine de médecine, un grand nombre de polytungstate a été testé comme agent antitumoraux et antiviraux[33-35] et antisida[36].

Certains HPA de type Dawson, saturés et lacunaires, ont synergiquement augmenté l'activité antibactérienne des antibiotiques des B-lactames contre la méthicilline [37].

Certains sels de polyoxometalate se sont révélés biologiquement actifs, spécialement les molybdates et les vanadates. Ils sont très sélectifs vis-à-vis de l'inhibition de certaines enzymes (phosphatases, déshydrogénase, isomérase) [38].

Il faut noter que les hétéropolyanions ont été aussi employés pour le traitement de la pollution : dépollution d'une eau souillée de 4-chlorophénol (dégradation catalytique) [39], réduction électrocatalytique d'oxyde d'azote : NO_2^- , NO et NO_2 [40-43].

Les chercheurs ont aussi axé leurs efforts et investigations sur l'utilisation des hétéropolyanions lacunaires monovacants à piéger des éléments dangereux appartenant aux déchets nucléaires et former des complexes à structure stable, tant en solutions aqueuses qu'en d'autres solvants. Parmi ces chercheurs : Mark R. Antonio et Clayton W. Williams [44] ont utilisé un anion hétéropolytungstate $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$ pour former de nouveaux complexes avec les déchets nucléaires, tels que La^{3+} , Th^{4+} , Am^{3+} , Cm^{3+} par échange cationique de l'ion Na^+ .

Les hétéropolyanions continuent à faire l'objet de plusieurs recherches et innovations. Durant ces dernières années de nouvelles structures d'HPA [45-46] ont été découvertes et appliquées entre autres dans le domaine de catalyse [47-49].

I-1-1 différentes structures des Hétéropolyanions :

Il existe différents types de structures des polyoxometalates (POM) qui sont les suivantes :

- Structure de Keggin ($\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$)ⁿ⁻
- Structure de Dawson ($\text{XM}_{18}\text{O}_{62}$)ⁿ⁻
- Structure d'Anderson (XM_6O_{24})ⁿ⁻
- Structure de Lindqvist (M_6O_{19})ⁿ⁻

Les quatre structures classiques des (POM) sont représentées sur la figure n° 1.

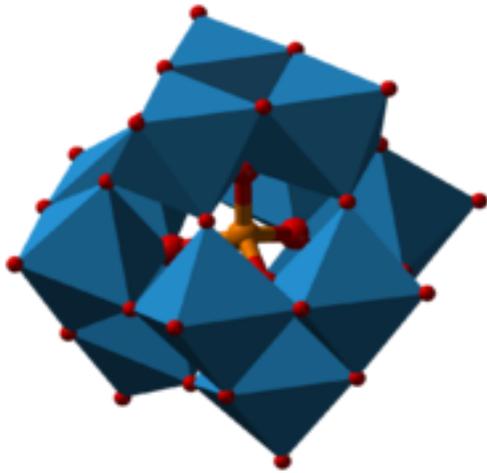
Les hétéroatomes sont présents dans de nombreux polyoxometalates. Plusieurs éléments tels que (Si, P, S...etc.) peuvent agir comme des hétéroatomes.

X est un hétéroatome (lorsque X=H) on parle d'isopolyoxometalate, (lorsque X=B, Al, Si, P, S ; Ga, Ge ou As), on parle d'hétéropolyoxometalate.

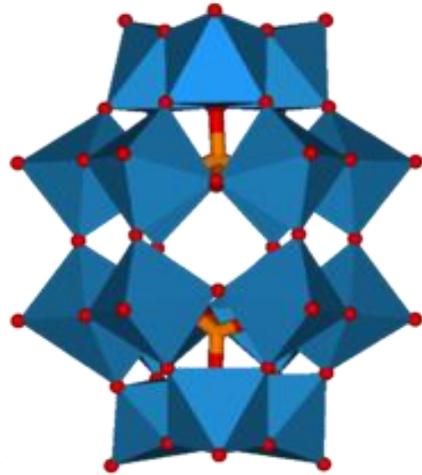
Les structures de Dawson, Keggin, Anderson sont des hétéropolyoxometalates alors que la structure de Lindqvist est un ion isopolyoxometalate.

Les structures de Keggin et Dawson possèdent des hétéroatomes coordonnés tétraédriquement exemple (P, Si). Les hétéropolyanions de type Anderson possèdent une structure octaédrique lié par un atome centrale exemple (Al). Les atomes

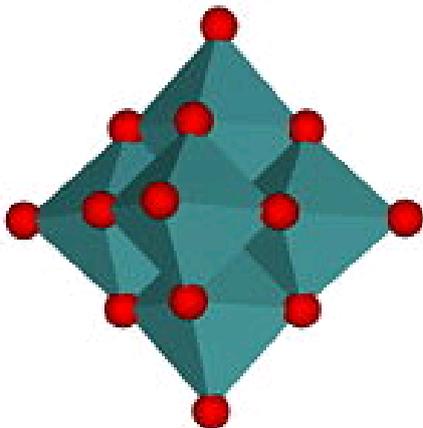
métalliques qui constituent le cadre (appelé «atomes additifs») sont généralement Mo, W et V. Lorsque plus d'un élément est présent, le groupe est appelé « un mélange d'additifs clusters ».



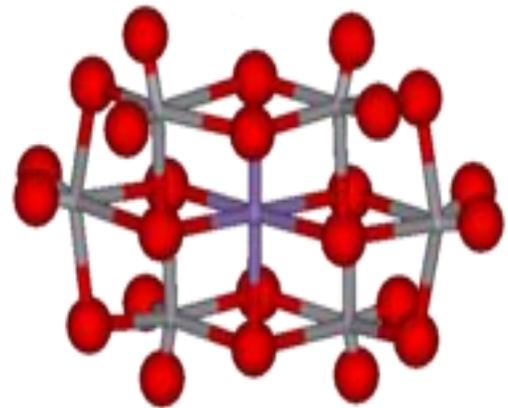
Structure Keggin



Structure Dawson



Structure Linqvist



Structure d'Anderson

Figure n°1 : Différentes structures des hétéropolyanions

Pour notre part nous nous sommes intéressés aux hétéropolyanions de type Dawson. Les dérivés de cette structure font l'objet de notre étude.

I-1-2 Structure de Dawson :

Cette structure a été établie pour la première fois en 1953 [1] par Dawson mais avait déjà proposée auparavant par Wells en 1945 [50] et elle a été affinée par d'Amour [51].

La structure est formée d'un empilement d'octaèdres autour d'un hétéroélément (P). L'association d'octaèdres MO_6 dans lesquels l'atome métallique est au centre et dont les sommets sont constitués d'atomes d'oxygène conduit à deux types de groupements.

- W_2O_{10} : groupement ditungstiques résultant de la mise en commun d'une arête (Fig n°2).
- W_3O_{13} : groupement tritungstique résultant de l'union de trois octaèdres mettant deux à deux une arête en commun (fig n° 3).

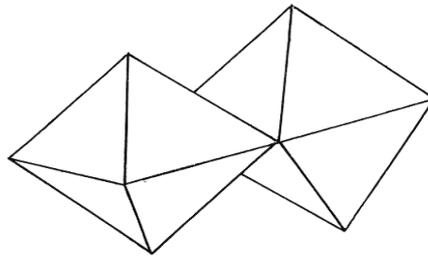


Figure n°2 : Représentation d'un groupement dimétallique

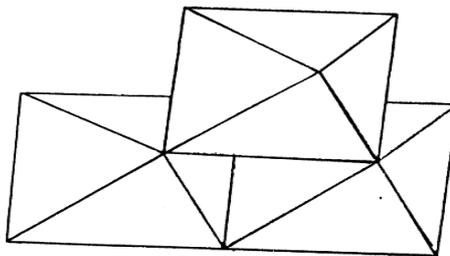


Figure n°3 : Représentation d'un groupement trimétallique

Un groupement tritungstique est lié à l'hétéroatome par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène commun aux trois octaèdres. Chaque octaèdre est lié à deux groupements ditungstiques différents par l'intermédiaire des atomes d'oxygène occupant les sommets. On aboutit finalement, à un demi-anion K_3PW_9 (Fig n°4.).

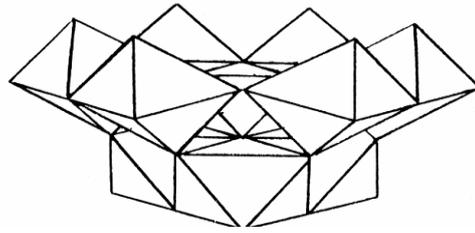


Figure n°4 : Structure d'un demi-anion PW_9

En s'appuyant sur la diffraction des rayons X, Dawson a montré que trois groupements ditungstiques s'unissent et se groupent autour de l'hétéroatome (atome de phosphore). Chaque groupement est lié à l'atome de phosphore par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène commun à deux octaèdres. Les groupements ditungstiques sont liés entre eux par des atomes d'oxygène latéraux.

L'assemblage de deux entités $K_3PW_9O_{31}$ conduit à l'espèce saturée $K_6P_2W_{18}O_{62}$ représentée par la figure n°5. La structure montre que les atomes métalliques se divisent en deux groupes :

- Six atomes (2×3) en position apicale. Les sites qu'ils occupent sont dits de type a.
- Douze atomes (2×6) en position équatoriale. Les sites qu'ils occupent sont dits de type b.

On connaît deux isomères de cet hétéropolyanion. L'isomère α , décrit ci-dessus, présente une symétrie D_{3d} . L'isomère β , résulte de la rotation d'un des deux groupement W_3O_{13} d'un angle de $\pi/3$ [52]. Dans ce complexe, chaque octaèdre d'un groupe tritungstique apical est lié à deux octaèdres d'un même groupement ditungstique, l'ensemble confère à cet isomère une symétrie D_{3h} . Les deux isomères possèdent des propriétés physicochimiques assez différentes pour être différencier.

Les formules des hétéropolyanions seront simplifiées dans le texte. Ainsi P_2W_{18} désignera le $K_6P_2W_{18}O_{62}, 14H_2O$

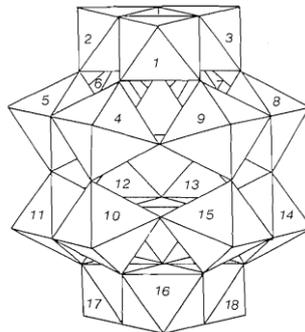


Figure n°5 : Structure de αP_2W_{18}

Une des plus importante propriété des hétéropolyanions réside dans leur capacité à perdre par hydrolyse partielle, selon le pH, un ou plusieurs groupes oxométalliques, formant ainsi des composés appelés lacunaires (schéma n°1).

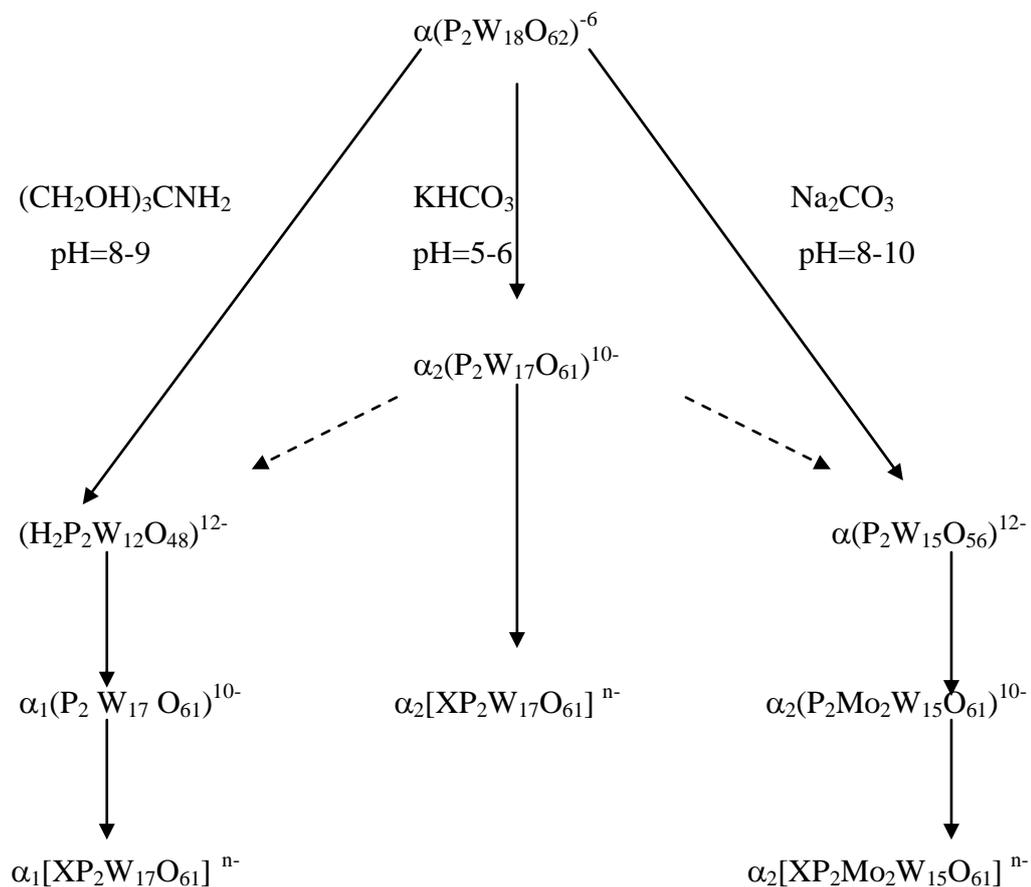


Schéma n°1: Dégradation alcaline de l'hétéropolyanion $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}$

Les composés lacunaires obtenus par dégradation alcaline feront l'objet de ligands pour la complexation de différents métaux lourds.

I-2 Membranes liquides émulsionnées (M L E)

I-2-1 Généralités sur les membranes liquides émulsionnées

Après une période de développement spécifique, les techniques membranaires [53-55] viennent maintenant s'ajouter à la panoplie de techniques de séparation et de purification existantes [56-58]. Ces techniques membranaires se posent aussi comme des techniques de choix pour la résolution de problématiques environnementales [59]. Par rapport aux procédés de séparation par membrane semi-perméables solides (ultrafiltration, dialyse, osmose inverse), les membranes liquides émulsionnées constituent une nouvelle technique de séparation très attrayante [60].

La première application de l'extraction par membrane liquide émulsionnée à l'échelle industrielle a été réalisée pour éliminer des traces de zinc dans les eaux usées de l'usine de textile à l'Autriche [61]. Depuis, plusieurs applications dans ce domaine de dépollution des eaux ont vu le jour [62-66]. L'extraction par MLE a aussi connu une large application dans d'autres domaines tels que :

- ◆ L'hydrométallurgie [67], extraction des produits médicaux tel que la pénicilline [68].
- ◆ Traitement des effluents gazeux ou liquide [69, 70-73].
- ◆ Récupération des composés précieux [74,75].
- ◆ Régénération des catalyseurs après réaction chimique [76,77], à titre d'exemple, des catalyseurs de type HPA ont été récupéré par la même procédure [78,79].

L'extraction par membrane liquide est une technique récente fondée sur les principes de l'extraction par solvant présentant l'originalité de mettre en œuvre simultanément les opérations d'extraction et de dés extraction. La technique de mise en œuvre consiste à émulsionner la phase aqueuse interne, appelée réceptrice (phase de dés extraction) dans la phase organique, appelée membrane. La membrane est composée de l'extractant ou transporteur, du tensio-actif et du diluant. L'émulsion obtenue est ensuite dispersée dans la phase aqueuse externe (phase à traiter). L'élément à récupérer subit ainsi un transfert de la phase aqueuse externe vers la membrane puis de la membrane vers la phase aqueuse interne.

L'extraction par membrane liquide émulsionnée présente des avantages et des inconvénients ; parmi les avantages on peut citer :

- ✓ Une très grande vitesse de transfert à cause d'une très grande surface spécifique.
- ✓ L'extraction et le stripping (la déséxtraction) se font, en même temps.
- ✓ Absence de saturation de l'extractant d'où la possibilité d'utiliser des concentrations beaucoup plus faibles qu'en extraction liquide-liquide classique. De ce fait, il est possible d'avoir recours à des extractants de synthèse, plus onéreux, mais également beaucoup plus sélectifs.

A côté de ces avantages, il existe un certain nombre d'inconvénients ou de contraintes qui sont comme suit :

- ✓ Aucune possibilité d'interposer une phase de lavage entre extraction et déséxtraction.
- ✓ Difficultés de mise au point du procédé, en particulier pour empêcher la rupture de l'émulsion au cours du transfert ; laquelle conduit à mélanger partiellement les deux phase aqueuses.
- ✓ Le phénomène de gonflement (swelling) dû au transfert de l'eau de la phase externe vers la phase interne, provoque une diminution de la concentration de soluté qui traverse la membrane.

I-2-2 Différents types de membranes liquides

Il existe deux types de membranes liquides : - Membranes liquides supportées
- Membranes liquides émulsionnées

Deux modes de mise en oeuvre ont été explorés, selon que la membrane liquide soit supportée ou émulsionnée. Nos travaux ont porté sur ce dernier type de membrane liquide.

Les deux types de membranes liquides sont définies comme suit :

* **Membranes liquides supportées** : Le terme membrane liquide supportée se réfère à des membranes solides poreuses contenant la phase organique. En imprégnant des pores fins d'un solide poreux avec un liquide approprié, des membranes hétérogènes stables peuvent être obtenues.

* **Membranes liquides émulsionnées** : Ce type de membranes consiste en une double émulsion eau/huile/eau ou huile/eau/huile dont la membrane interpose les deux phases adjacentes. La technique de mise en œuvre consiste à émulsionner, à grande vitesse, la phase aqueuse appelée phase interne dans une phase organique, appelée membrane. L'émulsion qui est composée de l'extractant ou transporteur, du tensioactif et du diluant. Cette émulsion est ensuite dispersée dans la phase externe contenant le soluté à extraire. La figure n° 6 représente les deux types de membranes liquides.

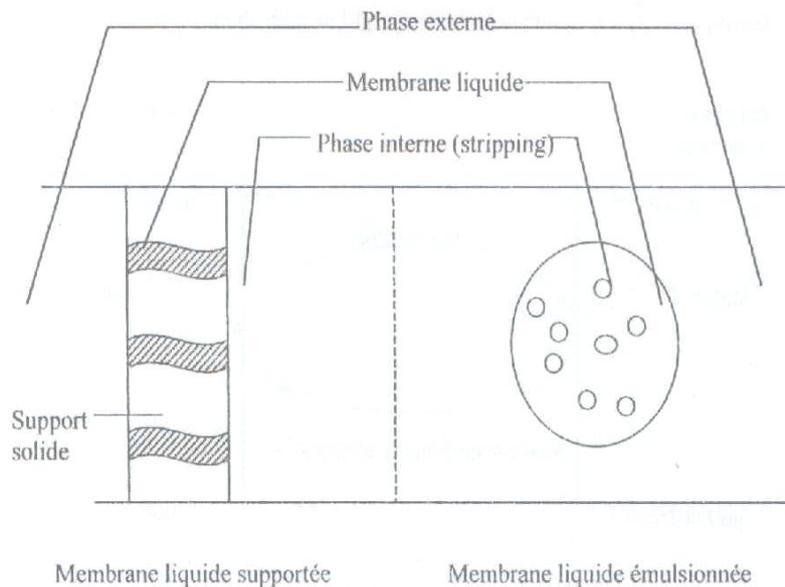


Figure n°6 : Différents Types de membranes liquides

I-2-3 Emulsions

I-2-3-1 Définition d'une émulsion [80]

L'émulsion est définie comme étant une suspension de particules liquides au sein d'une autre phase liquide non miscible.

La phase dispersée en suspension est à l'état de particules dont les dimensions varient selon les conditions de formation de l'émulsion.

I-2-3-2 Différents types d'émulsions [81]

Selon la nature de la phase dispersée, on distingue deux types d'émulsion : (figure n°7).

- Emulsion directe « huile dans l'eau » notée H/E. Dans ce cas le milieu dispersant est l'eau et l'huile est la phase dispersée.
- Emulsion inverse « eau dans l'huile » noté E/H. Pour la quelle la phase dispersée est l'eau. Notre intérêt a porté sur ce type d'émulsion.

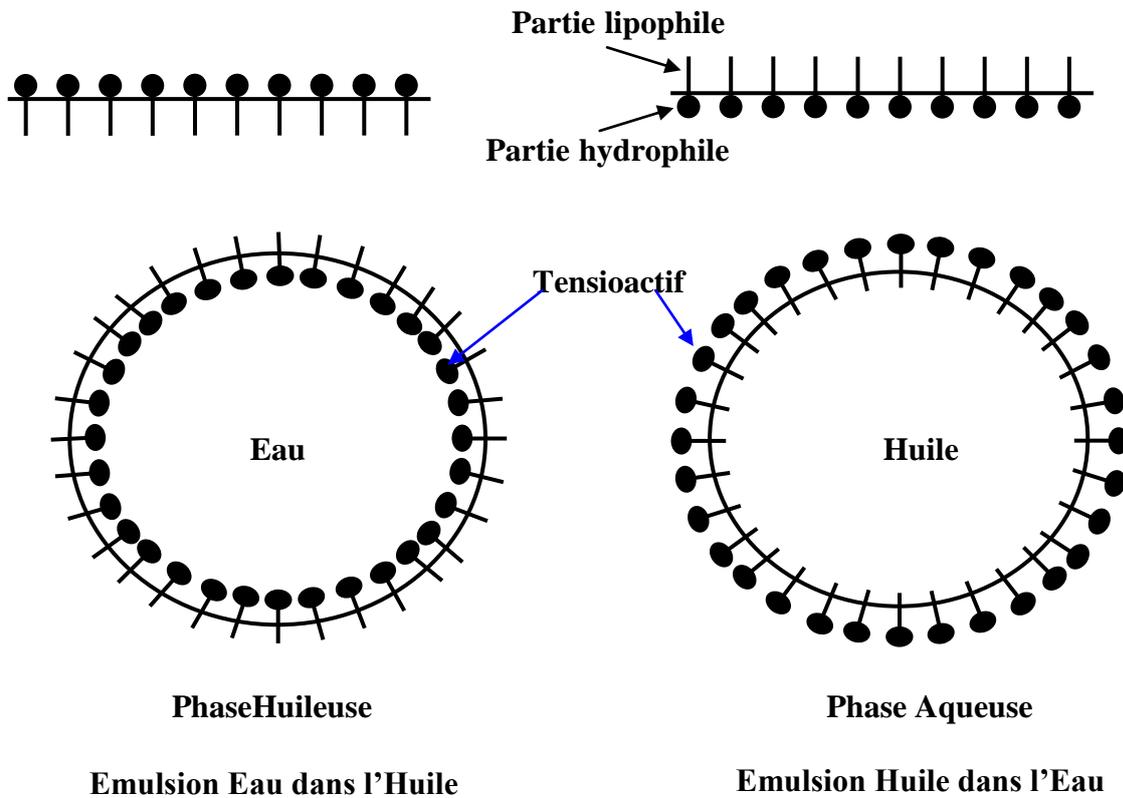


Figure n°7 : différents types d'émulsion

I-2-4 Tensioactifs

Les composés tensioactifs ou agents de surface, appelés en anglais surfactants (abréviation de **SUR**Face **ACT**ive **Age**NTS) ont, du fait de leur structure, la propriété de s'adsorber aux interfaces et donc de diminuer les tensions interfaciales. Les tensioactifs jouent un rôle essentiel dans la formation et dans la conservation des émulsions.

Les molécules tensioactives comportent deux parties de polarités différentes.

- une partie apolaire, hydrophobe et lipophile, présentant une affinité pour les huiles (soluble dans l'huile).
- Une partie polaire, hydrophile, présentant une affinité pour l'eau (soluble dans l'eau).

La partie lipophile est constituée d'une ou de plusieurs chaînes hydrocarbonées aliphatiques, linéaires, ou ramifiées, aromatiques ou encore alkyl-aromatiques.

Le caractère hydrophobe croît avec le nombre d'atomes de carbone et diminue avec le nombre d'insaturation [82].

La partie hydrophile, ou tête polaire, est constituée d'un ou de plusieurs groupements polaires, ioniques ou non ioniques.

Les agents tensioactifs sont classés en fonction de la nature de la partie hydrophile car elle gouverne leurs propriétés.

On distingue plusieurs types de tensioactifs [83] :

- ◆ **Tensioactifs anioniques** : Ils possèdent un ou plusieurs groupes fonctionnels ; ils s'ionisent en solution aqueuse pour fournir des ions organiques chargés négativement et sont responsables de l'activité de surface. Parmi les tensioactifs anioniques on peut distinguer :
alkylbenzènesulfonate, alcools sulfatés, alkylsulfates, alcools éthyliques sulfatés, dérivés phosphatés, etc.
- ◆ **Tensioactifs cationiques** : Ils possèdent un ou plusieurs groupes fonctionnels ; ils s'ionisent en solution aqueuse pour fournir des ions organiques chargés positivement. Parmi les importants produits de cette gamme, on distingue les amines grasses et leurs dérivés, ainsi que les sels d'ammonium quaternaires ($R_1-R_2-R_3-R_4$) NX.

- ◆ **Tensioactifs non ioniques** : Ils ne donnent pas lieu à des ions en solution aqueuse. Leur solubilité dans l'eau est due à la présence, dans la molécule, de groupements fonctionnels ayant une forte affinité pour l'eau. Le terme « non ionique » s'applique aux alcools et alkylphénols éthoxylés et/ou propoxylés, aux esters de polyols, esters de saccharose, alcanolamides grasses, etc.
- ◆ **Tensioactifs ampholytes** : Ce sont des molécules possédant un ou plusieurs groupements fonctionnels qui peuvent, selon les conditions du milieu, s'ioniser en solution aqueuse en conférant au composé le caractère surfacique anionique ou cationique. Acides aminés, esters et amines amino-sulfoniques sont des exemples de tensioactifs ampholytes.

I-2-4-1 Choix de tensioactif :

Pour réaliser une émulsion inverse(E/H), il est nécessaire d'utiliser un tensioactif à tendance lipophile. A l'inverse, pour réaliser une émulsion directe (H/E), le tensioactif requis doit être à tendance hydrophile. On définit ainsi la HLB (**H**ydrophilic to **L**ipohylic **B**alance) : Ce système imaginé par GRIFFIN en 1949[84] consistant à attribuer à chaque agent de surface, une valeur illustrant sa balance hydrophile-lipophile : La HLB qui varie de 0 à 20.

-La valeur (0) correspond à un produit totalement hydrophobe.

-La valeur (20) correspond à un produit totalement hydrophile.

Dans le cas d'émulsions de type(E/H), on utilise de tensioactifs de faible HLB ($HLB \leq 7$).

Pour des émulsions de type (H/E), on choisit des tensioactifs de plus forte HLB ($HLB \geq 8$).

Le choix du tensioactif doit également tenir compte des phénomènes physicochimiques (mouvements Browniens, diffusion moléculaires, attraction de Van der waals.....etc.) responsables de la déstabilisation des émulsions (floculation, coalescence).

I-2-5 Diluants

Le diluant représente le constituant principal d'un solvant d'extraction industriel (60 à 95%) et son coût est un facteur économique essentiel.

On a longtemps considéré qu'il s'agissait d'un constituant dont le rôle était surtout d'améliorer certaines propriétés physico-chimiques de l'extractant : masse volumique, viscosité, volatilité, tendance aux entraînements mécaniques, etc. Diverses études ont cependant montré que les diluants jouent un rôle fondamental dans la thermodynamique et la cinétique des échanges liquide-liquide[82].

On utilise comme diluant des mélanges complexes d'hydrocarbures issus de la distillation du pétrole. Les diluants polaires, favorisent l'homogénéité de la phase solvant (suppression ou retardement de l'apparition d'une troisième phase).

La performance de la membrane est favorisée par l'addition de diluants aromatiques et aliphatiques grâce à leur faible solubilité dans l'eau. Par conséquent, ils donnent à l'émulsion une grande stabilité.

I-2-6 Description du mécanisme de transport pour (MLE)

Dans le cas général, le transport global du soluté est la résultante d'une diffusion simple et d'un transport facilité qui se fait par l'intermédiaire d'une réaction réversible entre le soluté et le transporteur. Pour simplifier, nous considérons que la diffusion simple est un phénomène négligeable par rapport au transfert facilité. Ce-ci nous amène à proposer un mécanisme comprenant les étapes suivantes :

- 1- Diffusion du soluté dans le film stagnant de la phase externe (alimentation).
- 2- Réaction entre le soluté et le transporteur à la première interface (formation du complexe, extraction).
- 3- Diffusion du complexe (soluté-transporteur) à travers le film stagnant de la phase membranaire à la première interface.
- 4- Diffusion du complexe (soluté-transporteur) à travers le film stagnant de la phase membranaire à la dernière interface.
- 5- Décomplexation du complexe (dés-extraction) et régénération du transporteur.
- 6- Diffusion du soluté dans le film stagnant de la phase interne (réceptrice)

La figure n°8 décrit le mécanisme de transport.

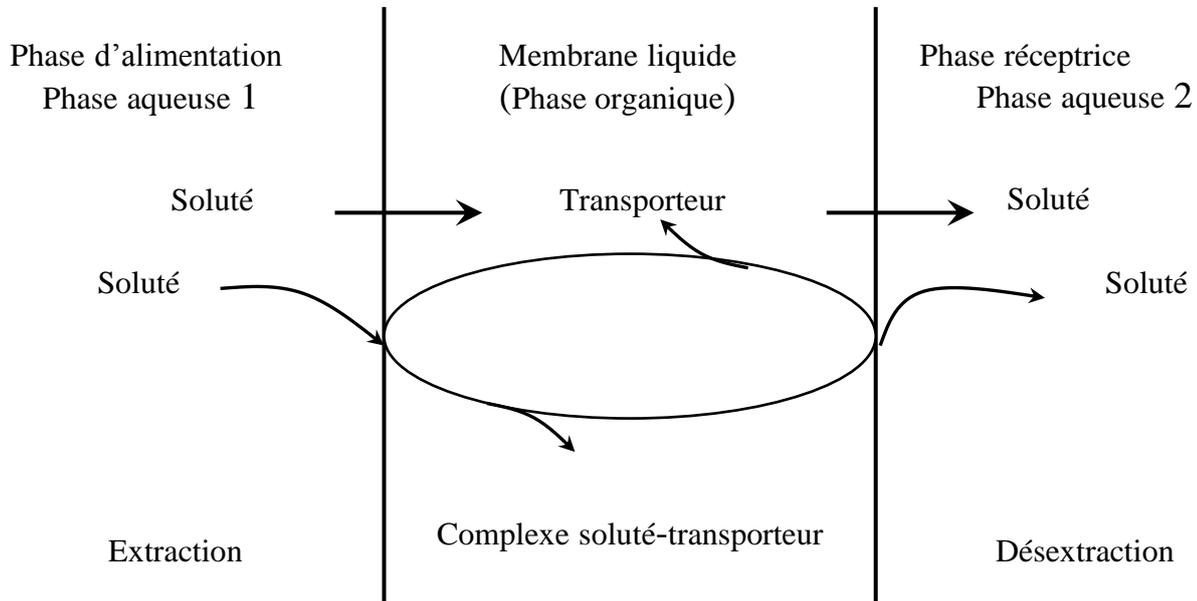


Figure n° 8 : Schéma du processus de transfert de soluté à travers une membrane liquide émulsionnée.

L'extraction par membrane liquide émulsionnée présente des avantages et des inconvénients ; parmi les avantages on peut citer :

- ✓ Une très grande vitesse de transfert due à une très grande surface spécifique.
- ✓ L'extraction et le stripping (la désélection) se font, au même temps.
- ✓ Absence de saturation de l'extractant d'où la possibilité d'utiliser des concentrations beaucoup plus faibles qu'en extraction liquide-liquide classique. De ce fait, il est possible d'avoir recours à des extractants de synthèse, plus onéreux, mais également beaucoup plus sélectifs.

A côté de ces avantages, il existe un certain nombre d'inconvénients ou de contraintes qui sont comme suit :

- ✓ Aucune possibilité d'interposer une phase de lavage entre extraction et désextraction.
- ✓ Difficultés de mise au point du procédé, en particulier pour empêcher la rupture de l'émulsion au cours du transfert, laquelle conduit à mélanger partiellement les deux phase aqueuses.
- ✓ Le phénomène de gonflement (swelling) dû au transfert de l'eau de la phase externe vers la phase interne provoque une diminution de la concentration de soluté qui traverse la membrane.

I-3 Capteurs électrochimiques

I-3-1 Généralités sur les capteurs électrochimiques

La détection d'une espèce chimique, ainsi que l'évaluation de sa concentration sont généralement réalisées à l'aide d'instruments d'analyse complexes tels que les chromatographes et les spectrophotomètres qui sont des instruments complexes, coûteux, et souvent volumineux. Il est donc impératif de développer des méthodes d'analyses à partir d'instruments simples, sélectifs et capables de délivrer en temps réel l'information, pour répondre à une demande croissante en moyen de contrôle et de mesure d'espèces chimique. Le besoin pressant des industries technologiques à disposer d'outils analytiques de ce genre a suscité ces dernières années le développement des capteurs.

Un capteur est un outil de mesure comprenant un élément chimique, doté de propriétés de reconnaissance moléculaire, étroitement couplé à un transducteur physique chargé de convertir le signal électrique de reconnaissance en une information quantifiable.

C'est dans ce but que les chercheurs ont axé leurs efforts à réaliser des électrodes modifiées [85,86] à partir de films organiques ou minéraux fonctionnalisés. Les polymères organiques ont été très étudiés compte tenu de la facilité à former électrochimiquement un dépôt stable et homogène à la surface d'une électrode. Outre leurs propriétés spécifiques propres, ils peuvent être fonctionnalisés par un grand nombre de composés ayant les propriétés sélectives ou catalytiques souhaitées. Compte tenu de la diversité des matériaux pouvant être formés, les électrodes modifiées donnent lieu à de nombreuses applications. L'une des applications importante est l'électroanalyse par le biais de la formation des capteurs chimiques ou biologiques [87].

La combinaison des propriétés spécifiques de reconnaissance moléculaire avec l'extrême sensibilité des transducteurs optiques, électrochimiques ou gravimétriques a conduit à l'émergence d'une nouvelle génération d'outils analytiques : les capteurs.

En cette dernière décennie, le développement des capteurs a connu une expansion majeure en raison des applications industrielles potentielles dans le domaine de l'environnement (dosage in situ des polluants) [88] et de l'analyse biomoléculaire. L'essor des technologies en microélectroniques a offert de nouvelles opportunités pour la miniaturisation de capteurs.

I-3-2 Identification d'un (bio)capteur

I-3-2-1 Définition

Un (bio)capteur est un outil analytique incorporant un élément sensible appelé (bio)récepteur intimement lié à un transducteur (Fig. n°10). Le (bio)récepteur est capable de reconnaître spécifiquement une substance cible, présente dans le milieu complexe à analyser. Grâce à son site particulièrement sélectif, il assure la reconnaissance moléculaire.

Le transducteur est un système qui mesure les modifications physico-chimiques engendrées par le (bio)récepteur, au contact de la substance cible, et les traduit en un signal électrique mesurable et interprétable. Le but d'un (bio)capteur est donc de produire un signal proportionnel à la concentration de l'espèce à détecter avec laquelle réagit le (bio)récepteur.

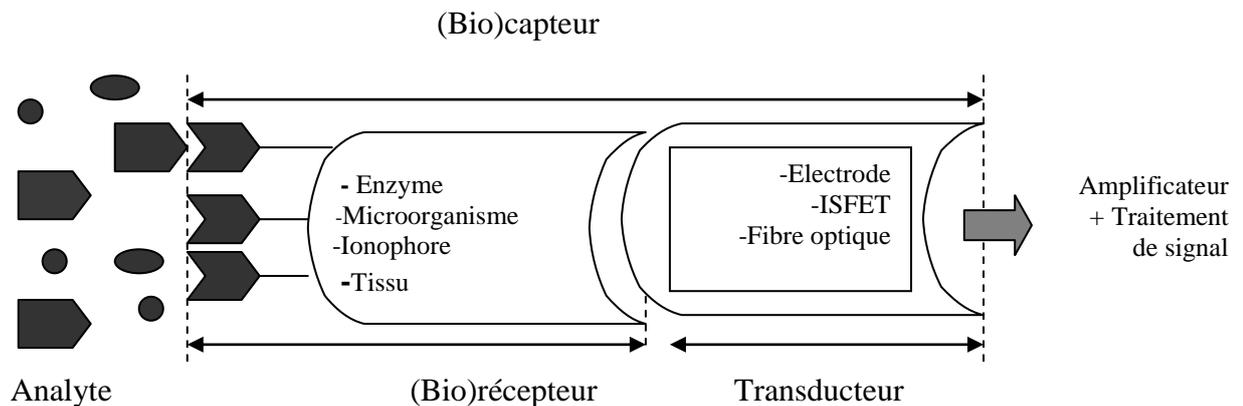


Figure n°10: Chaîne de mesure utilisant un (bio)récepteur

I-3-2-2 Principe

Un capteur (bio) chimique est un dispositif simple qui est en général constitué d'une partie chimiosélective, permettant la reconnaissance (bio)chimique, et d'un système transducteur, transformant l'interaction (bio)chimique en un signal électrique comme l'illustre la fig n° 10.

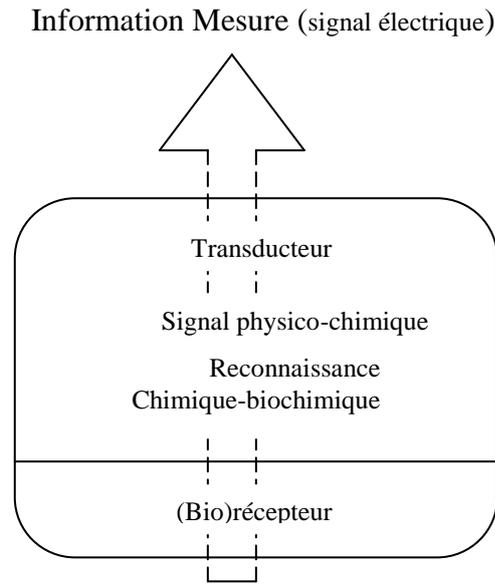
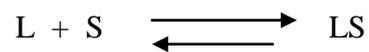


Figure n°10: Principe d'un capteur

I-3-2-3 Reconnaissance moléculaire

La reconnaissance moléculaire ou ionique requiert l'interaction sélective entre l'espèce de reconnaissance L et l'analyte S (l'élément à analyser) qui peut être un cation, un anion ou une espèce neutre. Elle va être conditionnée par la constante d'équilibre $K_{(T)}$ de la réaction à température T.



Cette constante d'équilibre est reliée à l'enthalpie libre standard ΔG°_T par la relation :

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T \Delta S^\circ_T = -RT \ln K_{(T)} \quad (1)$$

Si l'enthalpie libre standard ΔG°_T est négative, l'équilibre sera en faveur du complexe et la réaction de reconnaissance moléculaire sera possible. Cependant pour des valeurs très élevées de $K_{(T)}$ (typiquement $K_{(T)} \geq 10^4$ soit $\Delta G^\circ_T \leq -23$ kJ/mole à $T=298^\circ\text{C}$) la réaction sera irréversible et le capteur fonctionnera alors comme un dosimètre.

Les caractéristiques de l'interaction vont dépendre, non seulement de la nature des liaisons entre L et S qui vont de la covalence à la liaison hydrophobe en passant par la liaison hydrogène, les forces électrostatiques et les liaisons de Van der Waals, mais aussi de l'aspect géométrique de cette rencontre. En effet, la formation sélective d'un complexe LS est d'autant mieux réussie que L et S sont complémentaires à la fois en taille et en forme et de point de vue énergie de sites [89].

I-3-2-4 Transducteurs

Le transducteur va assurer l'exploitation du signal émis par le récepteur au contact de la substance cible. Suivant le type de réaction et les substances libérées ou consommées, on choisira le transducteur approprié.

Le tableau n°1 représente les différents effets de la reconnaissance, les modes de transduction possibles ainsi que les transducteurs correspondants.

Tableau n°1: Relations entre reconnaissance et mode de transduction

Effet de la reconnaissance	Mode de transduction	Transducteur
Modification de la concentration	Ampéromètre Potentiomètre	Electrode ampérométrique Electrode potentiométrique
Modification du potentiel Red-dox	Potentiomètre	Electrode potentiométrique ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor)
Modification de la conductivité	Conductimètre	Cellule conductimétrique
Modification optique	Capteurs optiques	Fibre optique, interféromètre
Modification de masse	Capteurs piezoélectriques	Electromicrobalance à quartz (EQCM), onde acoustique de surface
Modification des propriétés électriques	Capteurs capacitifs et impédimétriques	Eléctrode métallique Hétérostructure type Si/SiO ₂

Les performances d'un capteur sont conditionnées par la fixation de la molécule de reconnaissance sur le transducteur. De cette fonctionnalisation du transducteur dépendra la sélectivité, le temps de réponse et la durée de vie du capteur [90].

I-3-2-5 Immobilisation du récepteur

L'immobilisation stable et reproductible de substances reconnaissantes à la surface de l'électrode, avec rétention totale de leurs propriétés spécifiques est un problème crucial. En effet, la conception du capteur nécessite l'immobilisation du capteur sur le transducteur.

D'une manière générale la méthode d'immobilisation de la surface active joue un rôle très important vis-à-vis des performances du capteur.

I-3-3 Fonctionnalisation du capteur

Pour sensibiliser un capteur à des espèces ioniques, on dépose une membrane sensible sur la surface isolante de ce dernier, cette méthode de fonctionnalisation des capteurs est la plus simple à mettre en œuvre et la plus exploitée [90]. De très grandes variétés de membrane ont été utilisées allant des électrolytes solides inorganiques (verres alumino , boro silicate, CaF_2 ...ect.) aux polymères organiques(PVC, Siloprène, Polysilosane). Le rôle de la membrane est de présenter une barrière de diffusion la plus faible possible à l'espèce à doser et la plus importante aux autres ions. Les membranes les plus répandues sont les membranes polymères plastifiées contenant une molécule cage et plus précisément un ionophore. Ces molécules complexent sélectivement l'ion à doser. C'est cette procédure qui va être appliquée dans notre cas.

I-3-4 Classification des capteurs chimiques

Les capteurs chimiques sont classés en trois catégories :

- Capteurs d'espèces ioniques ou moléculaires en solution
- Capteurs de composition gazeuse
- Capteurs chimiques par voie optique.

I-3-4-1 Capteurs d'espèces ioniques ou moléculaires en solution

Ces capteurs permettent la détection en continu des espèces ioniques en milieu liquide. La plupart sont basés sur des méthodes de détection électrochimiques, ces capteurs sont classés en trois catégories suivant le mode de détection : potentiométrique, ampérométrique et conductométrique.

a) Les capteurs potentiométriques

L'utilisation de ces capteurs potentiométriques [91,92] repose sur la détermination de la différence de potentiel qui s'établit entre une électrode de mesure associée à une électrode de référence (électrode dont le potentiel reste constant et reproductible quel que soit le milieu dans lequel elle est plongée). Cette différence de potentiel est fonction de l'activité de l'ion spécifique présent dans l'électrolyse. Plusieurs chercheurs [93,94] ont travaillé sur cette méthode de détection et ont trouvé des résultats satisfaisants.

b) Les capteurs ampérométriques

L'ampérométrie est une technique qui repose sur la détection de l'intensité du courant qui traverse une cellule électrochimique dans des conditions déterminées : l'intensité de ce courant est fonction notamment de la concentration des espèces électroactives consommées ou produites lors de la réaction électrochimique et du potentiel imposé. Un capteur ampérométrique établit alors un transfert de charges entre les espèces électroactives lors de leur oxydation ou réduction à la surface de l'électrode et du capteur. La variation résultant du potentiel de la surface, qui est directement proportionnelle à la concentration de l'analyte au milieu de dosage, est détectée par le capteur. Un étalonnage préalable est effectué, dans les mêmes conditions, au moyen de solution contenant des concentrations connues de l'analyte à déterminer, il permet de déduire la concentration inconnue [95].

c) Les capteurs conductimétriques

La conductimétrie est une technique électrochimique alternative aux techniques courantes utilisées dans le domaine des capteurs, à savoir l'ampérométrie et la potentiométrie. Elle a été beaucoup plus appliquée à la conception de biocapteurs et de capteurs chimiques [96,97].

I-3-4-2 Les capteurs de composition gazeuse

Ces capteurs sont essentiellement utilisés pour la détection de gaz intervenant dans la décomposition des hydrocarbures (O_2 , CO_x , SO_x , CH_x ...). Leurs applications concernent différents secteurs d'activités, tels que l'industrie chimique, l'automobile, la métallurgie, l'industrie agroalimentaire et le domaine biomédical.

I-3-4-3 Les capteurs à fibres optiques

Il existe deux types de capteurs à fibre optique :

Les capteurs extrinsèques et les capteurs intrinsèques.

Lorsque la fibre optique ne sert qu'au transport de l'information, on parle de capteur extrinsèque ; lorsque la fibre sert à la fois au transport de l'information et de partie sensible du détecteur, on parle alors de capteur intrinsèque. Parmi les capteurs extrinsèques se trouvent les dispositifs spectroscopiques. D'autres systèmes utilisant un milieu intermédiaire ont été développés [98]. Ce milieu est un matériau sélectif changeant d'indice d'absorption ou d'absorption optique au contact d'un gaz. La lumière transmise change d'intensité suivant la quantité de gaz absorbé.

Les capteurs intrinsèques à fibre optique sont réalisés en remplaçant la gaine de silice par un matériau sensible à une espèce chimique. Lorsque l'indice ou l'absorption optique de la gaine change, les conditions de guidage sont modifiées. L'inconvénient de cette méthode est la fragilité de la fibre lorsque la gaine de silice est enlevée [99].

I-3-5 Méthode des impédances

Les méthodes électro-analytiques sont des techniques de mesure et de contrôle des signaux électriques appliqués aux électrodes qui ne modifient pas le contenu initial de la cellule. En général toutes les méthodes consistent à imposer un signal prédéfini et à mesurer la réponse du système [100]. Une série de méthodes sont connues et sont déjà citées ; la méthode qui constitue l'objet de notre travail pour le dosage de cobalt est celle des impédances. Elle est appliquée pour l'étude des mécanismes réactionnels [101-103], à la caractérisation des couches superficielles et à la mesure de la vitesse de corrosion. Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Le mode d'élaboration et de la mise en œuvre du capteur impédancémétrique est décrit comme suit :

I-3-5-1 Elaboration d'un capteur impédancémétrique

Lors de l'emploi de techniques non stationnaires, le système électrochimique est soumis à une perturbation qui déplace les réactions de leurs états stationnaires. Comme les divers processus élémentaires évoluent à des vitesses différentes, la réponse du système peut être analysé afin de disséquer le processus électrochimique global en plusieurs étapes élémentaires. Parmi ces techniques non stationnaires, nous allons utiliser la technique des impédances pour l'étude des membranes sélectives.

➤ Dispositif expérimental

Pour le transport ionique à travers la membrane, on doit donc utiliser :

1) Un système de cellule à trois électrodes :

- a- Electrode auxiliaire ou contre électrode : permettent au courant de traverser la cellule, elle est constitué d'un fil en platine, sa surface doit être au moins égale à celle de la partie active de l'électrode de travail.
- b- Electrode de référence : c'est une électrode au calomel saturé par le KCl, son potentiel est fixe, d'où toute modification dans la cellule est due à l'électrode indicatrice. Elle est placée juste près de cette électrode afin de limiter les erreurs dues à la chute ohmique.

c- Electrode de travail : à la quelle se produit le processus électrochimique étudié, présentant une surface de $0,25\text{cm}^2$ parcourue par un courant électrique venant du potentiostat.

2) Un potentiostat-galvanostat :

Le voltalab 40 est un système dynamique qui combine l'exécution et facilite l'utilisation exceptionnelle. Il permet, d'une part, d'imposer la polarisation stationnaire E_0 , et d'autre part, de superposer à E_0 la perturbation sinusoïdale de faible amplitude.

3) Un analyseur de fonction de transfert

L'analyseur de fonction de transfert (AFT) comprend un générateur qui envoie la perturbation sinusoïdale en tension $\Delta E(t)$ vers le potentiostat à une fréquence de perturbation variant généralement de 100 KHz à 10 Mhz.

Il détermine les parties réelles et imaginaires des potentiels et courants, puis par division, calcul l'impédance Z du système électrochimique.

4) Un micro-ordinateur

Les données calculées auparavant sont transférées dans la mémoire d'un ordinateur où elles seront acquises et traitées par un logiciel (VoltaMaster4) installé sur ce dernier, qui pilote le (AFT) afin de tracer le diagramme de Nyquist.

II: Synthèse des hétéropolyanions et caractérisation par spectroscopie infrarouge

II-1 Introduction:

Les hétéropolyanions lacunaires monovacants $(\alpha\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61},n\text{H}_2\text{O})^{10-}$ et $(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{O}_{61},n\text{H}_2\text{O})^{10-}$ sont obtenus par une chaîne de réactions à partir de la substance mère $(\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62},n\text{H}_2\text{O})^{6-}$ selon le mode décrit par R.Contant et J.P.Ciabrini. Ces hétéropolyanions lacunaires insaturés se prêtent à une addition d'ions métalliques ($\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{pb}^{2+}, \text{Al}^{3+}$), sous forme de nitrates, conduisant ainsi à de nouvelles espèces métalliques saturées.

Les principales étapes de préparation sont les suivantes :

II-2 Préparation de l'hétéropolyanion saturé ($\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}$):

1000g de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissous dans 2000ml d'eau et 850 ml d' H_3PO_4 concentré (85%) sont maintenus à ébullition à reflux pendant 4 heures. La solution d'abord incolore, devient de plus en plus jaune au fur et à mesure que la réaction se fait. A la fin du temps de réaction, la solution est refroidie à température ambiante, le produit formé est précipité par 200g de NH_4Cl solide, récupéré par filtration puis redissous dans 1000ml d'eau (en chauffant entre 40 et 50°C). La solution obtenue est abandonnée à température ambiante. Après 48 heures, l'isomère le moins soluble apparaît ; il s'agit de l'isomère β qui sera récupéré dans sa totalité au bout de cinq jours par filtration.

Au Filtrat sont ajoutés 150g KCl solide. Le précipité est redissous dans 1000 ml d'eau chaude. Lors du refroidissement, un sel blanc se dépose sous formes d'aiguilles ; il s'agit de $(\text{K}_{14}\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}, n \text{H}_2\text{O})$ qui sera éliminé par filtration. L'addition de 80g de KCl au filtrat permet d'obtenir l'isomère (α). Les quantités obtenues sont :

40g de $\text{K}_{14}\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}, n \text{H}_2\text{O}$.

75g de $\beta(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

600g de $\alpha \text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

La principale réaction chimique qui a lieu est:



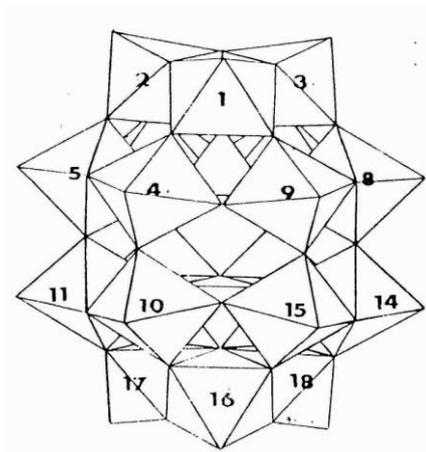


Figure n°11: structure de P_2W_{18}

II-3 Préparation des hétéropolyanions lacunaires:

II-3-1 Préparation de $\alpha_2P_2W_{17}$:

L'hydrolyse de l'hétéropolyanion αP_2W_{18} à pH=6 sous l'action d'une base (l'hydrogencarbonate de potassium), conduit à l'obtention d'un composé lacunaire monovacant par élimination d'un groupe oxometalique WO_4^{2-} de site (a) (fig n°12).

Mode opératoire:

140g de sel potassium $\alpha K_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 16H_2O$ dissous dans 700 ml d'eau sont traités par 300 ml de $KHCO_3$ (1M). $\alpha_2P_2W_{17}$ qui précipite sous forme de poudre blanche est récupéré par filtration, lavé au KCl saturé puis séché à l'alcool. A la fin, on obtient 100g du produit.

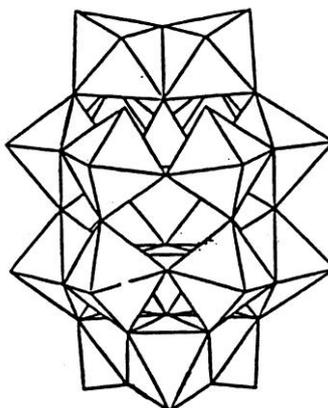


Figure n°12: structure de $\alpha_2P_2W_{17}$

II-3-2 Préparation de P_2W_{15} :

Il est obtenu par l'hydrolyse de αP_2W_{18} en milieu alcalin. Un des deux groupements W_3O_{13} est éliminé pour obtenir ce complexe trivacant (fig n°13).

Mode opératoire:

40g de αP_2W_{18} sont dissous dans 150ml d'eau. 30g de $NaClO_4$ solide sont ajoutés à cette solution (pour éliminer K^+). Après cinq minutes d'agitation, le $KClO_4$ formé est laissé décanter, Puis éliminé par filtration.

Le filtrat est traité par 200ml d'une solution molaire de Na_2CO_3 . P_2W_{15} précipite presque immédiatement sous forme laiteuse. Il est récupéré par filtration, lavé par 20 ml de $NaCl$ 1M, puis séché à l'alcool.

Rendement : 22g de $Na_{12}P_2W_{15}O_{56} \cdot 22H_2O$.

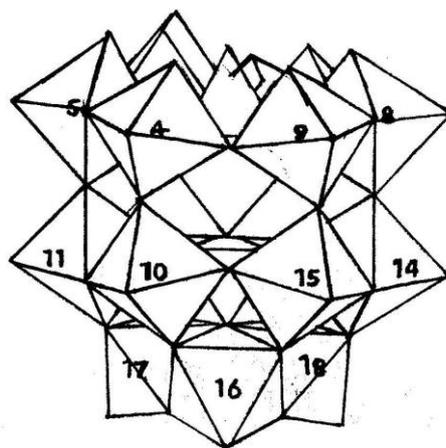


Figure n°13: structure de P_2W_{15}

II-3-3 Préparation de $P_2W_{15}Mo_2$:

Ce composé mixte monovacant résulte de l'addition de molybdène sur P_2W_{15} , à $pH = 4 - 5$ suivant la réaction:



Les deux atomes de molybdène ne peuvent se fixer qu'en site a pour combler partiellement les sites vacants de P_2W_{15} . Le nouveau composé obtenu est par conséquent monovacant (figure n°14).

Mode opératoire:

18g de $\text{Na}_{12}\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}$, $22\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 200ml de LiCl [1M] et 4ml de HCl [1M]. A cette solution on ajoute simultanément 8ml de Li_2MoO_4 1M et 20ml de HCl [1M], le pH est alors égal à 4,5. Le produit formé est précipité par 80ml de KCl demi-saturé, filtré, lavé à l'alcool puis séché à l'air. On obtient 17g de $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{O}_{61}, 18\text{H}_2\text{O}$.

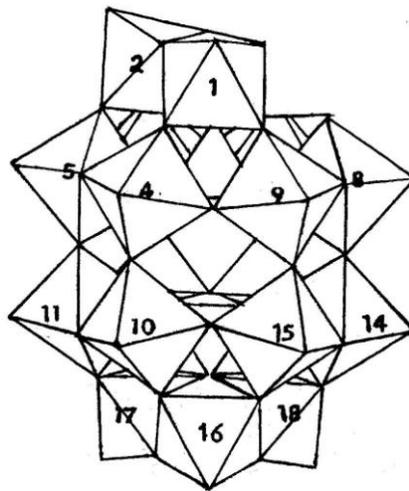


Figure n°14: structure de $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2$

II-4 Préparation des complexes métalliques $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{X}$ et $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Al}^{3+}$):

Mode opératoire:

A une solution de 10ml de nitrate $\text{X}(\text{NO}_3)_2$; tel que ($\text{X}=\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$) et $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ où $\text{Y}=\text{Al}^{3+}$, de 0,1M et 30ml d'eau, les HPA lacunaires P_2W_{17} et $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2$ sont ajoutés peu à peu. Après 10min d'agitation les composés formés sont précipités par 20ml de solution de KCl saturé. Les produits obtenus sont récupérés par filtration, lavés à l'éthanol puis séchés.

II-5 Caractérisation par spectroscopie infra-rouge(I.R):

L'infra-rouge est une méthode d'identification et d'analyse qualitative. A l'aide d'un spectre infra-rouge, on peut se renseigner sur la présence ou l'absence de groupes fonctionnels et sur la disposition des groupes spécifiques au sein de la molécule[104]. L'énergie de rayonnement I.R est insuffisante pour exciter des transitions électroniques, mais induit des transitions vibrationnelles. Un spectre I.R est caractérisé par des pics d'absorption étroits, très rapprochés, qui résultent de transition entre les différents niveaux quantiques de vibrations. Cependant, dans les échantillons liquides ou solide, l'absorption I.R s'observe non seulement pour des molécules organiques mais aussi pour des complexes métalliques liés par covalence qui sont généralement actifs dans la région infrarouge de grandes longueurs d'ondes; c'est le cas à titre indicatif, des HPA de type Dawson. Pour ces derniers, l'interprétation des spectres nécessite la connaissance de quelques données générales sur leurs modes vibrationnels.

Les attributions données reposent toutes sur les travaux réalisés par C. Rocchioli et Thouvenot[105]. Ils suggèrent la séparation de l'édifice anionique en parties distinctes (tétraèdre PO_4 et octaèdres MO_6) qui sont supposés vibrer séparément.

Il faut savoir que dans les HPA, il existe quatre types d'atomes d'oxygène O_a, O_b, O_c, O_d .

- O_a lié à l'atome de phosphore et à trois octaèdres.
- O_b assurant la liaison entre deux groupements trimétalliques.
- O_c Commun à trois octaèdres d'un groupement trimétallique et lié à O_a .
- O_d oxygènes terminaux liés à chaque octaèdre.

Or, dans αP_2W_{18} on a deux types de liaisons M- O_b -M:

- M- O_b -M faisant intervenir un atome d'oxygène pour assurer l'assemblage des demi-anions PW_9 .
- M- O_b -M faisant intervenir un atome d'oxygène pour assurer la liaison entre deux octaèdres de deux groupements di-tungstiques différents. Les principales transitions des HPA de type Dawson sont regroupées dans le tableau suivant:

Tableau n°2: Principales transition des HPA

Vibrations	Fréquences (cm ⁻¹)
POaW	1000-1100
WOd	900-950
WObW	830-890
WocW	750

Les spectres I.R ont été enregistrés en phase solide dans le KBR sur un spectrophotomètre IR-408infrared (Shimadzu). Les spectres I.R des différents composés sont illustrés sur les figures n° (15, 16 et17) et les principales transitions de chaque complexe sont regroupées dans le tableau n°3.

**Tableau n°3 : Principales fréquences de vibration en I.R
des hétéropolyanions étudiés**

Produits	Fréquences I.R (cm ⁻¹)			
	λasP-Oa	λasM=Od	λasM-Ob-M	λasM-Oc-M
αP ₂ W ₁₈	1100,1000	950	900	780
α ₂ P ₂ W ₁₇	1100,1050,1000	950	900	800
P ₂ W ₁₅ Mo ₂	1100,1060,1000	950	890	800-760
P ₂ W ₁₅ Mo ₂ Ni	1080,1000	960	900	800
P ₂ W ₁₅ Mo ₂ Co	1090,1015	950	900	800
P ₂ W ₁₅ Mo ₂ Pb	1100,1000	950	–	–
P ₂ W ₁₅ Mo ₂ Al	1100,1000	950	900	–
α ₂ P ₂ W ₁₇ Ni	1080,1000	950	895	800
α ₂ P ₂ W ₁₇ Pb	1090,1000	950	900	800
α ₂ P ₂ W ₁₇ Co	1090,1015	950	920	800
α ₂ P ₂ W ₁₇ Al	1000,1100	950	900	-

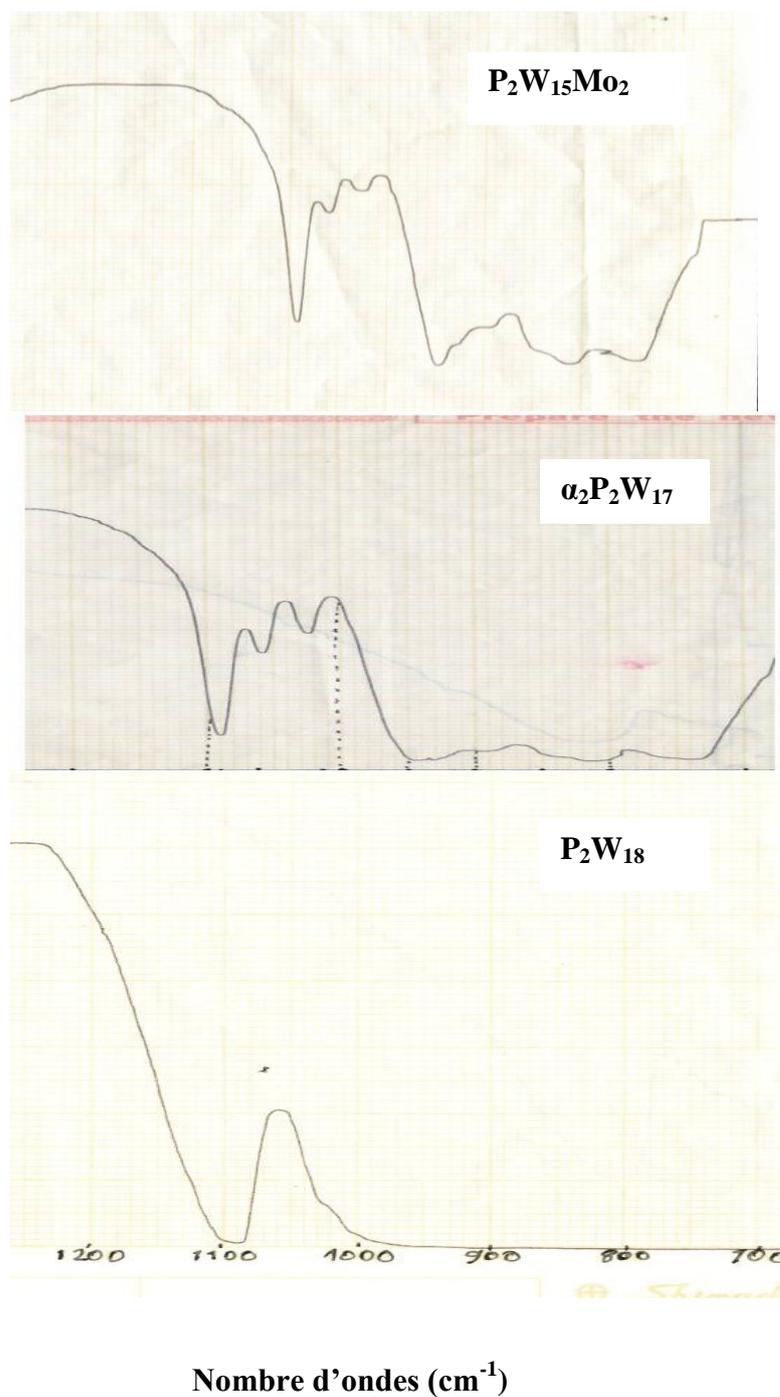


Figure n°15: Spectres I.R du composé saturé $\alpha_2P_2W_{18}$
 Et ses composés lacunaires $\alpha_2P_2W_{17}$ et $P_2W_{15}Mo_2$

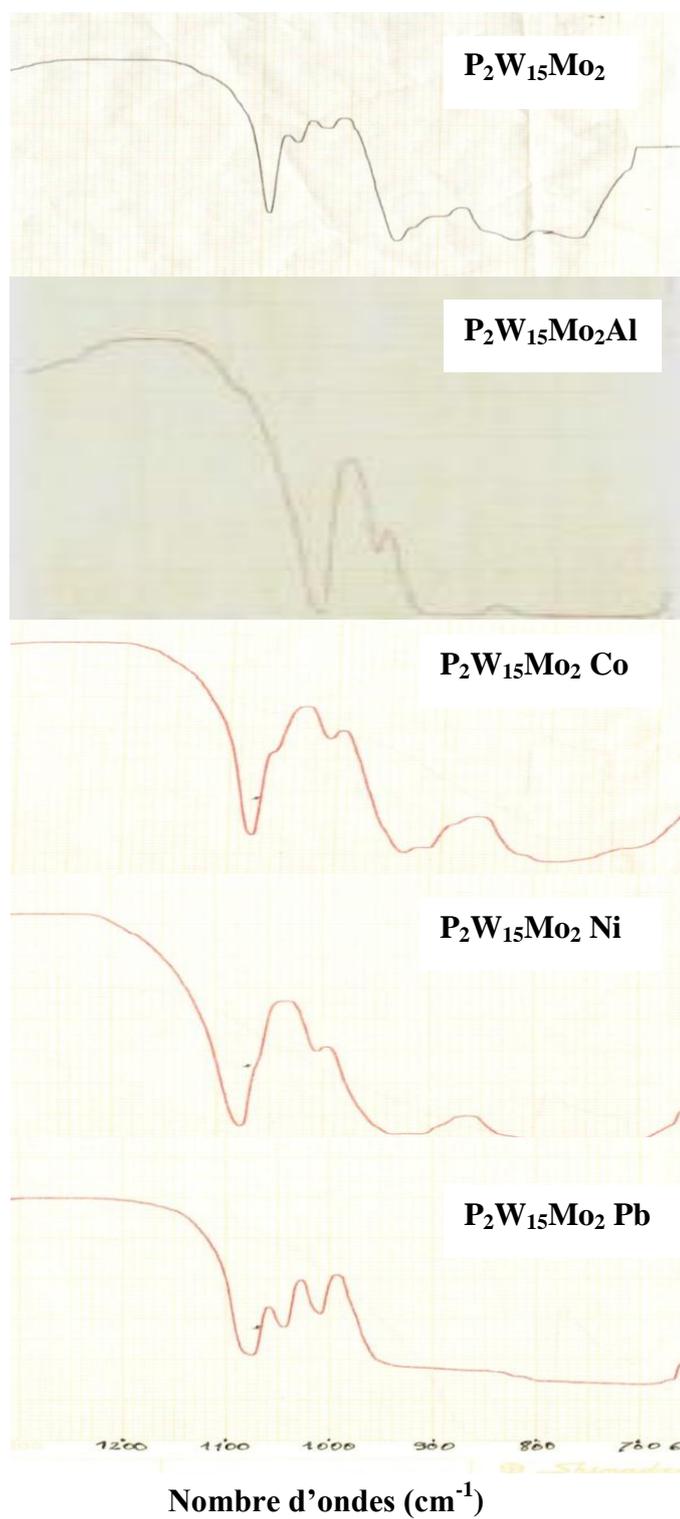
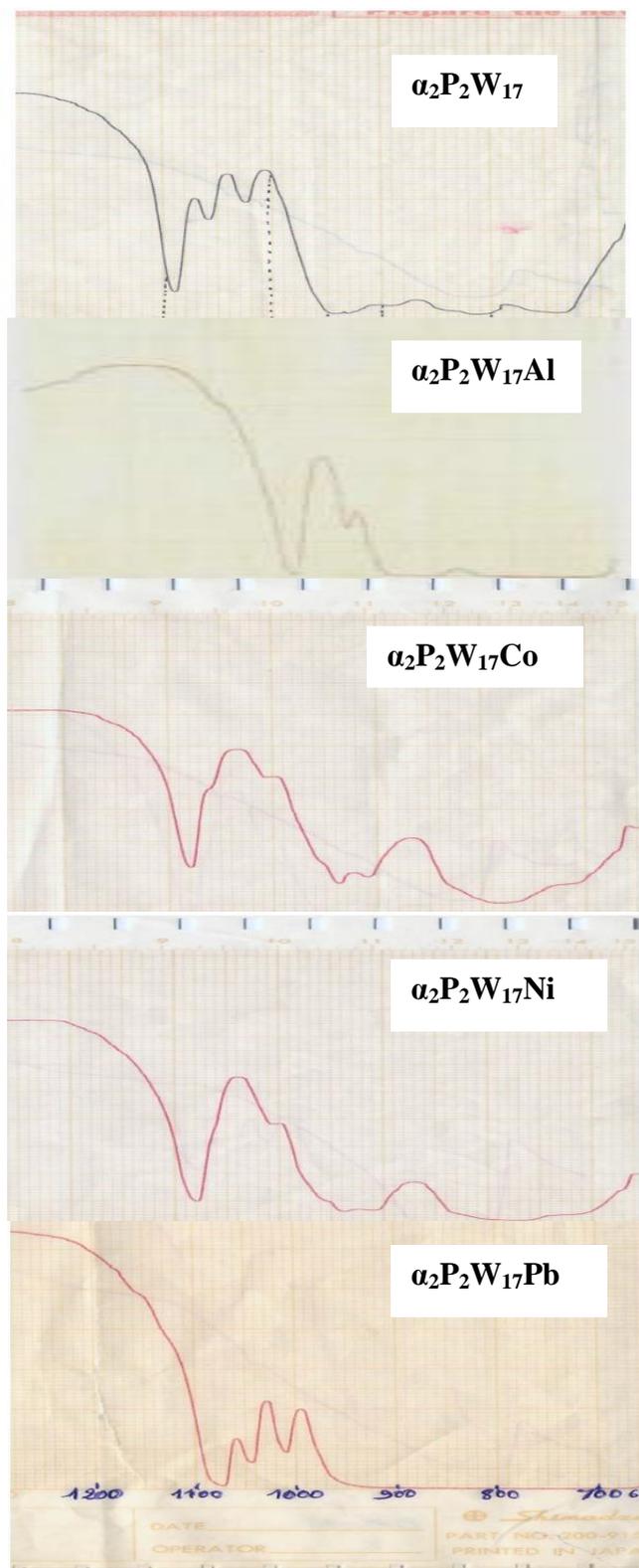


Figure n°16 : Spectres I.R du composé lacunaire $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2$ et ses complexes avec (Co,Ni,Pb,Al)



Nombre d'ondes (cm⁻¹)

Figure n°17: Spectres I.R du composé lacunaire $\alpha_2P_2W_{17}$ et ses complexes avec (Co,Ni,Pb,Al)

Résultats et discussions:

Les bandes d'absorption apparaissant sur tous les spectres sont caractéristiques d'une structure de Dawson. D'après les figures n°15, 16 et 17, on remarque que les spectres I.R des composés lacunaires $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}$ et $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2$ sont différents de celui du composé saturé $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}$, sa bande de vibration P-O est située à 1100, 1000 cm^{-1} . Par contre pour les composés lacunaires, il y'a apparition d'une bande supplémentaire située à 1050 cm^{-1} . Cette bande supplémentaire est attribuée par Delcheff et al [106] à une perturbation du vibreur PO_4 se trouvant dans le voisinage de la lacune. Cette bande disparaît pour les complexes d'addition $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{X}$ et $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{X}$ ($\text{X}=\text{Ni}^{2+}$, Co^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+}) où la bande P-O devient analogue à celle observée sur le spectre du composé saturé $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}$. Il semblerait donc que l'addition des éléments métalliques ($\text{X}=\text{Ni}^{2+}$, Co^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+}) sur les composés lacunaires a tendance à combler les lacunes de ces composés conduisant ainsi à de nouvelles espèces saturées.

III: Etude de la stabilité des complexes par spectroscopie UV-visible

L'étude de la stabilité des complexes par une technique d'analyse quantitative qui est la spectroscopie UV-visible, constitue un moyen de caractérisation des complexes formés. Cette partie a pour but d'optimiser les paramètres favorisant la réaction de complexation des métaux suivants : Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , par les HPA lacunaires $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2$ et $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}$. Ces métaux sont susceptibles d'être présents dans les eaux polluées.

L'étude a porté essentiellement sur l'influence du pH du milieu réactionnel sur la réaction de complexation et sur l'influence du temps sur la stabilité des complexes considérés. Cette étude permet de dégager la forme analytique (détermination de la stoechiométrie de la réaction et calcul des constantes de stabilité) de chaque complexe formé, en appliquant des méthodes de calcul statistiques : méthode des séries isomolaires, méthode de saturation et méthode de déplacement d'équilibre.

Les mesures ont été réalisées sur un spectrophotomètre UV visible (TECH COM. Programmable).

La solution du cation métallique a été préparée à partir de sels commerciaux de qualité pour analyse:

$[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}]$; $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}]$; $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}]$; $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}]$.

Les solutions tampon ont été préparées à partir des solutions CH_3COOH (0,1M) et CH_3COONa (0,1M) pour le milieu acide ; NH_4OH (0,1M) et NH_4Cl (0,1M) pour le milieu basique.

III-1 Influence du pH sur la formation des complexes :

Pour commencer l'étude, nous avons procédé arbitrairement avec un mélange équimolaire HPA/Métal.

Cette étude a été effectuée à différents pH (acides et basiques) en faisant un balayage UV-Visible. Les solutions étudiées ont été préparées comme suit :

- 5ml de solution tampon
- 5ml de solution ligand (HPA lacunaire) à une concentration donnée
- 5ml de solution du métal à complexer de même concentration que celle du ligand.

La solution de référence est constituée de:

- 10ml de solution tampon correspondant
- 5ml de solution de ligand

Les résultats obtenus pour les différents complexes sont regroupés dans les tableaux suivants:

Tableau n°4: Variation de l'absorbance des complexes ($\alpha_2P_2W_{17}X$)ⁿ⁻ (X=Co²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Al³⁺) en fonction du pH

pH		3	4	5	6	8	9	10	11
Co ²⁺	ABS	0,298	0,217	0,210	0,771	0,340	1,001	0,389	0,379
	λ(nm)	217	384	323	321	213	311	292	292
Ni ²⁺	ABS	0,269	0,241	0,255	0,813	0,269	0,984	0,333	0,493
	λ(nm)	215	302	323	321	216	308	228	287
Pb ²⁺	ABS	0,279	0,331	0,561	0,820	1,210	2,188	2,361	2,595
	λ(nm)	320	317	316	314	310	312	301	303
Al ³⁺	ABS	0,575	0,708	0,553	1,116	0,558	0,777	0,805	0,824
	λ(nm)	318	313	313	312	311	259	277	292

Tableau n°5: Variation de l'absorbance des complexes ($\alpha_2P_2W_{15}Mo_2X$)ⁿ⁻ (X=Co²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Al³⁺) en fonction du pH

pH		3	4	5	6	8	9	10	11
Co ²⁺	ABS	0,184	0,138	0,280	0,615	0,430	0,890	0,642	0,856
	λ(nm)	301	316	314	312	310	304	302	301
Ni ²⁺	ABS	0,112	0,197	0,332	0,713	0,369	0,992	0,882	0,822
	λ(nm)	324	315	314	310	306	302	301	301
Pb ²⁺	ABS	0,073	0,099	0,310	0,520	0,710	0,824	0,829	0,255
	λ(nm)	301	302	256	304	300	301	297	302
Al ³⁺	ABS	0,279	0,463	0,903	1,071	0,906	0,712	0,722	0,902
	λ(nm)	312	317	312	313	309	281	277	222

D'après les valeurs obtenues dans les tableaux n°4 et 5, on remarque que:

Le degré de formation des complexes est déduit de la valeur de l'absorbance maximale enregistrée. La formation des complexes est très faible en milieu acide. Par contre, le milieu basique est plus favorable à leur formation. Le pH optimal est égal à 9 pour les complexes $P_2W_{17}X$ et $P_2W_{15}Mo_2X$ (X=Co²⁺, Ni²⁺), égal à 10 pour $P_2W_{15}Mo_2X$ et à 11 pour $P_2W_{17}X$ (X=Pb²⁺). Par ailleurs on enregistre un pH optimal égal à 6 avec Al³⁺.

Les longueurs d'ondes maximales sont assez proches pour les différents complexes. Elles sont comprises entre 302 et 313nm.

III-2 Influence du temps sur la formation des complexes:

Pour déterminer le temps pour lequel les complexes se stabilisent, nous avons suivi la variation de l'absorbance en fonction du temps, en opérant avec les mêmes solutions et aux pH optima trouvés.

Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures n°18,19.

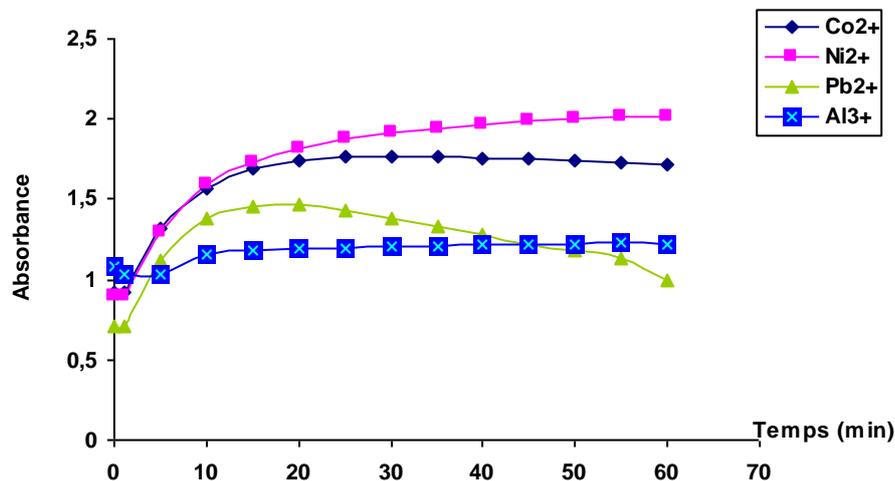


Figure n°18: Variation de l'absorbance des composés $(P_2W_{15}Mo_2X)^{n-}$

$(X=Co^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+})$ en fonction du temps

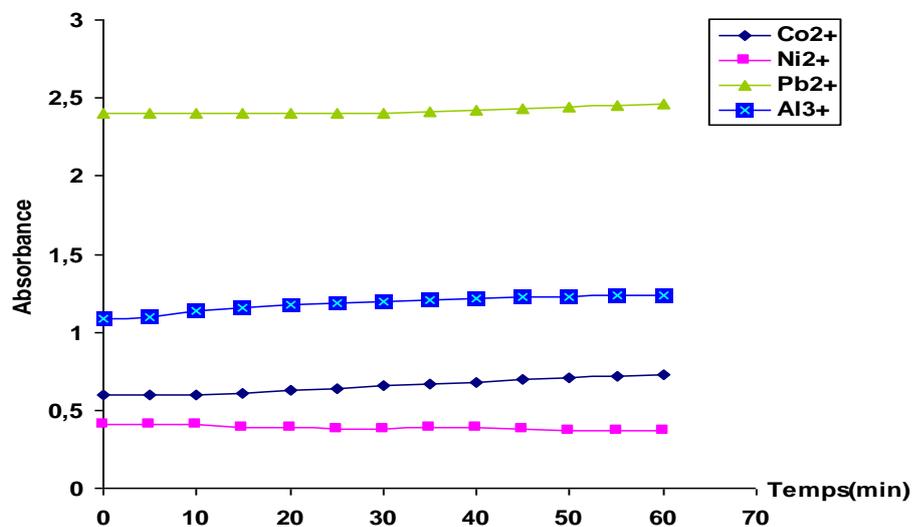


Figure n°19: Variation de l'absorbance des composés $(\alpha_2P_2W_{17}X)^{n-}$

$(X=Co^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+})$ en fonction du temps

A partir des valeurs obtenues on constate que les complexes $(\alpha_2P_2W_{17}X)^{n-}$ et $(P_2W_{15}Mo_2X)^{n-}$ ($X=Co^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}$) sont stables dans un intervalle de temps qui dure jusqu'à 1 heure.

III-3 Etude de la forme analytique des complexes

La détermination de la stoechiométrie et de la constante de stabilité des complexes formés a été réalisée en utilisant les méthodes suivantes :

- Méthode des séries isomolaires
- Méthode de saturation
- Méthode de déplacement d'équilibre.

a- Méthode des séries isomolaires:[107]

Dans cette méthode, le volume de la solution tampon est maintenu constant en faisant varier les volumes du métal et du ligand, tout en maintenant le même volume total des solutions à 24ml.

Les solutions utilisées sont composées de 10ml de solution tampon de pH égal à 9, 10,11 et 6; et de volumes variables des solutions du métal et du ligand de concentration initiale égale à $5 \cdot 10^{-4}M$, de façon à ce que le volume total soit égal à 24ml. Dans ce cas, la somme des deux composants $C_M + C_L$ reste constante.

Les courbes d'absorption $A=f(C_L/C_M)$ sont illustrées sur les figures n°(20-27).

Les tableaux correspondants sont présentés en annexe1.

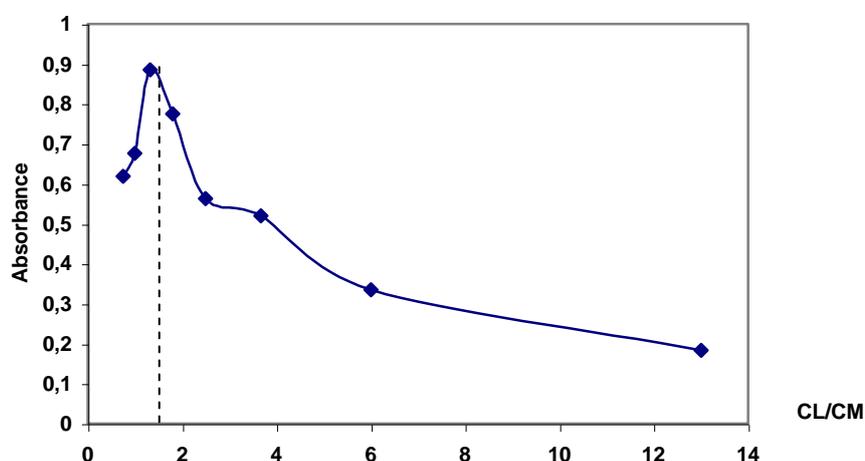


Figure n°20: Variation de l'absorbance de $(Ni P_2W_{15}Mo_2 O_{61})^{8-}$ en fonction du rapport C_L/C_M

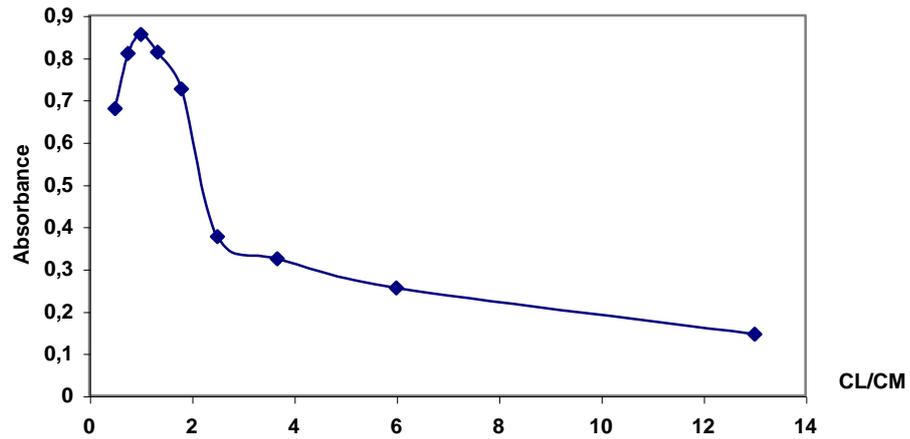


Figure n°21: Variation de l'absorbance de $(\text{CoP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2 \text{O}_{61})^{8-}$ en fonction du rapport C_L/C_M

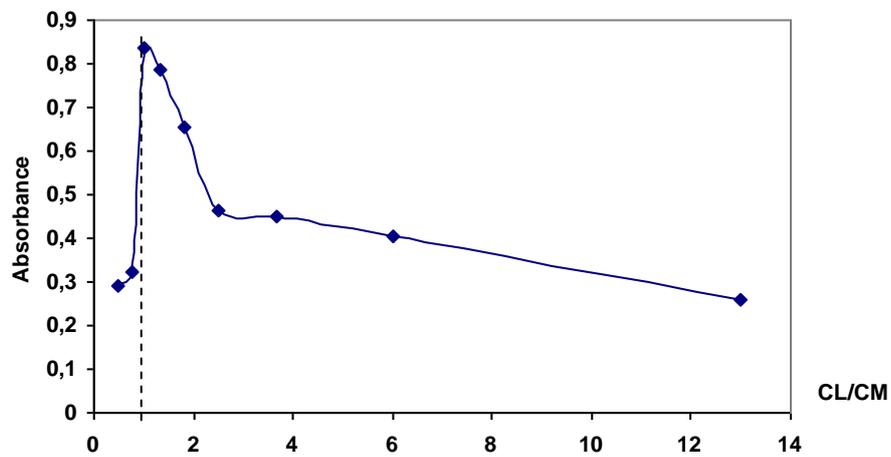


Figure n°22: Variation de l'absorbance de $(\text{Pb P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2 \text{O}_{61})^{8-}$ en fonction du rapport C_L/C_M

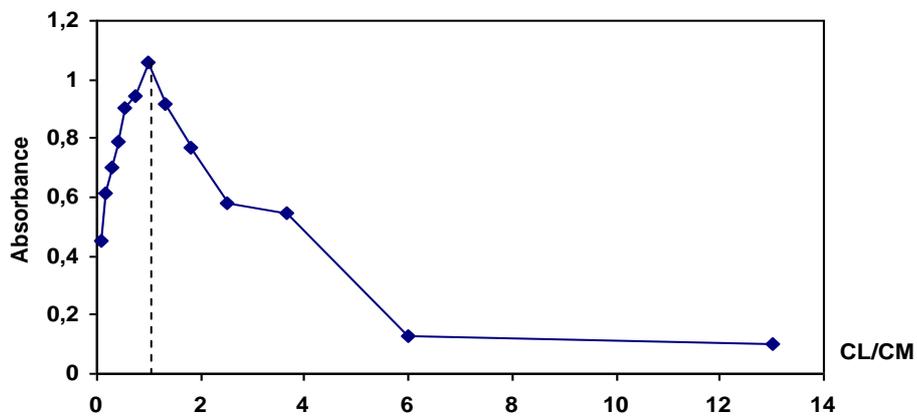


Figure n°23: Variation de l'absorbance de $(\text{Al P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2 \text{O}_{61})^{8-}$ en fonction du rapport C_L/C_M

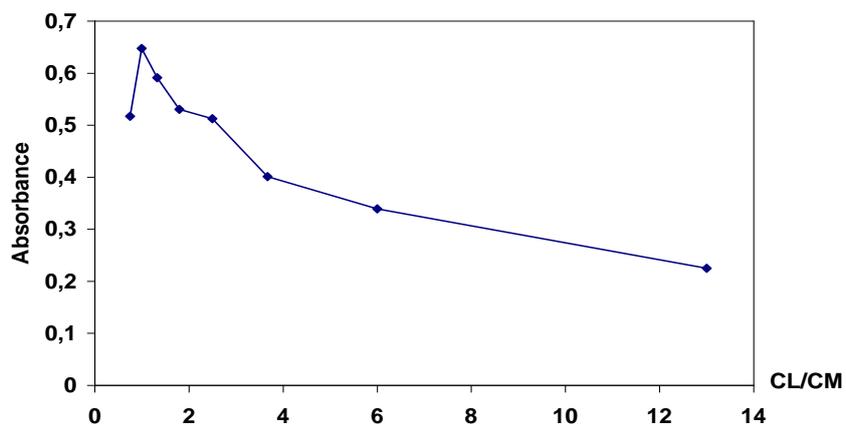


Figure n°24: Variation de l'absorbance de $(\text{Ni P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})^{8-}$ en fonction du rapport C_L/C_M

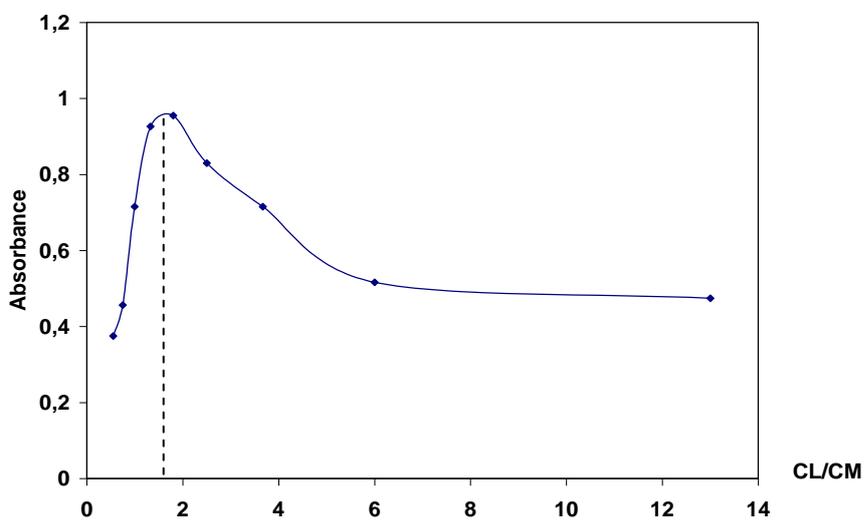


Figure n°25: Variation de l'absorbance de $(\text{Co P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})^{8-}$ en fonction du rapport C_L/C_M

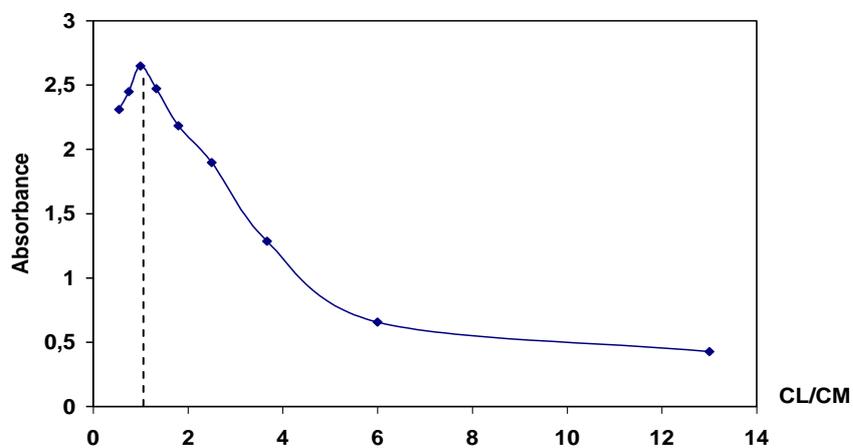


Figure n°26: Variation de l'absorbance de $(\text{PbP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})^{8-}$ en fonction du rapport C_L/C_M

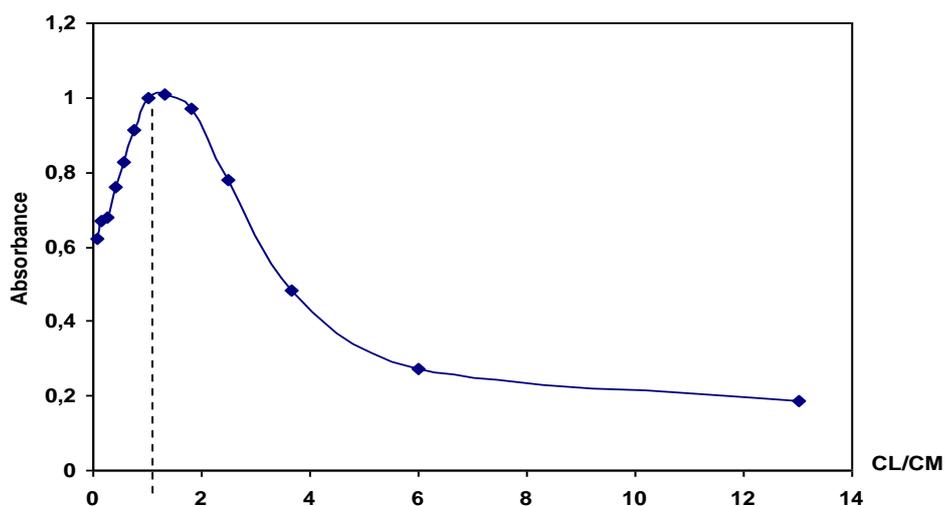


Figure n°27: Variation de l'absorbance de $(AlP_2W_{17}O_{61})^{8-}$ en fonction du rapport C_L/C_M

Selon le principe de la méthode des séries isomolaires, la stoechiométrie déduite du rapport C_L/C_M conduisant à la valeur maximale de l'absorbance. D'après ces figures on peut constater que la stoechiométrie des complexes formés $(P_2W_{15}Mo_2X)^{n-}$ ($X=Ni^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}$) est égale à 1. Il en est de même pour les complexes formés avec le ligand $(P_2W_{17}X)^{n-}$ ($X=Ni^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}$), excepté pour le complexe $(P_2W_{17}Co)^{8-}$ où la stoechiométrie est égale à 1,8 (deux ligands pour un atome de métal).

b- Méthode de saturation [108]:

Cette méthode est basée sur l'étude des courbes d'absorption $A = f(C_L/C_M)$. Elle s'applique dans le cas où il y a formation d'un complexe pour lequel la concentration de l'un des composants est maintenue constante et l'autre variable.

Ainsi, nous avons maintenu la concentration du métal en faisant varier celle du ligand.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- 4ml du métal de concentration initiale égale à $5 \cdot 10^{-4}$ M.
- Des volumes variables de solution de ligand de même concentration que celle du métal
- Solutions tampon de pH correspondant à chaque complexe. Le volume total est de 24ml.

Les courbes d'absorption sont présentées sur les figures n° (28-35). Les tableaux correspondants sont regroupés en annexe2.

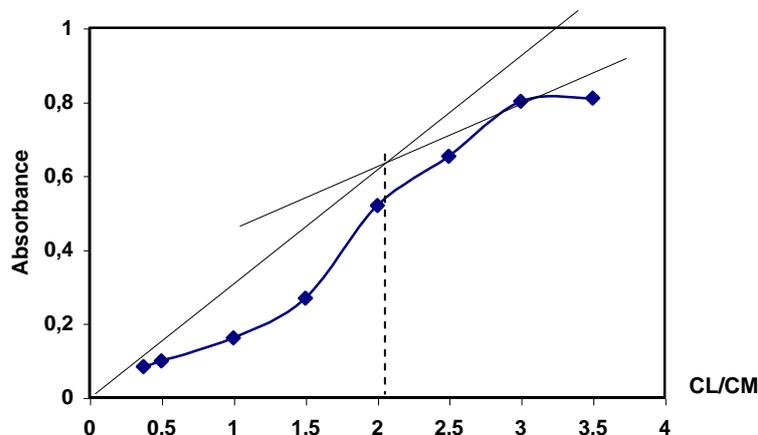


Figure n°28: Variation de l'absorbance de $(\text{CoP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2 \text{O}_{61})^{8-}$ en fonction du rapport C_L/C_M

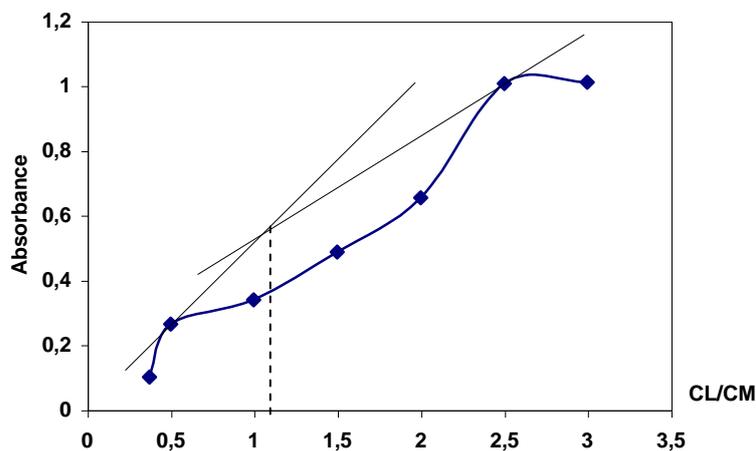


Figure n°29: Variation de l'absorbance de $(\text{NiP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2 \text{O}_{61})^{8-}$ en fonction du rapport C_L/C_M

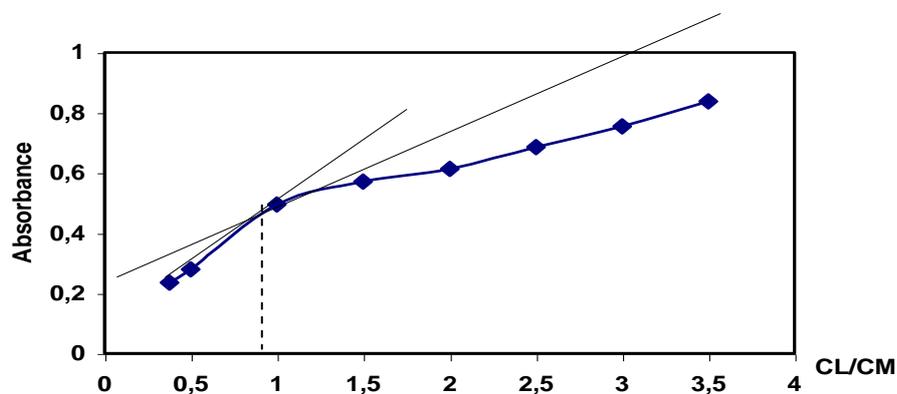


Figure n°30: Variation de l'absorbance de $(\text{PbP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2 \text{O}_{61})^{8-}$ en fonction du rapport C_L/C_M

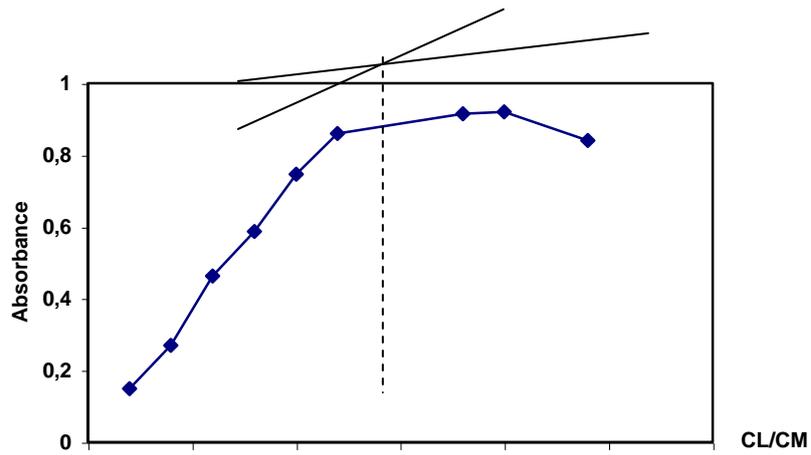


Figure n°31: Variation de l'absorbance de $(AlP_2W_{15}Mo_2O_{61})^{8-}$ en fonction du rapport C_L/C_M

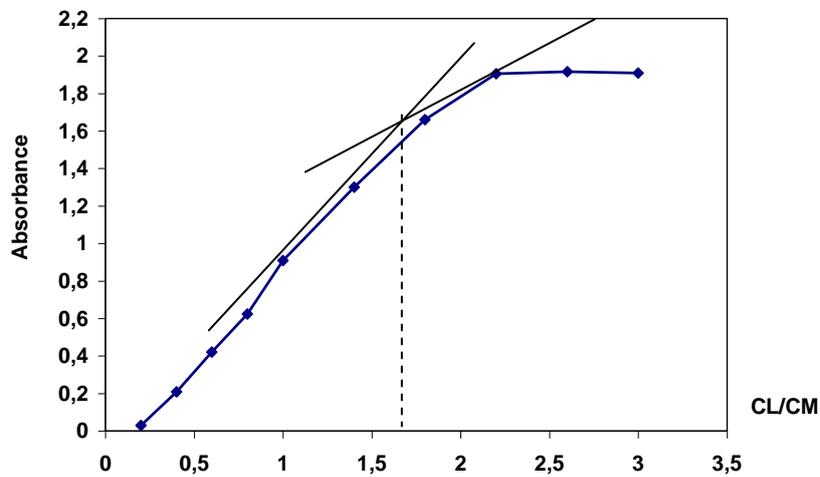


Figure n°32: Variation de l'absorbance de $(CoP_2W_{17}O_{61})^{8-}$ en fonction du rapport C_L/C_M

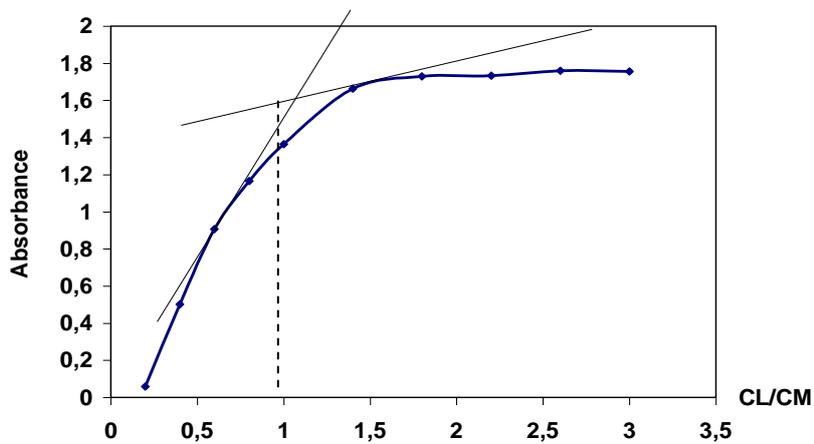


Figure n°33: Variation de l'absorbance de $(NiP_2W_{17}O_{61})^{8-}$ en fonction du rapport C_L/C_M

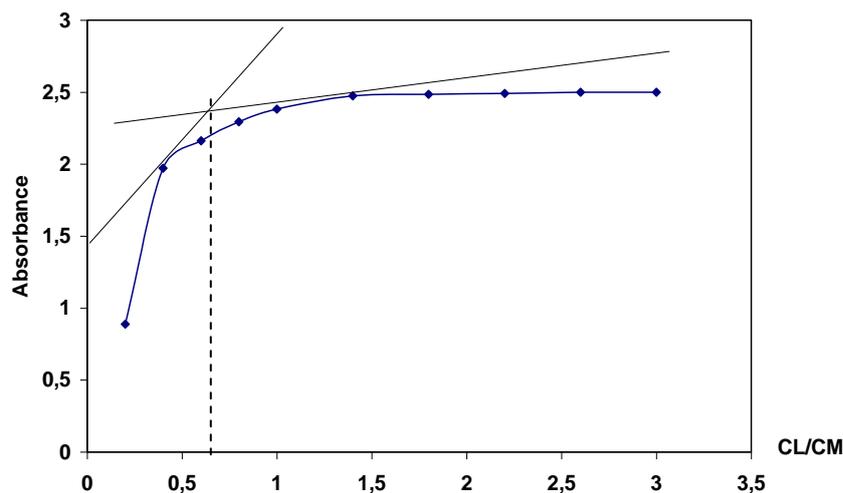


Figure n°34: Variation de l'absorbance de $(\text{PbP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})^{8-}$
en fonction du rapport C_L/C_M

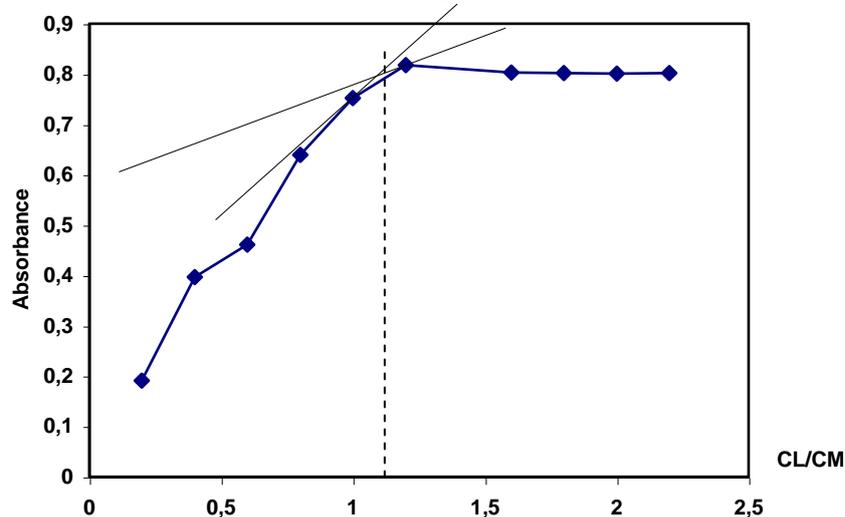


Figure n°35: Variation de l'absorbance de $(\text{AlP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})^{8-}$
en fonction du rapport C_L/C_M

D'après les figures ci-dessus, on constate que les courbes de saturation de tous les complexes présentent deux parties: la première partie correspond à un accroissement des absorbances et la seconde présente un palier de saturation. L'abscisse de l'intersection des tangentes des deux parties donne le rapport ligand-métal correspondant à la stoechiométrie. Ces résultats montrent que, pour les complexes $(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{X})^{n-}$ ($\text{X}=\text{Ni}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Al}^{3+}$), la stoechiométrie est égale à 1 excepté pour $(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{Co})^{8-}$ où la stoechiométrie est égale à 2. Pour les complexes $(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{X})^{n-}$ $\text{X}=(\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Al}^{3+})$ la stoechiométrie est proche de 1.

C- Méthode de déplacement d'équilibre:[107]

Cette méthode permet de déterminer la stoechiométrie (n) et la constante de stabilité (β) des complexes formés à partir de la linéarisation des résultats obtenus par la méthode de saturation selon l'équation suivante :

$$\text{Log} (A_i/A_{\text{max}}-A_i) = n \log C_L + \text{Log} \beta$$

Un traitement statistique de cette équation par la méthode des moindres carrés, a été effectué. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures n° (36-43). Les tableaux correspondants sont représentés en annexe3.

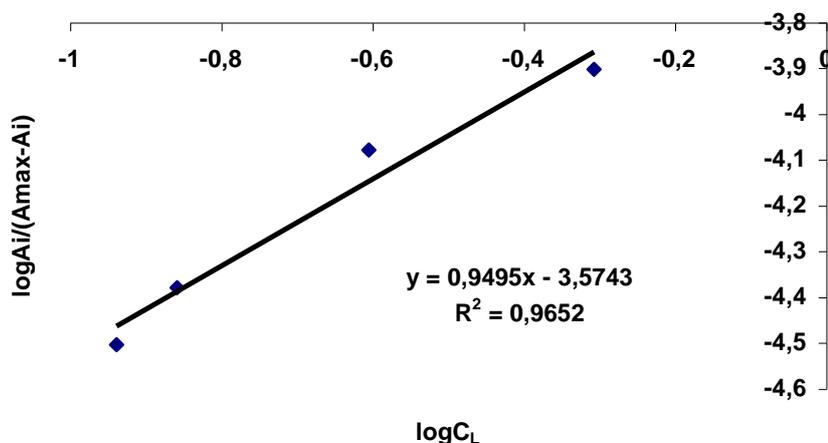


Figure n°36: Courbe de déplacement d'équilibre pour le complexe $(\text{CoP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2 \text{O}_{61})^{8-}$

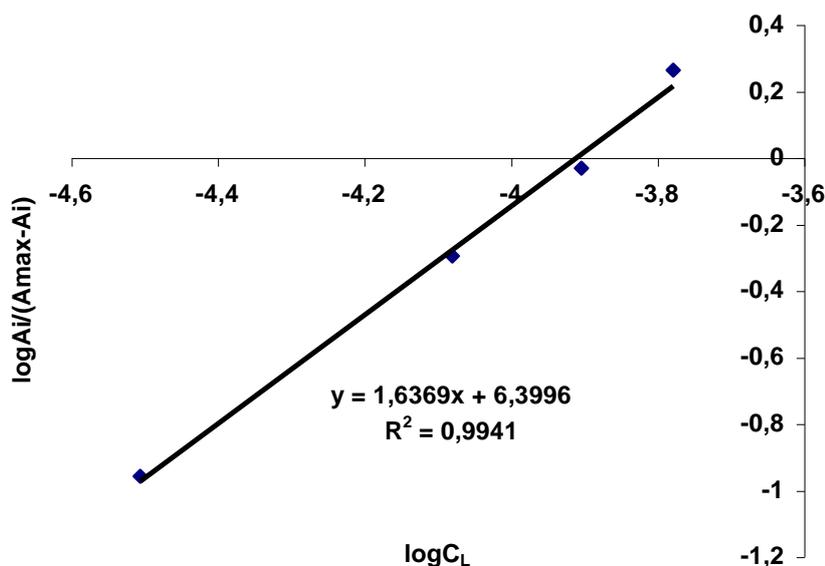


Figure n°37: Courbe de déplacement d'équilibre pour le complexe $(\text{NiP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2 \text{O}_{61})^{8-}$

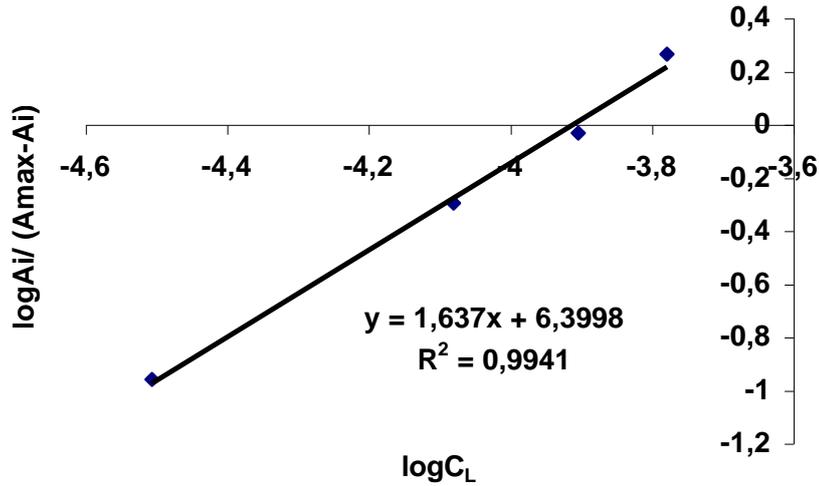


Figure n°38: Courbe de déplacement d'équilibre pour le complexe $(\text{Pb}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{O}_{61})^{8-}$

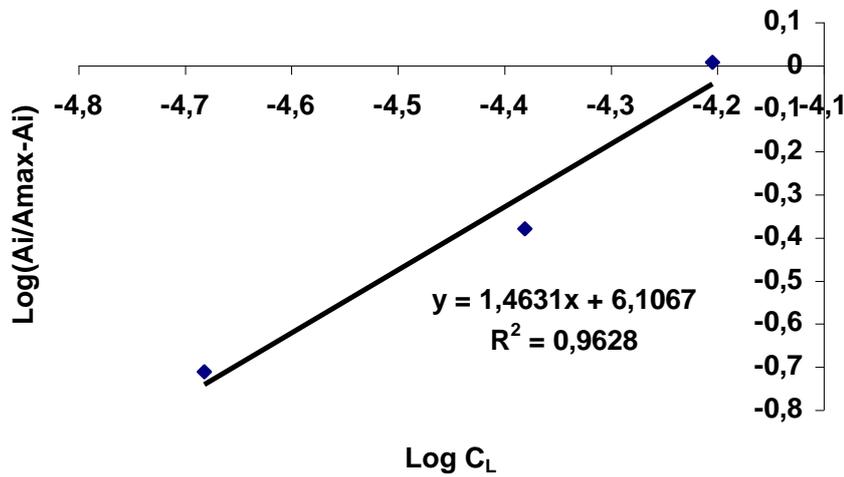


Figure n°39: Courbe de déplacement d'équilibre pour le complexe $(\text{ALP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{O}_{61})^{8-}$

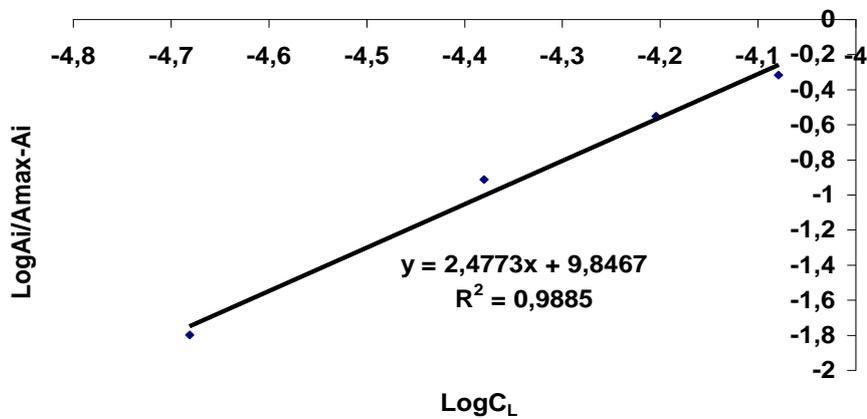


Figure n°40: Courbe de déplacement d'équilibre pour le complexe $(\text{NiP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})^{8-}$

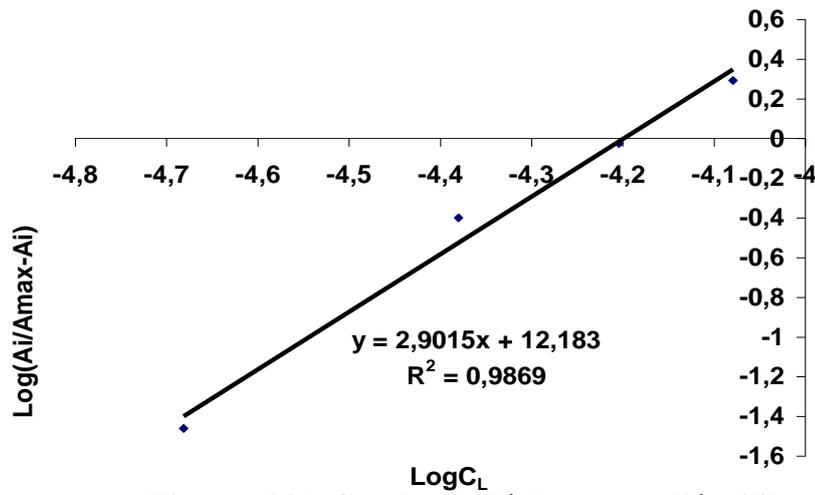


Figure n°41: Courbe de déplacement d'équilibre pour le complexe $(\text{CoP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})^{8-}$

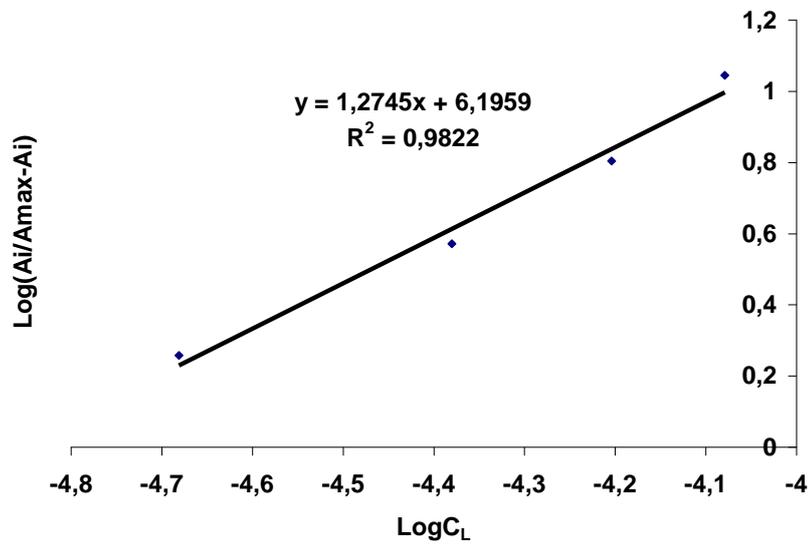


Figure n°42: Courbe de déplacement d'équilibre pour le complexe $(\text{PbP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})^{8-}$

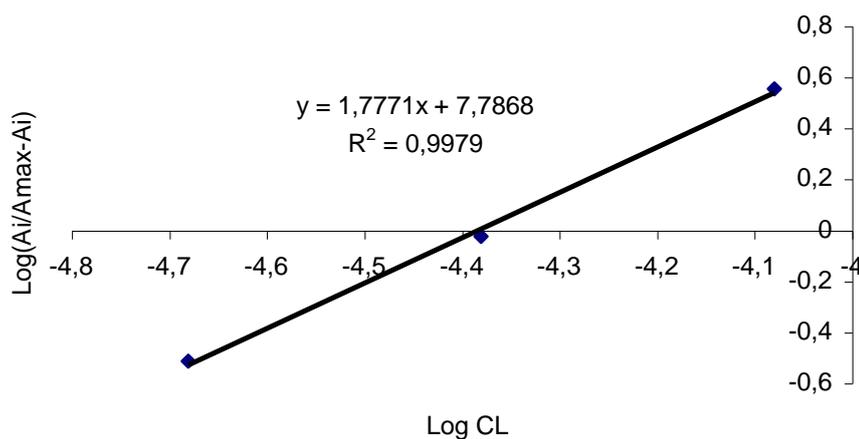


Figure n°43: Courbe de déplacement d'équilibre pour le complexe $(AlP_2W_{17}O_{61})^{8-}$

Les courbes de déplacement d'équilibre donnent des stoechiométries proche de 1 pour les complexes $(P_2W_{15}Mo_2X)^{n-}$ et des stoechiométries proche de 2 pour les complexes $(P_2W_{17}X)^{n-}$ ($X=Co^{2+}$, Ni^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+}).

La constante de stabilité trouvée est de l'ordre de 10^3 pour le complexe $(P_2W_{15}Mo_2X)^{n-}$ ($X=Co^{2+}$). Pour Les complexes issus de ($X=Pb^{2+}$, Ni^{2+} , Al^{3+}) est de l'ordre de 10^6 . Par contre pour les complexes $(P_2W_{17}X)^{n-}$ ($X=Co^{2+}$, Ni^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+}) elle est respectivement de l'ordre 10^{12} , 10^6 , 10^9 et 10^7 (voir Annexe3). Ceci indique que ces complexes sont assez stables.

IV: Etude de l'extraction des complexes formés par membrane liquide émulsionnée (M L E)

L'étude de la récupération des complexes formés $(P_2W_{15}Mo_2X)^{n-}$ et $(\alpha_2P_2X_{17}X)^{n-}$ ($X=Co^{2+}$, Pb^{2+} , Al^{3+}), par un procédé d'extraction membranaire(M L E),est basé sur le calcul du rendement d'extraction pour chaque complexe formé.

Afin d'améliorer ce rendement d'extraction, l'étude a porté sur la variation des paramètres influençant l'extraction par (MLE) à savoir:

- ✓ pH de la phase aqueuse externe
- ✓ Vitesse d'agitation
- ✓ Rapport de la phase organique sur la phase aqueuse externe (O/A)
- ✓ Rapport du volume de la phase externe sur le volume de l'émulsion ($V_{ext}/V_{émul}$)
- ✓ Composition de la membrane (extractant, diluant, tensioactif)
- ✓ Concentration initiale de la phase externe

IV-1 Dosage des complexes:

Un balayage UV visible a été effectué pour tous les complexes, afin de déterminer la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale .Pour cela, des solutions des complexes de concentration donnée ont été préparés. Le suivi des absorbances à différentes longueurs d'onde est représenté dans le tableau ci-dessous:

Tableau n°24: Détermination de la longueur d'onde maximale des différents complexes

Complexes	Absorbance (ABS max)	Longueur d'onde λ (nm)
$P_2W_{15}Mo_2Co$	0,659	245
$P_2W_{15}Mo_2Pb$	0,624	245
$P_2W_{15}Mo_2Al$	0,212	292
$\alpha_2P_2W_{17}Co$	0,725	245
$\alpha_2P_2W_{17}Pb$	0,600	245
$\alpha_2P_2W_{17}Al$	0,183	293

IV-2 Extraction des complexes par membrane liquide émulsionnée:

IV-2-1 Préparation de la membrane liquide émulsionnée:

a - Préparation de la membrane liquide:

La membrane est préparée en mélangeant en masse 30% de l'extractant (triéthylamine ($C_2H_5)_3N$), 57,5% de diluant (heptane) et 12,5% de tensioactif (SPAN80). Le mélange est agité pendant 5min à l'aide d'un agitateur magnétique, à une vitesse de 30tr/min.

b- Préparation de l'émulsion:

L'émulsion a été préparée en mélangeant 15mL de la phase interne NaOH (0,2M) avec 15mL de la membrane liquide. Le contenu a été agité par un homogénéisateur à une vitesse de rotation de 5000 tr/min, pendant 5min : On obtient ainsi une émulsion. (Voir fig. n°43)

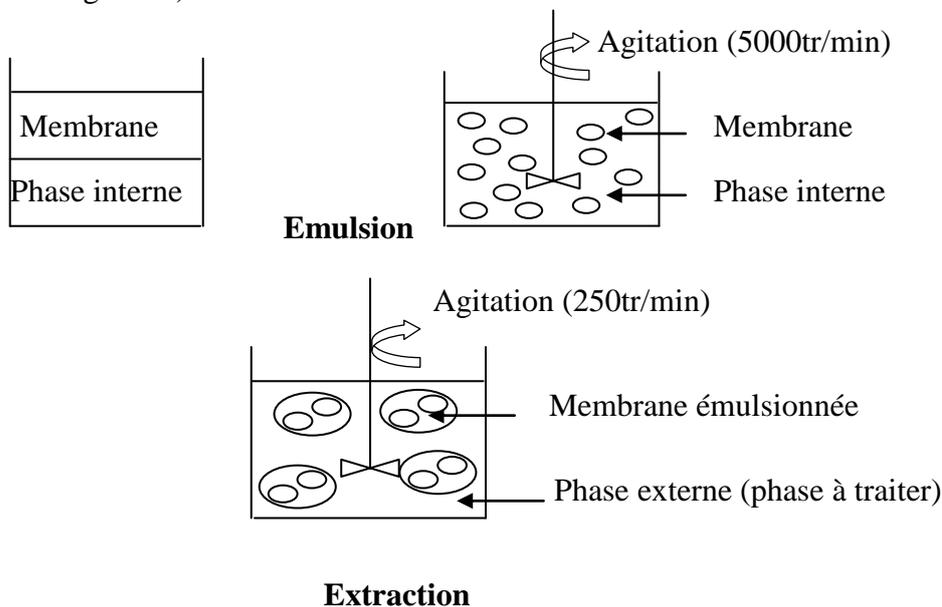


Figure n°44: Procédure de la formation de la membrane liquide émulsionnée

C- Mode opératoire :

Pour extraire les complexes considérés, nous avons procédé comme suit :

Un volume de la membrane a été pris et dispersé dans un bêcher contenant 200ml de la solution à traiter (Phase externe) dont la concentration initiale du complexe à extraire est égale à 100ppm. Le mélange a été agité à une vitesse de 250 tr/min à l'aide d'un agitateur mécanique.

Pour suivre la cinétique d'extraction des complexes, nous avons procédé à des prélèvements de la phase externe pour des temps de contact de (2, 4, 6,8) min.

Après filtration, les échantillons ont été dosés par spectrophotométrie UV visible.

IV-2-2 Optimisation des paramètres d'extraction:

IV-2-2-1 Influence du pH de la phase externe:

Pour étudier l'influence du pH sur la cinétique d'extraction des complexes, nous avons pris des valeurs de pH de: 6,7,8,9.

Les rendements d'extraction sont présentés sur le tableau n°25

Tableau n°25: variation du rendement d'extraction en fonction du pH de la phase externe

pH \ Rdt(%)	6	7	8	9
$P_2W_{15}Mo_2Co$	36,95	40,89	42,82	44,99
$\alpha_2P_2W_{17}Co$	12,52	6,96	13,11	33,19
$\alpha_2P_2W_{17}Pb$	12,20	36,12	17,56	36,35
$P_2W_{15}Mo_2Pb$	12,94	12,77	13,50	57,76

Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur les figures n° (45-48), les tableaux correspondants sont représentés en annexe 4.

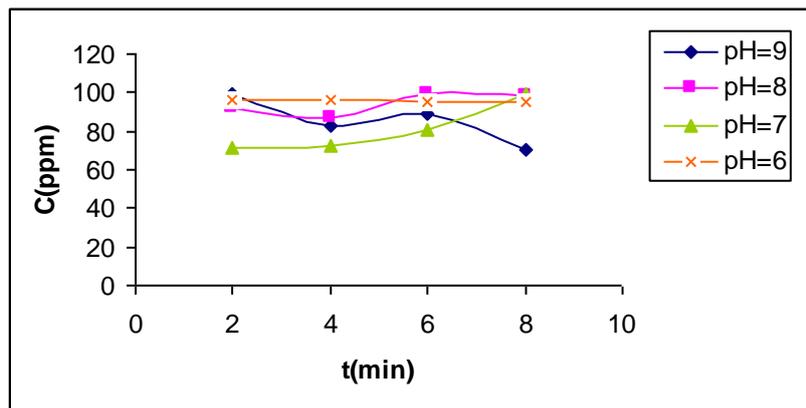


Figure n°45 : Variation de la concentration de $P_2W_{17}Pb$ en fonction du temps à différents pH

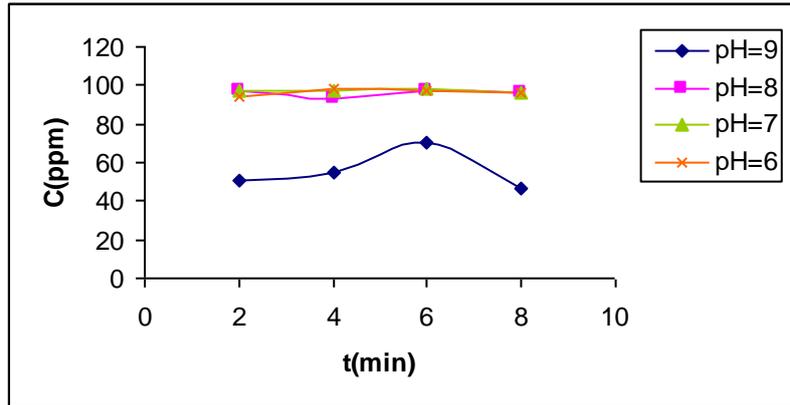


Figure n°46 : Variation de la concentration de P₂W₁₅Mo₂Pb en fonction du temps à différents pH

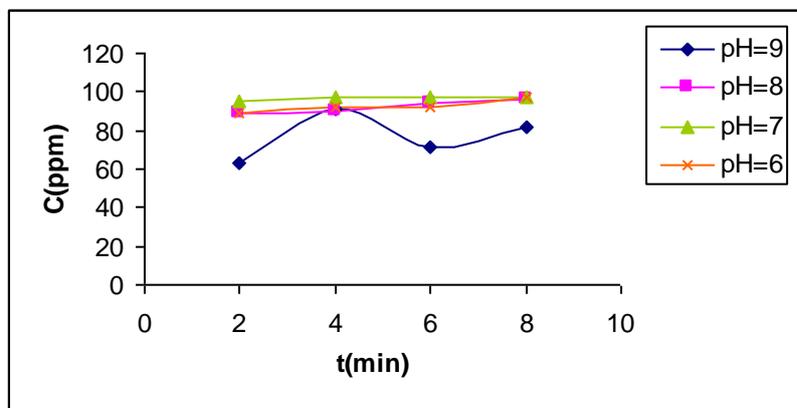


Figure n°47 : Variation de la concentration de P₂W₁₇Co en fonction du temps à différents pH

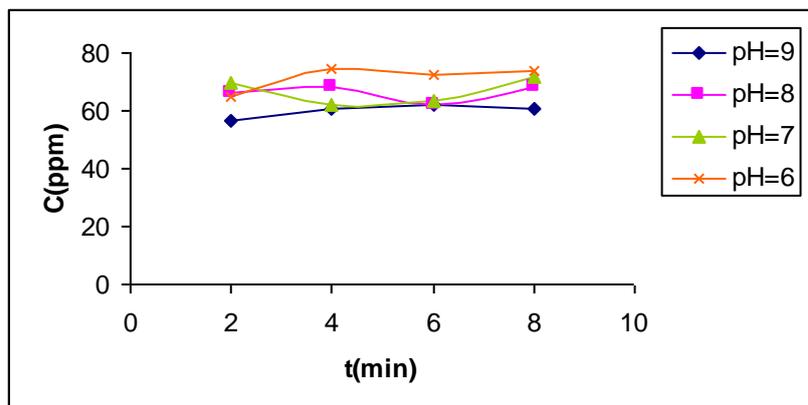


Figure n°48 : Variation de la concentration de P₂W₁₅Mo₂Co en fonction du temps à différents pH

D'après les résultats obtenus, on constate que le rendement maximum pour tous les complexes étudiés correspond à un pH égal à 9. Ce résultat peut être expliqué par le fait qu'en milieu acide l'extractant, qui est une amine se dégrade, en réagissant avec le milieu.

IV-2-2-2 Influence de la vitesse d'agitation:

Les vitesses prises sont 200, 250 et 300 tr/min.

Le tableau n° 30 regroupe les rendements d'extraction des complexes étudiés.

Tableau n°30:Variation du rendement d'extraction en fonction de la vitesse d'agitation

V(tr/min) Rdt (%)	200	250	300
$\alpha_2P_2W_{17}Co$	18,76	33,19	8,72
$P_2W_{15}Mo_2Co$	37,42	44,99	28,28
$\alpha_2P_2W_{17}Pb$	15,93	36,35	20,50
$P_2W_{15}Mo_2Pb$	19,92	57,76	8,57
$\alpha_2P_2W_{17}Al$	59,68	37,88	43,68
$P_2W_{15}Mo_2Al$	47,45	63,08	31,20

Les résultats de l'influence de la vitesse d'agitation sur la cinétique d'extraction sont représentés sur les figures n° (49-54) ; les tableaux sont reproduits en annexe 4.

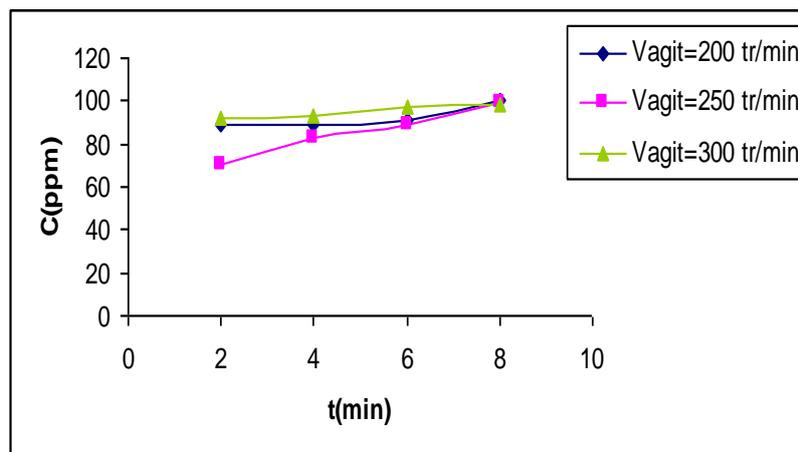


Figure n°49: Variation de la concentration de $P_2W_{17}Pb$ en fonction du temps à différentes vitesses d'agitation

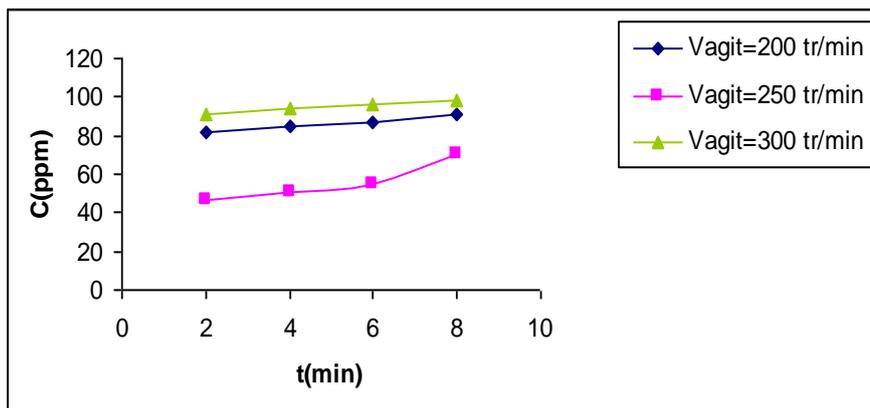


Figure n°50 : Variation de la concentration de $P_2W_{15}Mo_2Pb$ en fonction du temps à différentes vitesses d'agitation

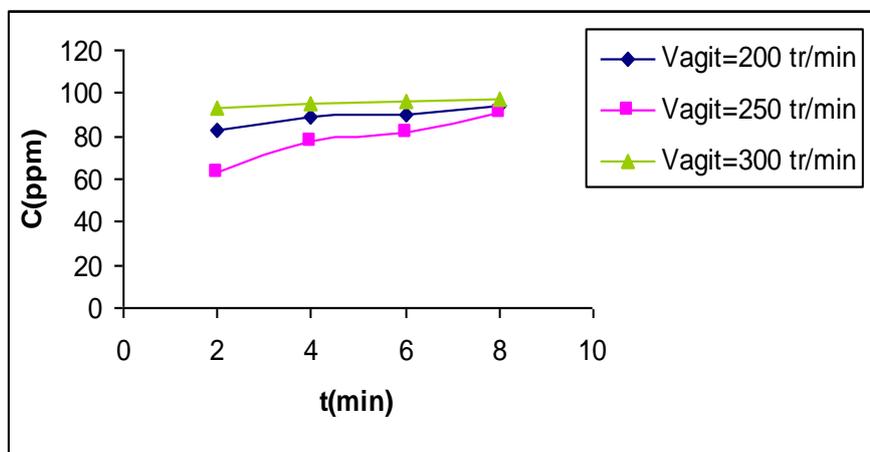


Figure n°51 : Variation de la concentration de $P_2W_{17}Co$ en fonction du temps à différentes vitesses d'agitation

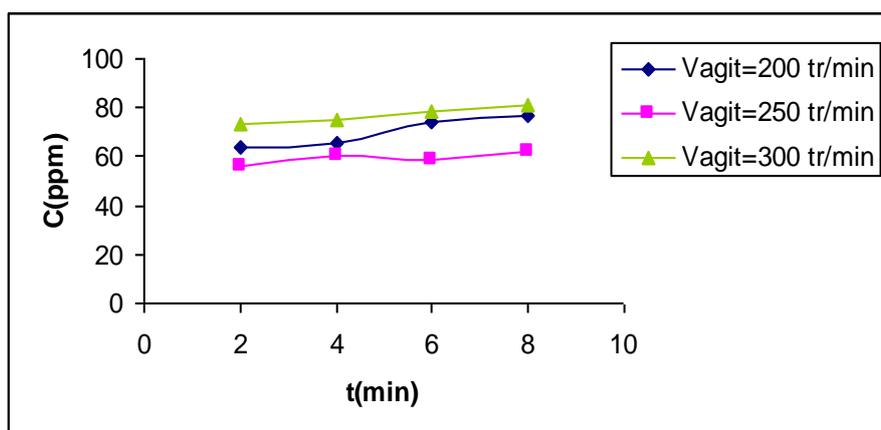


Figure n° 52: Variation de la concentration de $P_2W_{15}Mo_2Co$ en fonction du temps à différentes vitesses d'agitation

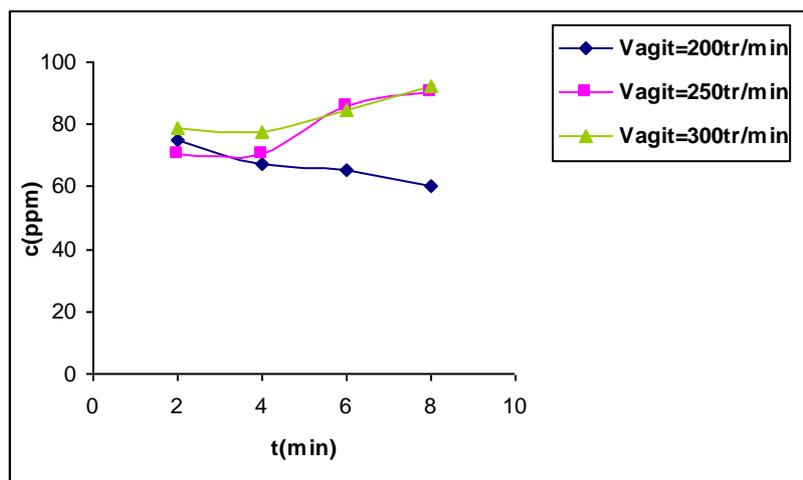


Figure n°53: Variation de la concentration de $P_2W_{17}Al$ en fonction du temps à différentes vitesses d'agitation

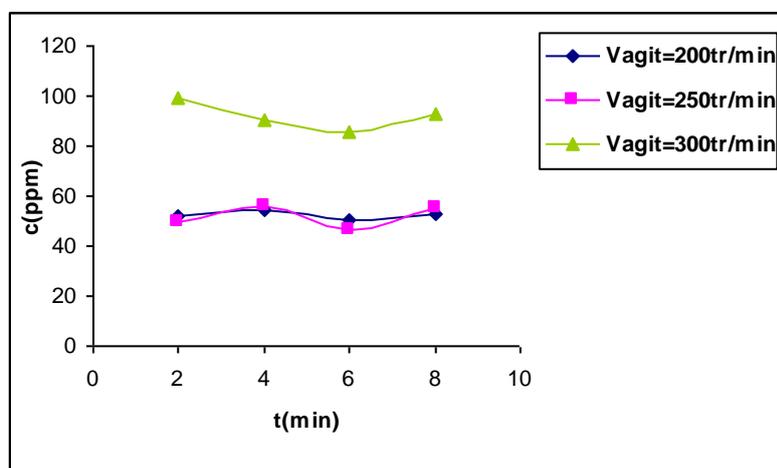


Figure n°54 : Variation de la concentration de $P_2W_{15}Mo_2Al$ en fonction du temps à différentes vitesses d'agitation

Les résultats obtenus montrent que la vitesse d'agitation conduisant rendement optimal est de 250tr/min pour tous les complexes excepté le complexe $(P_2W_{17}O_{61}Al)^{7-}$ où la vitesse d'agitation est de 200tr/min. Au delà de ces vitesses le rendement d'extraction diminue. Ce résultat peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la vitesse d'agitation provoque un cisaillement important, entraînant la rupture de l'émulsion. En deçà de ces vitesses, le rendement diminue à cause du mauvais transfert du soluté, suite à une cinétique d'extraction lente.

IV-2-2-3 Influence du rapport volumique de la phase organique sur la phase interne (O/A):

Les rapports utilisés sont: 0 ; 5; 1; 2; 3.

Les rendements d'extraction sont représentés dans le tableau n° 37.

Tableau n°37 : Variation du rendement d'extraction des complexes en fonction du rapport O/A

Rdt (%) \ O/A	0,5	1	2	3
$\alpha_2P_2W_{17}Pb$	29,40	36,35	10,22	28,15
$P_2W_{15}Mo_2Pb$	38,32	57,76	19,52	16,09
$\alpha_2P_2W_{17}Co$	11,37	33,19	11,92	11,25
$P_2W_{15}Mo_2Co$	31,37	44,99	31,45	27,65
$\alpha_2P_2W_{17}Al$	33,67	51,68	11,00	28,55
$P_2W_{15}Mo_2Al$	60,00	63,08	59,54	59,83

Les résultats trouvés sont illustrés sur les figures n°(55-60). Les tableaux correspondants sont représentés en annexe 4.

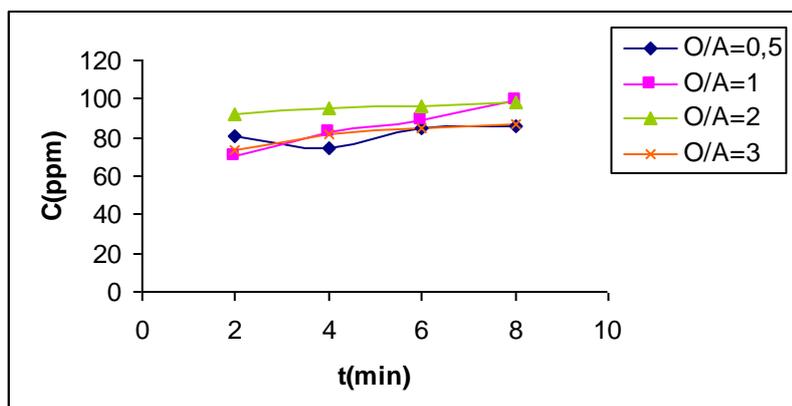


Figure n°55 : Variation de la concentration de $P_2W_{17}Pb$ en fonction du temps à différents rapport O/A

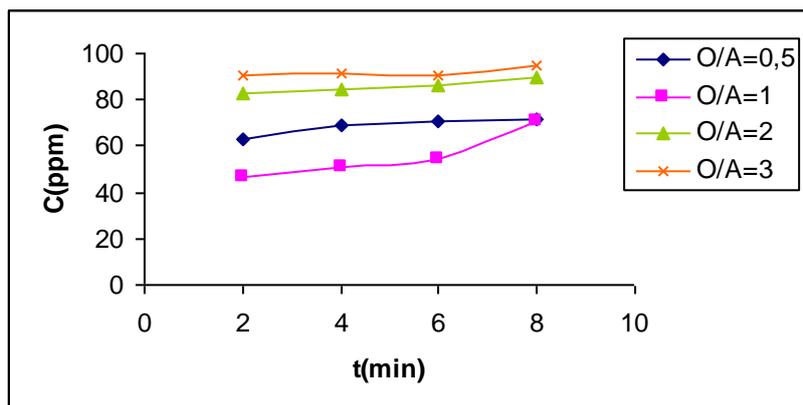


Figure n°56 : Variation de la concentration de $P_2W_{15}Mo_2Pb$ en fonction du temps à différents rapport O/A

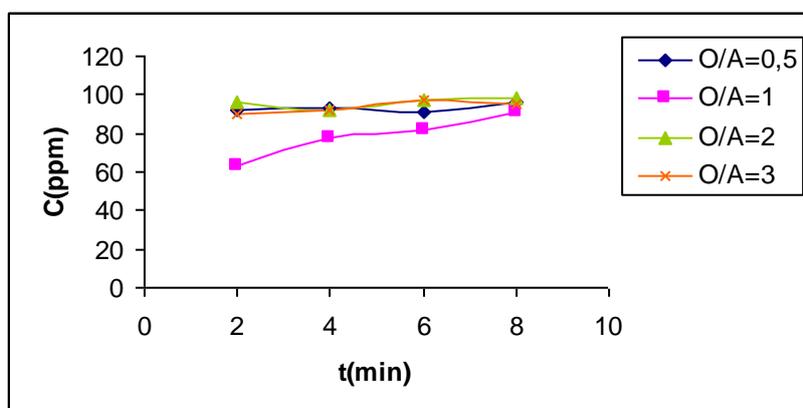


Figure n°57 : Variation de la concentration de $P_2W_{17}Co$ en fonction du temps à différents rapport O/A

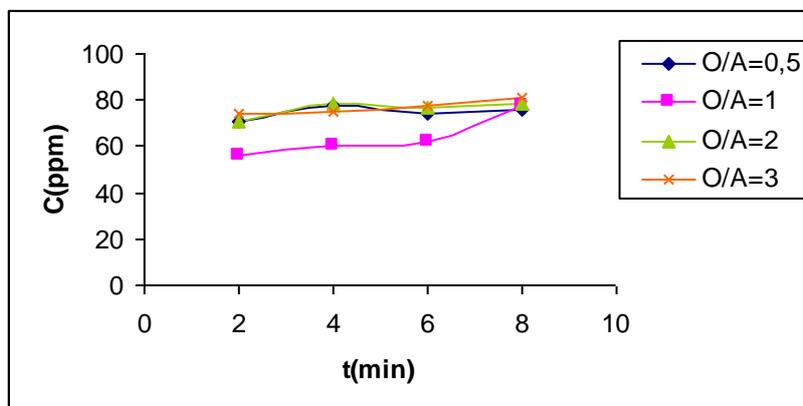


Figure n°58: Variation de la concentration de $P_2W_{15}Mo_2Co$ en fonction du temps à différents rapport O/A

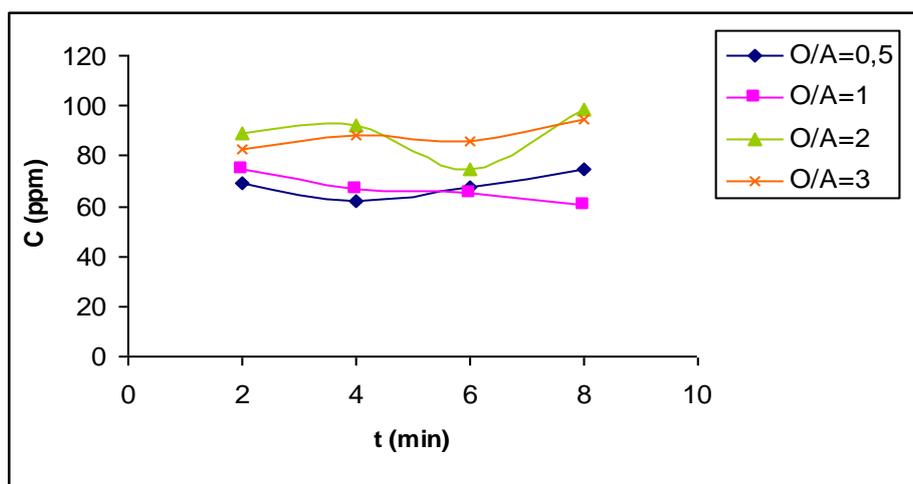


Figure n°59 : Variation de la concentration de $P_2W_{17}Al$ en fonction du temps à différents rapport O/A

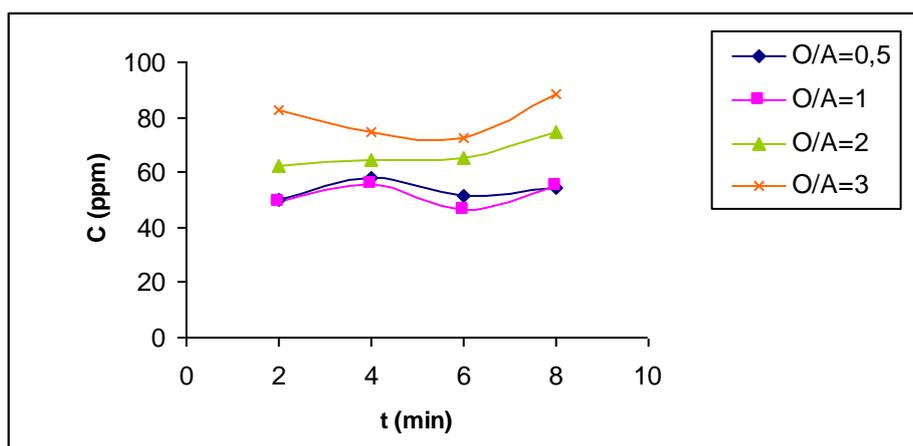


Figure n°60 : Variation de la concentration de $P_2W_{15}Mo_2Al$ en fonction du temps à différents rapport O/A

D'après ces résultats, on remarque que, pour des rapports O/A inférieurs à 1, les rendements de tous les complexes diminuent. Car la cinétique d'extraction est lente. Par ailleurs, pour des rapports supérieurs à 1, les rendements diminuent suite à une cinétique d'extraction de plus en plus lente : plus l'épaisseur de la membrane augmente, plus la viscosité de l'émulsion augmente et plus le soluté à extraire a du mal à traverser la membrane.

Le rapport O/A optimal pour tous les complexes est égal à 1.

IV-2-2-4 Influence de la composition de la membrane:

a- Influence de la masse de l'extractant:

Les masses de l'extractant étudiées correspondant aux pourcentages massiques suivants: 15%,25%,30%,35% en masse (3g, 5g, 6g, 7g)

Les rendements de l'extraction figurent dans le tableau n° 44.

Tableau n°44: Variation du rendement de l'extraction en fonction de la masse de l'extractant

Rdt (%) $m_{ext}(\%)$	15	25	30	35
$\alpha_2P_2W_{17}Pb$	7,59	15,63	36,35	10,33
$P_2W_{15}Mo_2Pb$	23,46	21,38	57,76	12,45
$\alpha_2P_2W_{17}Co$	12,20	13,49	33,19	9,89
$P_2W_{15}Mo_2Co$	27,89	42,23	44,99	36,95
$\alpha_2P_2W_{17}Al$	7,60	11,37	51,68	8,86
$P_2W_{15}Mo_2Al$	34,20	28,08	63,08	20,32

Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures n° (61-66). Les tableaux correspondants sont représentés en annexe4.

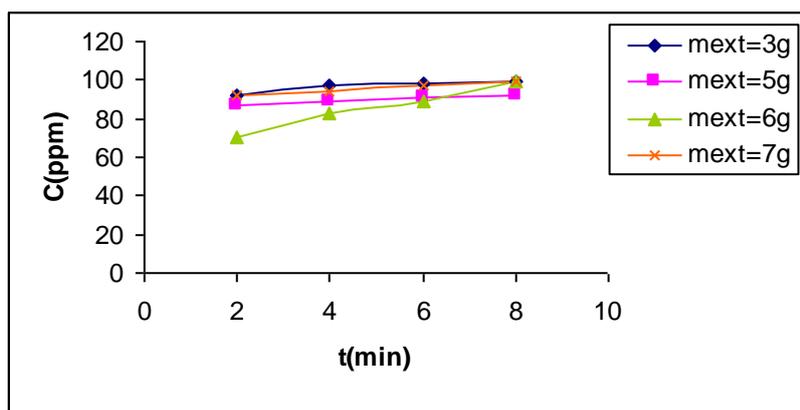


Figure n°61 : Variation de la concentration de $P_2W_{17}Pb$ en fonction du temps à différentes masses de l'extractant

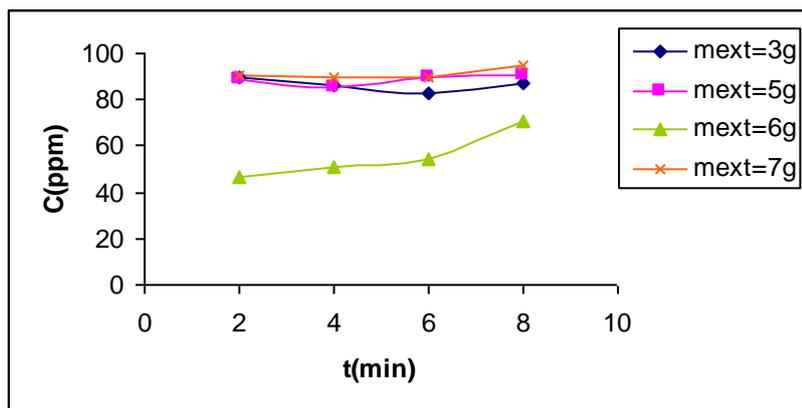


Figure n°62 : Variation de la concentration de $P_2W_{15}Mo_2Pb$ en fonction du temps à différentes masses de l'extractant

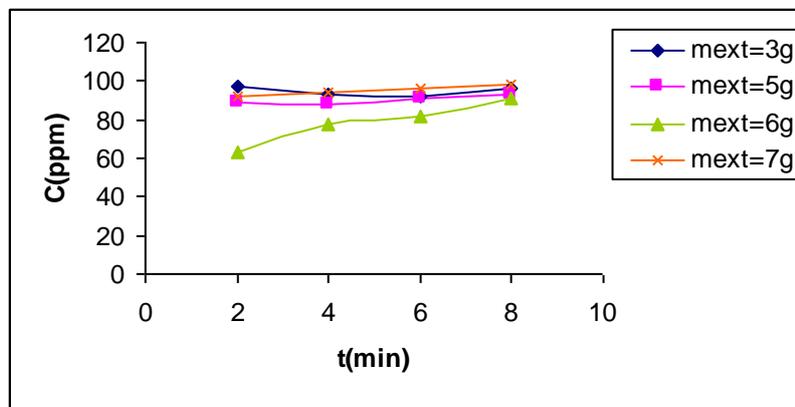


Figure n° 63: Variation de la concentration de $P_2W_{17}Co$ en fonction du temps à différentes masses de l'extractant

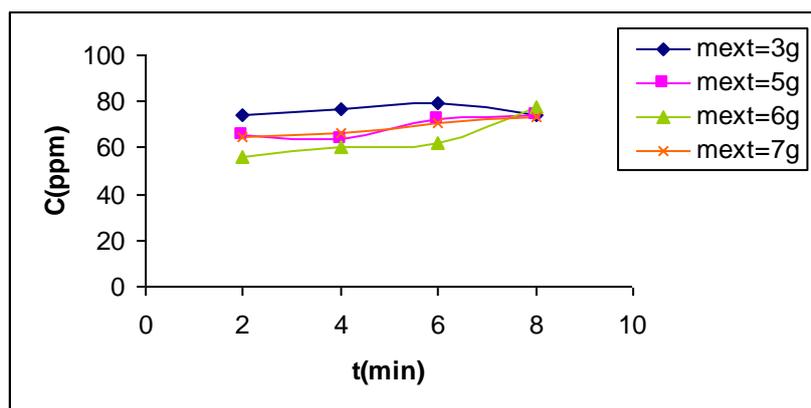


Figure n°64 : Variation de la concentration de $P_2W_{15}Mo_2Co$ en fonction du temps à différentes masses de l'extractant

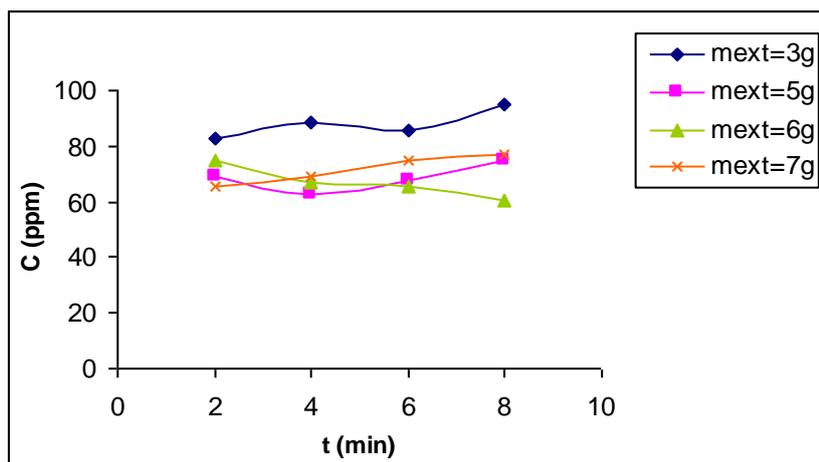


Figure n°65 : Variation de la concentration de $P_2W_{17}Al$ en fonction du temps à différentes masses de l'extractant

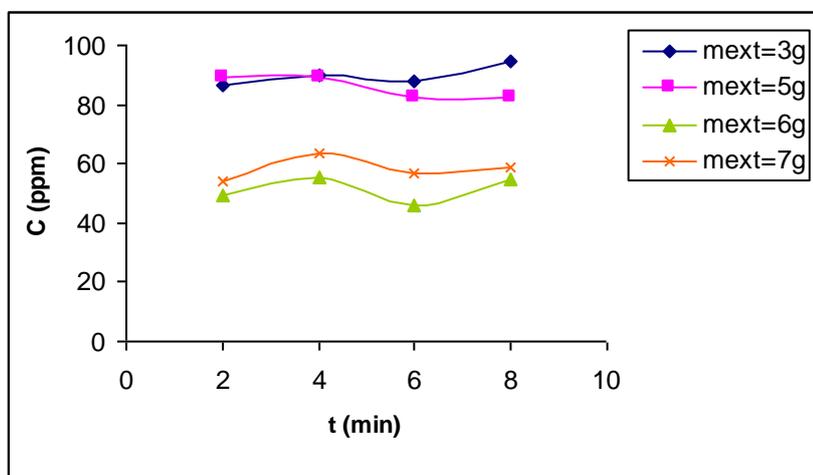


Figure n°66: Variation de la concentration de $P_2W_{15}Mo_2Al$ en fonction du temps à différentes masses de l'extractant

D'après ces graphes, on remarque que l'augmentation de la masse de l'extractant, entraîne une diminution du rendement. Il semblerait que la membrane se déstabilise. La masse de l'extractant optimale pour tous les complexes est égale à 30%.

b- Influence de la masse du tensioactif:

Les pourcentages massiques des tensioactif pris sont les suivants: 12,5%, 15%, 25%, 35% en masse (2,5 ; 3 ; 5 ; 7).

Les rendements de l'extraction figurent dans le tableau n° 51.

Tableau n°51: Variation du rendement de l'extraction en fonction de la masse de tensio actif

Rdt (%) \ m _{tens} (%)	12,5	15	25	35
$\alpha_2P_2W_{17}Pb$	36,50	19,34	19,73	-
$P_2W_{15}Mo_2Pb$	57,76	20,81	24,33	5,59
$\alpha_2P_2W_{17}Co$	33,19	9,59	16,55	26,99
$P_2W_{15}Mo_2Co$	44,99	32,29	70,23	33,70
$\alpha_2P_2W_{17}Al$	51,68	20,00	10,59	22,82
$P_2W_{15}Mo_2Al$	63,08	46,57	1,81	36,45

Les résultats figurent sur les graphes n° (67-72), les tableaux correspondants sont en annexe4.

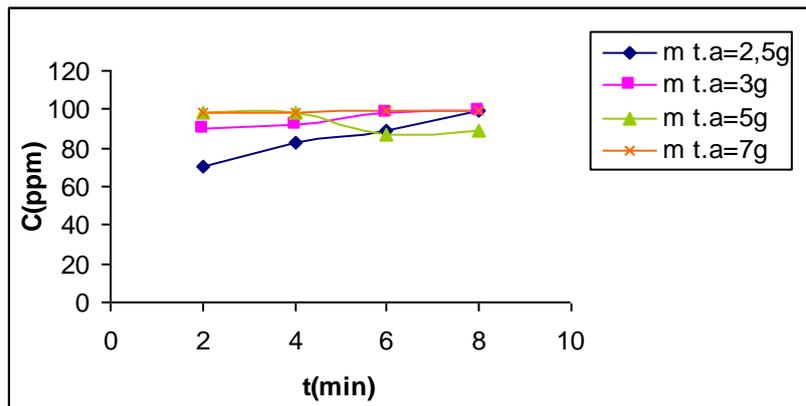


Figure n°67: Variation de la concentration de $P_2W_{17}Pb$ en fonction du temps à différentes masses de tensioactif

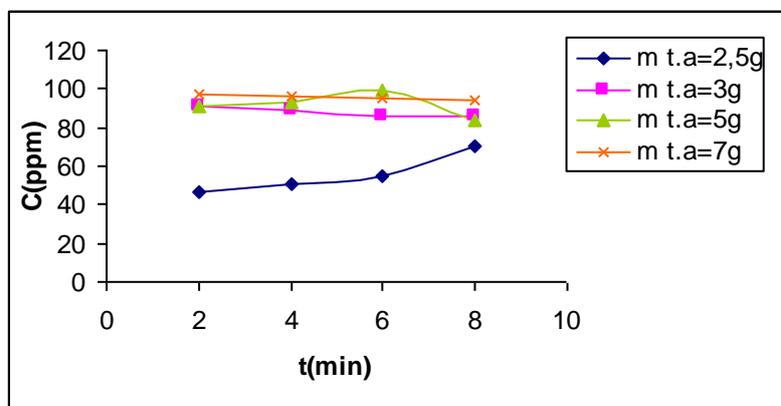


Figure n°68 : Variation de la concentration de $P_2W_{15}Mo_2Pb$ en fonction du temps à différentes masses de tensioactif

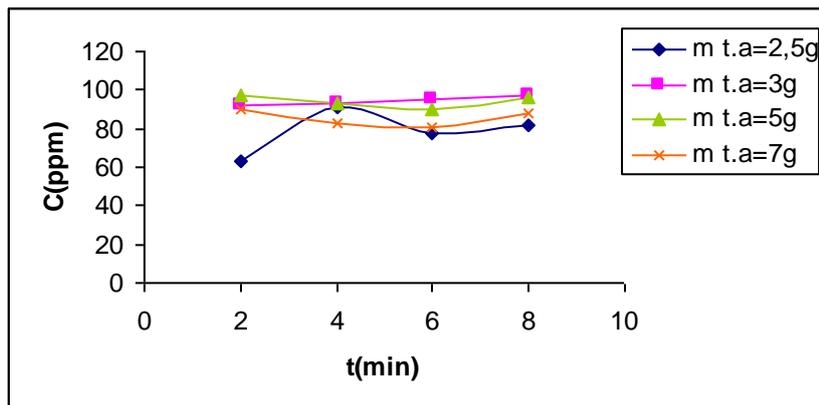


Figure n°69 : Variation de la concentration de P₂W₁₇Co en fonction du temps à différentes masses de tensioactif

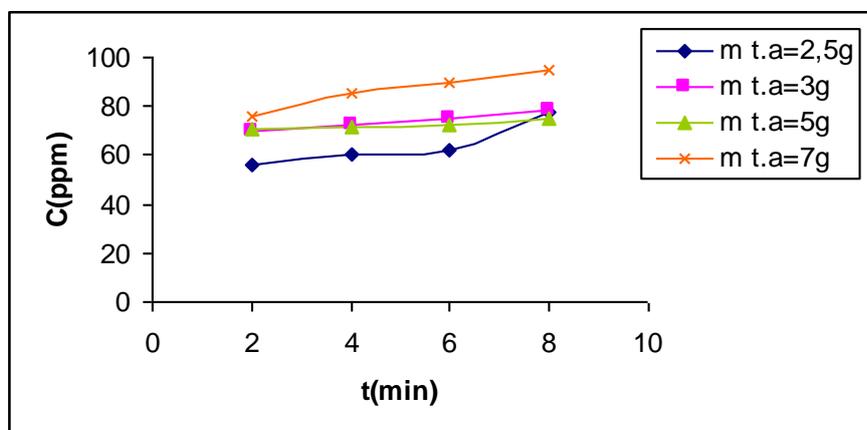


Figure n°70 : Variation de la concentration de P₂W₁₅Mo₂Co en fonction du temps à différentes masses de tensioactif

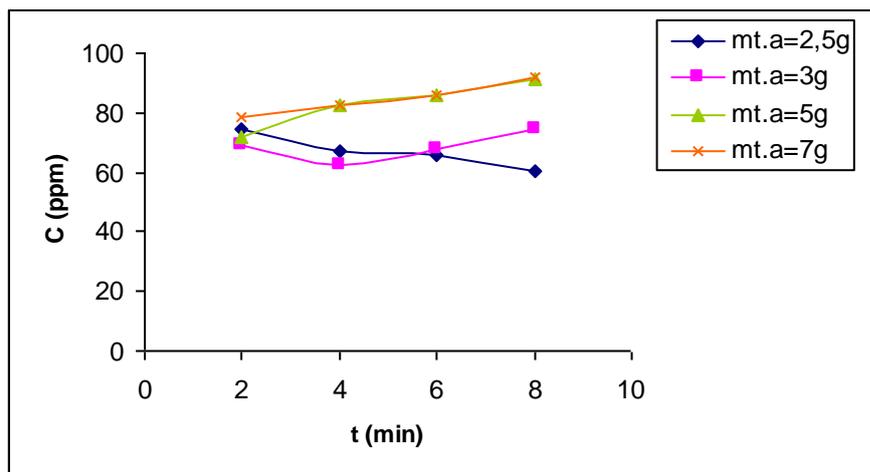


Figure n°71 : Variation de la concentration de P₂W₁₇Al en fonction du temps à différentes masses de tensioactif

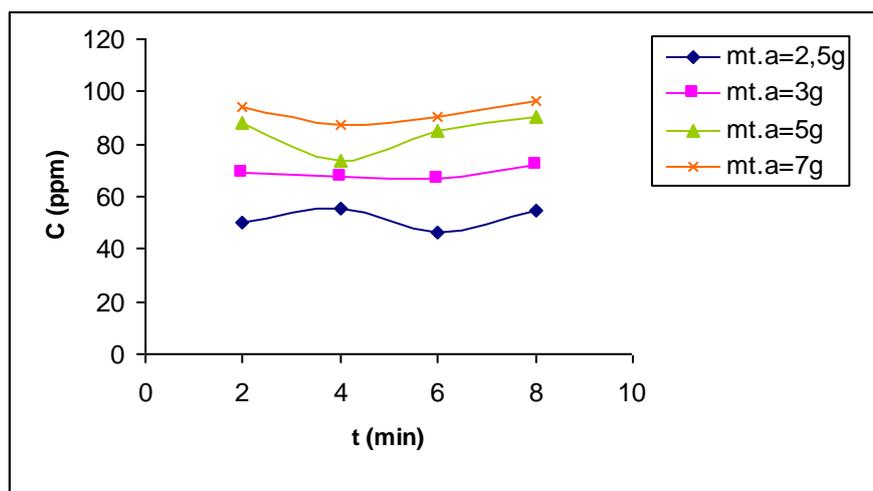


Figure n°72: Variation de la concentration de $P_2W_{15}Mo_2Al$ en fonction du temps à différentes masses de tensioactif

Les résultats obtenus indiquent que pour des masses du tensioactif supérieures à 12,5%, le rendement diminue, probablement suite à l'instabilité de la membrane. La masse du tensioactif optimale est de 12,5% pour l'extraction de tous les complexes.

IV-2-2-5 Influence du rapport du volume de la phase externe sur volume de l'émulsion ($V_{ext}/V_{émul}$)

Les valeurs de ($V_{ext}/V_{émul}$) étudiées sont : 5, 10,15

Les rendements d'extraction sont regroupés dans le tableau n°58.

Tableau n°58: Variation du rendement d'extraction en fonction du rapport $V_{ext}/V_{émul}$

$V_{ext}/V_{émul}$ \ Rdt (%)	5	10	15
$\alpha_2P_2W_{17}Pb$	21,41	36,35	14,90
$P_2W_{15}Mo_2Pb$	24,79	57,76	12,55
$\alpha_2P_2W_{17}Co$	26,75	33,19	20,32
$P_2W_{15}Mo_2Co$	26,57	44,99	23,78
$\alpha_2P_2W_{17}Al$	13,25	51,68	25,02
$P_2W_{15}Mo_2Al$	22,45	63,08	43,57

Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures n° (73-78). Les tableaux correspondants sont représentés en annexe 4.

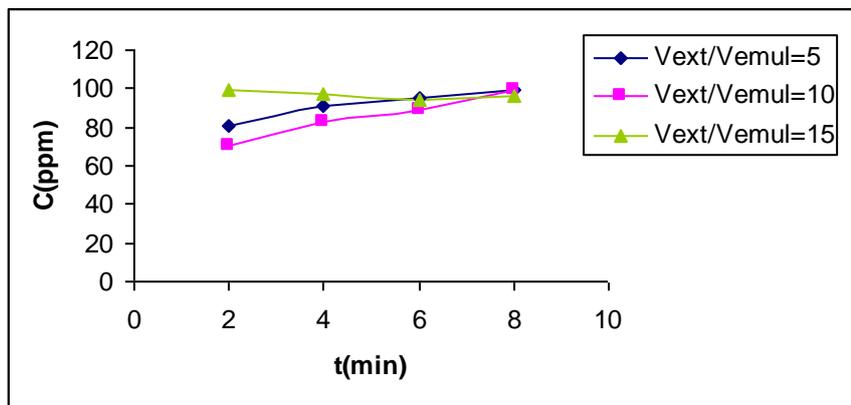


Figure n°73 : Variation de la concentration de $P_2W_{17}Pb$ en fonction du temps à différents rapport V_{ext}/V_{emul}

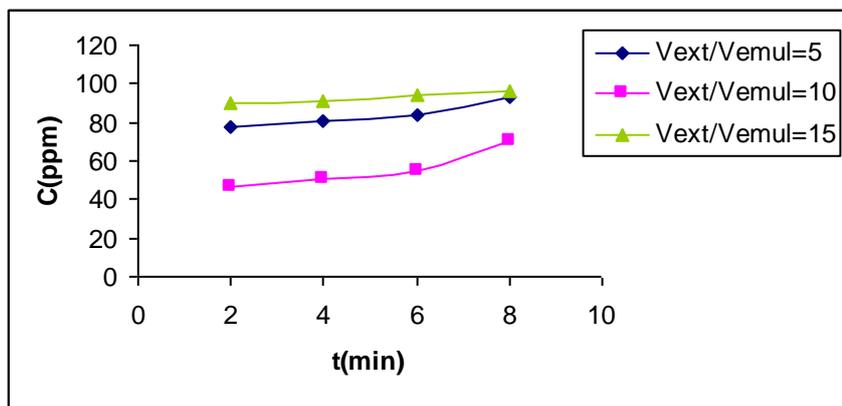


Figure n°74 : Variation de la concentration de $P_2W_{15}Mo_2Pb$ en fonction du temps à différents rapport V_{ext}/V_{emul}

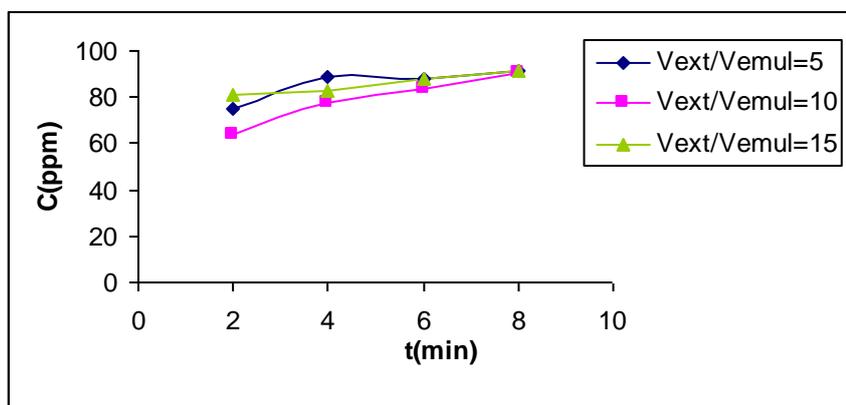


Figure n°75 : Variation de la concentration de $P_2W_{17}Co$ en fonction du temps à différents rapport V_{ext}/V_{emul}

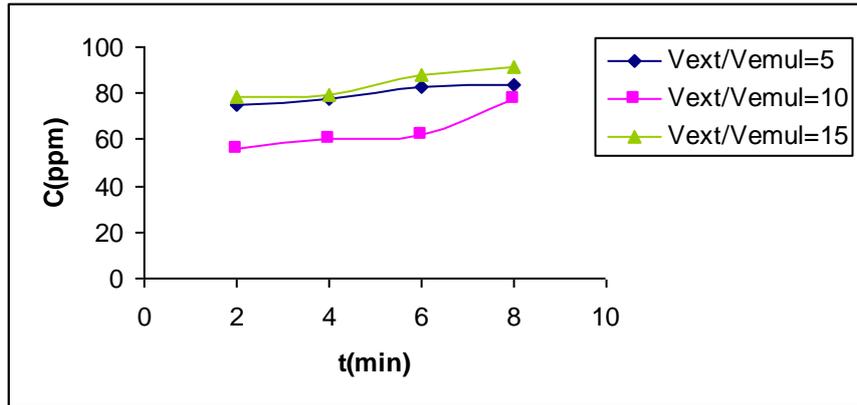


Figure n°76 : Variation de la concentration de $P_2W_{15}Mo_2Co$ en fonction du temps à différents rapport Vext/Vemul

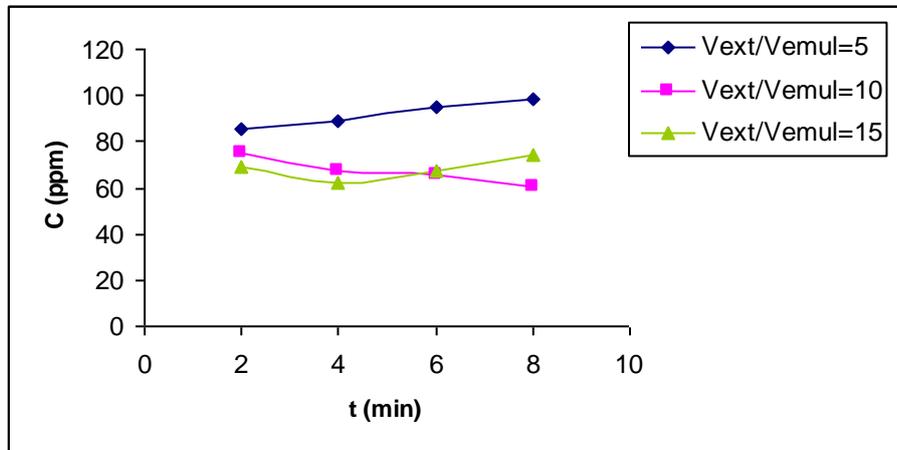


Figure n°77 : Variation de la concentration de $P_2W_{17}Al$ en fonction du temps à différents rapport Vext/Vemul

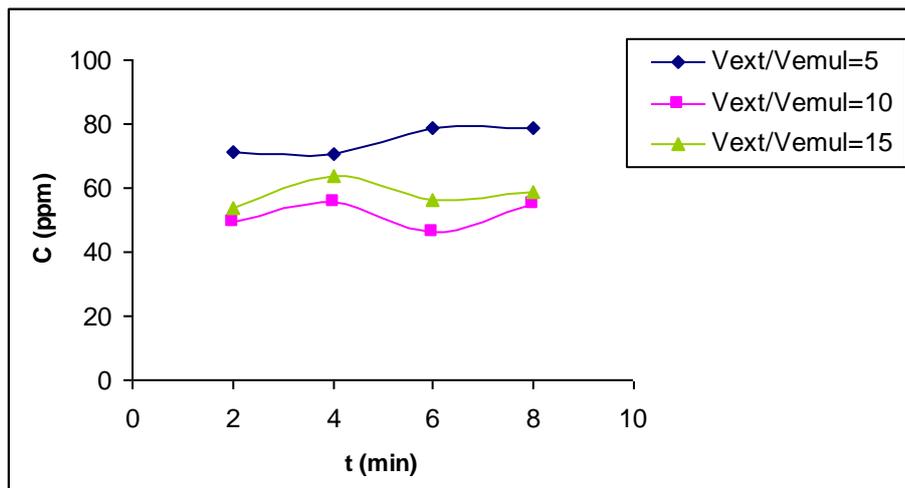


Figure n°78 : Variation de la concentration de $P_2W_{15}Mo_2Al$ en fonction du temps à différents rapport Vext/Vemul

D'après les résultats obtenus on observe, pour un rapport ($V_{ext}/V_{émul}$) supérieur à 10, une diminution du rendement pour tous les complexes. L'extraction est moins efficace. Ceci peut être expliqué par le fait que si V_{ext} augmente et $V_{émul}$ diminue, la masse de l'extractant sera moins importante pour extraire le soluté. Dans le cas où le rapport ($V_{ext}/V_{émul}$) est inférieur à 10, l'extraction est moins efficace car l'augmentation du volume de l'émulsion provoque la diminution de l'épaisseur du film de la membrane : l'émulsion devient très instable. La valeur optimale du rapport ($V_{ext}/V_{émul}$) pour tous les complexes est égale à 10.

IV-2-2-6 Influence de la concentration initiale de la phase externe:

Les concentrations initiales de la phase externe à extraire étudiées sont les suivantes: 50, 100, 150 ppm.

Les rendements d'extraction sont regroupés dans le tableau n°65.

Tableau n°65: Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration de la phase externe

Rdt (%) $C_{o(ext)}$	50	100	150
$\alpha_2P_2W_{17}Pb$	61,07	36,35	8,89
$P_2W_{15}Mo_2Pb$	71,13	57,76	41,11
$\alpha_2P_2W_{17}Co$	62,05	33,19	17,88
$P_2W_{15}Mo_2Co$	70,49	44,99	37,79
$\alpha_2P_2W_{17}Al$	92,2	63,08	37,72
$P_2W_{15}Mo_2Al$	88,82	51,68	34,11

Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures n° (79-84). Les tableaux correspondants sont représentés en annexe 4.

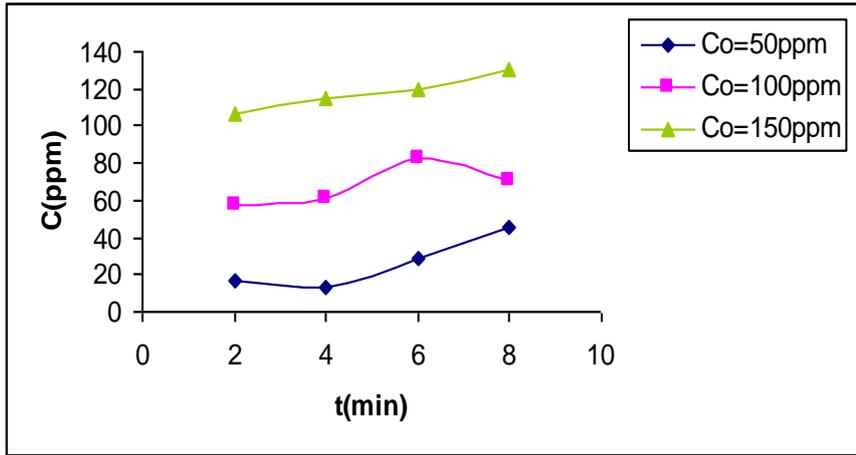


Figure n°79 : Variation de la concentration de $P_2W_{17}Pb$ en fonction du temps à différentes concentrations initiales

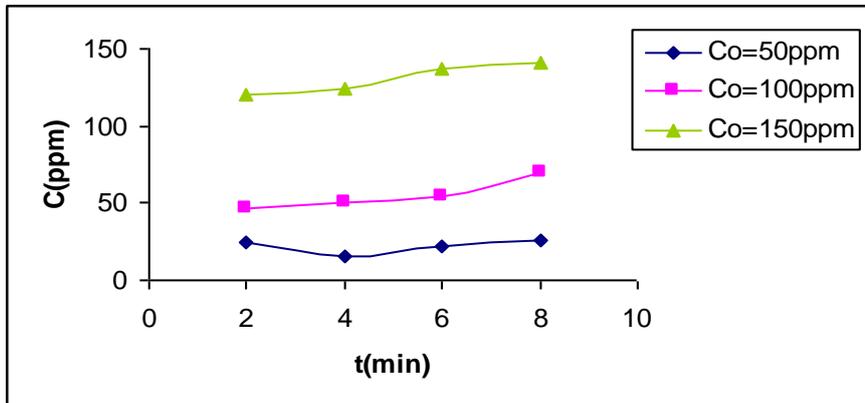


Figure n°80 : Variation de la concentration de $P_2W_{15}Mo_2Pb$ en fonction du temps à différentes concentrations initiales

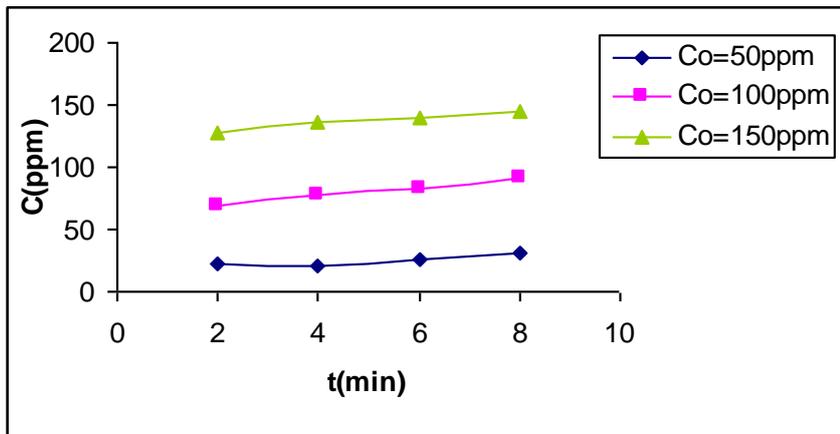


Figure n°81 : Variation de la concentration de $P_2W_{17}Co$ en fonction du temps à différentes concentrations initiales

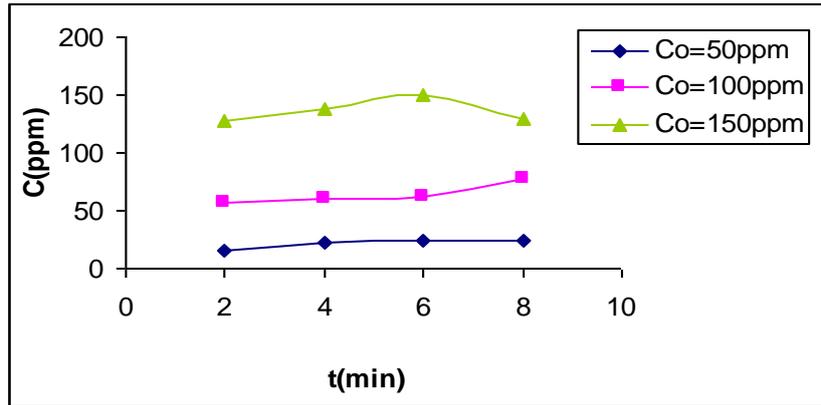


Figure n°82 : Variation de la concentration de P₂W₁₅Mo₂Co en fonction du temps à différentes concentrations initiales

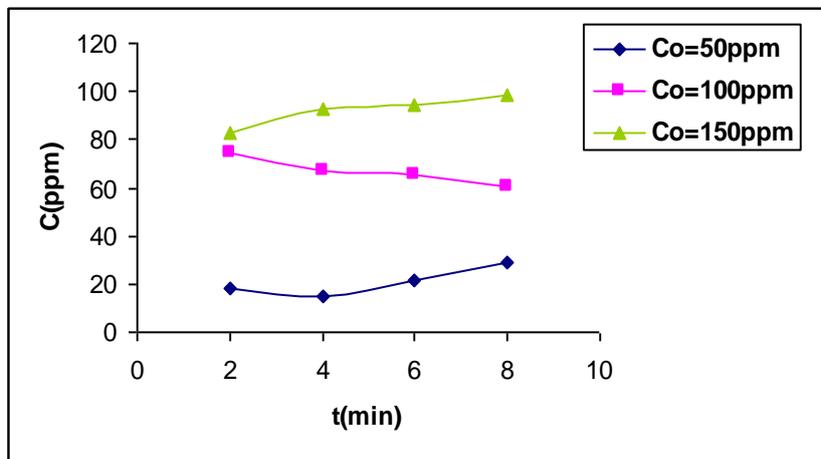


Figure n° 83: Variation de la concentration de P₂W₁₇Al en fonction du temps à différentes concentrations initiales

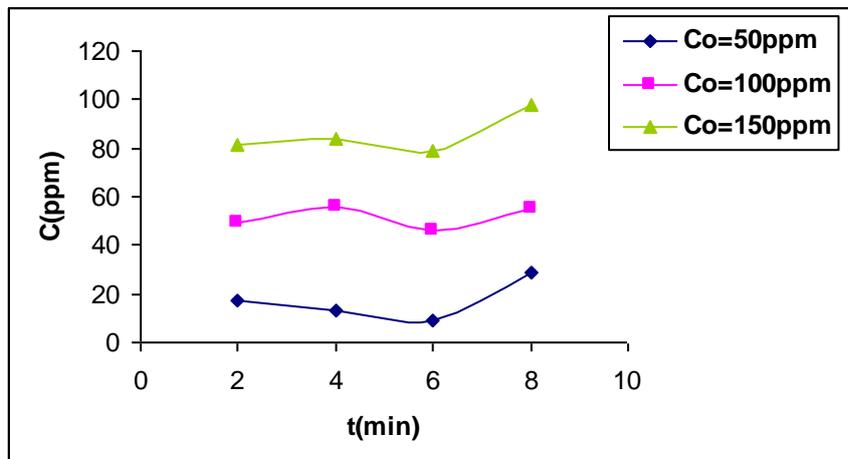


Figure n°84: Variation de la concentration de P₂W₁₅Mo₂Al en fonction du temps à différentes concentrations initiales

D'après les résultats obtenus on remarque que lorsque la concentration initiale des complexes dans la phase externe est inférieure à 100ppm, le rendement d'extraction est élevé. Au-delà de 100ppm, le rendement de l'extraction devient faible. Ceci implique que la cinétique de l'extraction est efficace pour une concentration égale à 50ppm où on trouve un rendement maximum pour tous les complexes. Ce qui confirme le constat de Runu Chakraborty et Siddhartha Datta [109] qui ont montré que l'extraction par (MLE) n'est efficace que pour des faibles concentrations.

V- Elaboration d'un capteur impédancemétrique pour la détection du cobalt avec une membrane polymérique incorporant un hétéropolyanion de type Dawson

V-1-Introduction:

Dans travers cette étude, les hétéropolyanions de type Dawson sont utilisés pour la première fois comme capteurs électrochimiques. Il a été utilisé un hétéropolyacide de formulation ($H_6P_2W_{15}Mo_3O_{62}, nH_2O$) comme ionophore, avec une membrane polymérique constituée de siloprène (polymère), de cross-linker (plastifiant) et de tétrahydrofurane (THF) solvant pour détecter le cobalt, élément toxique, présent dans les eaux polluées par les rejets industriels .

Le choix de l'hétéropolyacide comme ionophore est dû à sa solubilité en milieu aqueux et organique et à ses propriétés oxydoréductrices. L'hétéropolyacide a été aussi choisi pour sa capacité d'échanger ses protons contre des éléments métalliques se trouvant en solutions aqueuses.

De nombreux chercheurs ont axé leurs efforts et leurs investigations sur l'application de différentes méthodes électroanalytiques, pour l'élaboration des capteurs électrochimiques,

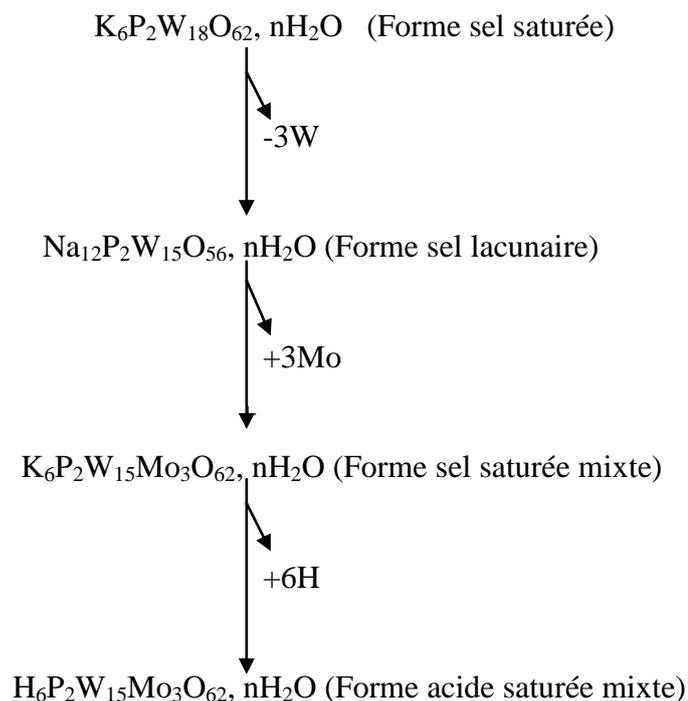
Parmi ces méthodes on peut citer, les méthodes conductimétriques, les méthodes potentiométriques en utilisant les ISFET et les méthodes impédancemétriques.

Dans ce travail, la méthode des impédances qui consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel, en fonction de la fréquence, a été utilisée.

Le transducteur utilisé est une électrode métallique (plaque en or) possédant une hétéro- structure type Si/SiO₂. Cette plaque a été préalablement nettoyée puis traitée avec le thiol.

V-2 Synthèse de l'ionophore ($H_6P_2W_{15}Mo_3O_{62}, nH_2O$)

L'hétéropolyanion utilisé comme ionophore, a été préparé selon des méthodes décrites dans la littérature [110; 22; 23; 11], à partir d'une série de composés, selon le protocole suivant:



La forme acide de l'hétéropolyanion ($\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{O}_{62}, n\text{H}_2\text{O}$) a été préparée comme suit:

Dissoudre 10g de ($\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{O}_{62}, n\text{H}_2\text{O}$) dans 50ml de HCl 0,5N. A la solution obtenue, ajouter 30ml de HCl concentré et 100ml d'éther. Agiter puis laisser déposer la phase lourde au sein d'une ampoule à décanter. Extraire l'hétéropolyacide du bas de l'ampoule. Au 10ml d'hétéropolyacide récupéré, ajouté 5ml d'eau puis agiter et abandonner la solution à l'air libre pendant quelques jours.

V-3 Caractéristiques analytiques du capteur impédancemétrique

V-3-1 Dispositif expérimental:

Le dispositif expérimental est constitué d'un système à trois électrodes:

a- Electrode auxiliaire ou contre électrode:

Cette électrode permet au courant de traverser la cellule. Elle est sous forme d'une plaque en platine.

b- Electrode de référence:

C'est une électrode au calomel saturé. Elle est placée au milieu, entre l'électrode auxiliaire et l'électrode de travail afin de limiter les erreurs dues aux chutes ohmiques.

C -Electrode de travail:

C'est l'électrode contenant la membrane et à laquelle se produit le processus électrochimique étudié.

Les mesures d'impédance sont effectuées à l'aide d'un système voltalab 40 (radiometer analytical).

Toutes les mesures sont obtenues avec un potentiel de stabilisation de -400mv, entre une gamme de fréquence 100khz-100mhz.

Les données calculées préalablement sont transférées dans la mémoire d'un ordinateur où elles seront acquises et extraites par un logiciel (voltmaster4). Ce dernier pilote l'analyseur de fonction de transfert (AFT) afin de tracer les diagrammes de Nyquist.

Le dispositif expérimental pour réaliser les mesures d'impédance, est représenté selon le schéma suivant:

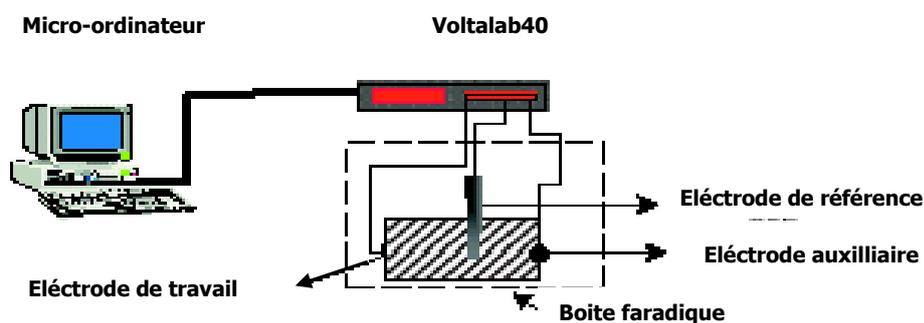


Figure n°85:Dispositif expérimental

V-3-2 Prétraitement de l'électrode de travail [94]:

L'électrode de travail est une plaque en or qui a subi un traitement préalable. Ce traitement est divisé en deux étapes:

1^{ère} étape: Nettoyage de la plaque en or

Le but de ce nettoyage est d'éliminer les impuretés contenues dans la plaque d'or. Ce nettoyage consiste à plonger la plaque d'or dans l'acétone pendant 10min et la mettre en agitation dans l'ultrason. Après un séchage à l'azote, cette plaque est plongée dans une solution de Piranha ($1/4 \text{ H}_2\text{O}_2 + 3/4 \text{ H}_2\text{SO}_4$) pendant une minute, puis rincée abondamment à l'eau ultra pure et à l'éthanol. Enfin la plaque est séchée par l'azote gazeux.

2^{ème} étape: Immersion de la plaque d'or dans le thiol

L'objectif de cette immersion est d'activer la couche d'or dans le but de former une couche hydrophobe pour que la membrane contenant le polymère puisse mieux se fixer. Après le nettoyage, l'électrode est plongée dans une solution de thiol (1mM) pendant 12h à 24h.

L'échantillon est ensuite séché à l'azote gazeux. Une fois ces deux étapes terminées, l'électrode est prête pour la déposition de la membrane.

V-3-3 Composition et déposition de la membrane:

La membrane spécifique a été préparé comme suit:

10 μ l de siloprène+10 μ l de cross linker+10mg d'HPA +250 μ l de THF

Une quantité de 20 μ l de cette membrane a été prise et déposée soigneusement sur une électrode en or prétraitée. Le solvant est évaporé à l'air ambiant ou à l'azote gazeux. Une fois la membrane séchée, l'électrode est immergée pendant une heure dans une solution de nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ de concentration 0,1M, pour assurer un conditionnement approprié de la membrane.

V-3-4 Mesures expérimentales:

Le transport ionique à travers la membrane, a été étudié dans les conditions suivantes:

-La cellule étant plongée dans 35ml de solution tampon de nitrate de potassium KNO_3 (0,1M), la cellule est mise dans une boîte faraday permettant l'isolement du système de toute perturbation.

-Température ambiante

-Agitation 30 tr/min

V-4 Résultats et discussion

V-4-1 Réponse du capteur

La même composition de la membrane a été prise dans les mêmes conditions opératoires citées précédemment .On obtient la courbe suivante:

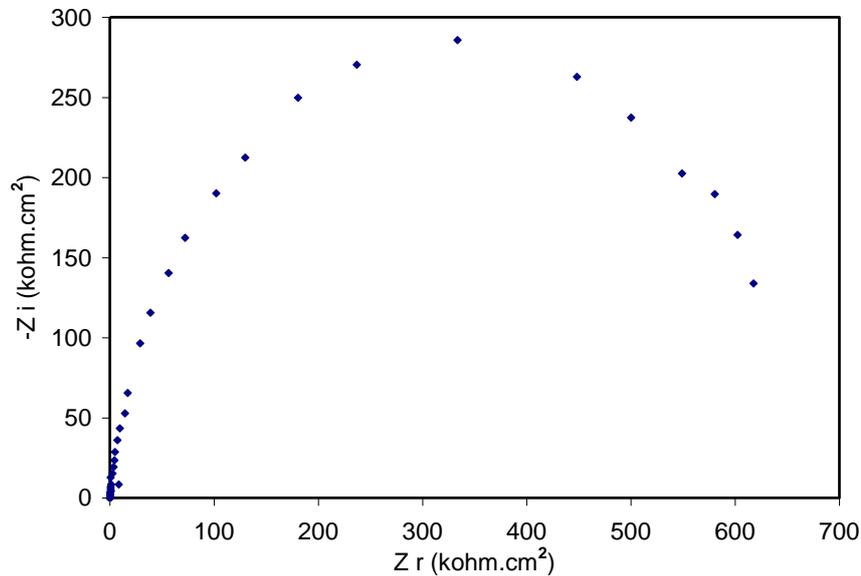


Figure n°86: Courbe de stabilité du système

Une fois la stabilité du système obtenue, on procède à des injections de la solution de nitrate de cobalt de $10^{-3}M$ à $1M$. Les résultats obtenus sont représentés par la courbe ci-dessous:

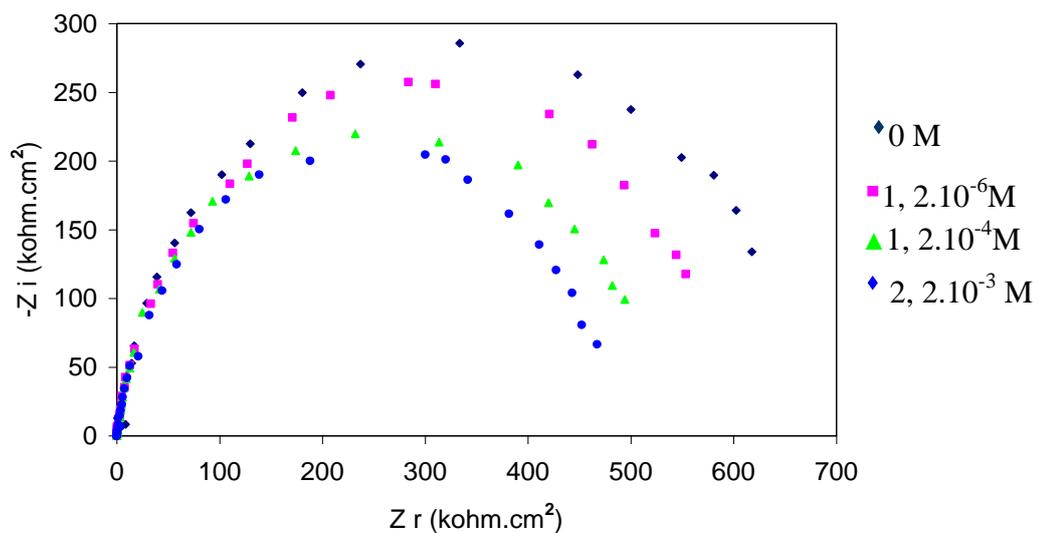


Figure n°87: Diagrammes d'impédance NyquistZ à différentes concentrations du cobalt

L'obtention d'un demi cercle, à la figure n°86, traduit une stabilité du système aux fréquences 100khz-100mhz et à un potentiel de- 400mv.

Selon la figure n°87, les courbes obtenues, pour chaque concentration injectée, ont l'allure d'un demi cercle qui diffère par la taille. La forme d'un demi cercle prouve qu'il y'a une réponse du capteur, c'est-à-dire qu'il y'a un échange cationique entre l'HPA et le cobalt en solution aqueuse. La différence de la taille du demi cercle d'une concentration à une autre traduit la différence de la résistance de transfert de charge où on remarque un déplacement des courbes vers le bas, de la concentration la plus faible à la concentration la plus élevée.

On peut illustrer aussi les résultats obtenus par la représentation des résistances de transfert du système pour chaque concentration injectée selon le tableau ci-dessous:

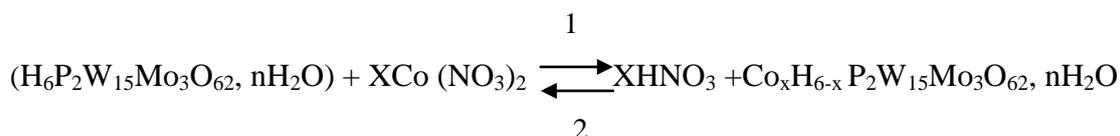
Tableau n°72 : Variation de la résistance de transfert en fonction de la concentration du cobalt injectée

Concentration de cobalt (mole/l)	0	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^{-3}$
Résistance (kohm.cm ²)	671,9	597,1	549,2	481,3

D'après ce tableau, on remarque que la résistance de transfert de charge dépend de la concentration de Co²⁺ dans la solution; elle augmente lorsque la concentration en Co²⁺ diminue. Ce résultat indique que la cinétique du transfert de charge est favorisée pour des concentrations fortes de Co²⁺.

V- 4-2 Mécanisme d'échange:

Le principe d'échange des ions d'un ionophore (H₆P₂W₁₅Mo₃O₆₂, nH₂O) avec les cations de cobalt dissout dans un milieu aqueux, se fait selon le schéma réactionnel suivant :



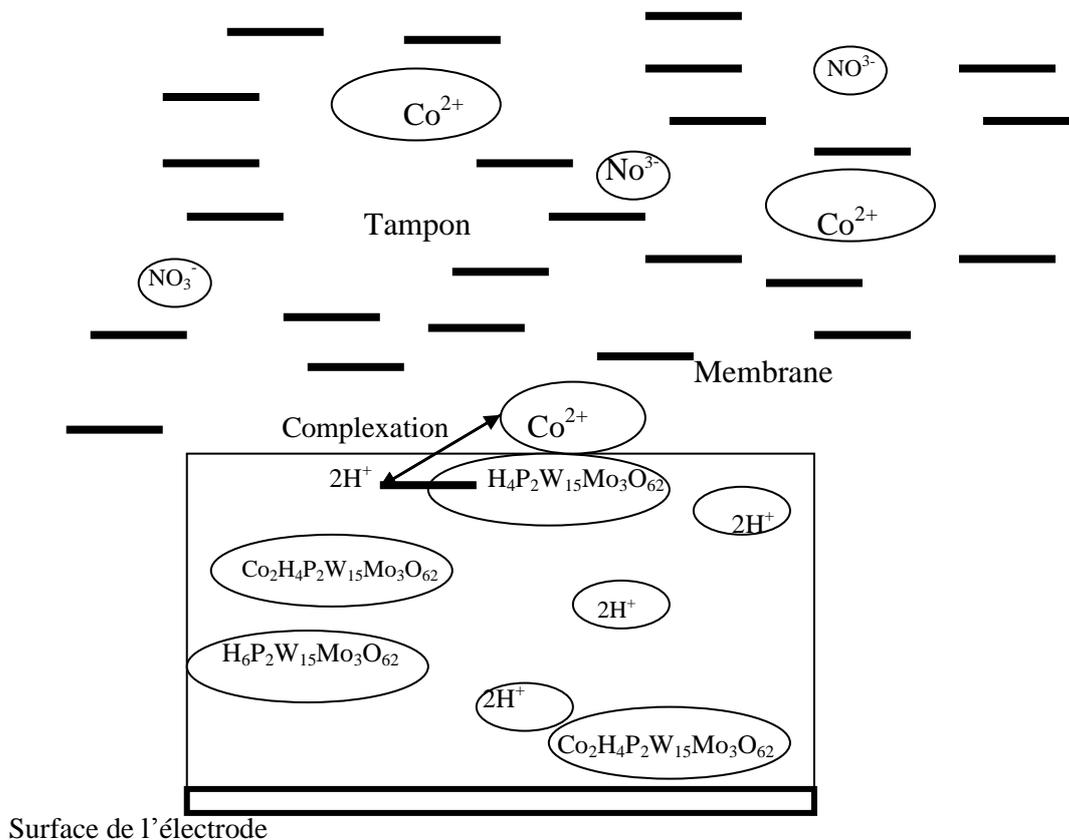


Figure n°88: Mécanisme d'échange cationique des ions H^+ de la membrane Avec les cations Co^{2+} de la phase aqueuse

Ce schéma traduit l'échange cationique entre l'ion H^+ de l'ionophore (HPA) et le cation Co^{2+} , se trouvant en solution aqueuse. La sélectivité de l'ionophore pour un ion donné est une fonction combinée de l'énergie de complexation et de l'énergie de rupture du cation Co^{2+} .

L'équilibre de complexation est très rapide. Il est favorisé dans le sens 1 selon le pH du milieu (pH=2-6). Le complexe ainsi formé quitte l'interface (membrane/électrolyte) et pénètre dans la membrane où il devient très stable. Cette modification physico-chimique engendrée par le récepteur (ionophore) est mesurable et interprétable en terme d'impédance.

Conclusion :

Ce travail a porté d'une part sur l'étude des propriétés complexantes des hétéropolyanions de type de Dawson : $(\alpha_2P_2W_{17}O_{61})^{10-}$ et $(P_2W_{15}Mo_2O_{61})^{10-}$ vis à vis des ions métalliques Co^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , d'autre part sur les propriétés électroanalytiques d'un HPA de forme acide ($H_6P_2W_{15}Mo_3O_{62}$) vis à vis de l'ion cobalt (Co^{2+}).

Les complexes synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques spectroscopiques UV- Visible et Infrarouge (I.R).

L'étude de la stabilité des complexes par spectroscopie UV- Visible a révélée les résultats suivants : -la stoechiométrie des complexes étudiés varie entre un et deux.

D'autre part les constantes de stabilité des différents complexes sont de l'ordre de 10^3 , 10^6 , 10^9 , à 10^{12} d'un complexe à un autre.

La caractérisation par spectroscopie I.R, a montré que ces éléments métalliques ont tendance à combler les lacunes, conduisant ainsi à de nouvelles espèces saturées.

L'extraction de ces complexes formés, par membrane liquide émulsionnée, a montré qu'il était possible de récupérer ces derniers.

Les conditions opératoires optimales trouvées sont :

- pH basique (pH=9).
- Vitesse d'agitation ente 200 et 250tr/min.
- Rapport volumique de la phase organique sur la phase aqueuse O/A=1.
- Rapport volumique de la phase externe sur la phase d'émulsion $V_{ext}/V_{émul}=10$.
- Concentration initiale de la phase externe à extraire=50ppm.

La composition optimale de la membrane est la suivante :

- Extractant (triéthylamine)=30%
- Tensioactif (Span 80) = 12,5%
- Heptane (diluant)= 57%

Ces paramètres optimisés nous ont permis de trouver les rendements d'extraction suivants : 61% et 71% respectivement pour les complexes $P_2W_{17}X$ et $P_2W_{15}Mo_2X$ ($X=Pb^{2+}, Co^{2+}$).

Pour les complexes $P_2W_{15}Mo_2Al$ et $P_2W_{17}Al$, on note des rendements respectifs de 89% et 92%.

Par ailleurs l'étude de la mise au point d'un système électroanalytique mettant en jeu une électrode modifiée, a montré que l'utilisation d'un hétéropoyanion de type Dawson, comme ionophore pour l'élaboration d'un capteur électrochimique par la technique des impédances était possible. Les limites de détection du cobalt trouvées dans cette étude sont situées entre des concentrations allant de $10^{-6}M$ à $10^{-3}M$. Il convient de noter que le HPA de type Dawson, notamment le polyacide ($H_6P_2W_{15}Mo_3O_{62}, nH_2O$), est utilisé pour la Première fois comme ionophore pour l'élaboration d'un capteur électrochimique.

Ce résultat pourrait être exploité dans la détection des cations toxiques, spécialement le cobalt se trouvant dans les eaux polluées.

Références bibliographiques :

- [1]- B.Dawson, Acta Crystallogr, (1953) 6-13.
- [2]- Shaoquin.Liu, Zhiyong Tang, Journal of Electroanalytical Chemistry 458(1998) 87-97.
- [3]- Bineta Keita, Essadik Abdeljalil, Electrochemistry Communication 2(2000) 145-17-49.
- [4]- Bing quan Wang, Long Cheng, Shaojin Dong, Journal of Electroanalytical Chemistry 516(2001) 17-22.
- [5]- Bineta Keita, Mohamed Benaissa, Electrochemistry Communication 4(2002) 663-668.
- [6]- J.P.Ciabrini, Thèse de doctorat, ParisVI, (1982).
- [7]-R.Belghiche, R.Contant, T.W.Lu, B.Keita, M.Abbessi, L.Nadjo, J.Mahuteau, Inorg.Chem(2002)1410-1414.
- [8]-D.K.Lyon, W.K.Miller, T.Novet, P.J.Domaille, E.Evitt, D.C.Johnson, R.G.Finke, J.Am.Chem.Soc, 113(1991)7209-7221.
- [9]- N.Zabat, M.Abbessi, R.Kherrat, N.Jaffrezic-Renault, S.Zougar, A.Grid, Materials Science and Engineering C 28 (2008) 1006-1009.
- [10]- M.T.Pope, Heteropoly And Isopoly Oxometallates, Springer: New York, 1983.
- [11]- M.Abbessi, Thèse De Doctorat, Synthèse et propriétés d'hétéropolyanions Vanado-molybdo-tungsto-phosphoriques en vue d'une application en catalyse d'oxydation. Université de Paris, 1989.
- [12]- J.Berzlius. Pogg. Ann, 1826. 6-369.
- [13]- L.Svanberg, H.Struve, J.Prakt.Chim, 1948, 44-257.
- [14]- K.Vystra, J.Jezkova, J.Skorepa ; Talanta 46(1998)1619-1622.
- [15]- S.Liu, Z.Tang, E.Wang, S.Dong ; Thin Solid films 339(1999)277-283.
- [16]- B.Keita, L.Nadjo, R.Contant, Journal of Electroanalytical Chemistry 443 (1998)168-174.
- [17]- Bineta Keita, Francois Girard, Louis Nadjo, Roland Contant, Jacqueline Canny, Martine Richet ; Journal of Electroanalytical Chemistry 448(1999) 76-82.
- [18]- Marco A.Schwegler and Herman Bekkum, Applied Catalysis 74(1991) 191-204.
- [19]- Changwenhu, Masato Hashi Moto, Toshi Okuhara, Makoto Misono ; Journal Of Catalysis 143,437-448(1993).

- [20]- Mostefa Abbessi, Roland Contant, *Inorg chem*, **1991**,30, 1695-1702.
- [21]- Roland Contant, *Can. J. Chem*, 65, 568 (**1987**).
- [22]- R.Contant.*Inorg.Synth*.**1990**, 27,104
- [23]- J.P.Ciabrini , R.Contant, *Pokyhedron*.Vol.2, No11,pp1229-1233, **1983**.
- [24]- Jean-Pierre Ciabrini and Roland Contant, *J.Chem.Research* **1993**,2720-2744.
- [25]- Richard G.Finke, Briari Rakom , *J.Am. Chem, soc*.**1986**, 108,2947-2960.
- [26]- Pawel J.Kulesza And Grzegorz Roslonek, *J.Electroanal.Chem*, 280 (**1990**) 233-240.
- [27]- Masao Shimuzu, Hideo Orita, *Bull.Chem.JPm*, 63,1835-1837 (**1990**).
- [28]- Marco A. schewegler and Iman Van Bekkum, *Applied Catalysis*, 74 (**1991**) 191-204.
- [29]- O.A.Khodeev, A.V.Golovin, *journal Of Molecular Catalysis*, 75 (**1992**) 235-244.
- [30]- Changwen Hu, Masato Hashimoto, *Journal of Catalysis* 143, 437-448 (**1993**).
- [31]- J.Modesto.Clemente-Juan, Miguel Clemente-Leon, Lugenio Coronado, *C.R.Acad.Paris*, **1998**,305-317.
- [32]-F.Bussereau,M.Picard,C.Majik,A.Teze,J.Blancon ;*Ann.Inst.Pasteur/Virol*,**1998** , 32-33.
- [33]- C.L.Hill, M.S.Week , R.F.Schinazi, *J.Med.Chem*, **1990**,33-2767.
- [34]- Y.Inouye, Y..Tokutake, J.Kumhara, T.Yamase, A.Nakata, S.Nakamura, *Chem.Pharm, Bull* **1992**.
- [35]-N.Yamanoto, D.schols, E.Declerq, Z.Debayser, P.Pawels, J.Balazarmi, H.Nakashimo,M.Baba,M.Hsoya,R.Snoek,J.Andrei,B.A.Murrer,B.theobald,G.Brossard ,G.henson,M.Abramas,D.Picker,M.Pharm,**1992**,42-1109.
- [36]- D.Dormont, P.Yermam,B.Spite,D.Barre-Sinoussi,F.Chermann, *Cancer Detect Prev*,12,**1988**,181-194.
- [37]- N.Fukuda, T.Yamase, Y.Tajima, *Biol.Pharm.Bull*, **1999**, 22(5) 463.
- [38]-A.K.Saha,D.C.Crans, M.T.Pope, C.M.Simone,R.H.Glew, *J.Biol,chem*,**1991**,166-3511.
- [39]- Bin.Y, Yan.Z, Jingyu.X, Zhuzki.W, Photocatalytic Degradation of aqueuse 4 chlorophenol By Silica Immobilized Polyoxometallate, *Environnemental Science And Technology*, **2002**.
- [40]- B.Keita, E.Abdeljalil, L.Nadjo, R.contant, R.Belguiche, *Electrochemistry Communications*, **2001**,56-62.

- [41]- Bineta Keita, Francois Girard, Louis Nadjo, Roland Contant, Robila Belghiche, Mostefa Abbessi, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 508(2001) 70-80.
- [42]- Grant M. Kloster, Fred C. Anson, *Electrochimica Acta* 44 (1999) 2271-2279.
- [43]- Wenliang Sun, Song Zhang, Xinrong Lin, Litong Jin, Songling Jun, Jiaqui Deng, Jilie Kong, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 469 (1999) 63-71.
- [44]- Mark R. Antonio, Clayton W. Williams, *Journal of alloys and compounds* 271-273(1998) 846-849.
- [45]- Cheng Zhang, Robertho.c.howell, Donna Mc Gregor, Laurence Bensaid, Seyar Rahyab, Michael Nayshtut, safet lekperic, Lynn C.francesconi, *C.R.Chimie* 8 (2005) 1035-1044.
- [46]- Edmond Collange, Laurent Metteau, Philippe Richard, Rinaldo Poli, *Polyhedro* 23 (2004) 2605-2610.
- [47]- Bineta Keita, Israel Martyr Mbomekalle, Louis Nadjo, Pedro de Oliveira, Alireza Ranjbari, Rland Contant, *C.R.Chimie* (2005) 1057-1066.
- [48]- Nikolaos dimitratos, Jacque C.védrine ; *Catalysis Today* 81 (2003) 561-571.
- [49]- E.Gkika, A.Troupis, A. Hiskia, E. Papaconstantinou ; *Applied catalysis B : Environmental* 62 (2005) 28-34.
- [50]- A. F. Well, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Presses, 1945 ,334.
- [51]- H. D'Amour, *Acta Crystallogr* ; 1976, Sect B, 32,7729.
- [52]- R. Massart, R. Contant, J.M. Fruchart, J.P. Ciabrini, M.Founier ; *Inorg.Chem.* 1977, 16(11) 2916.
- [53]- Rajdip Bandyopadhyaya, Avijit Bhowal, Siddhartha Datta and Shyamal K.Sanyal, *Chemical Engineering Science*, Vol, No.15.pp.2799-2807,1998.
- [54]- Luis E. Sojo, Joyce Djauhari, *Journal of Chromatography, A*, 840 (1999) 21-30.
- [55]- Avijit Bhowal, Siddhartha Datta, *Journal of Membrane Science* 139 (1998) 103-108.
- [56]- Ignacio De Miguel, Annick Roueche, Didier Betbeder, *Journal of Chromatography A*, 840 (1999) 31-38.
- [57]- Syouhei Nishihama, Takayuki Hirai, and Isao Komasaawa, *Ind.Eng.Chem.Res.* 1999, 38, 1032-1039.
- [58]- Barbara Wionczyk, Wieslaw Apostoluk, *Hydrometallurgy* 72 (2004) 185-193.
- [59]- Takahiro Kumamaru, Yasuaki Okamoto, Manabu Yamamoto, Yoichi Obata and Kazuki Onizuka, *Analytica chimica Acta*, 232(1990) 389-391.

- [60]- Ting-Chia Huang, Chee- Chang Huang, and Dong-Hwang Chen, Separation science And Technology, 33 (13), pp.1919-1935, **1998**.
- [61]- Mashiro Goto,Hiroko Yamato, Effect of new surfactants on zinc extraction with liquid surfactant membrane. Journal of membrane science 57(**1991**) 161. 174 Amsterdam
- [62]- Li Longquan, Wang Cheng, Li Yadong, Journal of Membrane Science 135 (**1997**) 173-177.
- [63]- Ting-Chia Huang and Teh-Hua Tsai, Acta Chemica Scandinavica 45 (**1991**) 383-391.
- [64]- Z.Lazarova and L.Boyadzhiev, Journal of Membrane Science, 78 (**1993**) 239-245.
- [65]- Quanmin Li, Qi Liu, Kean Li, Shenyang Tong, Talanta 44 (**1997**) 657-662.
- [66]- Michiaki Matsumoto, Kenji Ema, Kazuo Kondo and Fumiyuki Nakashio, Journal of Chemical Engineering of Japan Vol. 23 No. 4, **1990**.
- [67]- WS .Ho, N.N .Li, Hydrometallurgical Process Fundamentals,Plenum press,**1984**.
- [68]- Tadashi Hano,extraction of penicillin with liquid surfactant membrane, Journal of chemical engennering of Japon, vol 23 n° 6, **1990**.
- [69]- M. Samar, D.Pareau, A.chesne, G.Durand, Bull Soc Chem (**1992**) 129,259-264.
- [70]- S.Bourenane, M.H.Samar, A.Abbaci, Acta Chim. Slov. Vol.51, **2003** ,259-264.
- [71]- Anicuta Stoica-Guzun, Carmen Albulescu, GH.Juncu, O. Floarea, Chemical Engineering Science, Vol.51, No.20, pp4745-4747,**1996**.
- [72]- Sheng H. Lin, Chia L.Pan, hong G.Leu, Journal of Hazourdous Materials B65 (**1999**) 289-304.
- [73]- J.B Chaudhuri, and D. L. Pyle, Chemical Engineering Science, Vol 47, No.1, pp.49-56,**1992**.
- [74]- .B Chaudhuri, and D. L. Pyle, Chemical Engineering Science, Vol 47, No.1, pp.41-48,**1992**.
- [75]- Ali Kargari, Tahereh Kaghazchi Mansoureh Soleimani, Desalination 162 (**2004**) 237-247.
- [76]- M.A. Fedotov, O.M. Ilinich, L.I. Kznetsova, G.L. Semin, Yu.S. Vetchinova and K.I. Zamaraev, Catalysis Letters 6 (**1990**) 417-422.

- [77]- Jian Gong, Xiang-Dan Li, Chang- Lu Shao, Bin Ding, Douk-Rae Lee, Hak-Yong Kim, *Materials Chemistry and Physics* 79 (2003) 87-93.
- [78]- Ouahiba Bechiri, Mostefa Abbessi, M.Elhadi Samar et Robila Belghiche, *Afrique Science* 03(1) (2007) 90-108.
- [79]- Ouahiba Bechiri, Fadhel Ismail, Mostefa Abbessi, M^{ed}.El hadi Samar, *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) 895-902.
- [80]- A.Karleskind. *Manuel des corps gras ; Technique et Documentation Lavoisier* (1992).
- [81]- Pascal Brochette. *Emulsification, Techniques de L'ingénieur, Traité Génie Des Procédés* J2150.
- [82]- Chantal Larpant, *Tensioactifs, Techniques de L'ingénieur, Traité Physico-Chimiques*, K 342.
- [83]- Chemseddine Chitour, *Physico-chimie des surfaces Volume1*, 1992.
- [84]- Griffin .W.C.J. *Soc. Cosmetic*, 1953, 23-546.
- [85]-Erno Pungor, *Sensors*, 2001, 1, 1-12.
- [86]- V. I Ogurtsov,A.Mathewson and M M Sheehan, *journal of Physics Conference Series* 10 (2005) 325-328.
- [87]- Zhu Qiang, Ruo Yuan, Yaqin Chai, Na Wang, Ying Zhuo, Ying Zhang, Xuelian Li, *Electrochimica Acta*, volume 51(2005) 3763-3768.
- [88]- Christopher M.A. Brett, *Pure App.Chem. Vol. 73, No.12*, pp. 1669-1977, 2001.
- [89]- K.Reybier, « Modification d'électrodes par électropolymérisation d'électrolytes à base d'amine », *Thèse de l'université de France-Comté*, 845.pp.19-22 (2000).
- [90]- N.Hendji, « Etude de la fonctionnalisation de différents substrats (Si, Pt, C) en vue de la réalisation de biocapteurs électrochimiques, *Thèse de l'école centrale de Lyon*, 45, (1993).
- [91]- G.Asch, « Les capteurs en instrumentation industrielle », pp.75-773.quatrième édition,Dunod (1994).
- [92]- N.Jaffrezic-Renault, C.Clert. « Capteurs Chimique et Biologique », *Technique de l'ingénieur*, pp.3-5.p360-R 420 (1994).
- [93]- M.Ben Ali, C. Bureau, C.Martelet, N.Jaffrezic-Renaut, R.Lamartine, H.Ben Ouada, *Materials Science and Engineering C* 7 (2000) 83-89.
- [94]- Sofiane Zairi, Karine Reybier, Nicole Jaffrezic-Renault, Claude Martelet, Bernard Fahys, *Materials Science and Engineering C* 21 (2002) 35-41.

- [95]- M.L.Hamlaoui « Mise au point d'un capteur chimique pour la détection des ions ammonium dans l'eau » Thèse de l'université de Annaba, (2003).
- [96]- A.Zazoua, S.Zougar, R.Kherrat, M.H. Samar, N.Jaffrezic-Renault, A.Errachid, A.Abbaci, *Materials Science and Engineering C* 26 (2006) 568-570.
- [97]- M.Ben Ali, T.Homri, Y.Korpan, A.Abdelgani, M.Ali Maaref, L.Liu, N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet, *Materials Science and Engineering C* 26 (2006) 149–153.
- [98]-R.Kherrat, P.Greco, N. Jaffrezic-Renault,« Integrated optical enlarged field interferometer used as a chemical sensor », *Sensors and Actuators B*. 37 (1996) pp.7-11.
- [99]- A.Bradenburg, R.Edelhauser, « Integrated optical gas sensors using organically modified silicated as sensitive films », *Sensors and Actuators B*. 11 (1993) pp361-374.
- [100]- Josef R. Stetter, William R.Penrose and Sheng Yao, *Journal of Electrochemical Society*, 150 (2) S11-S16 (2003).
- [101]- N.Sakly, M.Souiri, F. Fekih Romdane, H. Ben Ouada, N. Jaffrezic-Renault, *Materials Science and Engineering C* 21 (2002) 47-53.
- [102]- M. Ben Ali, A. Abdelghani, H. Ben Ouada, N. Jaffrezic-Renault, R. Lamartine, *Materials Science and Engineering C* 21 (2002) 29-34.
- [103]- C.Cali, D. Foix, G. Taillades, E.Siebert, D.Gonbeau, A.Pradel, M.Ribes, *Materials Science and Engineering C* 21 (2002) 3-8.
- [104]- John D.Robert et Marjorie C.Caserio. *Chimie Organique Moderne* (1977).
- [105]- C.Rocchiccioli- Deltcheff, R Thouvenot ; *Spectroscopy Letters*,1979,12(2),127.
- [106]- C.Rocchiccioli- Deltcheff, R Thouvenot , R. Frank, *Spectrochimia acta*,1976,32A,587.
- [107]- *Chimie Analytique skoog*.West. Holler.Traduction et révision scientifique de la 7^{ème} edition américaine.Par Claudine Buss-Herman, Josette Dauchot-weymeers et Freddy dunmont.557,584-585.
- [108]- C.Tourne, *C.R.Accad.Sci.Paris*, 266, Serie C, 1968,702-704.
- [109]- Runu Chakraborty, Siddhartha Datta, *Hydrometallurgy* 43 (1996) 169-174.
- [110]- R.Contant, J.P.Ciabrini, *J.Inorg.Nucl.Chem*, 43, 1525, 1981.

Annexe 1

Tableau n°6 : Variation de l'absorbance en fonction du rapport C_L/C_M (Méthode de Série Isomolaire) pour le Complexe $(Ni P_2 W_{15} Mo_2 O_{61})^{8-}$

Essais	1	2	3	4	5	6	7	8
Volume Solution métal(ml)	01	02,00	03,00	04,00	05,00	06,00	07,00	08,00
Volume Solution ligand (ml)	13,00	12,00	11,00	10,00	09,00	08,00	07,00	06,00
Volume Tampon ammoniacal	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
C_L/ C_M	13,00	06,00	03,67	02,50	01,80	01,33	01,00	00,75
Absorbance	0,1838	0,3351	0,5195	0,5630	0,7757	0,8854	0,0757	0,6184

Conditions du travail :

- ❖ Longueur d'onde $\lambda = 302 \text{ nm}$
- ❖ Concentration du ligand $5. 10^{-4} \text{ M}$
- ❖ Concentration du métal $5. 10^{-4} \text{ M}$
- ❖ Tampon ammoniacal $\text{pH} = 9$

Tableau n°7 : Variation de l'absorbance en fonction du rapport C_L/C_M (Méthode de Série Isomolaire) pour le Complexe $(CoP_2 W_{15} Mo_2 O_{61})^{8-}$.

Essais	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Volume Solution métal (ml)	01,00	02,00	03,00	04,00	05,00	06,00	07,00	08,00	09,00
Volume Solution ligand (ml)	13,00	12,00	11,00	10,00	09,00	08,00	07,00	06,00	05,00
Volume Tampon ammoniacal	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
C_L/ C_M	13,00	06,00	03,67	02,50	01,80	01,33	01,00	00,75	00,50
Absorbance	0,1460	0,2556	0,3235	0,3764	0,7266	0,8128	0,8555	0,8106	0,6788

Conditions du travail

- ❖ Longueur d'onde $\lambda = 304 \text{ nm}$
- ❖ Concentration du métal $5. 10^{-4} \text{ M}$
- ❖ Concentration du ligand $5. 10^{-4} \text{ M}$
- ❖ Tampon ammoniacal $\text{pH} = 9$

Tableau n°8: Variation de l'absorbance en fonction du rapport C_L/C_M (Méthode de Série Isomolaire) pour le Complexe $(PbP_2 W_{15} Mo_2 O_{61})^{8-}$.

Essais	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Volume solution métal (ml)	01,00	02,00	03,00	04,00	05,00	06,00	07,00	08,00	09,00
Volume Solution ligand (ml)	13,00	12,00	11,00	10,00	09,00	08,00	07,00	06,00	05,00
Volume tampon ammoniacal	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
C_L/C_M	13,00	06,00	03,67	02,50	01,33	01,33	01,00	00,75	00,50
Absorbance	0,2613	0,4032	0,4497	0,4632	0,6553	0,7878	0,8358	0,3247	0,2900

Conditions du travail

- ❖ Longueur d'onde $\lambda = 297 \text{ nm.}$
- ❖ Concentration du ligand $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- ❖ Concentration du métal $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- ❖ Tampon ammoniacal $\text{pH} = 10$

Tableau n°9: Variation de l'absorbance en fonction du rapport C_L/C_M (Méthode de Série Isomolaire) pour le Complexe $(AlP_2 W_{15} Mo_2 O_{61})^{7-}$.

Essais	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Volume solution métal (ml)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Volume solution ligand (ml)	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Volume tampon ammoniacal	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
C_L/C_M	13,00	6,00	3,66	2,50	1,80	1,33	1,00	0,75	0,55	0,4	0,27	0,166	0,076
Absorbance	-0,42	0,125	0,544	0,582	0,771	0,919	1,061	0,945	0,902	0,792	0,701	0,615	0,543

Conditions de travail :

- ❖ Longueur d'onde $\lambda = 313 \text{ nm.}$
- ❖ Concentration du ligand $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- ❖ Concentration du métal $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- ❖ Tampon ammoniacal $\text{pH} = 6$

Tableau n°10: Variation de l'absorbance en fonction du rapport C_L/C_M (Méthode de Série Isomolaire) pour le Complexe $(NiP_2 W_{17} O_{61})^{8-}$.

Essais	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Tampon ammoniacal (ml)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Volume du ligand (ml)	13	12	11	10	9	8	7	6	5
Volume de solution du metal (ml)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C_L/C_M	13,00	6,00	3,67	2,50	1,80	1,33	1,00	0,75	0,55
Absorbance	0,255	0,339	0,401	0,512	0,530	0,591	0,647	0,517	0,46

Conditions de travail :

- ❖ Longueur d'onde $\lambda = 308 \text{ nm.}$
- ❖ Concentration du ligand $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- ❖ Concentration du métal $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- ❖ Tampon ammoniacal $\text{pH} = 9$

Tableau n°11: Variation de l'absorbance en fonction du rapport C_L/C_M (Méthode de Série Isomolaire) pour le Complexe $(CoP_2 W_{17} O_{61})^{8-}$.

Essais	1	2	3	4	5	6	7	8	8
Tampon Ammonical(ml)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
VOLUME Du ligand(ml)	13	12	11	10	9	8	7	6	5
VOLUME de Solution de métal(Co)(ml)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C_L/C_M	13,00	6,00	3,67	2,50	1,80	1,33	1,00	0,75	0,55
Absorbance	0,474	0,516	0,715	0,830	0,955	0,926	0,715	0,456	0,375

Conditions de travail :

- ❖ Longueur d'onde $\lambda = 311 \text{ nm.}$
- ❖ Concentration du ligand $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- ❖ Concentration du métal $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- ❖ Tampon ammoniacal $\text{pH} = 11$

Tableau n°12: Variation de l'absorbance en fonction du rapport C_L/C_M (Méthode de Série Isomolaire) pour le Complexe $(PbP_2 W_{17} O_{61})^{8-}$.

Essais	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Tampon Ammoniacal(ml)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Volume du Ligand(ml)	13	12	11	10	9	8	7	6	5
Volume de Solution de métal(pb)(ml)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C_L/C_M	13	6	3,67	2,5	1,8	1,33	1	0,75	0,55
Absorbance	0,428	1,1926	1,2190	1,8975	2,1836	2,4725	2,6467	2,4478	2,3110

Conditions de travail :

- ❖ Longueur d'onde $\lambda = 311 \text{ nm.}$
- ❖ Concentration du ligand $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- ❖ Concentration du métal $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- ❖ Tampon ammoniacal $\text{pH} = 11$

Tableau n°13: Variation de l'absorbance en fonction du rapport C_L/C_M (Méthode de Série Isomolaire) pour le Complexe $(AlP_2 W_{17} O_{61})^{7-}$.

Essais	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Volume Solution métal(ml)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Volume Solution Ligand(ml)	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Volume Tampon ammoniacal	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
C_L/C_M	13	6	3,66	2,5	1,8	1,33	1,00	0,75	0,55	0,4	0,27	0,166	0,076
Absorbance	0,185	0,271	0,481	0,780	0,970	1,011	0,998	0,912	0,826	0,761	0,680	0,67	0,622

Conditions de travail :

- ❖ Longueur d'onde $\lambda = 312 \text{ nm.}$
- ❖ Concentration du ligand $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- ❖ Concentration du métal $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- ❖ Tampon ammoniacal $\text{pH} = 6$

Annexe 2

Tableau n°14: Variation de l'absorbance en fonction du rapport C_L/C_M (Méthode de Saturation) pour le Complexe $(CoP_2W_{15}Mo_2O_{61})^{8-}$

Essais	1	2	3	4	5	6	7	8
Volume Tampon ammoniacal (ml)	18,50	18,00	16,00	14,00	12,00	10,00	08,00	06,00
Volume solution métal (ml)	04,00	04,00	04,00	04,00	04,00	04,00	04,00	04,00
Volume solution ligand (ml)	1,50	02,00	04,00	06,00	08,00	10,00	12,00	14,00
C_L/C_M	0,37	0,50	01,00	01,50	02,00	02,50	03,00	03,50
Absorbance	0,083	0,098	0,161	0,2676	0,5197	0,6515	0,8011	0,809

Condition du travail:

- ❖ Longueur d'onde $\lambda = 304 \text{ nm.}$
- ❖ concentration du métal Co^{2+} $5 \cdot 10^{-4} M.$
- ❖ concentration du ligand $5 \cdot 10^{-4} M.$
- ❖ tampon ammoniacal $pH = 9.$

Tableau n°15: Variation de l'absorbance en fonction du rapport C_L/C_M (Méthode de Saturation) pour le Complexe $(NiP_2W_{15}Mo_2O_{61})^{8-}$

Essais	1	2	3	4	5	6	7
Volume tampon Ammoniacal (ml)	18,50	18,00	16,00	14,00	12,00	10,00	08,00
Volume solution métal (ml)	04,00	04,00	04,00	04,00	04,00	04,00	04,00
Volume solution ligand (ml)	1,50	02,00	04,00	06,00	08,00	10,00	12,00
C_L/C_M	0,375	00,50	01,00	01,50	02,00	02,50	03,00
Absorbance	0,100	0,264	0,339	0,486	0,654	1,007	1,011

Condition du travail :

- ❖ Longueur d'onde $\lambda = 302 \text{ nm.}$
- ❖ Concentration du métal Ni^{2+} $5 \cdot 10^{-4} M.$
- ❖ Concentration du ligand $5 \cdot 10^{-4} M.$
- ❖ Tampon ammoniacal $pH = 9.$

Tableau n°16: Variation de l'absorbance en fonction du rapport C_L/C_M (Méthode de Saturation) pour le Complexe $(PbP_2W_{15}Mo_2O_{61})^{8-}$

Essais	1	2	3	4	5	6	7	8
Volume tampon ammoniacal (ml)	18,50	18,00	16,00	14,00	12,00	10,00	08,00	06,00
Volume solution métal (ml)	04,00	04,00	04,00	04,00	04,00	04,00	04,00	04,00
Volume solution ligand (ml)	01,50	02,00	04,00	06,00	08,00	10,00	12,00	14,00
C_L/C_M	00,37	00,50	01,00	01,50	02,00	02,50	03,00	03,50
Absorbance	0,236	0,279	0,494	0,570	0,613	0,685	0,755	0,839

Condition du travail :

- ❖ Longueur d'onde $\lambda = 297 \text{ nm.}$
- ❖ Concentration du métal Pb^{2+} : $5 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$
- ❖ Concentration du ligand : $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- ❖ Tampon ammoniacal : $\text{pH} = 9.$

Tableau n17: Variation de l'absorbance en fonction du rapport C_L/C_M (Méthode de Saturation) pour le Complexe $(AlP_2W_{15}Mo_2O_{61})^{7-}$

Essais	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Volume tampon ammoniacal(ml)	18	17	16	15	14	13	11	10	9	8
Volume solution métal(ml)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Volume solution ligand(ml)	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11
C_L/C_M	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,6	1,8	2	2,2
Absorbance	0,191	0,397	0,461	0,639	0,752	0,818	0,803	0,802	0,801	0,802

Condition du travail :

- ❖ Longueur d'onde $\lambda = 313 \text{ nm.}$
- ❖ Concentration du ligand $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- ❖ Concentration du métal $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- ❖ Tampon ammoniacal $\text{pH} = 6$

Tableau n18: Variation de l'absorbance en fonction du rapport C_L/C_M (Méthode de Saturation) pour le Complexe $(CoP_2 W_{17} O_{61})^8$

Essais	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Volume de tampon	18	17	16	15	14	12	10	8	6	4
Volume de solution ligand(ml)	1	2	3	4	5	7	9	11	13	15
Volume de solution métal (ml)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
C_L/C_M	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,4	1,8	2,2	2,6	3
Absorbance	0,030	0,209	0,420	0,623	0,908	1,301	1,661	1,905	1,917	1,910

Condition du travail :

- ❖ Longueur d'onde $\lambda = 311 \text{ nm.}$
- ❖ Concentration du ligand $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- ❖ Concentration du métal $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- ❖ Tampon ammoniacal $\text{pH} = 9$

Tableau n19: Variation de l'absorbance en fonction du rapport C_L/C_M (Méthode de Saturation) pour le Complexe $(NiP_2 W_{17} O_{61})^8$

Essais	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Volume de tampon	18	17	16	15	14	12	10	8	6	4
Volume de solution ligand (ml)	1	2	3	4	5	7	9	11	13	15
Volume de solution métal (ml)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
C_L/C_M	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,4	1,8	2,2	2,6	3
Absorbance	0,059	0,502	0,906	1,166	1,365	1,663	1,730	1,733	1,760	1,756

Condition du travail :

- ❖ Longueur d'onde $\lambda = 308 \text{ nm.}$
- ❖ Concentration du ligand $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- ❖ Concentration du métal $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- ❖ Tampon ammoniacal $\text{pH} = 9$

Tableau n20: Variation de l'absorbance en fonction du rapport C_L/C_M (Méthode de Saturation) pour le Complexe $(PbP_2W_{17}O_{61})^{8-}$

Essais	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Volume de tampon	18	17	16	15	14	12	10	8	6	4
Volume de solution ligand (ml)	1	2	3	4	5	7	9	11	13	15
Volume de solution métal (ml)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
C_L/C_M	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,4	1,8	2,2	2,6	3
Absorbance	0,889	1,971	2,161	2,293	2,381	2,475	2,485	2,489	2,498	2,500

Condition du travail :

- ❖ Longueur d'onde $\lambda = 303 \text{ nm.}$
- ❖ Concentration du ligand $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- ❖ Concentration du métal $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- ❖ Tampon ammoniacal $\text{pH} = 11$

Tableau n21: Variation de l'absorbance en fonction du rapport C_L/C_M (Méthode de Saturation) pour le Complexe $(AlP_2W_{17}O_{61})^{7-}$

Essais	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Volume tampon ammoniacal(ml)	18	17	16	15	14	13	10	8	6
Volume solution métal (ml)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Volume solution ligand (ml)	1	2	3	4	5	6	8	9	12
C_L/C_M	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,8	2,2	2,4
Absorbance	0,149	0,270	0,463	0,586	0,746	0,860	0,915	0,920	0,844

Condition du travail

- ❖ Longueur d'onde $\lambda = 312 \text{ nm.}$
- ❖ Concentration du ligand $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- ❖ Concentration du métal $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- ❖ Tampon ammoniacal $\text{pH} = 6$

Annexe 3

Tableau n°22: calcul de la constante de stabilité (β), de la stoechiométrie (n) Pour les complexes : $[XK_{10}P_2W_{15}Mo_2O_{61}.18H_2O]$ $X=Co^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}$

Métal	A_{max}	A_i	$C_{Li} \cdot 10^5$	$\text{Log} \frac{A_i}{A_{max}-A_i}$	$\log C_{Li}$	β	n	R^2
Co^{2+}	0,8097	0,0838	3,125	-0,9376	-4,5051	$4,0666 \cdot 10^3$	1,0164	0,9824
		0,0986	4,1666	-0,8581	-4,3802			
		0,1612	8,333	-0,6045	-4,0792			
		0,2676	12,90	-0,3065	-3,9031			
Ni^{2+}	1,0106	0,1000	3,125	-0,9593	-4,5051	$2,5096 \cdot 10^6$	1,6369	0,9971
		0,3388	8,33	-0,2973	-4,0793			
		0,4859	12,5	-0,0334	-3,9031			
		0,9536	16,66	-0,2626	-3,7783			
Pb^{2+}	0,9378	0,2357	3,125	-0,9533	-4,5051	$2,5036 \cdot 10^6$	1,6367	0,9970
		0,789	8,33	-0,2973	-4,0793			
		0,4943	12,5	-0,03334	-3,9031			
		0,5704	16,66	-0,2626	-3,7783			
Al^{3+}	0,920	0,149	2,08	-0,713	-4,681	$1,278 \cdot 10^6$	1,463	0,962
		0,270	4,16	-0,381	-4,38			
		0,463	6,25	-0,0056	-4,079			

Tableau n°23: calcul de la constante de stabilité (β), de la stoechiométrie (n) Pour les complexes : $[XK_{10}P_2W_{17}O_{61}.18H_2O]$ $X=Co^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}$

Métal	A_{max}	A_i	$C_{Li} \cdot 10^5$	$\text{Log} \frac{A_i}{A_{max}-A_i}$	$\log C_{Li}$	β	n	R^2
Co^{2+}	1,76	0,059	2,083	-1,460	-4,681	$1,531 \cdot 10^{12}$	2,902	0,993
		0,502	4,170	-0,399	-4,380			
		0,906	6,250	-0,0257	-4,204			
		0,166	8,333	0,293	-4,079			
Ni^{2+}	1,917	0,030	2,83	-1,799	-4,681	$1,57 \cdot 10^6$	1,274	0,991
		0,209	4,17	-0,912	-4,380			
		0,420	6,25	-0,552	-4,204			
		0,623	8,33	-0,317	-4,079			
		0,908	10,42	-0,046	-4,982			
Pb^{2+}	2,50	0,889	2,083	0,258	-4,681	$5,373 \cdot 10^9$	2,451	0,996
		1,971	4,170	0,571	-4,380			
		2,161	6,250	0,804	-4,204			
		2,293	8,333	1,045	-4,079			
Al^{3+}	0,818	0,191	2,08	-0,516	-4,68	$6,12 \cdot 10^7$	1,77	0,997
		0,397	4,16	-0,025	-4,38			
		0,639	8,33	-0,552	-4,079			

Annexe 4

Tableau n°26 : Variation de la concentration résiduelle en fonction du pH pour le complexe $(PbP_2 W_{17} O_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	99,12	82,95	88,5	70,23	pH=9
C (ppm)	92,45	86,77	99,61	98,75	pH=8
C (ppm)	70,97	72,82	80,56	99	pH=7
C (ppm)	96,16	95,91	95,54	94,92	pH=6

Tableau n°27 : Variation de la concentration résiduelle en fonction du pH pour le complexe $(PbP_2 W_{15} Mo_2 O_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	50,9	54,47	70,39	46,92	pH=9
C (ppm)	97,74	93,56	97,54	96,11	pH=8
C (ppm)	96,92	97,33	97,84	95,8	pH=7
C (ppm)	94,07	97,84	96,82	96,72	pH=6

Tableau n°28 : Variation de la concentration résiduelle en fonction du pH pour le complexe $(CoP_2 W_{17} O_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	63,58	90,78	71,18	81,48	pH=9
C (ppm)	88,68	90,08	93,98	95,98	pH=8
C (ppm)	94,98	97,38	96,78	96,98	pH=7
C (ppm)	89,28	91,98	92,38	97,18	pH=6

Tableau n°29 : Variation de la concentration résiduelle en fonction du pH pour le complexe $(CoP_2 W_{15} Mo_2 O_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	56,42	60,63	62,14	60,47	pH=9
C (ppm)	66,34	68,48	61,82	68,33	pH=8
C (ppm)	69,59	62,22	63,49	71,82	pH=7
C (ppm)	64,67	74,52	72,37	73,48	pH=6

Tableau n°31: Variation de la concentration résiduelle en fonction de la vitesse d'agitation pour le complexe $(\text{PbP}_2 \text{W}_{17} \text{O}_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	89,12	88,5	91,46	99,86	V=200tr/min
C (ppm)	70,23	82,95	88,5	99,12	V=250tr/min
C (ppm)	91,71	92,83	96,77	98,5	V=300tr/min

Tableau n°32: Variation de la concentration résiduelle en fonction de la vitesse d'agitation pour le complexe $(\text{PbP}_2 \text{W}_{15}\text{Mo}_2 \text{O}_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	82,13	84,58	86,41	91,21	V=200tr/min
C (ppm)	46,92	50,9	54,47	70,39	V=250tr/min
C ppm)	91	94,07	96	98	V=300tr/min

Tableau n°33: Variation de la concentration résiduelle en fonction de la vitesse d'agitation pour le complexe $(\text{CoP}_2 \text{W}_{17} \text{O}_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	82,88	88,98	90,48	94,18	V=200tr/min
C (ppm)	63,58	77,18	81,48	90,78	V=250tr/min
C (ppm)	93,18	94,78	95,78	96,78	V=300tr/min

Tableau n°34: Variation de la concentration résiduelle en fonction de la vitesse d'agitation pour le complexe $(\text{CoP}_2 \text{W}_{15}\text{Mo}_2 \text{O}_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	64,19	65,55	73,81	76,58	V=200tr/min
C (ppm)	56,42	60,63	58,41	62,14	V=250tr/min
C (ppm)	73,56	74,91	78,72	80,87	V=300tr/min

Tableau n°35: Variation de la concentration résiduelle en fonction de la vitesse d'agitation pour le complexe $(\text{AlP}_2 \text{W}_{17} \text{O}_{61})^{7-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	74,7	67,05	65,49	60,39	V=200tr/min
C (ppm)	70,39	70,78	85,88	90,2	V=250tr/min
C (ppm)	79,01	77,64	84,31	92,35	V=300tr/min

Tableau n°36: Variation de la concentration résiduelle en fonction de la vitesse d'agitation pour le complexe $(\text{AlP}_2 \text{W}_{15}\text{Mo}_2 \text{O}_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C ppm)	51,78	54,43	50,37	53,03	V=200tr/mn
C (ppm)	49,28	55,68	46,15	55,06	V=250tr/mn
C (ppm)	98,81	90,21	86	93,18	V=300tr/mn

Tableau n°38: Variation de la concentration résiduelle en fonction du rapport O/A pour le complexe $(\text{PbP}_2 \text{W}_{17} \text{O}_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	80,6	74,31	85,17	85,54	O/A=0,5
C (ppm)	70,23	82,95	88,5	99,12	O/A=1
C (ppm)	92,08	95,29	96,53	98,13	O/A=2
C (ppm)	73,96	82,08	84,43	87,39	O/A=3

Tableau n°39: Variation de la concentration résiduelle en fonction du rapport O/A pour le complexe $(\text{PbP}_2 \text{W}_{15} \text{Mo}_2 \text{O}_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	63,25	68,56	70,29	71,92	O/A=0,5
C (ppm)	46,92	50,9	54,47	70,39	O/A=1
C (ppm)	82,54	84,58	86,31	89,78	O/A=2
C (ppm)	90,8	91,21	90,7	94,88	O/A=3

Tableau n°40: Variation de la concentration résiduelle en fonction du rapport O/A pour le complexe $(\text{CoP}_2 \text{W}_{17} \text{O}_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	91,78	93,18	90,78	96,28	O/A=0,5
C (ppm)	63,58	77,18	81,48	90,78	O/A=1
C (ppm)	96,28	92,28	96,88	98,18	O/A=2
C (ppm)	90,28	92,28	96,78	95,28	O/A=3

Tableau n°41: Variation de la concentration résiduelle en fonction du rapport O/A pour le complexe $(CoP_2 W_{15}Mo_2 O_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	70,39	77,53	74,52	76,02	O/A=0,5
C (ppm)	56,42	60,63	62,14	77,93	O/A =1
C (ppm)	70,3	78,56	76,42	78,82	O/A=2
C (ppm)	74,19	75,07	77,29	80,94	O/A=3

Tableau n°42: Variation de la concentration résiduelle en fonction du rapport O/A pour le complexe $(AlP_2 W_{17}O_{61})^{7-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	68,82	62,35	67,64	74,5	O/A=0,5
C (ppm)	74,7	67,05	65,49	60,39	O/A=1
C (ppm)	89,25	92	75	98,25	O/A=2
C (ppm)	82,9	88,19	86,01	94,9	O/A=3

Tableau n°43: Variation de la concentration résiduelle en fonction du rapport O/A pour le complexe $(AlP_2 W_{15}Mo_2 O_{61})^{7-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	50	57,71	51,46	54,12	O/A=0,5
C (ppm)	49,28	55,68	46,15	55,06	O/A=1
C (ppm)	62,09	64,43	65,06	74,43	O/A=2
C (ppm)	82,4	74,73	72,56	88,65	O/A=3

Tableau n°45: Variation de la concentration résiduelle en fonction de la masse de l'extractant pour le complexe $(\text{PbP}_2 \text{W}_{17} \text{O}_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	91,59	97,27	98,75	99,74	M=15%
C (ppm)	86,53	88,5	90,72	92,33	M=25%
C (ppm)	70,72	82,95	88,5	99,12	M=30%
C (ppm)	91,96	93,93	97,27	99	M=35%

Tableau n°46: Variation de la concentration résiduelle en fonction de la masse de l'extractant pour le complexe $(\text{PbP}_2 \text{W}_{15} \text{Mo}_2 \text{O}_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	89,58	86,31	82,74	87,13	M=15%
C (ppm)	88,76	84,98	89,37	90,29	M=25%
C (ppm)	46,92	50,9	54,47	70,92	M=30%
C (ppm)	90,29	90	89,78	94,88	M=35%

Tableau n°47: Variation de la concentration résiduelle en fonction de la masse de l'extractant pour le complexe $(\text{CoP}_2 \text{W}_{17} \text{O}_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	96,78	93,18	91,98	96,28	M=15%
C (ppm)	88,78	88,28	91,38	93,28	M=25%
C (ppm)	63,58	77,18	81,48	91,22	M=30%
C (ppm)	91,98	94,28	96,68	98,08	M=35%

Tableau n°48: Variation de la concentration résiduelle en fonction de la masse de l'extractant pour le complexe $(CoP_2 W_{15}Mo_2 O_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	73,96	76,42	79,67	74,12	M=15%
C (ppm)	65,39	64,19	72,37	74,12	M=25%
C (ppm)	56,42	60,63	62,14	77,93	M=30%
C (ppm)	64,67	66,1	70,63	73,56	M=35%

Tableau n°49: Variation de la concentration résiduelle en fonction de la masse de l'extractant pour le complexe $(AlP_2 W_{17}O_{61})^{7-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	82,9	88,78	85,29	94,9	M=15%
C (ppm)	68,82	62,35	67,64	74,5	M=25%
C (ppm)	74,7	67,05	65,49	60,39	M=30%
C (ppm)	65,49	69,2	74,5	76,7	M=35%

Tableau n°50: Variation de la concentration résiduelle en fonction de la masse de l'extractant pour le complexe $(AlP_2 W_{15}Mo_2 O_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	86,78	89,9	87,71	94,43	M=15%
C (ppm)	89,43	89,12	82,4	82,25	M=25%
C (ppm)	49,28	55,68	46,15	55,06	M=30%
C (ppm)	54,06	63,81	56,46	58,65	M=35%

Tableau n°52: Variation de la concentration résiduelle en fonction de la masse de tensioactif pour le complexe $(\text{PbP}_2 \text{W}_{17} \text{O}_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	70,23	82,95	88,5	99,12	M=12,5%
C (ppm)	89,61	91,71	97,88	99,74	M=15%
C (ppm)	98,01	98,25	86,77	89,24	M=25%
C (ppm)	98	98,78	99,15	99,45	M=35%

Tableau n°53: Variation de la concentration résiduelle en fonction de la masse de tensioactif pour le complexe $(\text{PbP}_2 \text{W}_{15} \text{Mo}_2 \text{O}_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	46,92	50,9	54,47	70,39	M=12,5%
C (ppm)	91,41	89,07	86,01	85,6	M=15%
C (ppm)	91,01	92,94	99,58	84,07	M=25%
C (ppm)	96,82	96,72	94,88	94,27	M=35%

Tableau n°54: Variation de la concentration résiduelle en fonction de la masse de tensioactif pour le complexe $(\text{CoP}_2 \text{W}_{17} \text{O}_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	63,58	90,78	77,18	81,84	M=12,5%
C (ppm)	92,28	92,88	94,98	97,38	M=15%
C (ppm)	96,98	92,98	89,78	96,28	M=25%
C (ppm)	90,48	82,68	80,68	88,08	M=35%

Tableau n°55: Variation de la concentration résiduelle en fonction de la masse de tensioactif pour le complexe $(\text{CoP}_2 \text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{O}_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	56,42	60,47	62,14	77,93	M=12,5%
C (ppm)	69,44	72,05	74,91	78,8	M=15%
C (ppm)	70,63	71,74	72,69	75,05	M=25%
C (ppm)	76	85,39	90,06	95,19	M=35%

Tableau n°56: Variation de la concentration résiduelle en fonction de la masse de tensioactif pour le complexe $(\text{AlP}_2 \text{W}_{17}\text{O}_{61})^{7-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	74,7	67,05	65,49	60,39	M=12,5%
C (ppm)	68,82	62,35	67,64	74,5	M=15%
C (ppm)	71,78	82,71	85,84	91,46	M=25%
C (ppm)	78,5	82,34	85,62	92,03	M=35%

Tableau n°57: Variation de la concentration résiduelle en fonction de la masse de tensioactif pour le complexe $(\text{AlP}_2 \text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{O}_{61})^{7-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	49,8	55,68	46,15	55,06	M=12,5%
C (ppm)	69,28	67,56	66,78	71,78	M=15%
C (ppm)	88,03	73,81	85,21	90,53	M=25%
C (ppm)	94,43	87,71	90,53	96,46	M=35%

Tableau n°59: Variation de la concentration résiduelle en fonction du rapport V_{ext}/V_{emul} pour le complexe $(PbP_2 W_{17}O_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	80,6	91,22	94,67	99	$V_{ext}/V_{emul}=5$
C (ppm)	70,72	82,95	88,5	99,12	$V_{ext}/V_{emul}=10$
C (ppm)	99	97,27	94,55	96,65	$V_{ext}/V_{emul}=15$

Tableau n°60: Variation de la concentration résiduelle en fonction du rapport V_{ext}/V_{emul} pour le complexe $(PbP_2 W_{15}Mo_2O_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	77,13	80,19	83,76	93,05	$V_{ext}/V_{emul}=5$
C (ppm)	46,92	50,9	54,47	70,39	$V_{ext}/V_{emul}=10$
C (ppm)	89,68	91,32	94,17	95,9	$V_{ext}/V_{emul}=15$

Tableau n°61: Variation de la concentration résiduelle en fonction du rapport V_{ext}/V_{emul} pour le complexe $(CoP_2 W_{17}O_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	74,68	88,78	87,88	90,98	$V_{ext}/V_{emul}=5$
C (ppm)	63,58	77,18	83,62	90,78	$V_{ext}/V_{emul}=10$
C (ppm)	81,28	83,18	87,52	91,22	$V_{ext}/V_{emul}=15$

Tableau n°62: Variation de la concentration résiduelle en fonction du rapport V_{ext}/V_{emul} pour le complexe $(CoP_2 W_{15}Mo_2O_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	75,31	77,29	82,37	84,03	$V_{ext}/V_{emul}=5$
C (ppm)	56,42	60,63	62,14	77,93	$V_{ext}/V_{emul}=10$
C (ppm)	78,17	79,12	87,76	91,73	$V_{ext}/V_{emul}=15$

Tableau n°63: Variation de la concentration résiduelle en fonction du rapport V_{ext}/V_{emul} pour le complexe $(AlP_2 W_{17}O_{61})^{7-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	85,29	88,78	94,9	98,1	$V_{ext}/V_{emul}=5$
C (ppm)	74,7	67,05	65,49	60,39	$V_{ext}/V_{emul}=10$
C (ppm)	68,82	62,35	67,64	74,5	$V_{ext}/V_{emul}=15$

Tableau n°64: Variation de la concentration résiduelle en fonction du rapport V_{ext}/V_{emul} pour le complexe $(AlP_2 W_{15}Mo_2O_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	71,46	70,53	78,81	78,65	$V_{ext}/V_{emul}=5$
C (ppm)	49,28	55,68	46,15	55,06	$V_{ext}/V_{emul}=10$
C (ppm)	54,06	63,81	56,46	58,65	$V_{ext}/V_{emul}=15$

Tableau n°66: Variation de la concentration résiduelle en fonction de la concentration initiale pour le complexe $(\text{PbP}_2 \text{W}_{17}\text{O}_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	17,09	13,18	28,81	46	Co=50ppm
C (ppm)	57,5	60,62	82,95	70,72	Co=100ppm
C (ppm)	106,93	115,1	120,1	130	Co=150ppm

Tableau n°67: Variation de la concentration résiduelle en fonction de la concentration initiale pour le complexe $(\text{PbP}_2 \text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{O}_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	24,48	15,09	22,44	25,5	Co=50ppm
C (ppm)	46,92	50,9	54,47	70,39	Co=100ppm
C (ppm)	120,78	124,46	136,7	141	Co=150ppm

Tableau n°68: Variation de la concentration résiduelle en fonction de la concentration initiale pour le complexe $(\text{CoP}_2 \text{W}_{17}\text{O}_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	23,01	20,51	25,61	30,51	Co=50ppm
C (ppm)	68,52	77,62	83,62	91,22	Co=100ppm
C (ppm)	128,44	136,04	140,24	145	Co=150ppm

Tableau n°69: Variation de la concentration résiduelle en fonction de la concentration initiale pour le complexe $(\text{CoP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{O}_{61})^{8-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	15,94	22,13	24,2	24,6	Co=50ppm
C (ppm)	56,42	60,63	62,14	77,93	Co=100ppm
C (ppm)	127,61	138,09	149,19	128,88	Co=150ppm

Tableau n°70: Variation de la concentration résiduelle en fonction de la concentration initiale pour le complexe $(\text{AlP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})^{7-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	18,23	14,7	21,17	29,21	Co=50ppm
C (ppm)	74,7	67,05	65,49	60,39	Co=100ppm
C (ppm)	82,35	92,74	94,02	98,2	Co=150ppm

Tableau n°71: Variation de la concentration résiduelle en fonction de la concentration initiale pour le complexe $(\text{AlP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{O}_{61})^{7-}$

t (min)	2	4	6	8	
C (ppm)	17,09	13,18	9,07	28,81	Co=50ppm
C (ppm)	49,28	55,68	46,15	55,06	Co=100ppm
C (ppm)	81,62	83,65	78,5	98,18	Co=150ppm

Annexe 5

Détermination du rendement d'extraction

$R_{\text{ext}} = (\text{quantité extraite de l'hétéropolyanion/quantité initiale de l'hétéropolyanion}).100$

$$R_{\text{ext}} = \frac{C_{\text{oext}} \cdot V_{\text{oext}} - C_{\text{fext}} \cdot V_{\text{fext}}}{C_{\text{oext}} \cdot V_{\text{oext}}}$$

C_{oext} : Concentration initiale de soluté dans la phase externe

V_{oext} : Volume initial de la phase externe

C_{fext} : Concentration finale du soluté dans la phase externe

V_{fext} : Volume final de la phase externe

