



FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **Magister** en chimie physique

Thème

**Etude d'adsorption d'une matrice de
complexes organométalliques sur un
support solide**

Option : Catalyse

Présenté par : BENDJEFFAL Hacene

DIRECTEUR DE MEMOIRE :

Mr. GUERFI Kamel

MC

Université de Annaba

DEVANT LE JURY

Mr. LOUHI. Achour

Président

MC

Université de Annaba

Mr. BOUHEDJA A.K. Yacine

Examineurs

MC

Université de Annaba

Mr. SAMAR M^{ed} El-Hadi

Examineurs

Pr

Université de Annaba

Année 2007-2008

Dédicace

A mes chères parents

A mes chères frères

A tout ceux que j'aime

Et à tout ceux que j'estime

Bendjeffal Hacene

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire traitement des eaux et valorisation de déchets industriels de l'institut de chimie université de Annaba, sous la direction de Monsieur *KAMEL GUERFI*, maître de conférence à l'université de Annaba. Je lui exprime toutes mes reconnaissances pour son soutien et pour m'avoir offert le meilleur encadrement de thèse que je pouvais souhaiter.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur *BOUHEDJA YACINE* maître de conférence à l'université de Annaba, pour sa participation dans la réalisation de ce travail soutien, pour ses précieux conseils, pour ses corrections approfondies et d'avoir accepter de juger ce travail.

J'exprime mes respectueux remerciements à Monsieur *LOUHI ACHOUR* Maître de conférence à l'Université de Annaba et, Monsieur *SAMAR M^{ed} EL-HADI* professeur à l'Université de Annaba pour leur soutien et leur encouragements et d'avoir acceptés de juger ce travail.

Mes remerciements chaleureux vont également à Monsieur le professeur *NACER REBBENI* et Monsieur *MEHDI ZEGGAR* pour leur rôle impeccable dans la réalisation de ce travail, pour ses aides et pour ses encouragements, je lui exprime ici toute ma reconnaissance.

J'exprime aussi mes remerciements à tous mes amis et mes enseignants.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تثبيت بعض المعقدات العضوية المعدنية الخاصة بالنيكل (II) و الكوبالت (II) مع 4-(2-بريدين ازو رزورسينول) في وسط مائي بواسطة الإدمصاص على عدة عوامل محضر انطلاقا من مادة الكاولين.

في المرحلة الأولى قمنا بتحديد العوامل المثلى التي تتحكم في تكوين و استقرار معقدات المعادن المدروسة، نذكر على سبيل المثال pH , درجة الحرارة و الوقت، بالإضافة إلى ذلك قمنا بتحديد المعاملات الستوكيومترية لكل تفاعل؛ وذلك باستعمال تقنية الامتصاص الضوئي -UV.

Vis

في المرحلة الثانية قمنا بتحضير ومعاينة العوامل المدروسة بواسطة (fluorescence BET و FTIR X) لكل العوامل المختارة. حيث قمنا بدراسة مادة الكاولين الطبيعي لحمام أدباغ، الكاولين محفز كيميائيا بواسطة حمض النتريك (10%)، محفز حراريا في 600°م. بعد تحضير ومعاينة السطوح المستعملة قمنا بدراسة ادمصاص معقدا النيكل (II)، الكوبالت (II) وكذلك 4-(2-بريدين ازو رزورسينول) على سطوح مختلف العوامل المستعملة، حيث درسنا حركية ادمصاص، بيان متساوي الحرارة و تأثير الحرارة على آلية ادمصاص المعقدات المدروسة.

النتائج المتحصل عليها من خلال هذه الدراسة بينت لنا أن حركية ادمصاص سريعة و نسبة التثبيت القصوى تمت في وقت اقل من نصف ساعة لكل العناصر المدروسة، إضافة لذلك أن درجة الحرارة المنخفضة وتنشيط العوامل اثر ايجابيا على عملية ادمصاص

الكلمات المفتاحية: المعقدات، النيكل (II)، الكوبالت (II)، التثبيت، التحفيز و الكاولين.

Résumé

L'objectif de cette étude est l'immobilisation de certains complexes organométalliques à base de Ni (II) et Co (II) avec la 2-(4-pyridylazo)résorcinol (PAR) dans un milieu aqueux par le phénomène d'adsorption sur des supports solides à base de kaolin.

Dans un premier temps, nous avons utilisé la spectrophotométrie UV-Vis pour déterminer les conditions optimales qui gouvernent la formation et la stabilité de nos complexes à savoir le pH, la température et le temps, nous avons aussi déterminé la stoechiométrie de chaque réaction.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à la préparation et à la caractérisation (granulométrie, FTIR, fluorescence X et BET) des supports sélectionnés; que nous avons étudiés le kaolin naturel de HAMMEM EDBEGH purifié selon la méthode de *Salvador*, activé chimiquement par HNO_3 , activé thermiquement à (600°C) .

Nous avons réalisé l'étude de la rétention des complexes : Ni (II)-PAR et Co(II)-PAR, ainsi que la rétention du ligand PAR sur les différents supports utilisés. Dans cette partie nous avons étudié la cinétique, les isothermes, l'influence de la température sur les mécanismes d'adsorption des complexes étudiés et nous avons aussi modélisé les données d'adsorption.

Mots clés : Complexe, Nickel (II), Cobalt (II), immobilisation, Kaolin et activation.

Abstract

The objective of this study is the immobilization of some organometallic complexes containing Ni (II) and Co (II) with the 2 (4 - pyridylazo resorcinol) (PAR) in an aqueous medium by the phenomenon of adsorption on solids supports based from kaolin.

Firstly, we used spectrophotometry UV-Vis to determine the optimal conditions which control the formation and the stability of our complexes such as: pH, temperature and time; we were also determined the stoichiometry of each reaction.

The second part of this work was devoted to the preparation and the characterization (granulometry, FTIR, X fluorescence and the BET) of the selected supports; that we studied the natural kaolin of HAMEME EDBEGH purified by Salvador an all, chemical activated by HNO₃, thermal activated.

We made a study of the retention of the complexes: Ni (II)-PAR and Co (II)-PAR, as well as the retention of the PAR on the various supports used. In this part we studied the kinetics, the isotherms, the influence of temperature on the adsorption mechanisms of the studied complexes and we was modelled the resultants of adsorption.

Key words: Complex, Nickel (II), Cobalt (II), Removal, activation and Kaolin.

Liste des tableaux

| Tableau | Titre | Page |
|-------------|---|------|
| I | Conditions optimales de formation des complexes étudiés | 10 |
| II | pH des suspensions de kaolin. | 26 |
| III | Composition chimique de kaolin naturel. | 26 |
| IV | Taux d'humidité dans le kaolin | 27 |
| V | Surfaces spécifiques des différents supports. | 30 |
| VI | Capacité d'adsorption du Ni(II)-PAR, Co(II) et la PAR sur différents supports. | 47 |
| VII | Capacité d'adsorption du Ni(II)-PAR, Co(II) et la PAR sur différents supports à différents températures | 52 |
| VIII | Résultats de la modélisation d'adsorption du complexe Ni(II)-PAR, Co(II)-PAR et PAR selon Langmuir | 57 |
| IX | Résultats de la modélisation d'adsorption du complexe Ni(II)-PAR, Co(II)-PAR et PAR selon Freundlich | 59 |
| X | Résultats de la modélisation d'adsorption du complexe Ni(II)-PAR, Co(II)-PAR et PAR selon le modèle de Langmuir | 64 |
| XI | Résultats de la modélisation d'adsorption du complexe Ni(II)-PAR, Co(II)-PAR et la PAR selon le modèle de Freundlich. | 70 |
| XII | Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du complexe Ni(II)-PAR sur les différents supports. | 71 |
| XIII | Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du complexe Co(II)-PAR sur les différents supports. | 71 |
| XIV | Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du ligand PAR sur les différents supports | 72 |

Liste de figures

| Figure | Titre | pages |
|-----------|--|-------|
| 01 | Complexe Nickel (II)-PAR | 05 |
| 02 | Complexe Cobalt (II)-PAR | 05 |
| 03 | Mécanisme de formation de complexe de Co(III)-éthylènediamine | 06 |
| 04 | Structure des complexe Ni(II)-PAR | 08 |
| 05 | Spectre UV-Vis des complexes Co(II)-PAR, Ni(II)-PAR et la PAR | 10 |
| 06 | L'influence de pH sur la formation du complexe Co (II)-PAR | 11 |
| 07 | L'influence de pH sur la formation du complexe Ni (II) -PAR | 11 |
| 08 | Influence de température sur la formation du complexe Co (II) -PAR | 12 |
| 09 | Influence de température sur la formation du complexe Ni (II) -PAR | 12 |
| 10 | Cinétique des différentes étapes de formation des complexes Co(II)-PAR, Ni(II)-PAR | 13 |
| 11 | La variation de l'absorbance en fonction du rapport CR/CMe par la méthode des séries isomolaires pour le complexe Co(II) PAR | 14 |
| 12 | La variation de l'absorbance en fonction du rapport CR/CMe par la méthode séries isomolaires des pour le complexe Ni(II)- PAR | 14 |
| 13 | Etude de la variation de l'absorbance en fonction du rapport CR/CMe par la méthode des saturation pour le complexe Co(II) PAR | 15 |
| 14 | Etude de la variation de l'absorbance en fonction du rapport CR/CMe par la méthode des séries isomolaires pour le complexe Ni(II)- PAR | 15 |
| 15 | Schéma réactionnel de la complexation des métaux étudiés | 16 |
| 16 | Structure de la kaolinite $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ | 17 |
| 17 | Schéma développé de la structure d'un monomère de kaolinite | 17 |
| 18 | Spectre de RMN du Al^{27} de kaolin | 17 |
| 19 | Spectre de RMN du Si^{29} de kaolin | 17 |
| 20 | Adsorption à l'équilibre et échange ionique. | 18 |
| 21 | Représentation schématique de la suspension d'argile dans l'eau | 19 |
| 22 | Analyse thermique différentiel de Kaolinite | 23 |
| 23 | Courbe de l'analyse granulométrique de kaolin | 26 |

| | | |
|-----------|--|----|
| 24 | Spectre infra-rouge du kaolin naturel, kaolin activé chimiquement et activé thermiquement | 29 |
| 25 | Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant. | 32 |
| 26 | Principaux types d'isothermes d'adsorption d'après SPOSITO 1984 | 37 |
| 27 | les formes des isothermes les plus répondus selon BRARNEUR , EMETTE et TELLER | 39 |
| 28 | Optimisation de la masse kaolin naturel pour l'adsorption des complexes Ni(II)-PAR, Co(II)-PAR et PAR | 41 |
| 29 | Optimisation de la masse kaolin activé par HNO ₃ 10% pour l'adsorption des complexes Ni(II)-PAR, Co(II)-PAR et la PAR | 41 |
| 30 | Optimisation de la masse kaolin activé a 600°C pour l'adsorption des complexes Ni (II)-PAR, Co(II)-PAR et PAR | 41 |
| 31 | Cinétique d'adsorption du complexe Ni (II)-PAR sur les différents supports. | 43 |
| 32 | Cinétique d'adsorption du complexe Co (II)-PAR sur les différents supports | 44 |
| 33 | Cinétique d'adsorption du PAR sur les différents supports | 44 |
| 34 | Isotherme d'adsorption du complexe Ni (II)-PAR sur les différents support. | 46 |
| 35 | Isotherme d'adsorption du complexe Co(II)-PAR sur les différents support | 46 |
| 36 | Isotherme d'adsorption de la PAR sur les différents support | 47 |
| 37 | Influence de température sur l'adsorption du complexe Ni (II)-PAR sur le kaolin naturel | 48 |
| 38 | Influence de température sur l'adsorption du complexe Ni (II)-PAR sur le kaolin activé par HNO ₃ 10%. | 48 |
| 39 | Influence de température sur l'adsorption du complexe Ni (II)-PAR sur le kaolin activé à 600°C. | 49 |
| 40 | Influence de température sur l'adsorption du complexe Co(II)-PAR sur le kaolin naturel. | 49 |
| 41 | Influence de température sur l'adsorption du complexe Co (II)-PAR sur le kaolin activé par HNO ₃ 10%. | 50 |
| 42 | Influence de température sur l'adsorption du complexe Co (II)-PAR sur le kaolin activé à 600°C. | 50 |
| 43 | Influence de température sur l'adsorption de la PAR sur le kaolin naturel. | 51 |
| 44 | Influence de température sur l'adsorption de la PAR sur le kaolin activé HNO ₃ 10%. | 51 |
| 45 | Influence de température sur l'adsorption de la PAR sur le kaolin activé à 600°C. | 52 |
| 46 | Ajustement des données d'adsorption du complexe Ni(II)-PAR sur les différents support selon le modèle de Langmuir. | 56 |

| | | |
|----|--|----|
| 47 | Ajustement des données d'adsorption du complexe Co(II)-PAR sur les différents supports selon le modèle de Langmuir | 56 |
| 48 | Ajustement des données d'adsorption du ligand PAR sur les différents support selon le modèle de Langmuire | 57 |
| 49 | Résultats de la modélisation d'adsorption du complexe Ni(II)-PAR sur les différents supports selon Freundlich. | 58 |
| 50 | Ajustement des données d'adsorption du complexe Co(II)-PAR sur les différents supports selon le modèle de Freundlich | 58 |
| 51 | Ajustement des données d'adsorption du ligand PAR sur les différents supports selon le modèle de Freundlich | 59 |
| 52 | Ajustement des données d'adsorption du complexe Ni(II)-PAR sur le kaolin naturel aux différentes température selon le modèle de Langmuir. | 60 |
| 53 | Ajustement des données d'adsorption du complexe Ni(II)-PAR sur le kaolin activé chimiquement aux différentes température selon le modèle de Langmuir. | 60 |
| 53 | Ajustement des données d'adsorption du complexe Ni(II)-PAR sur le kaolin activé thermiquement aux différentes température selon le modèle de Langmuir | 60 |
| 54 | Ajustement des données d'adsorption du complexe Co(II)-PAR sur le kaolin naturel aux différentes température selon le modèle de Langmuir. | 61 |
| 55 | Ajustement des données d'adsorption du complexe Co(II)-PAR sur le kaolin activé chimiquement aux différentes température selon le modèle de Langmuir | 61 |
| 56 | Ajustement des données d'adsorption du complexe Co(II)-PAR sur le kaolin activé thermiquement aux différentes température selon le modèle de Langmuir. | 62 |
| 57 | Ajustement des données d'adsorption du ligand PAR sur le kaolin naturel aux fférentes température selon le modèle de Langmuir. | 62 |
| 58 | Ajustement des données d'adsorption du ligand PAR sur le kaolin activé chimiquement aux différentes température selon le modèle de Langmuir. | 63 |
| 59 | Ajustement des données d'adsorption du ligand PAR sur le kaolin activé thermiquement aux différentes température selon le modèle de Langmuir. | 64 |
| 60 | Ajustement des données d'adsorption du complexe Ni (II)-PAR sur le kaolin naturel aux différentes température selon le modèle de Freundlich. | 65 |
| 61 | Ajustement des données d'adsorption du complexe Ni (II)-PAR sur le kaolin activé chimiquement aux différentes température selon le modèle de Freundlich. | 65 |
| 62 | Ajustement des données d'adsorption du complexe Ni(II)-PAR sur le kaolin Naturel aux différentes température selon le modèle de Freundlich. | 66 |
| 63 | Ajustement des données d'adsorption du complexe Co(II)-PAR sur le kaolin naturel aux différentes température selon le modèle de Freundlich. | 66 |
| 64 | Ajustement des données d'adsorption du complexe Co(II)-PAR sur le kaolin activé chimiquement aux différentes température selon le modèle de Freundlich. | 67 |
| 65 | Ajustement des données d'adsorption du complexe Co(II)-PAR sur le kaolin activé thermiquement aux différentes température selon le modèle de Freundlich. | 67 |
| 66 | Ajustement des données d'adsorption du ligand PAR sur le kaolin naturel aux différentes température selon le modèle de Frenдлиche. | 68 |
| 67 | Ajustement des données d'adsorption du ligand PAR sur le kaolin activé chimiquement aux différentes température selon le modèle de Freundliche. | 68 |
| 68 | Ajustement des données d'adsorption du ligand PAR sur le kaolin activé thermiquement aux différentes température selon le modèle de Freundliche | 69 |

| Sommaire | <i>Page</i> |
|---|-------------|
| Introduction générale | 01 |
| Etude bibliographique | 03 |
| PARTIE I : Complexes de métaux de transition | |
| I. Rappel théorique | 05 |
| I.1. Théories principales de la complexation | 05 |
| I.1.1 Théorie de la liaison de valence : | 06 |
| I.1.2. Théorie des orbitales moléculaires : | 06 |
| I.1.3. Théorie du champ cristallin : | 06 |
| I.2. Stabilité des complexes : | 07 |
| I.2.1. Stabilité thermique : | 07 |
| I.2.2. Stabilité à l'hydrolyse : | 07 |
| I.2.3. Stabilité cinétique : | 07 |
| I.3. Paramètres influant sur la stabilité de liaison dans le complexe | 07 |
| I.4. Origine de la réactivité des complexes organométalliques | 08 |
| I.5. Domaine d'application des complexes : | 08 |
| I.5.1 Application analytique : | 08 |
| I.5.2. Application biologique : | 09 |
| I.5.3. Application catalytique : | 09 |
| II. Préparation des complexes : | 10 |
| II.1. Choix de longueur d'onde : | 10 |
| II.1.2. Influence du pH sur la formation des complexes: | 11 |
| II.1.3. Influence de la température sur la formation des complexes : | 11 |
| II.1. 4. Cinétique de formation et stabilité des complexes : | 13 |
| II.2. détermination de la stœchiométrie : | 14 |
| II.2.1. Série isomolaire : | 14 |
| II.2.2. Méthode de saturation : | 15 |
| II.3. Estimation des réactions de la complexation : | 16 |
| PARTIE II : Propriétés physicochimiques du kaolin | |
| I. Rappel théorique | 17 |
| I.1. Composition chimique | 17 |
| I.3. Charge des surfaces argileuses | 18 |
| I.3.1. Origine de la charge électrique des argiles | 18 |
| I.3.2. Comportement des particules de kaolin dans la solution | 20 |
| I.4. Transformations thermiques de la kaolinite | 22 |
| I.4.1. Déshydratation | 23 |
| I.4.2. Déshydroxylation | 23 |
| I.4.3. Recristallisation | 23 |
| I.5. Utilisations du kaolin | 23 |
| II. Préparation et caractérisation des supports | 24 |
| II.1. Préparation de kaolin naturel | 24 |
| II.1.2. Préparation de kaolin activé thermiquement | 24 |
| II.1.3. Préparation de kaolin activé chimiquement | 24 |
| II.2. caractérisation des supports | 25 |
| II.2.1. Analyse granulométrique | 25 |
| II.2.2. Mesure d'acidité des supports | 25 |
| II.2.3. Analyse chimique | 26 |
| II.2.4. Teneur en eau : | 27 |
| II.2.5. Analyse fonctionnel par FTIR | 28 |
| II.2.6. Détermination de surface spécifique (méthode BET) | 29 |

| | |
|---|----|
| PARTIE III : Phénomène d'adsorption des complexes | |
| I. Rappel théorique | 31 |
| I.1. Types d'adsorption | 31 |
| I.1.1. L'adsorption physique (physisorption) | 31 |
| I.1.2. Adsorption chimique (chimisorption) | 32 |
| I.2. Capacité d'adsorption : | 33 |
| I.3. Mécanisme d'adsorption | 34 |
| I.4. Adsorption des ions : | 34 |
| I.5. Approche empirique | 35 |
| I.6. Isothermes d'adsorption | 37 |
| II. Etude de l'adsorption des complexes : | 39 |
| II.1. Détermination du rapport liquide-solide : | 40 |
| III. Essais d'adsorption | 41 |
| III.1. Protocole opératoire | 41 |
| III.2. Calcul de quantité adsorbée « méthode de reste » | 41 |
| III.3. Cinétique d'adsorption | 42 |
| III.4. Isothermes d'adsorption | 45 |
| III.4.1 Influence de la nature de support sur l'adsorption des complexes | 45 |
| III.4.2 Influence de température sur l'adsorption des complexes | 47 |
| III.5. Modélisation et détermination des paramètres thermodynamique d'adsorption : | 52 |
| III.5.1. Ajustement des résultats de l'adsorption selon le modèle de Langmuir : | 55 |
| III.5.2. Ajustement des résultats de l'adsorption selon le modèle de Freundlich : | 57 |
| III.5.3. Ajustement des résultats de l'influence température sur adsorption selon le modèle de Langmuir | 59 |
| III.5.4. Ajustement des résultats de l'influence température sur adsorption selon le modèle de Freundlich : | 64 |
| III.5.5. Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption. | 70 |
| Conclusions générales | 72 |
| Liste de communication | 74 |
| Références | 75 |
| Annexe | |

Introduction générale

La chimie des complexes de métaux de transition a connu ces dernières années un essor important, en raison de la diversité de leurs propriétés chimiques, spectroscopiques, magnétiques et catalytiques [1, 2, 3]. Ces propriétés ont permis de résoudre plusieurs problèmes dans différents domaines tels que la synthèse organique, les traitements des maladies, l'analyse des métaux lourds, le stockage de l'information...etc. Cependant une grande partie de la littérature concerne leurs applications dans la catalyse homogène [4, 5, 6].

Généralement la catalyse de coordination en phase homogène employée des complexes catalyseur soluble dans le milieu réactionnel; cette technique donne de bons résultats dans plusieurs domaines tel que la chimie fine, mais elle conduit aussi à des problèmes qui limitent leurs applications et leurs développements.

Ces problèmes résident généralement dans la séparation finale des espèces catalytiques, des produits formés et des solvants, ainsi que les différentes techniques de séparation sont coûteuses et employées généralement des opérations thermiques qui conduisent progressivement à la dégradation des produits finaux et la durée de vie du catalyseur en est nettement réduite; En outre, les traitements thermiques donnent rarement lieu à une régénération quantitative du catalyseur, ce qui entraîne une diminution de leurs activités catalytiques [7, 8].

Ces problèmes ont été partiellement résolus par l'immobilisation des organométalliques sur des supports solides. Ceci permet d'obtenir un catalyseur organométallique hétérogène stable, plus réactif et facile à séparer; ainsi que certains de ces supports oxydes tel que les zéolithes, les aluminosilicate et les oxydes de métaux de transition possédant des propriétés acides, ceci implique que lors de l'immobilisation d'un organométalliques sur ces oxydes, non seulement il y a hétérogénéisation du catalyseur homogène, mais aussi la présence de centre d'acide de Lewis engendre la formation d'entité catalytique plus active [9].

C'est pourquoi nous nous sommes proposés d'immobiliser des entités organométalliques à base de Ni (II) et Co (II) avec la 2-(4-pyridyl azo résorcinol) (PAR) sur les surfaces des différents supports solides a savoir le kaolin naturel, kaolin activé chimiquement et activé thermiquement. Ce travail comporte trois parties principales :

Dans la première partie, nous avons étudié la préparation des complexes étudiés où nous avons étudié les conditions optimales gouvernant leurs formations et leur stabilité à savoir pH, température et temps.

La deuxième, partie est consacrée à l'étude de la préparation et la caractérisation des trois supports sélectionnés, par les différentes méthodes d'analyse tel que la BET, FTIR, granulométrie, fluorescence X.

Dans la troisième partie, nous avons réalisé les essais d'adsorption de ces complexes sur différents supports préparés; nous avons abordés dans une première étape l'étude de la cinétique d'adsorption de chaque complexe ; puis nous avons déterminé les isothermes d'adsorption, ainsi que l'étude de l'influence de la température sur l'adsorption. En fin nous avons essayé d'ajuster les données d'adsorption selon les modèles adéquats.

I. Rappel théorique

Les complexes organométalliques sont des édifices moléculaires formés d'un centre métallique oxydé (Ni(II), Co(II), Pd(II), Pt.....etc.) entouré par des groupements organiques donateurs d'électrons (bases de Lewis) appelés ligands ou bien des chélates qui sont généralement des composés organiques comportent des hétéroatomes (N, S, P et O) possédant un ou plusieurs doublets électroniques libres assurant les associations formés entre l'ion métallique et les ligands, c'est l'exemple des complexes Ni(II)-PAR et Co(II)-PAR (figure1 et 2). Ces complexes peuvent être électriquement neutre ou bien chargée positivement ou négativement suivant la nature et la charge de chacun des composants [5].

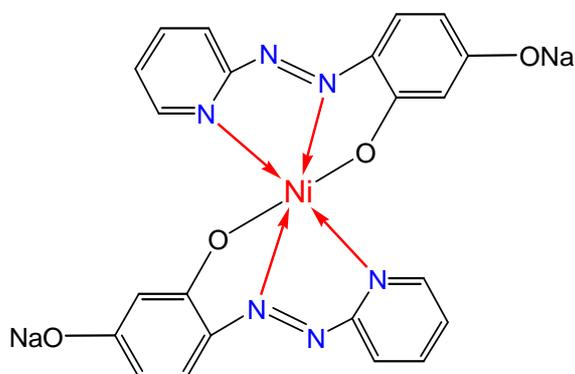


Figure (1) : Complexe Nickel (II)-PAR

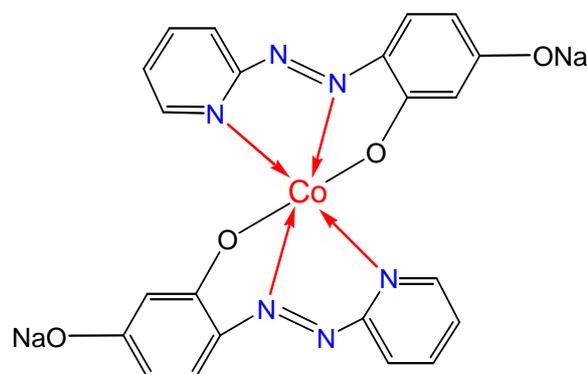


Figure (2) : Complexe Cobalt (II)-PAR

I.1. Théories principales de la complexation

Les propriétés physicochimiques et la nature de formation des complexes de métaux de transition ont été expliquées par différentes théories qui sont :

I.1.1 Théorie de la liaison de valence :

Cette théorie explique la formation d'un complexe et met en jeu une réaction entre les ligands qui apportent des doublets électroniques et le métal qui possède des orbitales vides et qui permet la formation d'une liaison covalente de coordination. Le modèle utilise l'hybridation des orbitales nd, (n+1) S (n+1) P et (n+1) d de l'ion de transition pour expliquer les structures et les propriétés magnétiques observées dans les complexes. Cette théorie met en évidence des propriétés magnétiques de la géométrie mais ne permet pas d'expliquer la couleur des complexes [34].

I.1.2. Théorie des orbitales moléculaires :

La théorie des orbitales moléculaires permet d'expliquer la formation des complexes d'éléments de transitions et la modification des propriétés magnétiques en relation avec la différence d'énergie entre les niveaux des orbitales moléculaires ; selon cette théorie on envisage l'interaction entre les orbitales « d » du métal et les orbitales moléculaires du ligand, cette interaction de type (donneur – récepteur) dans laquelle on a un transfert de charge intermoléculaire (figure3), on suppose qu'il y a un transfert partiel ou complet des électrons [35].

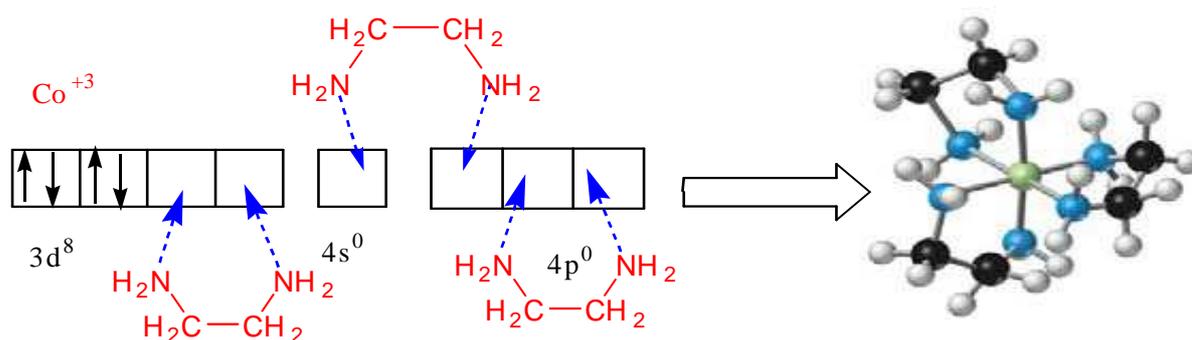


Figure (3) : Mécanisme de formation du complexe [Co(III)-éthylènediamine]

I.1.3. Théorie du champ cristallin :

La théorie du champ cristallin est un modèle qui suppose que les liaisons métal – ligand sont de nature électrostatique. Cette théorie étudie l'action des ligands sur l'orbital (d) de l'ion central. L'énergie de tous les électrons de l'orbital (d) appartenant à une même couche électronique est identique pour un même niveau énergétique. Lorsque le ligand est lié à l'atome central cela implique des forces de répulsions entre les nuages électroniques. Les forces répulsives qui se manifestent contribuent au renforcement de l'énergie des électrons (d) de l'atome central. [36].

I.2. Stabilité des complexes :

En solution aqueuse, les particules de la sphère externe d'un complexe sont fortement liées à l'ion complexe par des forces électrostatiques et se séparent facilement de la sphère interne, tandis que les ligands qui sont fortement liés à l'ion central s'en séparent difficilement. La dissociation secondaire, c'est-à-dire des ligands de l'ion central, obéit à la loi d'action de masse. Elle est caractérisée par une constante d'instabilité :



$$K_{inst} = \frac{[\text{Me}]^n [\text{L}]^m}{[\text{Me}_n\text{L}_m]} \quad (\text{I.2})$$

I.2.1. Stabilité thermique :

La dissociation de la liaison est probablement facilitée quand l'atome métallique possède des orbitales vides de faible énergie. Dans certains composés l'énergie d'activation dépend qualitativement de la force de la liaison ligand-métal et jusqu'à un certain point elle est liée au degré de rupture de la liaison de l'état de transition. Généralement les produits formés sont cinétiquement non réactifs et la décomposition est irréversible aux conditions normales [37].

I.2.2. Stabilité à l'hydrolyse :

L'hydrolyse d'un composé organométallique implique souvent une attaque nucléophile qui est facilitée par la présence des orbitales vides de faible énergie sur l'atome de métal. C'est ainsi que les dérivés organiques des éléments des groupes IA et IIA et les complexes de Zn, Cd, Al, Ga et In sont facilement hydrolysés dépendant de la polarisation de la liaison ligand – métal par l'eau est sans action sur la majorité des dérivées organiques neutres des métaux de transition [37].

I.2.3. Stabilité cinétique :

La stabilité cinétique, des composés organométalliques peut être associée à la présence d'une couche électronique complète, souvent de symétrie essentiellement sphérique autour de l'atome de métal. Pour les éléments de transition, les orbitales vides de la couche de valence (3d, 4d, 5d) sont souvent utilisables et peuvent diminuer [37].

I.3. Paramètres influant sur la stabilité de liaison dans le complexe [37, 38]:

- Les ligands accepteurs forment souvent des complexes nettement plus stables que la liaison π donneur, ceci est d'autant plus net que le degré d'oxydation formel du métal est bas, donc que le métal est riche en électron.
- D'autre part la stabilité de liaison dans les complexes est reliée à la fois au potentiel d'ionisation du donneur et l'affinité électronique de l'accepteur.
- L'interaction donneur – accepteur se manifeste par un certain transfert de charge dans l'état fondamental du complexe et un électron migre partiellement de l'orbitale de liaison du donneur à l'orbitale antiliante de l'accepteur ce qui affaiblit la liaison.

Cependant, les orbitales vides de la couche de valence, des composés des éléments de transition, qui sont souvent utilisables, peuvent diminuer leur stabilité cinétique qui est généralement basée sur la règle de 18 électrons.

I.4. Origine de la réactivité des complexes organométalliques

La réactivité des complexes organométalliques liée essentiellement à plusieurs facteurs à savoir la modification de la sphère de coordination du noyau métallique (figure 4), le changement de valence du métal, le changement de la nature et/ou nombre de ligands. Ces modifications introduiront la notion d'activité d'un substrat par coordination dans le domaine de catalyse.

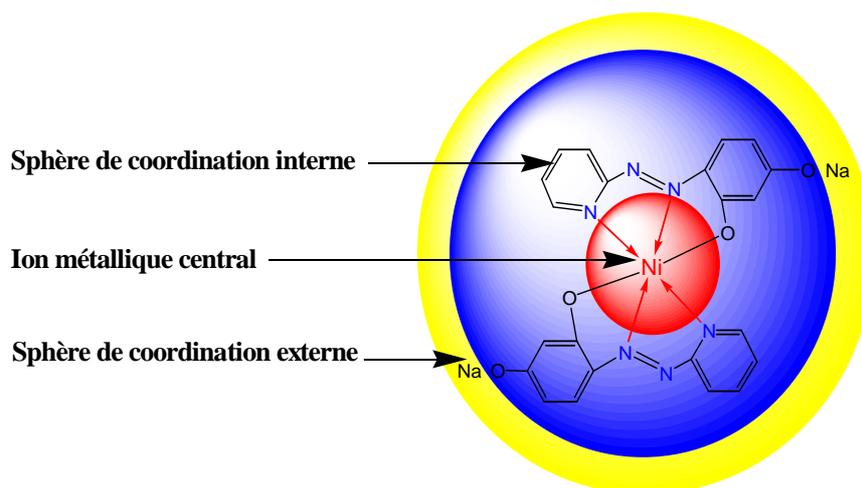


Figure (4) : Structure des complexe Ni(II)-PAR

Lors de la formation d'un complexe, on a une réaction de substitution des molécules de solvant (solvatation), qui sont initialement plus ou moins fortement coordonnés avec l'ion métallique par les molécules de ligand organique. Cette substitution entraîne une modification de la répartition électronique autour de l'ion métallique et dans les liaisons entre le métal et les autres ligands qui vont influencer sur la stabilité de cet édifice [5].

I.5. Domaine d'application des complexes :

Les applications et les usages des complexes organométalliques couvrent un large domaine, allant de médecine à la chimie dans leurs aspects les plus divers [39] :

I.5.1 Application analytique :

Les complexes sont également utilisés en chimie analytique, grâce à leurs propriétés spectroscopiques qui permettent de résoudre les problèmes de dosages d'ions métalliques, séparer des isomères sur des phases stationnaires greffés par des complexes stéréochimiquement actifs, et analysés des quelques polluants gazeux par spectrophotométrie UV-Vis [38].

I.5.2. Application biologique :

Les complexes à base de métaux de transition des acides aminés et de quelques hormones dans le métabolisme humain assurent la formation des entités organométalliques biologiquement actives qui permettent de traiter des maladies durables, accélérer des réactions enzymatiques et bloquer des processus biologiques [5].

I.5.3. Application catalytique :

Pratiquement tous les métaux de transition forment des complexes organométalliques possédant des activités catalytiques ; c'est pourquoi elles sont exploitées dans tous les domaines de synthèse. A titre d'exemple on peut citer la polymérisation catalytique par les complexes allyliques de Nickel, l'hydrogénation des composés aromatiques par complexe de Cobalt et de Rhodium [40,41]. La propriété catalytique de ce type de complexes est essentiellement assurée par l'existence de l'activité chimique des fonctions azotées qui existent dans leur sphère de coordination et aussi par la structure électronique de l'atome central [42, 43].

a- Rôle des ligands dans la catalyse

La coordination du réactif autour du métal dans le complexe actif suppose l'existence des sites vacants ceux-ci peuvent être créés par la dissociation d'un ou plusieurs ligands, qui doivent donc posséder les propriétés adéquates. Outre ce rôle de protection des sites de coordination potentiels, les ligands additionnels contribuent à maintenir le complexe sous une forme soluble, stabilisant le métal à une valence souvent faible et l'empêchant ainsi de passer à un état métallique insoluble. Un exemple en est donné dans l'hydroformation des oléines, où le catalyseur $\text{HCo}(\text{CO})_4$ est stabilisé par monoxyde de carbone vis-à-vis de la décomposition thermique.

Les ligands additionnels influent également sur l'activité du complexe et la sélectivité de la réaction catalytique par leurs propriétés de donneur ou accepteurs d'électrons, par encombrement stérique, par leur pouvoir chélateur...etc. [44].

b- Rôle de métal dans la catalyse

L'ion métallique joue un rôle de transmetteur de densité électronique par l'intermédiaire de ses orbitales « *d* » entre les divers ligands qui entourent, donc entre ligand additionnels et réactif et substrat coordonnés. Dans cette optique, l'ajustement du choix des ligands additionnels, qui est souvent extrêmement critique et pointu, correspond à l'ajustement le meilleur des niveaux d'énergie dans le complexe pour que les échanges électroniques (rupture et formation de liaisons) puissent se faire sans saut d'énergie important [44].

II. Préparation des complexes :

Dans cette partie nous allons étudier la formation de quelques complexes de métaux de transition à base de cobalt bivalent « $\text{Co}^{(\text{II})}$ » et nickel bivalent « $\text{Ni}^{(\text{II})}$ » avec un ligand organique tridenté « la 2-(4-pyridylazo) résorcinol monosodique monohydraté » (PAR) et aussi étudier les paramètres physicochimiques qui gouvernent leur formation et leur stabilité à savoir le pH, la température et le temps. Pour réaliser cette étude nous allons utiliser la méthode spectrophotométrique UV-Vis comme moyen d'analyse.

II.1. Choix de la longueur d'onde :

Pour déterminer la longueur d'onde d'absorption des complexes $\text{Co}(\text{II})\text{-PAR}$, $\text{Ni}(\text{II})\text{-PAR}$ et le ligand la PAR, on doit suivre la variation de leur absorbance en fonction de la variation de la longueur d'onde dans le domaine de visible (380nm-800nm).

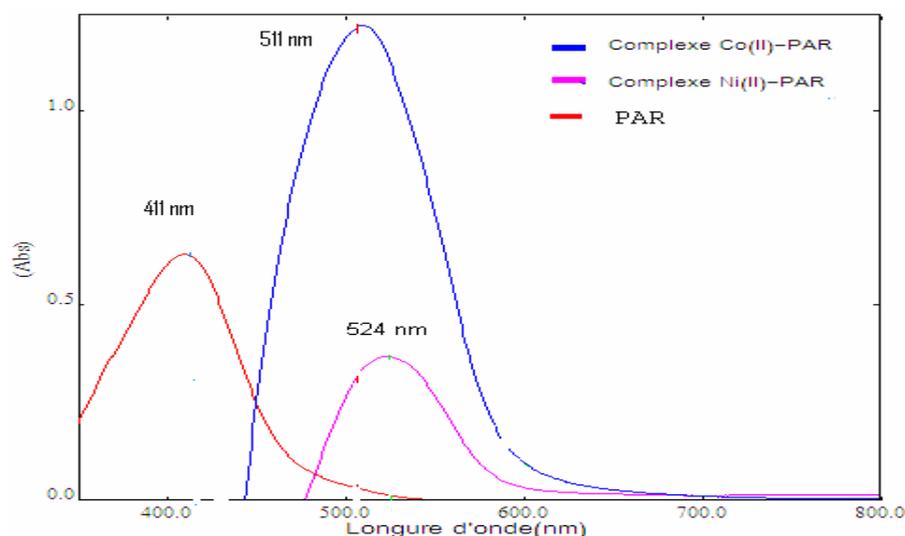


Figure (5) : Spectre UV-Visible des complexes $\text{Co}(\text{II})\text{-PAR}$, $\text{Ni}(\text{II})\text{-PAR}$ et la PAR

L'étude de la variation de l'absorption en fonction de la longueur d'onde (figure 5) nous permet de déterminer les longueurs d'ondes d'absorption maximale (λ_{max}) pour les deux complexes $\text{Co}(\text{II})\text{-PAR}$ et $\text{Ni}(\text{II})\text{-PAR}$ ainsi que pour le ligand la PAR que :

- ❖ Le complexe $\text{Ni}(\text{II})\text{-PAR}$ absorbe à $\lambda_{\text{max}} = 524 \text{ nm}$
- ❖ Le complexe $\text{Co}(\text{II})\text{-PAR}$ absorbe à $\lambda_{\text{max}} = 511 \text{ nm}$
- ❖ Le ligand PAR absorbe à $\lambda_{\text{max}} = 411 \text{ nm}$

II.1.2. Influence du pH sur la formation des complexes:

L'influence du pH sur la formation de chaque complexe a été étudiée dans le domaine visible. Dans des fioles de 25 ml, on introduit 2.5 ml de solution du métal de concentration $C=10^{-3}$ mol/l et 2.5 ml de solution du ligand de concentration $C=10^{-3}$ mol/l et on ajuste avec différents tampons a savoir, tampon acétique, tampon ammoniacal, solution de HCl concentré et solution de NaOH concentré. Les absorbances sont mesurées par rapport à des solutions de références préparées de la même manière à température ambiante.

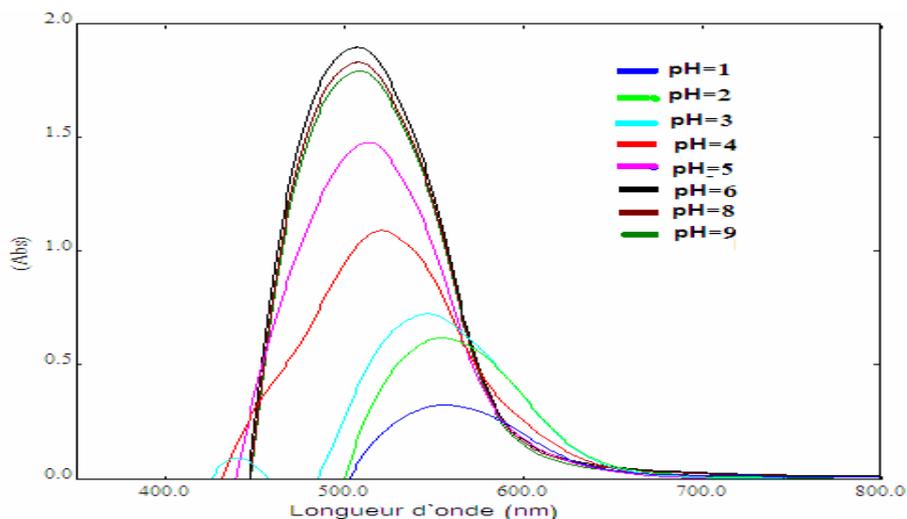


Figure (6): L'influence de pH sur la formation du complexe Co(II)-PAR

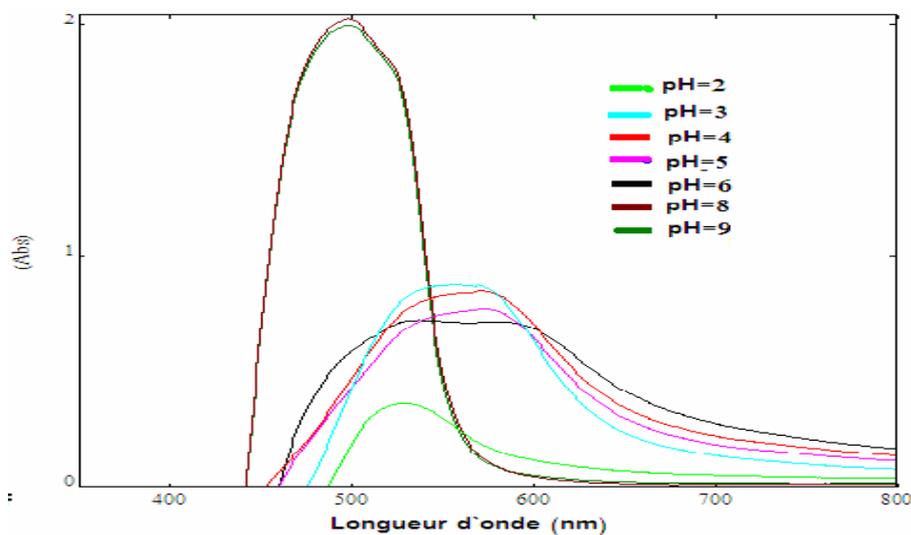


Figure (7) : L'influence de pH sur la formation du complexe Ni (II) -PAR

Les mesure des absorbances des complexes dans un domaine de longueur d'onde et à différents pH nous donne les courbes d'absorption $A = f(\lambda)$ à différents pH qui sont illustrées par dans les figures (6, 7).

En tenant compte de ces résultats et de l'analyse des spectres d'absorption des différents complexes on déduit que le pH optimal respectif pour la formation du complexe Co(II)-PAR, Ni(II)-PAR, est égal à 6 et 3 respectivement.

II.1.3. Influence de la température sur la formation des complexes :

Pour étudier l'influence de la température sur la formation de chaque complexe, on prépare 3 échantillons pour chaque essai, l'un contient le métal plus le tampon, le 2^{ème} contient le ligand plus le tampon et le 3^{ème} comme blanc. On chauffe les trois solutions à la température choisie, puis on mélange le 1^{ère} et le 2^{ème} et on laisse refroidir. Puis, on fait le balayage de chaque échantillon (les concentrations des solutions étudiées sont de l'ordre 5.10^{-5} mol/l).

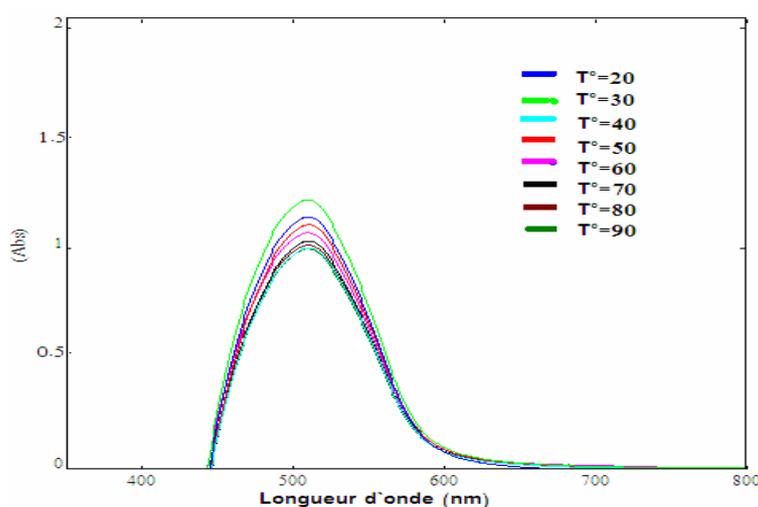


Figure (08): Etude de l'influence de température sur la formation du complexe Co(II) –PAR

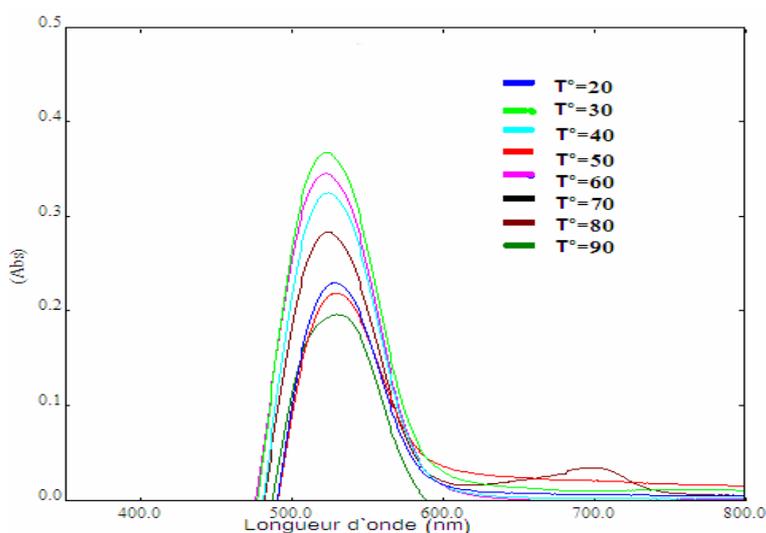


Figure (09): Etude de l'influence de température sur la formation du complexe Ni(II)–PAR

L'étude des courbes d'absorbances $A = f(\lambda)$ à différentes températures montre aussi que la formation des complexes de Co(II), Ni(II) avec la PAR est spontanée et complète à température

ambiante (figure 08 et 09) et au tableau dans l'annexe (I). Cette même étude a montré que la température provoque la destruction partielle des complexes Co(II)-PAR et Ni(II)-PAR.

II.1. 4. Cinétique de formation et stabilité des complexes :

Pour étudier la cinétique de formation et stabilité des complexes Co(II)-PAR et Ni(II)-PAR, on prépare chaque complexe dans les conditions optimales de leur formation qui sont déjà fixés (pH, température), puis on suit leur cinétique de formation par la variation de leur l'absorbance déterminés en fonction de temps $A=f(t)$. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure suivante :

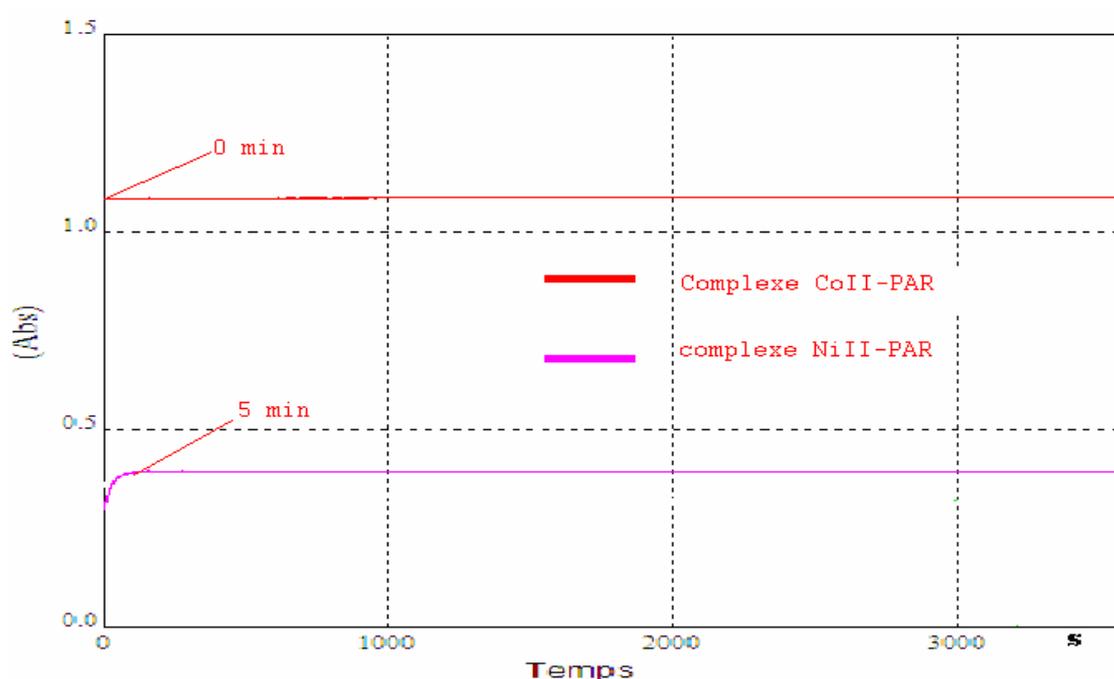


Figure (10): Cinétique de la formation des complexes Co(II)-PAR et Ni(II)-PAR.

L'étude de la cinétique de formation et stabilité des complexes étudiés qui a été présenté par la courbe de la variation densité optique en fonction du temps $A= f(\tau)$ (figure 10), nous amènes à conclure:

- ❖ Le complexe Co (II) – PAR, sa réaction de formation est instantanée, et le complexe reste stable pendant une heure de temps, et même 24 heures après.
- ❖ Le complexe Ni (II) – PAR, sa formation complète est atteinte après 5min, et son absorbance reste constante pendant une heure de temps mais il se dégrade 24 heures après.

II.2. détermination de la stœchiométrie :

Pour déterminer la stœchiométrie des réactions de formation des complexes nous avons utilisé deux méthodes :

II.2.1. Série isomolaire : Nous avons étudié la variation de l'absorption en fonction du rapport C_R/C_{Me} qu'on fait varier la concentration du métal (C_{Me}) et du réactif (C_R) au même temps la procédure est présentée dans l'annexe (I).

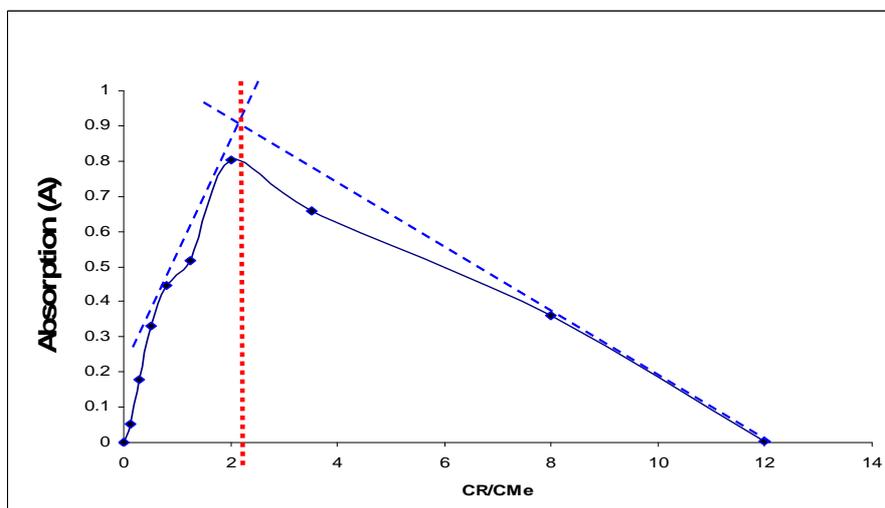


Figure (11): La variation de l'absorbance en fonction du rapport C_R/C_{Me} par la méthode des séries isomolaires pour le complexe Co(II) PAR

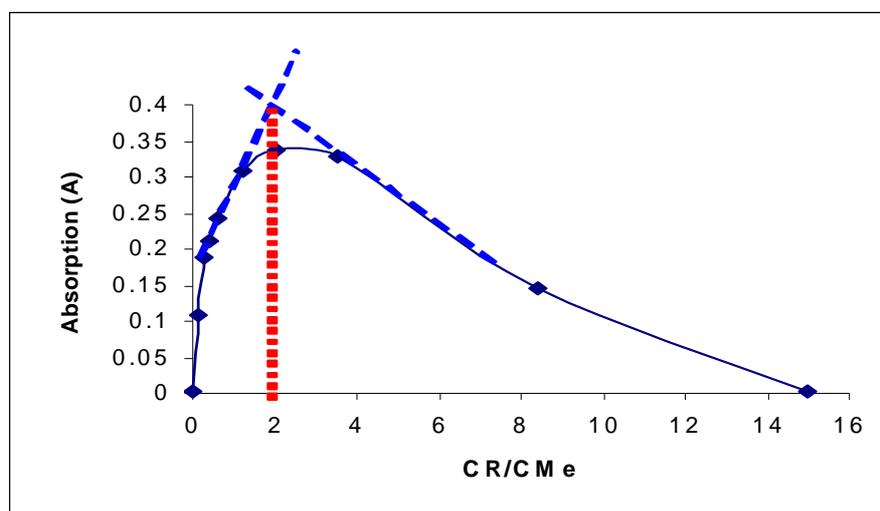


Figure (12): La variation de l'absorbance en fonction du rapport C_R/C_{Me} par la méthode séries isomolaires des pour le complexe Ni(II)- PAR

D'après la dépendance $A=f(C_R/C_{Me})$, on détermine le rapport moyen qui caractérise le nombre de ligands liés à chaque ion central. Pour tous les complexes considérés le rapport réactif/métal convenable est égal à "2".

II.2.2. Méthode de saturation :

Nous avons étudié la variation de l'absorption en fonction du rapport C_R/C_{Me} qu'on fixe la concentration du métal (C_{Me}) et on fait varier la concentration du réactif (C_R), la procédure est présentée dans l'annexe (I).

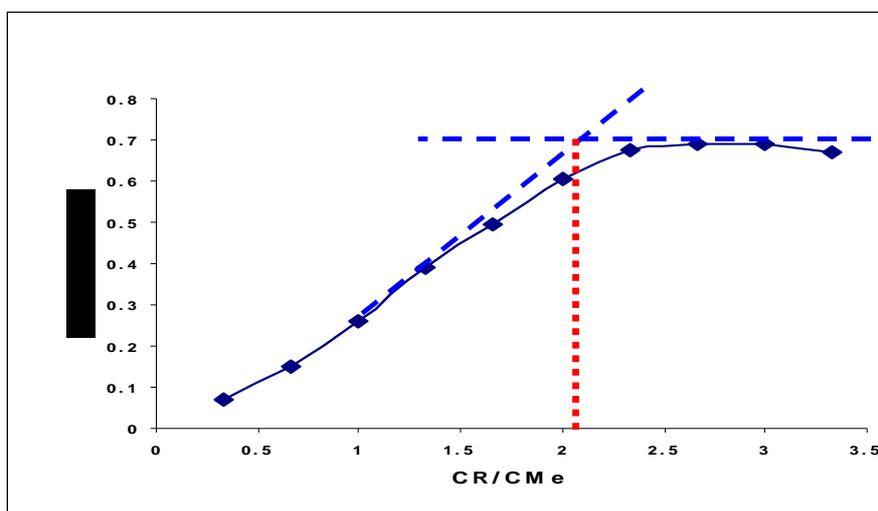


Figure (13): Etude de la variation de l'absorbance en fonction du rapport C_R/C_{Me} par la méthode des saturation pour le complexe Co(II) PAR

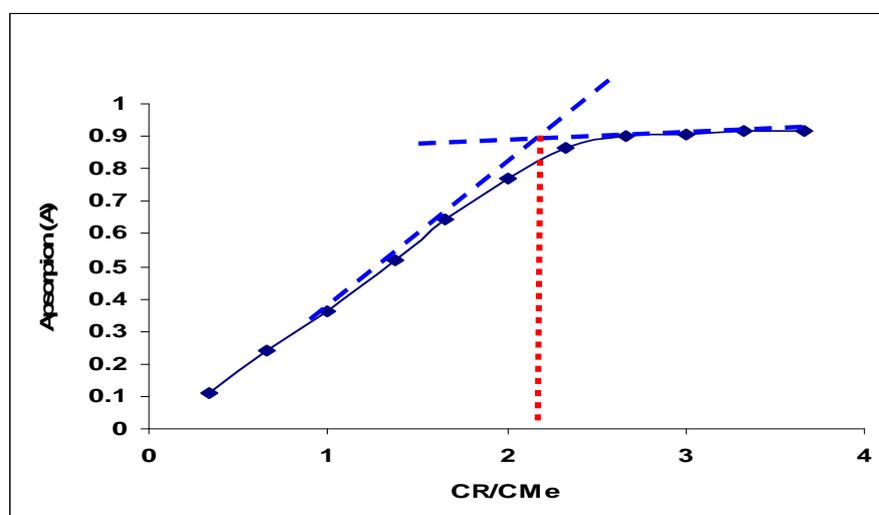


Figure (14): Etude de la variation de l'absorbance en fonction du rapport C_R/C_{Me} par la méthode des séries isomolaires pour le complexe Ni (II)- PAR

La dépendance $A=f(C_R/C_M)$ donne le rapport moyen qui caractérise le nombre de ligands liés à chaque ion central. Pour tous les complexes considérés le rapport réactif/métal convenable est égal à "2".

Les résultats de choix des conditions optimal de formation de nos complexes sont regroupés dans ce tableau récapitulatif :

Tableau (I): Conditions optimales de formation des complexes étudiés

| Complexe | pH | Température (°C) | Temps (min) | λ (nm) | Stéchiométrie (n) |
|-------------|----|------------------|-------------|----------------|-------------------|
| Co (II)-PAR | 6 | 30 | 0 | 511 | 2 |
| Ni (II)-PAR | 3 | 30 | 5 | 524 | 2 |
| Ligand PAR | - | - | - | 411 | - |

II.3. Estimation des réactions de la complexation :

A partir des donnée bibliographiques [30] et les résultats obtenus par l'étude de la détermination des conditions optimales qui gouvernent la formation et la stabilité du complexe Ni(II)-PAR et Co(II)-PAR ; on peut estimer la réaction de complexation comme suit :

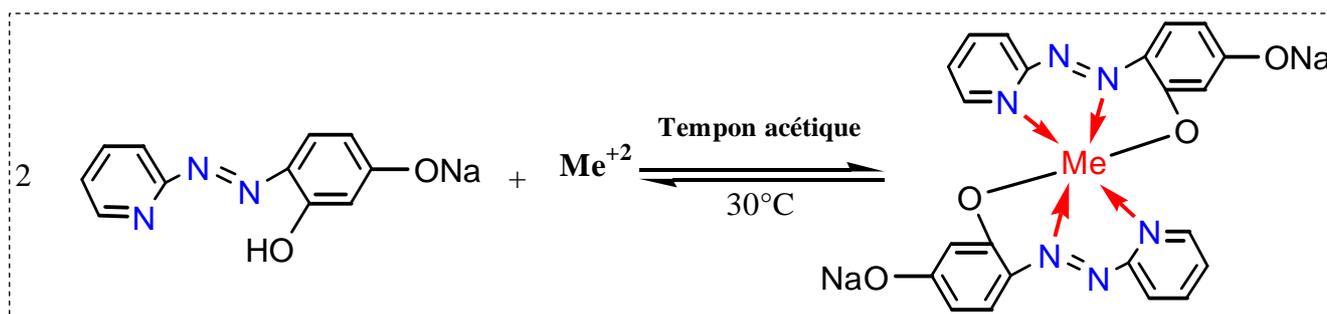


Figure (15) : Schéma réactionnel de la complexation des métaux étudiés.

I. Rappel théorique

Le mot kaolinites (éléments purs du kaolin) vient de « Gaoling », nom du village chinois (province de JIANGXI) près duquel se trouve un petit gisement correspondant à l'altération de granites et de dykes de rhyolites. Ils sont des minéraux argileux (silicates lamellaires microcristallisés) constitués par l'empilement des feuillets identiques de type 1:1, de formule structurale : $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Chaque feuillet est constitué d'une couche de tétraèdres SiO_4 reliés dans un même plan par trois de leurs sommets, associée à une couche octaédrique, deux sites octaédriques sur trois étant occupés par des atomes d'aluminium.

On peut considérer le feuillet comme un empilement de 5 plans atomiques :

- Un plan non compact d'atomes d'oxygène communément appelé plan hexagonal.
- Un plan d'atomes silicium.
- Un plan compact d'atomes d'oxygène et d'hydroxyles (hydroxyles internes)
- Un plan d'atomes d'aluminium.
- Un plan compact d'hydroxyles (hydroxyles externes).

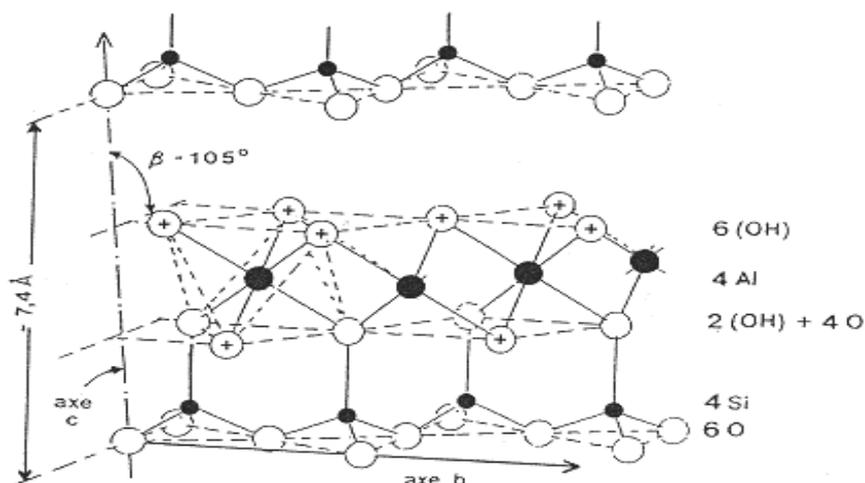


Figure (16) : Structure de la kaolinite $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

La projection d'une maille de kaolinite sur un plan hexagonal a permis d'obtenir une structure simplifiée localisant aisément les différents hydroxyles de la molécule et respectant l'organisation pseudo hexagonale des tétraèdres SiO_4 (figure 16). On note différents types de liaisons [45].

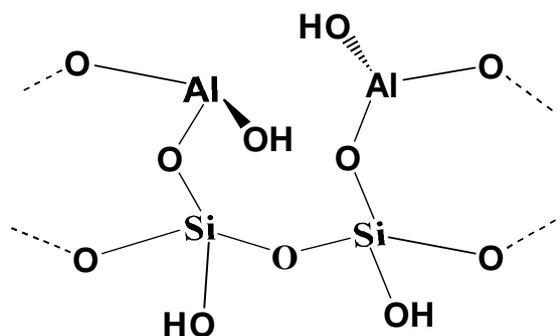


Figure (17) : Schéma développé de la structure d'un monomère de kaolinite

A partir ce schéma on peut distinguer quatre types des liaisons :

- Liaisons Si-O
- Liaisons Si-OH
- Liaisons Al-O
- Liaisons Al-OH

I.1. Composition chimique

La composition chimique d'une kaolinite correspondant à la formule structurale théorique $2[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ est la suivante :

$$\text{SiO}_2 \approx 46,5\% \quad \text{Al}_2\text{O}_3 \approx 39,5\% \quad \text{H}_2\text{O} \approx 14\%$$

Les kaolinites naturelles ont une composition chimique généralement constante, cependant, il existe des kaolinites présentant quelques substitutions isomorphiques. On trouve ainsi des kaolinites contenant du fer structural en position octaédrique. La proportion de fer reste faible (Fe_2O_3 inférieur à 2%) au sein des kaolinites naturelles [46]. L'analyse spectrale par RMN des solides donnés les spectres suivants :

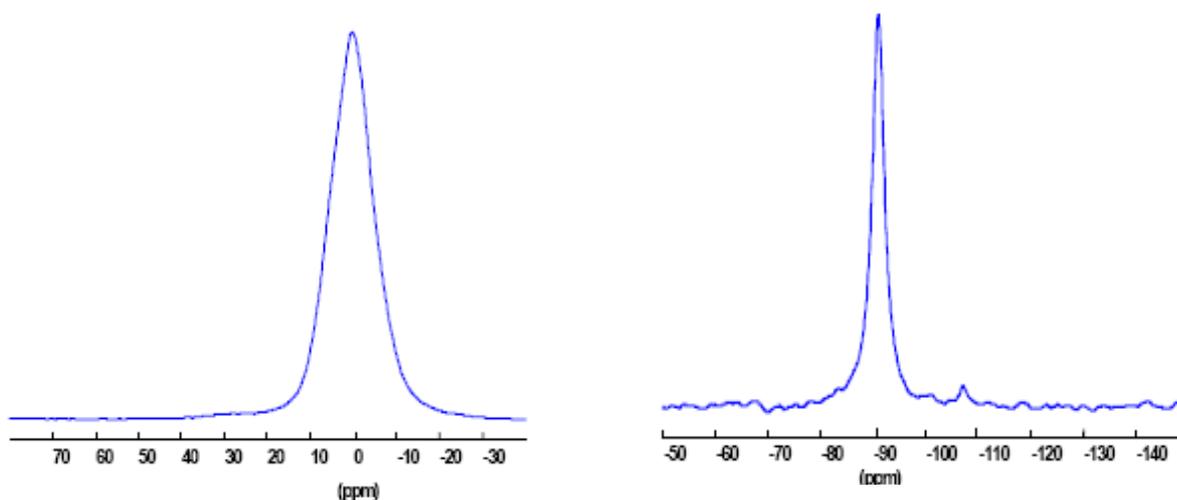


Figure (18) : Spectre de RMN du Al^{27} de kaolin **Figure (19) : Spectre de RMN du Si^{29} de kaolin**

Les figures 18 et 19 présentent respectivement les spectres RMN du Al^{27} et Si^{29} de kaolin ; le spectre de RMN du Al^{27} est constitué d'une raie intense à 0 ppm représentant les atomes d'aluminium hexacoordonné constituant la couche octaédrique de la kaolinite ainsi que le spectre de RMN du Si^{29} est constitué d'une raie intense fine vers -91 ppm représentant des sites de silicium de type Q₃ organisé et d'une raie plus discrète vers -107 ppm due à la présence en grande quantité de quartz dans la structure cristallographique [47,48].

I.3. Charge des surfaces argileuses

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre (Figure 20). Il existe deux types de charge:

- une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans le tétraèdre, Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans le octaèdre), de signe négatif;
- une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants, de signe + ou -.

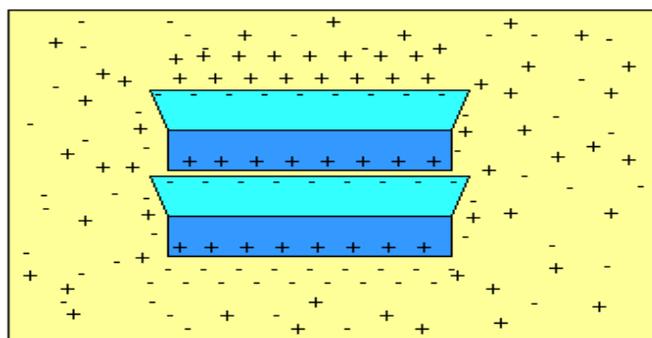


Figure (20) – Adsorption à l'équilibre et échange ionique.

I.3.1. Origine de la charge électrique des argiles.

Les particules d'argile possèdent une charge électrique qui se manifeste essentiellement lorsque ces particules sont en suspension dans l'eau. Cette charge variable avec le pH de la suspension a son origine dans la structure du réseau de l'argile et dans le comportement des groupes fonctionnels de bordure.

a. La charge fixe du réseau.

Le réseau cristallin des minéraux argileux comporte des substitutions de cations, soit dans la couche silicique (tétraédrique), soit dans la couche gibbsitique (octaédrique). La plupart des argiles du sol, sauf la kaolinite, présentent une substitution d'une partie des ions Si^{4+} par les ions Al^{3+} faisant apparaître un déficit fixe de charges positives qui est au plus égal à deux charges électriques par maille. Cette charge négative fixe est une fonction du type de minéral argileux. Dans la

kaolinite, il n'y a pas de substitution donc la maille est électriquement neutre et la charge fixe est nulle. On peut admettre que les particules d'argile portent une charge négative sur les faces des feuillets et comme ces particules sont de faibles dimensions, la surface des bords des particules qui résultent de la fragmentation des feuillets est importante. D'autres charges vont apparaître sur ces bordures [48].

b. Les charges variables.

Les charges variables n'apparaissent qu'en suspension lors de l'ionisation des groupes fonctionnels de bordure des particules d'argile. Si l'on se réfère à la structure du feuillet, on constate que sur les bordures apparaissent des atomes à liaisons non compensées, silicium et aluminium. Les atomes de silicium fixent des hydroxyles (OH^-) ou des protons (H^+) pour donner des groupes Silanols Si-OH ayant un comportement acidoide ($\text{Si-O}^-/\text{H}^+$).

Les particules d'argile mise en suspension dans l'eau acquièrent (Figure 21), de ce fait, une charge négative supplémentaire qui est dans le cas de la kaolinite, la seule charge négative importante. La coupure acide du groupe Silanol ne peut apparaître que dans un milieu très acide avec fixation préalable d'un proton [49, 50].

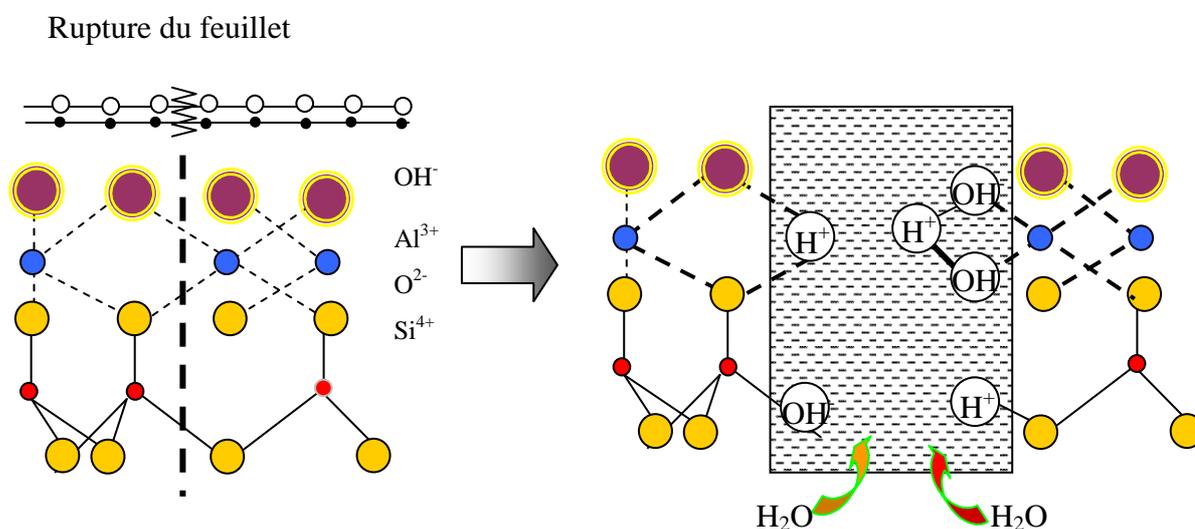


Figure (21): Représentation schématique de la suspension d'argile dans l'eau

Par contre, les aluminiums de bordure fixent des (OH^-) et H^+ , mais en raison du caractère amphotère de l'aluminium le mode d'ionisation varie avec le pH. A $\text{pH} < 9$, il y a ionisation d'hydroxydes (OH^-) et la bordure aluminique est positive (Al^+/OH^-) tandis qu'à $\text{pH} > 9$ ce sont les protons qui sont libérés et la bordure aluminique est négative AlO_2^- .

Le comportement des argiles varie donc avec le pH. Aux pH normaux du sol, les plaquettes d'argile ont une charge négative sur presque toute leur surface et une charge positive sur les bordures. Aux pH basiques (> 9) leur charge est entièrement négative [50] :



I.3.2. Comportement des particules de kaolin dans la solution

Les particules de kaolin mises en suspension dans l'eau peuvent y demeurer tant que les forces de répulsion électriques contrebalancent les forces d'attraction qui ont tendance à les agglomérer en particules suffisamment grosses pour sédimenter [51].

a. Les forces d'attraction de van der Waals :

Entre les faces des argiles, lorsqu'elles sont suffisamment rapprochées, se développent des forces de liaison résiduelles appelées forces de van der Waals et qui dérivent de trois effets :

- un effet d'orientation résultant d'interactions entre dipôles et dont l'énergie est de la forme :

$$U = - (2/3) (\mu_1^2 \mu_2^2 / r^6) (t/kT) \quad (\text{II.2})$$

Avec :
 r : Etant la distance entre particules
 K : Constante de Boltzmann
 T : Température absolue
 μ : les moments diélectriques des 2 dipôles

- un effet d'induction dû à des dipôles, induits par le champ électrique créé par les molécules voisines et dont l'énergie est de la forme :

$$U = - 2 \alpha \mu^2 / r^6 \quad (\text{II.3})$$

α : Etant la polarisabilité des molécules.

- un effet de dispersion qui résulte de la polarisation dynamique des molécules. Son énergie est de la forme :

$$U = - (3/4)(h v_o \alpha^2 / r^6) \quad (\text{II.4})$$

v_o : Est la fréquence propre des molécules

α : Leur polarisabilité

L'ensemble de ces effets donne une énergie proportionnelle à $1/r^6$ qui indique qu'elle ne peut se manifester qu'à très faible distance. D'autre part ces forces ne se développent de façon importante, que si les particules en présence ont des surfaces constituées d'un grand nombre d'atomes, fournissant des liaisons résiduelles qui s'ajoutent.

Dans le cas des feuillets argileux, la structure particulière de la couche tétraédrique fait apparaître des groupes fonctionnels de surface localisés au niveau des cavités hexagonales. En effet le plan d'oxygène limitant la couche tétraédrique, appelé surface silicique, est déformé en raison des liaisons avec la couche octaédrique. La surface des oxygènes est donc ondulée et percée de cavités hexagonales d'un diamètre de 0,26nm. Chaque cavité hexagonale est bordée de six oxygènes possédant des électrons non appariés. La cavité hexagonale est un donneur d'électrons (base de Lewis). Ce caractère est peu accentué s'il n'y a pas de substitutions isomorphes dans le réseau (cas de la kaolinite). Le caractère est plus net lorsqu'il y a des substitutions en couche octaédrique (cas de la montmorillonite) et il devient très fort dans le cas de substitutions en couche tétraédrique (l'illite). La couche silicique se comporte donc comme la juxtaposition d'un grand nombre de dipôles dont les terminaisons négatives correspondent aux cavités hexagonales [51].

b. forces d'attractions électrostatiques entre faces et bordures des feuillets d'argile : Pendant longtemps on a cru que des phénomènes d'attraction étaient susceptibles de se développer entre faces et bordures des argiles, de la façon suivante :

- A pH acide et neutre (< 9) les bordures des feuillets argileux présentent des charges positives correspondant à l'ionisation de l'aluminium. Or les faces des feuillets d'argile portent une charge négative due aux substitutions internes. Il en résulte lors de la mise en suspension une attraction électrostatique mutuelle des faces et des bordures des feuillets argileux qui tendent à flocculer la suspension. Ces attractions électrostatiques, n'existent plus à pH basique.

- A $\text{pH} > 9$, l'aluminium passe à l'état d'ion aluminate :



Les bordures des feuillets deviennent alors négatives et l'ensemble de la particule n'est plus soumis alors qu'aux attractions de van der Waals et aux forces de répulsion qui varient en fonction de l'épaisseur de la couche double diffuse ; mais la réalité du phénomène est aujourd'hui contestée dans la mesure où l'on n'observe pas de liaisons bord-face dans les argiles flocculées.

c. Flocculation des suspensions d'argile :

Une suspension stable d'argile peut être flocculée par addition d'un électrolyte qui aplatit la couche double diffuse. Dans le cas où la peptisation a été obtenue par l'addition d'une base, on peut provoquer une flocculation rapide en ajoutant à la suspension un acide. L'effet est double : la couche de bordure reprend sa charge positive par abaissement du pH et la concentration en électrolyte écrase la couche double.

d. Etat de l'eau à la surface des argiles :

L'eau adsorbée à la surface des argiles est retenue grâce essentiellement aux cations compensateurs qui exercent aussi une action d'orientation sur ces molécules [52].

On constate d'abord que les espacements entre feuillets sont approximativement constants bien que les teneurs en eau d'hydratation soient relativement variables. Ceci serait dû au fait que les cations s'hydratent en formant des complexes de coordination définis qui déterminent l'espacement lamellaire. Ces cations hydratés formeraient des îlots pour les faibles hydratations, puis les espaces fibres seraient remplis sans que l'espacement change. Ces molécules d'eau sont liées entre elles par des liaisons hydrogènes mais sont peu liées à la surface des argiles. L'eau remplissant les espaces libres est éliminée la première lors du chauffage (entre 50° et 100°C pour les montmorillonites) puis l'eau d'hydratation des cations est éliminée entre 150° et 200°) [53].

I.4. Transformations thermiques de la kaolinite

Un des moyens les plus utilisés pour détecter les transformations thermiques d'un matériau est l'analyse thermique différentielle (ATD) qui met en évidence tous les phénomènes s'effectuant avec une variation d'énergie (figure 22).

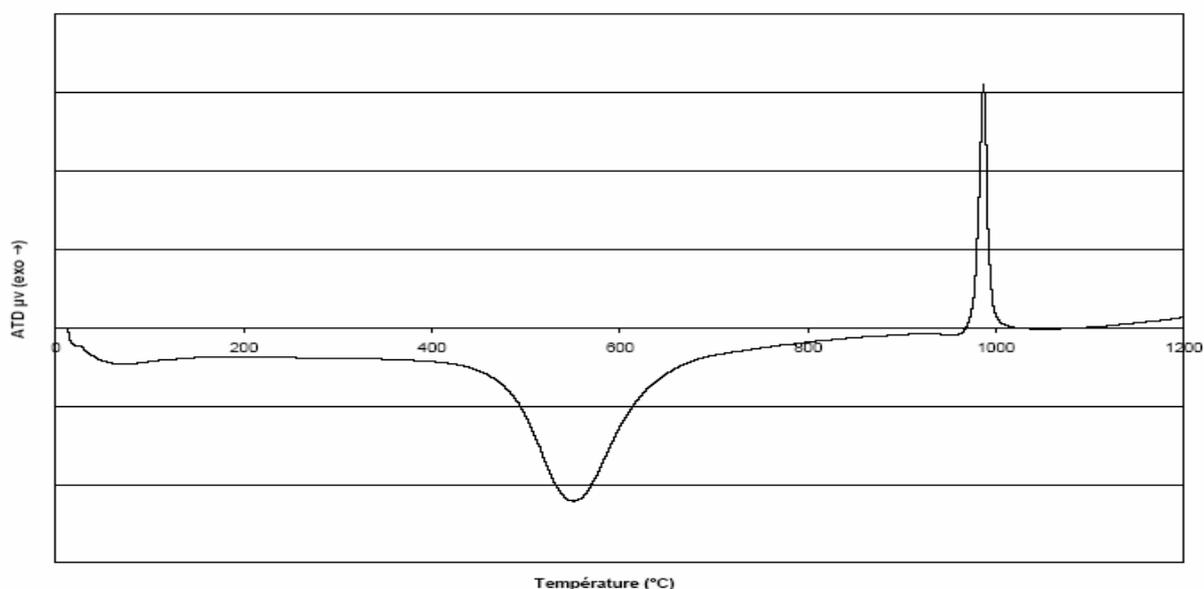


Figure (22) : Analyse thermique différentiel de Kaolinite

La courbe ATD d'une kaolinite (figure 22) met en évidence 3 phénomènes :

I.4.1. Déshydratation : (pic endothermique de faible amplitude vers 100°C). Cette étape ne constitue pas une transformation majeure. Il s'agit d'eau physiosorbée dont le départ ne modifie pas la structure cristalline de l'argile.

I.4.2. Déshydroxylation : (pic endothermique de grande amplitude vers 500°C), Il s'agit de la réaction au cours de laquelle les hydroxyles structuraux sont éliminés de la kaolinite. Il se forme une phase appelée métakaolinite [54, 55, 56,]. La température de décomposition dépend de l'origine du matériau, des conditions expérimentales et de la pression partielle de vapeur d'eau. Le maintien d'une pression partielle de vapeur d'eau influe sur la déshydroxylation [57].

I.4.3. Recristallisation : (pic exothermique de grande amplitude vers 1000°C) Il s'agit que le kaolin subit un réarrangement structural ; que se transforme en mullite : $(3Al_2O_3, 2SiO_2)$

I.5. Utilisations du kaolin

Le kaolin est un aluminosilicate qui est largement utilisé comme matériau de construction, et est utilisée pour fabriquer les céramiques, les ciments et le papier afin d'assurer à celui-ci une certaine opacité. Ainsi que employer comme un support et par fois comme catalyseur grâce a leur propriété acide.

Bien que les aluminosilicates souvent remplacés par les zéolithes, qui jouent encore un rôle non négligeable en catalyse acide. La différence avec les zéolithes est le degré très faible d'organisation à longue distance de leur structure; l'aluminium peut être non seulement en position tétrahydrée, mais en position octaédrique, qui assure une propriété acide plus importante pour matériaux mais toujours inférieur à celle des zéolithes [58 ,59].

Le kaolin est caractérisé par une acidité naturelle de leur surface et une surface spécifique importante, ceci explique la propriété catalytique de ce type de matériau ; qui sont utilisés par exemple dans la polymérisation catalytique de THF [60] et pour supporter les ions Cu^{+2} destinée pour des processus catalytiques hétérogènes [59].

II. Préparation et caractérisation des supports

Dans cette partie nous avons préparé les trois supports sélectionnés à partir kaolin naturel, puis on détermine leurs caractéristique physicochimique (taille des grains, composition chimique, acidité du surface et la surface spécifique) par des méthodes d'analyse tel que l'infrarouge a transformée de Fourier FTIR, fluorescence X et B.E.T).

Le kaolin utilisé dans notre étude a été fourni à l'état brut par l'Entreprise Céramique Vaisselle de l'Est (ECVE). Il provient d'une mine située dans la région de GUELMA. L'échantillon argileux a été préalablement broyer, purifié par HCl (0.1N) et lavé par l'eau distillé jusqu'à la stabilisation du pH de leur suspension.

II.1. Préparation du kaolin naturel

Selon le protocole expérimental décrit par *Salvador et al* [60] nous avons préparé l'échantillon d'argile. Les roches blanches du kaolin naturel ont été bien broyées. La poudre obtenue a été purifié et acidifié par une solution de HCl (0.1 N) puis est filtré. La pâte filtrée est lavée avec l'eau distillée jusqu'à la stabilisation du pH de leur suspension, puis est filtrée et séchée à une température environ à 105 C°.

II.1.2. Préparation du kaolin thermiquement activé.

Selon la courbe d'analyse thermique différentiel ATD (figure 22) qui a été réalisée par G.Brindley et al [54], L'échantillon de kaolin est calciné (activé thermiquement) à une température de 600°C pendant six heures de temps dans un four programmable.

II.1.3. Préparation du kaolin chimiquement activé.

Dans un ballon de 500 cm³ on introduit 30 g de kaolin naturel avec 300 ml de solution d'acide nitrique (10%) ; le mélange est alors chauffé jusqu'à l'ébullition, cette température est maintenue constante durant tout le processus d'activation.

L'agitation a été maintenue pendant toute la durée du traitement pour éviter qu'une attaque locale trop vive détruira les minéraux argileux. Le temps de contact est initialement fixé à 1 heures à partir de l'instant où la température de la suspension atteint environ de 98 °C.

Par la suite l'argile activée est filtrée puis lavée avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de la suspension se stabilise. Après le lavage l'argile obtenu et sécher dans l'étuve à T < 105°C.

II.2. caractérisation des supports

II.2.1. Analyse granulométrique

La granulométrie est une caractéristique fondamentale pour l'étude de la distribution de la taille des particules d'un solide divisé. Elle dépend des opérations unitaires de broyage mais aussi avec les phénomènes physico-mécaniques [79]. Après la purification et le broyage, le kaolin a été tamisé par une série des tamiseurs (500 μm , 250 μm , 125 μm , 105 μm , 100 μm et 71 μm) les résultats de cette analyse sont présentés dans la figure (23).

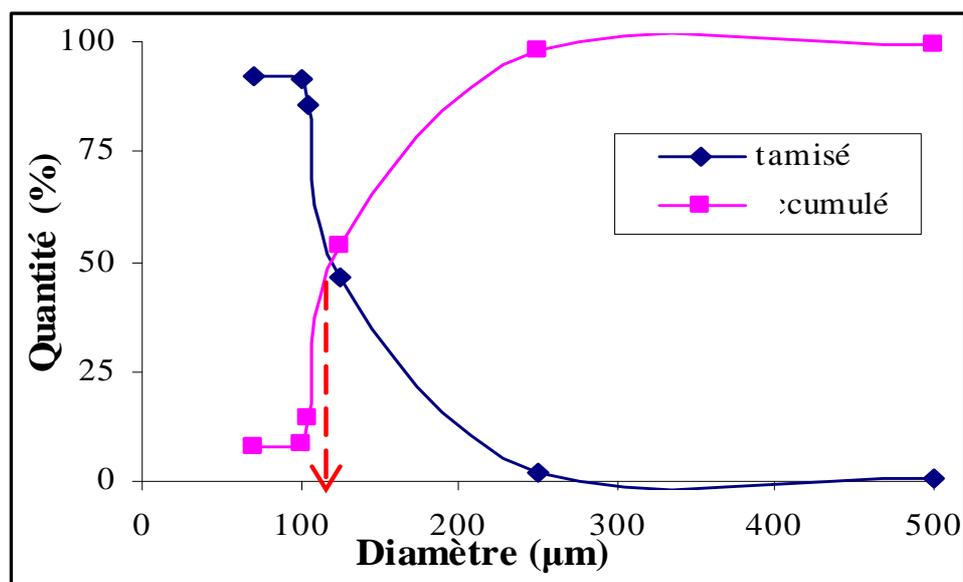


Figure (23) : Courbe de l'analyse granulométrique de kaolin

L'étude de la distribution granulométrique des particules de kaolin broyer nous permet de déterminer la taille moyenne (D50) de ces particules ; cette taille est représentée par le 50% de la population des particules existant dans ce matériaux. Cette étude montre également que le diamètre moyen (D50) des particules de ce matériau est approximativement égale à 125 μm .

II.2.1. Mesure d'acidité des supports

Le pH de suspension est assimilé au pH d'équilibre entre la phase solide d'un échantillon de kaolin et la phase liquide représentée par l'eau distillée. Il représente l'acidité actuelle du milieu et reflète la concentration d'ions H^+ en solution. Les pH des suspensions sont mesurés sur un pH mètre HANNA 211 avec une précision ± 0.01 ; les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau (II): pH des suspensions de kaolin.

| Etat de Kaolin | pH |
|--|-----------|
| Kaolin après purification | 4.7 |
| Kaolin activé 600°C | 4.1 |
| Kaolin activé par HNO₃ 10% | 3.6 |

Cette étude montre que ce type de matériau caractérisé par une acidité de surface importante ; ce caractère peut être expliqué par l'acidité naturelle de la surface des matériaux aluminosilicate [60]. Ainsi que cette acidité est augmentée avec les processus d'activations :

- ❖ Un pH égal 4.7 pour le kaolin naturel
- ❖ Un pH égal 4.1 pour le kaolin activé thermiquement.
- ❖ Un pH égal 3.6 pour le kaolin activé chimiquement.

II.2.3. Analyse chimique

L'analyse chimique élémentaire consiste à doser sous forme d'oxyde les différents éléments chimiques constituant le kaolin. Le dosage par la méthode de fluorescence X est appliqué sur des échantillons réduits en poudre. Cette méthode permet essentiellement une analyse élémentaire de l'échantillon. Elle se distingue des autres techniques spectroscopiques d'émission par la nature de la source de rayonnement.

Les résultats des analyses élémentaires effectuées sur ce kaolin sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III : Composition chimique de kaolin naturel.

| oxyde | SiO₂ | Fe₂O₃ | Al₂O₃ | CaCO₃ | CaO | MgO | MnO | PAF |
|------------------------|------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|------------|------------|------------|------------|
| Taux massique % | 45.10 | 0.55 | 35.44 | 1.35 | 1.05 | 0.05 | 0.1 | 16.36 |

Les analyses chimiques qui ont été réalisées sur ce type de kaolin données dans les tableaux (III). Elles montrent que le kaolin est relativement riche en silice (45.1%) et en alumine (36.66%) et qu'il contient également une faible quantité d'oxydes de fer (0,55 %), de manganèse 0.1% et de magnésium 0.1%. La perte au feu d'un kaolin pur peut s'estimer théoriquement à partir de la masse moléculaire de la kaolinite

La masse molaire de la kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) est de 258 g.mol⁻¹ et celle des deux molécules d'eau de 36 g.mol⁻¹. La perte de masse d'un kaolin pur est évaluée à 16.36%.

I.2.4. Teneur en eau :

Pour déterminer la teneur en eau dans l'échantillon de kaolin étudié, nous avons séché le dans l'étuve à une température inférieure à 105°C. Puis on mesure la différence de masse.

Le taux d'humidité relatif du kaolin est obtenu grâce à la relation suivante entre la pesée d'argile humide et celle d'argile sec (après séchage à 105°C).

$$\text{Taux d'humidité} = \frac{m_{\text{Kaolin humide}} - m_{\text{Kaolin sec}}}{m_{\text{Kaolin humide}}} * 100 \quad (\text{II.6})$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci dessous :

Tableau IV: taux d'humidité dans le kaolin

| Masse du kaolin avant séchage (g) | Masse du kaolin après séchage (g) | Taux d'humidité % |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------|
| 50 | 49.17 | 1.66 |

II.2.5. Analyse fonctionnel par FTIR :

L'analyse par spectrométrie infra-rouge à Transformée de Fourier est une méthode complémentaire à la diffraction X pour l'étude des matériaux mal cristallisés. La spectrométrie infra-rouge permet de reconstituer la nature chimique d'un produit minéral par identification de bandes d'absorption présentes sur un spectre. Cette méthode consiste à analyser une pastille constituée d'un mélange intime de poudre broyée et tamisée à 50 μm et de bromure de potassium (KBr). Le mélange homogène est mis dans un moule est pressé à quelques MPa. Des pastilles transparentes de 12,5 mm sont réalisées et permettent l'obtention d'un spectre infra-rouge. La transmittance T en % est exprimée en fonction de la fréquence U en cm^{-1} . Les analyses sont faites au Laboratoire *ICMCB BORDEAUX* avec un spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier « PERKIN ELMER » qui donne une fourchette de longueurs d'onde de 450 à 4000 cm^{-1} .

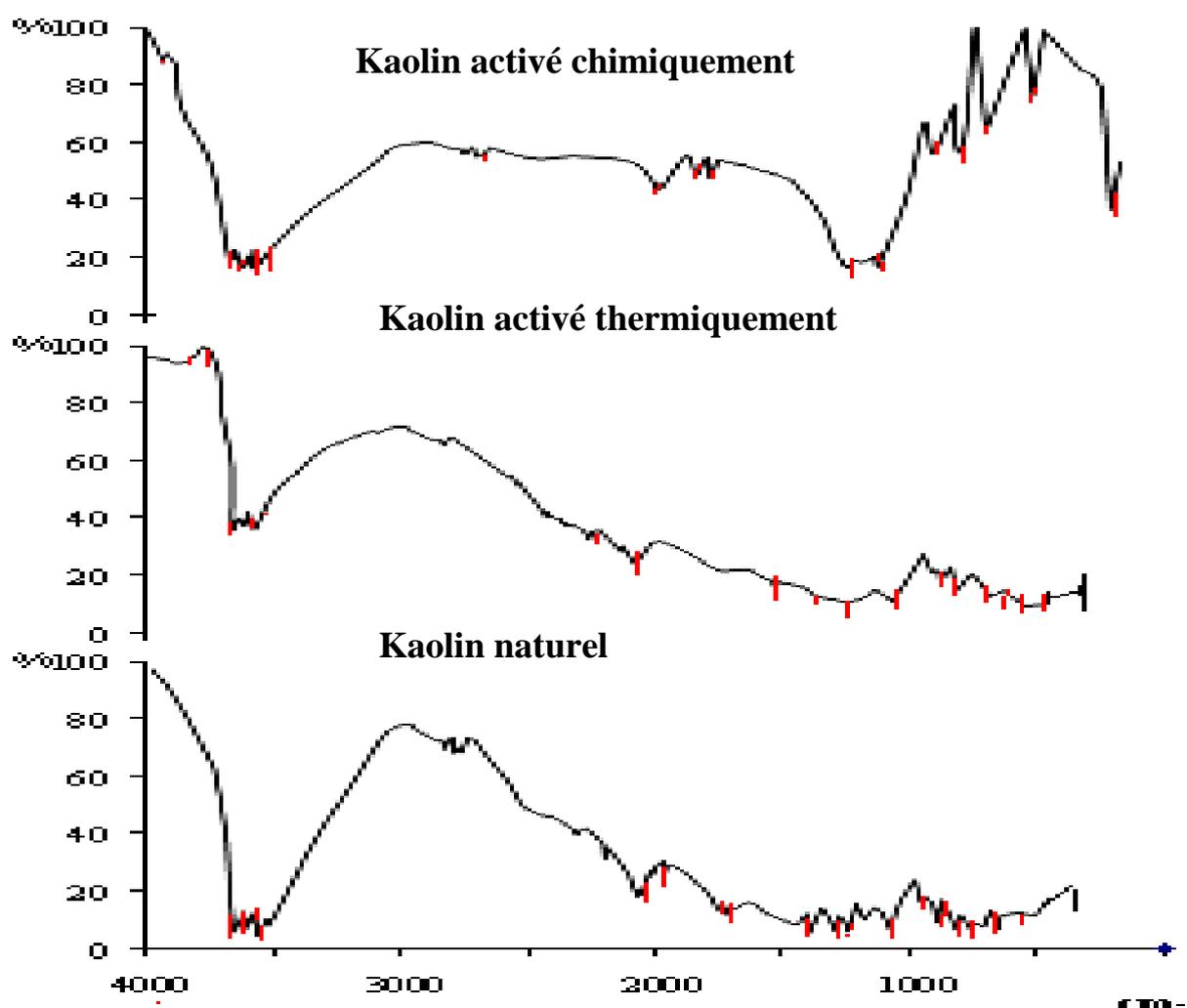


Figure (24): Spectre infra-rouge du kaolin naturel, kaolin activé chimiquement et activé thermiquement.

Les analyses en spectrométrie à FTIR des différents supports (figure 24), permettent d'identifier les principales liaisons et les groupements fonctionnels existant dans les structures chimiques de chaque support (kaolin naturel, chimiquement et thermiquement activé) :

- Hydroxyles OH- à 3699, 3645, 3622 cm^{-1} ,
- liaison Al-OH à 913 cm^{-1}
- Liaison Si-O à 1117, 1099, 1035, 1006, 470 cm^{-1}
- Liaison Si-O-Al^{IV} à 794, 752 cm^{-1}
- Liaison Si-O-Al^{VI} à 539 cm^{-1}

D'après les spectres de FTIR des différents supports on peut observer que :

- ❖ Le traitement thermique (600°C) conduit à la disparition des bandes entre 3600 cm^{-1} et 3700 cm^{-1} qui peut être expliqué par l'élimination des fonction hydroxyde (-OH).
- ❖ Le traitement chimique par HNO₃ 10% conduit à la disparition des bandes entre 500 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} qui peut être expliqué par la destruction des liaisons Si-O-Al^{IV} et Si-O-Al^{VI}

II.2.6. Détermination de surface spécifique (méthode BET)

II.2.3.3 Surface spécifique.

Le modèle de surface spécifique BET [*BRUNAUER, EMMETT ET TELLER (1938)*] est le plus utilisé pour décrire l'adsorption physique. Il est basé sur 3 hypothèses principales :

- ✓ L'enthalpie d'adsorption des molécules autres que celles de la première couche, sont égale à l'enthalpie de liquéfaction.
- ✓ Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- ✓ Le nombre de couches adsorbées devient infini à la pression de vapeur saturante.

Son application pour la détermination des aires spécifiques est devenue la méthode standard. Le principe de cette méthode est fondé sur l'adsorption de gaz par les matériaux étudiés. Une masse déterminée de matière est soumise à un dégazage poussé par le vide. L'ensemble de la cellule de mesure est plongé dans un bain d'azote afin de maintenir sa température constante. Les quantités connues d'azote sont alors successivement introduites dans la cellule. La pression résiduelle permet de calculer la surface spécifique qui est en relation directe avec la quantité d'azote adsorbée. Les surfaces spécifiques sont évaluées à l'aide d'un appareil de BET de type *COULTRONIC Micromérétiques 2100 E*. La précision de l'appareil est de 1%. Les surfaces spécifiques de nos supports qui ont été déterminés par cette méthode sont présentées dans ce tableau :

Tableau V : Surfaces spécifiques des différents supports.

| Supports | Kaolin naturel | Kaolin activé à 600°C | Kaolin activé par HNO₃ 10% |
|---|-----------------------|----------------------------------|--|
| Surface spécifique m²/g | 36.5 | 76.5 | 50.4 |

La détermination des surfaces spécifiques des supports préparés nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- 1- Le kaolin naturel présente une surface spécifique moyennement petite de l'ordre de 36.5 m²/g car il existe des molécules d'eau et d'autres produits adsorbés.
- 2- Le traitement chimique permet d'éliminer les éléments d'inclusion tel que l'oxyde de fer, de Manganèse, de Calcium les matières organiques d'origines naturelles adsorbées, ceci permet d'augmenter les diamètres des pores et surfaces spécifiques de 36.5 m²/g jusqu'au 50.4 m²/g.
- 3- Le traitement thermique permet d'éliminer l'eau structurale et l'humidité adsorbée qui augmente le nombre de sites actives et augmente les diamètres des pores c'est pour quoi la surface spécifique du kaolin est augmenté de 36.5 m²/g à 76.5 m²/g.

I. Rappel théorique

L'adsorption est un phénomène d'interface. Pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. La fixation provient de l'établissement, de liaison de VANDER WAALS « liaison du type électrostatique de faible intensité, avec des énergies d'interaction entre 5 et 40 KJ/mole ».

D'après WEBER [61] «tout solide est un adsorbant potentiel»), mais on cherche à l'exploiter en le magnifiant par l'emploi de solide des porosités élevées. Aux interfaces les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle (σ) des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent [62].

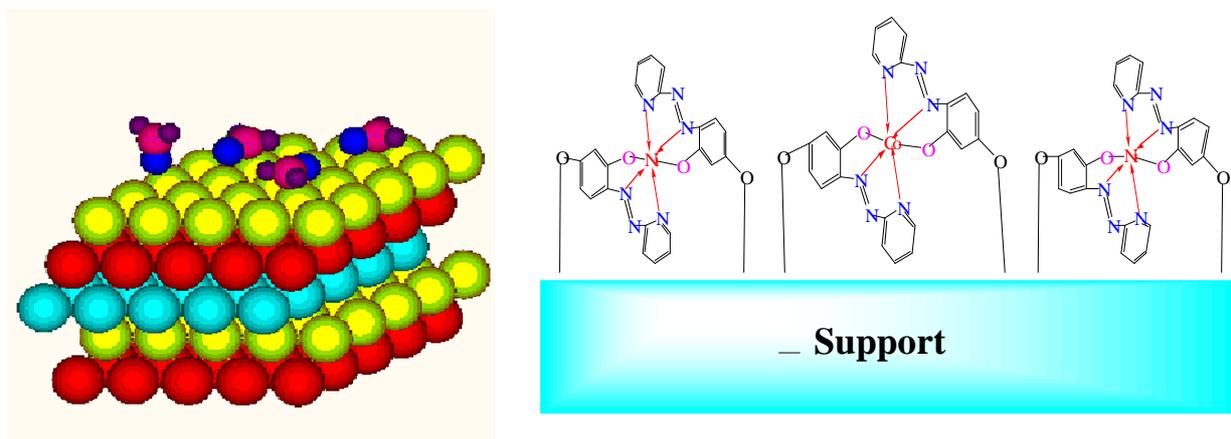


Figure (25) : Représentation de phénomène d'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant.

I.1. Types d'adsorption :

Selon les énergies de liaison mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être distingués :

I.1.1. L'adsorption physique (physisorption) :

L'adsorption physique est due à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée. Les énergies de liaison mises en jeu dans la physisorption sont relativement faibles et il n'y a pas formation d'une liaison chimique entre la surface et le soluté [63]. Les cations et les anions peuvent être spécifiquement ou non adsorbés par la surface du solide. Les ions interagissent dans la double couche diffuse ou dans la couche de Stern.

a. Adsorption physique non spécifique :

Les ions qui réagissent dans la double couche diffuse en réduisant le potentiel « ξ » sont généralement désignés comme des ions indifférents. Ils sont non spécifiques en ce sens qu'ils ne modifient pas le signe de « ξ », SPOSITO [64], utilise le terme adsorption non spécifique pour référer à la complexation de sphère externe des ions par les groupes fonctionnels des particules de solide. Dans ce cas les ions sont principalement retenus par des forces électrostatiques.

b. Adsorption physique spécifique :

L'adsorption spécifique fait référence au cas où les ions sont adsorbés par le biais de forces différentes du potentiel électrique et influencent ainsi le signe de « ξ ». Les ions mis en jeu sont généralement désignés par le terme d'ions spécifiques.

Ce type d'adsorption est parfois appelé adsorption spécifique de faible affinité pour la distinguer de l'adsorption spécifique de haute affinité (adsorption chimique). L'adsorption physique spécifique a lieu dans la couche de Helmholtz interne, les forces de VANDER WAALS (énergie de l'ordre de 4 à 8KJ/mol) prédominent à cause de la surface de contact plus importante

I.1.2. Adsorption chimique (chimisorption) :

L'adsorption chimique fait référence à une adsorption spécifique de haute affinité qui a lieu généralement dans la couche de Helmholtz interne. Elle consiste en l'établissement d'une liaison chimique covalente entre les atomes donneurs d'électrons de la surface et les solutés accepteurs d'électrons. Les sites de surface réactifs présentent des groupements hydroxyles, dont les équilibres de protonation contrôlent la charge de surface. Les ions ont la possibilité d'influencer le signe « ξ » et sont définis comme des ions déterminant le potentiel [65].

Les trois principaux types de liaisons chimiques entre atomes sont :

- a. Ioniques :** un transfert d'électrons entre atomes résulte en une attraction électrostatique entre les ions résultants de charge opposée.
- b. Covalente :** partage plus ou moins égale d'électrons
- c. Covalente de coordination :** les électrons partagés proviennent d'un seul des atomes partenaires.

Les réactions peuvent être endothermiques ou exothermiques et mettent en œuvre des énergies d'activation considérables dans le processus d'adsorption, contrairement à une simple adsorption électrostatique positive. La première couche est liée chimiquement à la surface et les couches supplémentaires sont maintenues par des forces de VANDE WAALS.

Les niveaux d'énergie mis en jeu dans la chimisorption étant plus élevés que pour la physisorption. L'adsorption chimique assure une fixation plus stable des cations métalliques de

transition. L'adsorption des anions par les particules de solides peut faire l'objet d'une adsorption spécifique ou non spécifique (force électrostatique ou coulombiennes, surfaces particulières de charge dépendante du pH, valeurs de pH inférieures au point de charge nulle) [65].

I.2. Capacité d'adsorption :

La capacité d'adsorption d'un solide dépend d'un certain nombre de paramètres, on peut citer :

- **La surface spécifique du matériau** : les solides dans les milieux naturels (argiles, silice,...) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organiques,...). Aussi certaines argiles comme les bentonites (montmorillonites par exemple) ont une surface accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800m²/g. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel.

- **La nature de liaison adsorbât-adsorbant** : c'est à dire de l'énergie libre d'interaction entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface. Cette énergie est directement mesurable dans le cas de l'adsorption des gaz. Par contre, en milieu aqueux, les techniques calorimétriques n'enregistrent que l'enthalpie différentielle d'adsorption correspondant à la différence des énergies d'adsorption des molécules adsorbées et de désorption de l'eau à l'interface.

- **Le temps de contact entre le solide et le soluté** : à l'équilibre, il y a échange dynamique entre les molécules de la phase adsorbée et celles restantes en solution.

- **La compétition entre les solutés** : lorsque la substance étudiée est dans un mélange. Pour l'essentiel, les forces attractives de VANDER WAALS et les forces attractives électrostatiques (coulomb) sont à l'origine de l'adsorption. Par exemple on observe une forte affinité des molécules aromatiques pour la structure graphitique du charbon, et une répulsion des molécules polaires non aromatiques.

- **La Nature de l'adsorbant** : étant donné que la substance à adsorber doit se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Quand à leur surface interne elle doit être accessible par des pores ou des capillaires d'un diamètre plus élevé que celui nécessaire pour une adsorption rapide de gaz.

- **La Nature de solvant** : puisque la fonction principale de l'adsorbant est de créer une interface liquide-solide importante, l'influence de la nature de solvant sur l'adsorption devient très marquée. Le taux d'adsorption est déterminé principalement par la tension interfaciale solide-liquide et avec une approximation suffisante par la tension superficielle du solvant dans l'air que l'on utilise le plus souvent car l'ion ne possède que peu de données sur la tension interfaciale entre liquides et solides. L'adsorption par les solides sera plus importante en milieu aqueux qu'en solution organique. L'élution ou désorption de l'adsorbât opération inverse de l'adsorption sera au contraire plus aisée avec un solvant organique qu'avec l'eau.

- **La nature de l'adsorbât** : le taux d'adsorption d'une substance par un adsorbant donné restera sensiblement le même, à partir de ces solutions dans différents solvants, si le rapport de la concentration de cette substance, dans un solvant donné, à sa solubilité dans le même solvant reste le même d'un solvant à l'autre. Plus une substance est polaire plus son adsorption sur une surface polaire est grande ; par ailleurs. Par contre plus la substance est polaire plus son adsorption sur une surface non polaire est faible [66].

I.3. Mécanisme d'adsorption : Le mécanisme d'adsorption se déroule selon les étapes suivantes :

- Diffusion des molécules travers du film liquide entourant les particules de l'adsorbant.
- Transfert des molécules de la phase liquide à la phase solide.
- Diffusion de soluté entre les feuillets de l'argile.
- Fixation sur les sites actifs.

Les trois premières étapes se déroulent pratiquement vite contrairement à la dernière est beaucoup plus lentes.

I.4. Adsorption des ions :

L'adsorption des ions a été montré depuis longtemps déjà, sur les résines synthétiques, l'alumine activé, etc [67]. Pour le kaolin l'adsorption des ions reste un peu complexe compte tenu des divers paramètres qui rentrent en jeu lors de l'adsorption, surtout à l'interface liquide - solide ou double couche électrique où peut se jouer la compétition des ions provenant du soluté, du solvant et des fonctions superficielles appartenant au support adsorbant.

Cette double couche signifie une série de particules chargées et/ou dipôles orientés qui est considérée comme existante pour chaque interface de matériau. Généralement, elle se compose entre la surface du support adsorbant et de l'interface de la solution. Du côté du support on trouve une couche ionique ou moléculaire parfaitement organisée, d'épaisseur 10Å . Ensuite vers la solution une autre couche diffuse où peuvent se passer des attractions électrostatiques du type coulombien attirant l'ion solvate ou pas vers le support, d'où la notion :

- **Adsorption non spécifique** : appliquée pour les espèces adsorbées électrostatiquement (attraction coulombienne dans la couche diffuse).
- **Adsorption spécifique** : destinée pour les ions adsorbés directement sur la surface du support. Par exemple il a été signalé que les ions s'adsorbent sur le charbon de bois spécifiquement par ordre décroissant [68].

Pour les cation : $H^+ > Ag^+ > Cu^{2+} > Al^{3+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^+ > Na^+$

Pour les anions : $OH^- > CN^- > I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > ClO_4^-$

I.5. Approche empirique :

L'approche empirique globalise les phénomènes de sorption. Le transfert d'un soluté réactif à travers un milieu poreux est dépendant de la réaction d'adsorption entre la solution et la phase solide. Cette réaction peut être soit limitée cinétiquement, soit correspondre à une situation d'équilibre qui est atteinte rapidement [69].

Deux grandes classes de modèles empiriques pour l'adsorption sont généralement considérées :

- Modèle faisant appel à une hypothèse d'équilibre local entre la phase dissoute et la phase adsorbée (à partir de système « batch »)
- Modèle utilisant une formulation cinétique (hypothèse de non équilibre local à partir de systèmes convectifs).
- Hypothèse d'équilibre local :

Hypothèses générales :

- Equilibre entre phase liquide et solide atteint de façon instantanée.
- Réversibilité.

On suppose que le taux de réaction d'adsorption entre la phase liquide et la phase solide est nettement plus élevé que ceux d'évolutions éventuelles de la concentration en soluté en phase liquide causée par d'autres processus. Dans l'étude de transfert, une situation d'équilibre local correspond donc à une adsorption considéré comme instantanée comparée au temps caractéristiques de la convection et de la dispersion [70, 71].

L'isotherme d'adsorption est donc une courbe qui représente la variation de la quantité du soluté adsorbé par unité de poids d'adsorbant (X/M) en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e) [72]. On distingue quatre grands types d'isothermes : S, P, H et C (figure10).

L'isotherme C est linéaire, l'isotherme en S traduit une affinité variable de l'adsorbant par rapport à la substance adsorbée. L'isothermes P et H traduisant une affinité décroissante pour la substance. Dans le cas de l'isotherme H, l'affinité initiale est particulièrement élevée. L'isotherme linéaire traduit une affinité croissante.

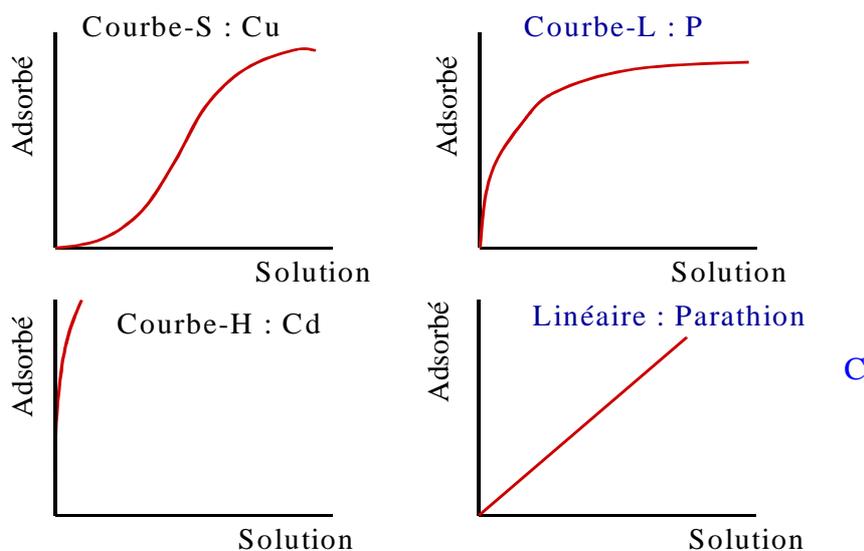


Figure (26) : Principaux types d'isothermes d'adsorption d'après SPOSITO 1984 [65].

SCHWEICH et SARDIN [73] préconisent l'emploi du terme « isotherme de fixation » pour éviter toute hypothèse sur la nature d'équilibre entre les phases mobiles et stationnaires, ce qui permet d'inclure plusieurs phénomènes : adsorption, absorption, partition, échange d'ion. Cependant, le terme isotherme d'adsorption est couramment utilisé dans la littérature dans un sens général pour définir la relation, dépendante de la température, qui englobe l'ensemble des processus mis en jeu pour atteindre l'équilibre.

L'ajustement des données d'adsorption expérimentales par une isotherme particulière ne caractérise pas un mécanisme spécifique d'adsorption [74]. Cependant la mise en œuvre très simple de cette approche et l'hypothèse d'un équilibre instantané permettent de définir l'interaction entre l'élément en solution et la matrice solide par un coefficient de partage ou coefficient de distribution qui peut être supposé indépendant de la concentration (isotherme linéaire) ou dépendant d'elle (isotherme de Freundlich et Langmuir). Le coefficient K_d et l'allure des isothermes sont fortement modifiés par le pH de la solution, ce qui rend difficile l'interprétation des résultats quand les conditions chimiques varient.

Le coefficient K_d dépend donc directement des divers processus contrôlant la distribution des métaux entre la phase solide et la phase liquide, mais il ne permet pas de les distinguer. D'après [73] le coefficient K_d ne peut pas être considéré comme une constante thermodynamique, mais comme un paramètre d'ensemble soumis aux conditions de mesure.

I.5. Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité du gaz retenue par un échantillon donné dépend de la température T , de la pression p de la vapeur, et de la nature du gaz et du solide.

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression $N = f(p, T)$, solide, gaz

Selon le couple adsorbât-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure.

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant [75].

- **Les isothermes de type I** sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isotherme est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.
- **Les isothermes de type II**, au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).
- **Les isothermes de type III** : reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbât et l'adsorbant, et des interactions adsorbât-adsorbât relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).
- **Les isothermes de type IV** : peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène [76,77].
- **Les isothermes de type V** : reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbâts. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.
- **Les isothermes de type VI** : présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène.

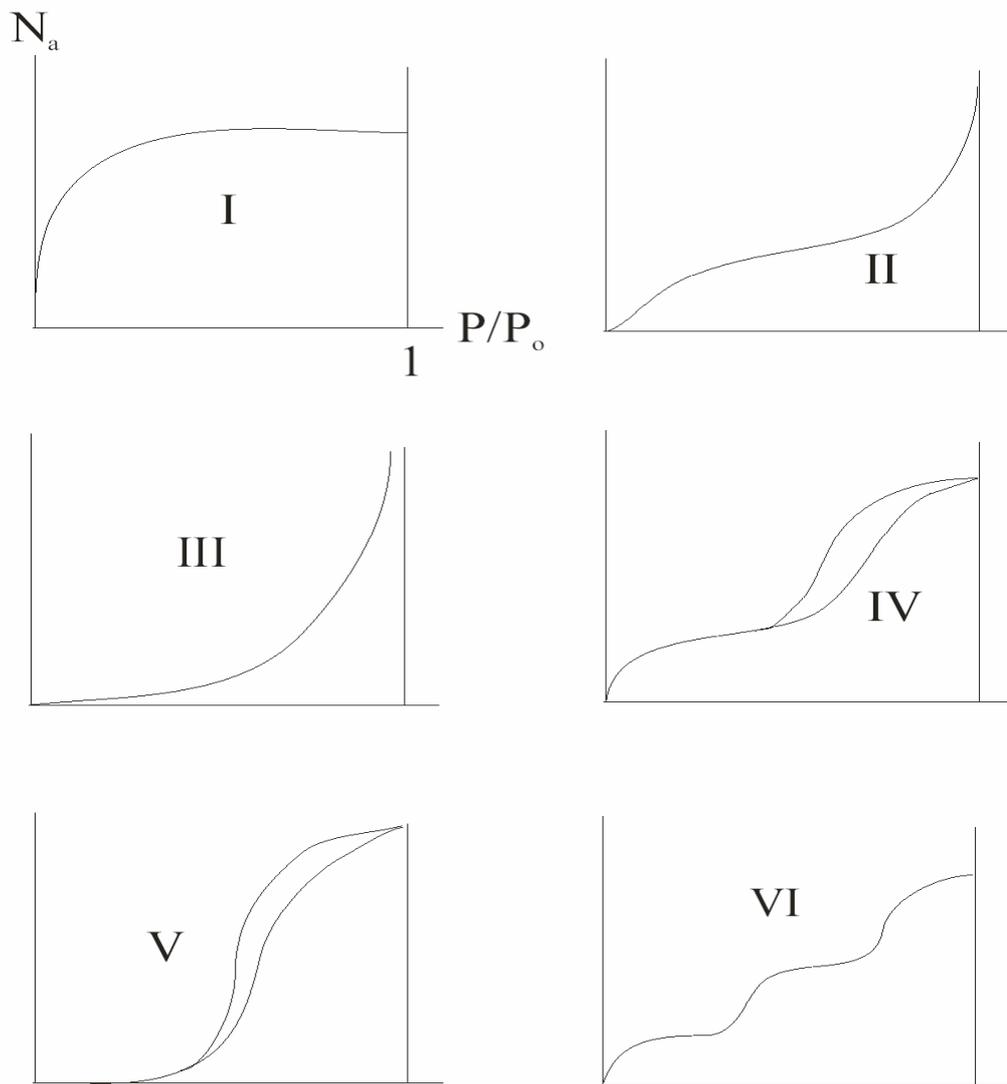


Figure (27) : les formes des isothermes les plus répandus selon BRARNEUR, EMETTE et TELLER [77].

I. Etude de l'adsorption des complexes :

Ce chapitre est consacré à l'étude d'adsorption des complexes Ni (II)-PAR, Co(II)-PAR et ligand (PAR) sur des supports à base de kaolin modifié; qui sont déjà traités, broyés et tamisés à 0.5 mm de diamètre dans le but d'augmenter leurs capacités d'adsorption.

Les solutions des complexes Ni (II)-PAR, Co(II)-PAR et ligand (PAR) sont préparés dans les condition optimales (pH, la Température, temps et stœchiométrie) qui sont déjà étudiées dans la première partie de cette étude.

Nous avons intéressé, d'un point de vue expérimental, à l'étude des mécanismes d'adsorption de ces composés sur les différents supports.

Plusieurs paramètres expérimentaux sont contrôlables ou mesurables :

- ✓ Les concentrations initiales et à l'équilibre de l'adsorbant en solution.
- ✓ La température de l'expérience.
- ✓ Les quantités adsorbées sur les supports.
- ✓ Le temps de contact.
- ✓ L'acidité des solutions.
- ✓ La vitesse d'agitation.

D'autre part, nous essayons de connaître l'influence de la nature du support et la température sur l'adsorption de ces complexes, ainsi que nous avons déterminés les paramètres thermodynamique d'adsorption de chaque complexe à savoir (ΔH° , ΔG° et ΔS°) par l'application des équation de Langmuir et Freundlich sous ses formes linéaires.

I.1. Détermination du rapport liquide-solide :

La déduction des capacités de rétention des ces complexes nécessite préalablement une dispersion correcte des particules d'adsorbant dans la solution ; c'est pour quoi le choix d'un rapport liquide-solide (L/S) couplés à une agitation soignée 7 tours/min et volume de solution de 20 ml doit constituée des conditions favorables de l'adsorption.

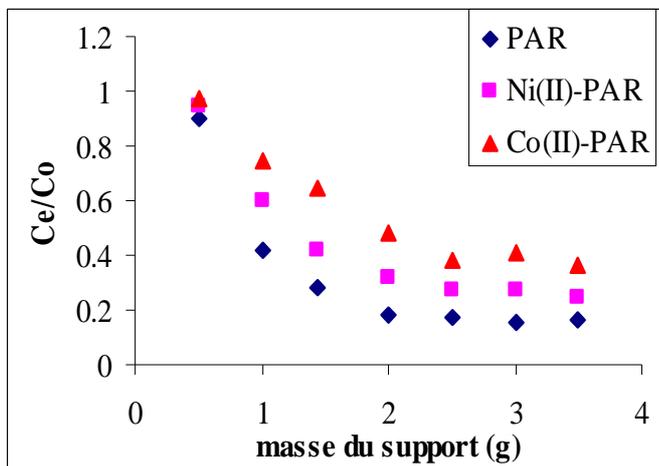


Figure (28) : Optimisation de la masse kaolin naturel pour l'adsorption des complexes Ni(II)-PAR, Co(II)-PAR et PAR

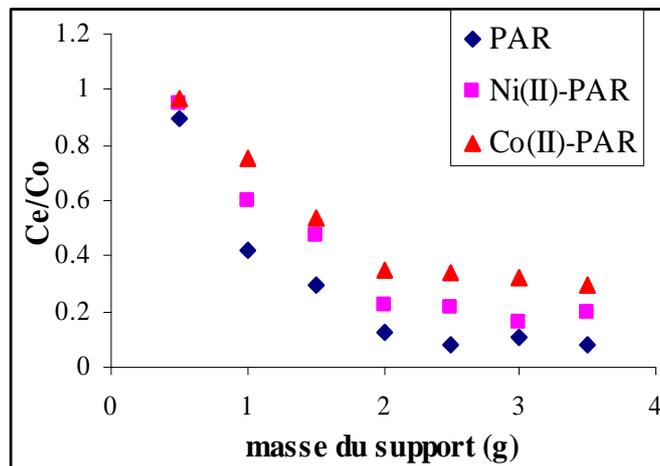


Figure (29): Optimisation de la masse kaolin activé par HNO₃ 10% pour l'adsorption des complexes Ni(II)-PAR, Co(II)-PAR et la PAR

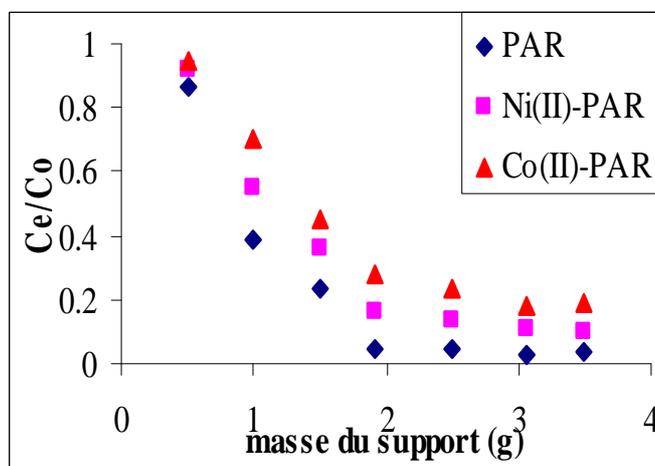


Figure (30): Optimisation de la masse kaolin activé a 600°C pour l'adsorption des complexes Ni (II)-PAR, Co(II)-PAR et PAR

Les figures (28-30) représentent l'influence du rapport liquide-solide sur l'adsorption des complexes Ni (II)-PAR, Co(II)-PAR et PAR sur les différents supports utilisés. On remarque que le rapport le plus adopté pour les expériences est égal à 10ml/g. Cette valeur représente l'optimum selon (Young et Al, 1992) [80].

II. Essais d'adsorption :

Après la préparation des complexes de Ni^(II), Co^(II) dans la première partie de notre travail et après la préparation et la caractérisation des supports choisis, nous allons suivre le protocole opératoire suivant pour réaliser l'adsorption de ces complexes.

II.1. Protocole opératoire :

Ce protocole est utilisé pour la cinétique d'adsorption et pour la mise en équilibre (isothermes). 2g de support broyé sont placés dans un tube en téflon. On ajoute 20ml de solution d'adsorbat de concentration initiale C_0 (rapport L/S de 10). Chaque essai est effectué avec un « blanc » qui est également préparé (2g de support avec 20 ml de solvant). Les suspensions sont agitées sur un agitateur rotative avec une vitesse de rotation égale à 7 tours/ min pendant le temps de contact choisi. La vitesse d'agitation choisie constitue un compromis entre la nécessité d'une dispersion homogène des particules et l'absence de déstructuration de la liaison adsorbant-adsorbat. Les mélanges sont ensuite centrifugés à 7000 tours par minute pendant 15 minutes. Enfin le filtrat analysé par la méthode UV-Vis, que nous avons utilisé un spectrophotomètre UV- Vis de type JENNAW 6540.

II.2. Calcul de la quantité adsorbée « méthode de reste »

La quantité de produit adsorbée s'obtient par un calcul simple en effet si la masse d'argile en (g) mise en contact avec un volume v en (cm^3) d'une solution de concentration « C_0 ». Pour le but on applique la méthode des restes qui est une méthode de calcul souvent utilisé pour déterminer les quantités adsorbées sur les surfaces solides, cette méthode est basé sur la variation de la concentration de l'espèce avant et après l'adsorption .

La concentration initiale « C_0 » du soluté est connue lors de la préparation de la solution.

La concentration d'équilibre « C_e » sera déterminée par dosage de la solution surnageante après l'adsorption soit :

La quantité de soluté qu'est adsorbé sur le support est donné par la relation :

$$\Gamma = \left(\frac{(C_0 - C_e)}{1000 * M} \right) * V$$

Où :

C_0 : la concentration initiale de soluté en mg/l.

C_e : la concentration à l'équilibre du soluté après adsorption en mg/l

m : la masse de solide mise dans les tubes en g

v : le volume de la solution en (ml)

La cinétique d'adsorption représentée par la dépendance

$$\Gamma = f(t)$$

Les isothermes d'adsorption représentée par la dépendance.

$$\Gamma = f(C_e)$$

II.3. Cinétique d'adsorption :

L'étude de la cinétique de l'adsorption des complexes étudiés sur les trois supports sélectionnés a été effectuée avec des solutions de :

- Complexe Ni (II)-PAR avec une concentration initiale (17 mg/l) et dans un tampon acétique pH=3
- Complexe Co(II)-PAR avec une concentration initiale (9 mg/l) et dans un tampon acétique pH=6
- Ligand PAR avec une concentration $C_0=9$ mg/l et dans l'eau distillé

Les temps de contact sélectionnés sont : (0, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 45, 60) min à température ambiante. La variation des concentrations des complexes Ni(II)-PAR, Co(II)-PAR et la PAR sont analysé par la spectrophotométrie UV-Vis aux longueurs d'onde $\lambda_{\text{Ni(II)-PAR}}=511$ nm. $\lambda_{\text{Co(II)-PAR}}=524$ nm et $\lambda_{\text{PAR}}=411$ nm. Les différents résultats des cinétiques d'adsorption obtenus sont représentés par les dépendance de la quantité adsorbée « Γ » en fonction du temps (figures 31 - 33).

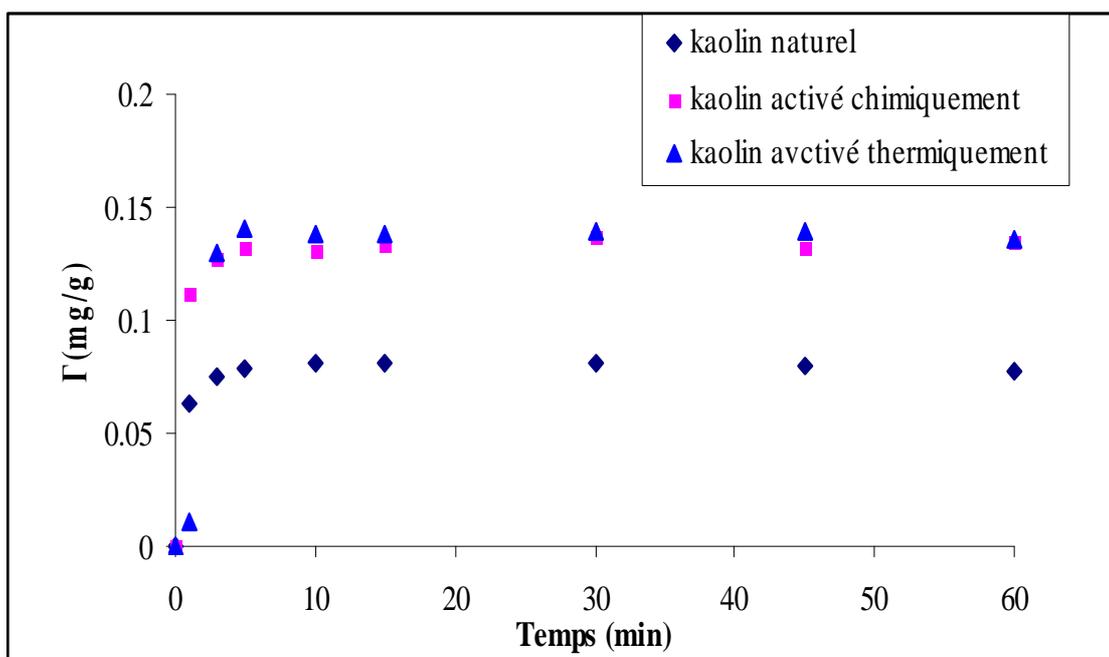


Figure (31): Cinétique d'adsorption du complexe Ni (II)-PAR sur les différents supports.

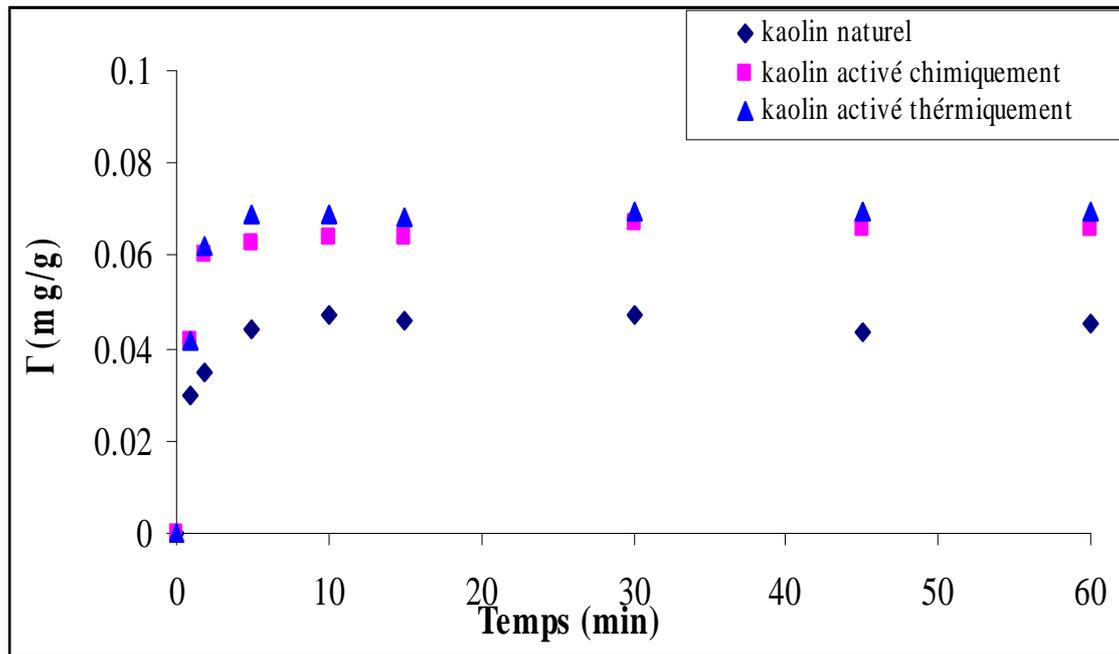


Figure (32) : Cinétique d'adsorption du complexe Co (II)-PAR sur les différents supports

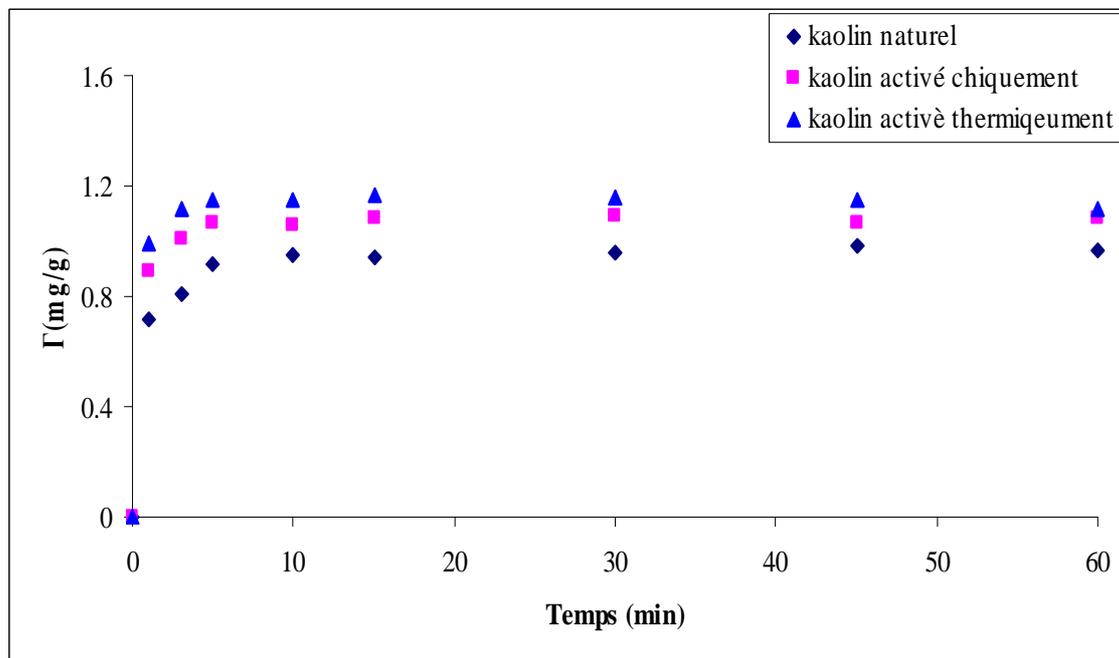


Figure (33) : Cinétique d'adsorption du PAR sur les différents supports.

A partir des résultats obtenus on observe que L'allure des courbes des cinétique d'adsorption du

complexe Ni (II)-PAR, Co (II)-PAR et la PAR sur les différents supports (figures : 31 -33) permet de mettre en évidence deux zones:

- La première zone ascendante de la courbe correspond une adsorption rapide avec des taux de fixation importants au bout de 10 minutes.
- La deuxième zone est sous forme d'un plateau où l'adsorption du soluté est maximale. A ce niveau, les cinétiques d'adsorption deviennent relativement plus lentes (presque stable).

La cinétique d'adsorption du complexe Ni (II)-PAR sur les trois support montre qu'au bout de 10 à 15 minutes de contact, le composé est adsorbée avec un taux de fixation égal 48% pour le kaolin naturel, 77% pour le kaolin activé chimiquement et 80.5% pour le kaolin activé thermiquement. Le pseudo équilibre d'adsorption rapide est ainsi atteint entre 10 et 15 minutes de contact entre les adsorbats et les adsorbants.

Pour toutle complexe Co(II)-PAR, la cinétique de leur adsorption sur les différents support montre qu'au bout de 10 à 15 minutes de contacte (adsorbant-adsorbat) la quasi-totalité du composé est adsorbée avec un taux de fixation égal à 46% pour le kaolin naturel, 70% pour le kaolin activé chimiquement et 72% pour le kaolin activé thermiquement. Le pseudo équilibre d'adsorption rapide est ainsi atteint entre 10 et 15 minutes de contact entre les adsorbats et les adsorbants.

Pour le ligand PAR leur cinétique d'adsorption montre qu'au bout de 10 à 15 minutes de contact (adsorbant-adsorbat) la quasi-totalité des composes est adsorbée avec un taux de fixation égal à 82% pour le kaolin naturel, 86% pour le kaolin activé chimiquement et 88% pour le kaolin activé thermiquement. Le pseudo équilibre d'adsorption rapide est ainsi atteint entre 10 et 15 minutes.

Pour les essais suivants de l'adsorption de ces composes sur les trois supports en fonction de la concentration initiale de l'adsorbat, le temps de contact a été fixé à 30 minutes, donc bien au-delà du temps d'équilibre et dans les domaines de saturation de ces supports.

II.4. Isothermes d'adsorption :

II.4.1 Influence de la nature de support sur l'adsorption des complexes

Les isothermes d'adsorption ont été déterminées par la méthode de reste :

Une série de solution de complexes aux concentrations désirés est préparées la masse de solide utilisée est de 2 g pour 20 ml de solution. Ces solution sont en suit placés sous agitation à température ambiante pendant 30 min. Une fois l'équilibre atteint, on séparé la concentration de complexe dans suspension à l'équilibre par le dosage spectromètre UV-Vis (*JENNAW 6540*). Les résultats obtenus présentés dans les figures suivantes :

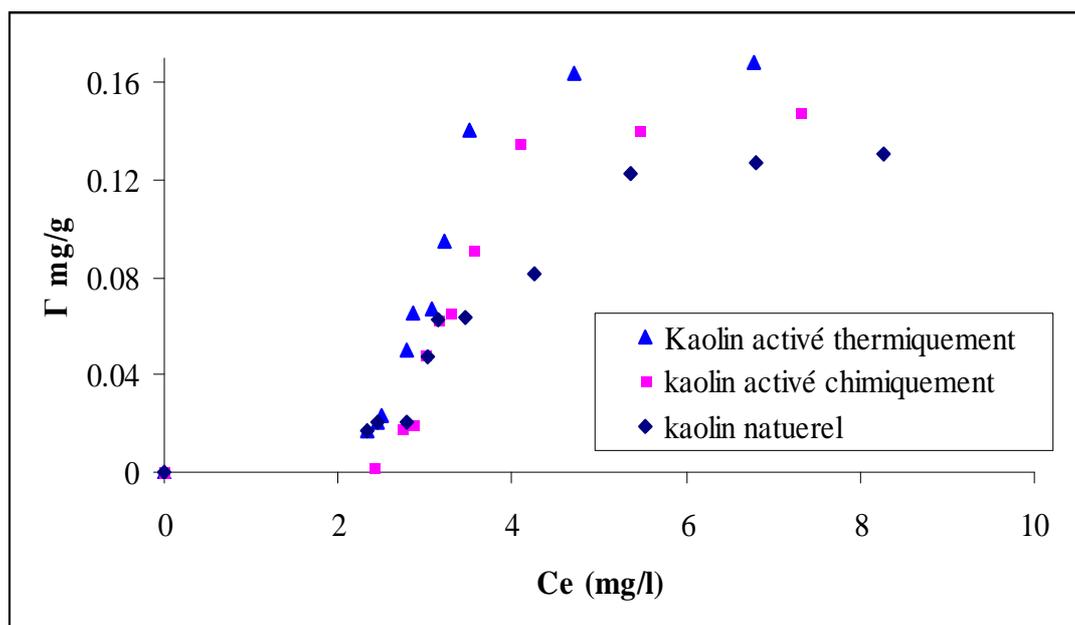


Figure (34): Isotherme d'adsorption du complexe Ni (II)-PAR sur les différents support.

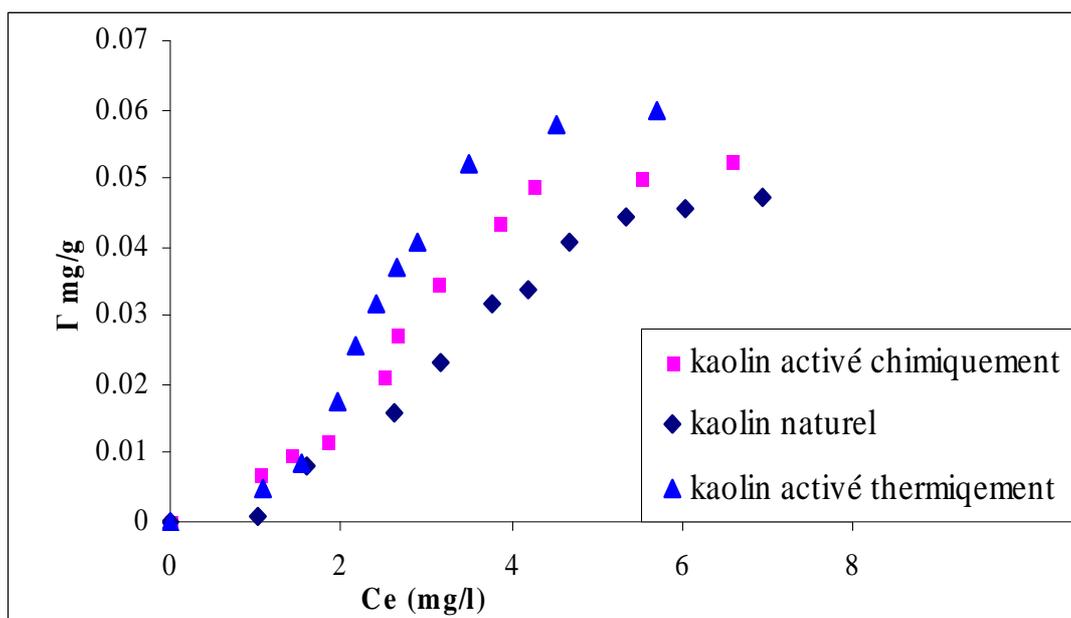


Figure (35): Isotherme d'adsorption du complexe Co(II)-PAR sur les différents support

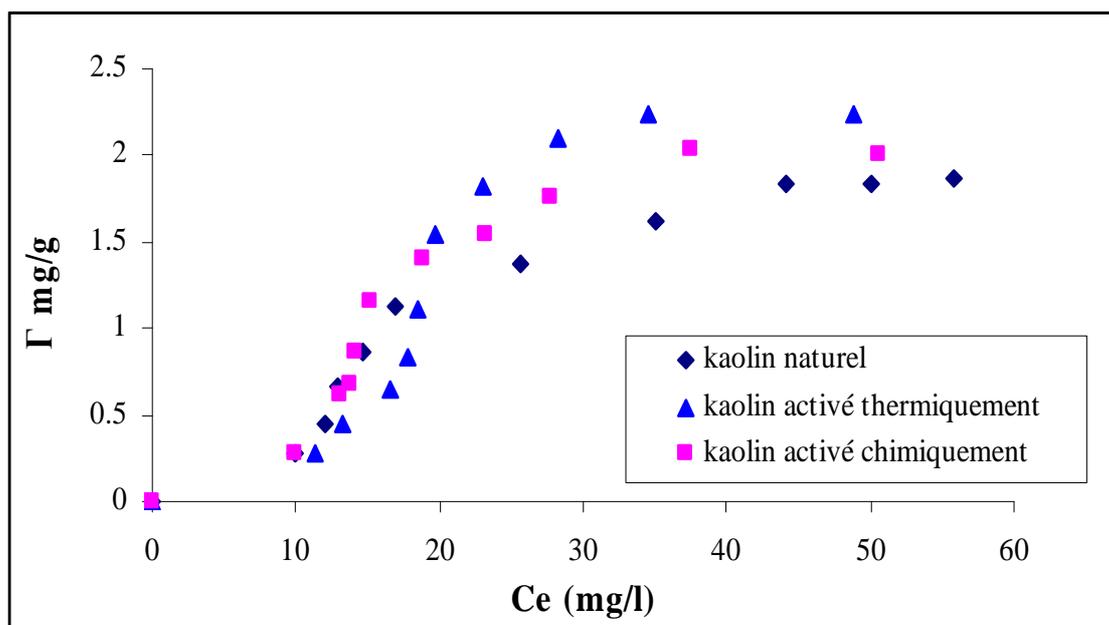


Figure (36): Isotherme d'adsorption de la PAR sur les différents supports

D'après les figures (34 - 36) on observe que chaque isotherme d'adsorption pour les différents adsorbats-adsorbants contient deux parties principales :

Une partie ascendante (verticale) d'isotherme d'adsorption correspondant au domaine des faibles concentrations, dans le quel les valeurs de Γ augmentent avec l'augmentation des concentrations des adsorbats jusque des valeurs limites (Γ^∞) cette augmentation est expliqués par une adsorption forte caractérisée ce domaine. L'accroissement de la capacité d'adsorption du complexe Ni(II)-PAR, Co(II)-PAR et la PAR sur le Kaolin naturel, activé chimiquement et activé thermiquement, en fonction de la concentration d'équilibre est du au fait qu'en présence d'une concentration élevée en adsorbant, les forces de diffusion du soluté vers l'adsorbant deviennent nettement plus élevées (Il y a donc un effet de concentration).

Une partie horizontale sous forme d'un palier correspondant au domaine des concentrations élevées, dans le quel les valeurs limites de Γ sont presque stables, ce phénomène peut être expliqué par la saturation des surfaces des adsorbants utilisés. D'un autre part le kaolin naturel présente des capacités d'adsorption (Γ^∞) plus faible que le kaolin activé chimiquement et thermiquement dans tous les cas. Les résultats dans le tableau ci-dessous

Tableau (VI) : Taux de fixation du Ni(II)-PAR, Co(II) et la PAR sur différents supports.

| Supports | $\Gamma^\infty_{\text{Ni(II)-PAR}}$ (mg/g) | $\Gamma^\infty_{\text{Co(II)-PAR}}$ (mg/g) | $\Gamma^\infty_{\text{(PAR)}}$ (mg/g) |
|-----------------------------|--|--|---------------------------------------|
| Kaolin naturel | 0.122 | 0.031 | 1.9 |
| Kaolin activé chimiquement | 0.145 | 0.045 | 2.1 |
| Kaolin activé thermiquement | 0.161 | 0.062 | 2.3 |

II.4.2. Influence de la température sur l'adsorption des complexes

Afin de constater l'influence de la température sur l'adsorption du complexe Ni (II)-PAR, Co(II)-PAR et la PAR sur les différents supports, on a effectué les essais d'adsorption à différentes températures (15°C, 30°C et 50°C). Les résultats obtenus sont représentés dans les figures suivantes :

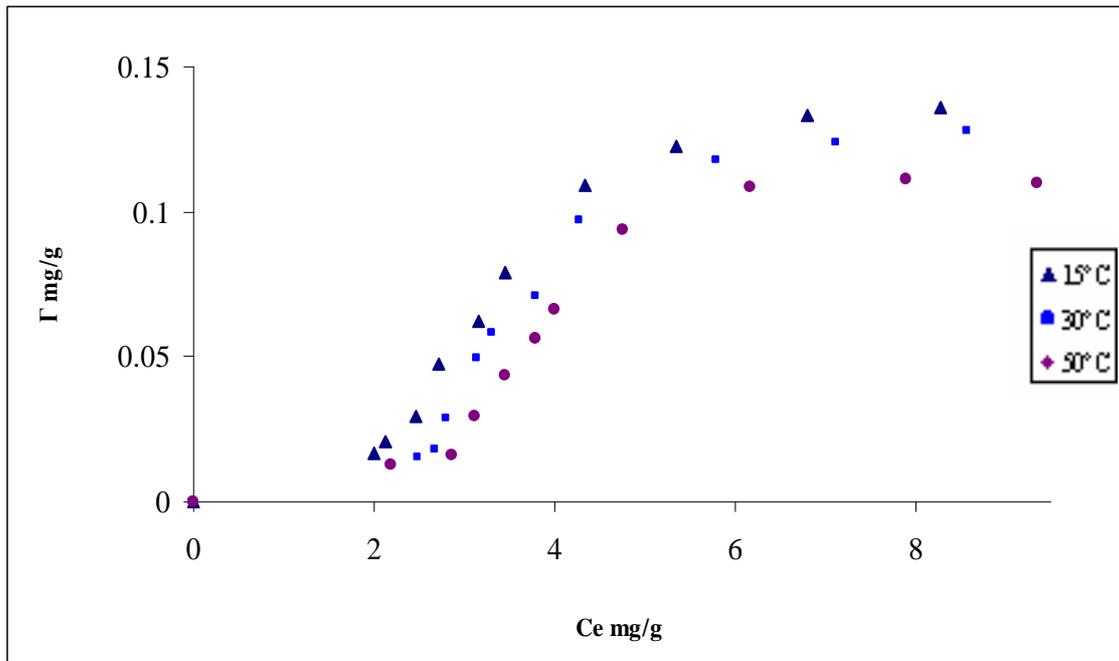


Figure (37) : Influence de la température sur l'adsorption du complexe Ni (II)-PAR sur le kaolin naturel.

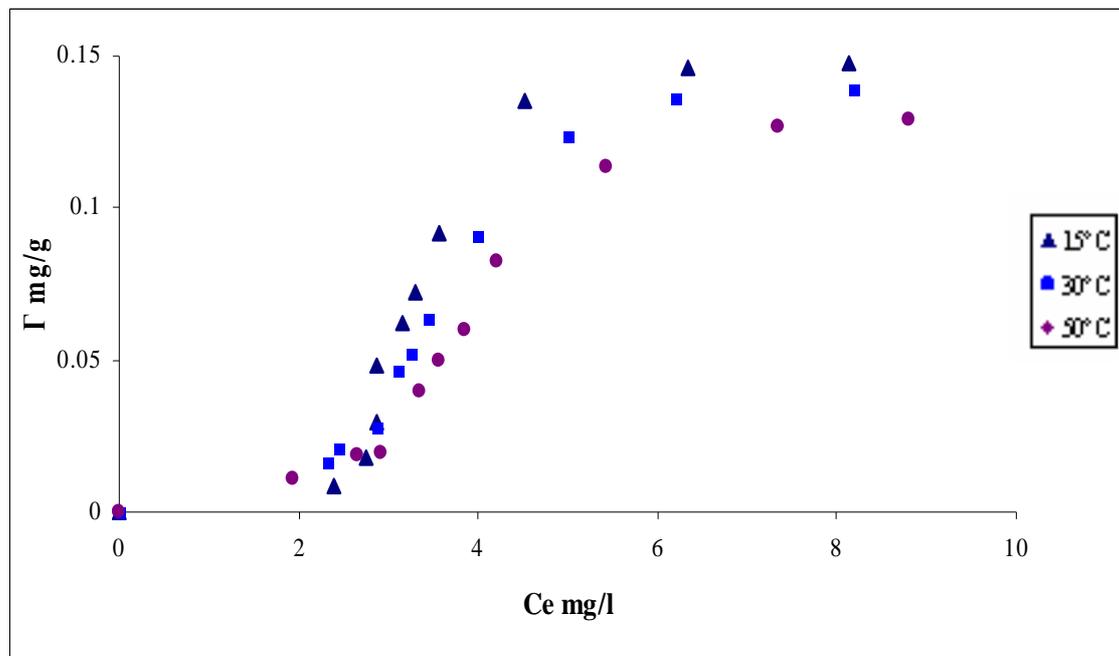


Figure (38) : Influence de la température sur l'adsorption du complexe Ni (II)-PAR sur le kaolin activé par HNO₃ 10%.

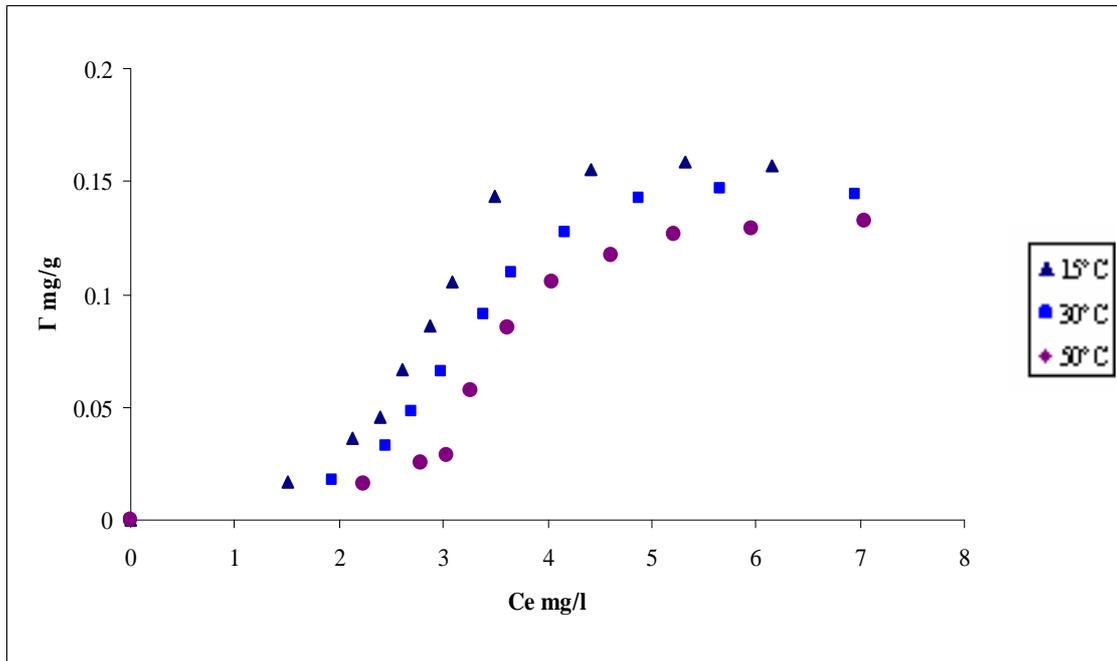


Figure (39): Influence de la température sur l'adsorption du complexe Ni (II)-PAR sur le kaolin activé à 600°C.

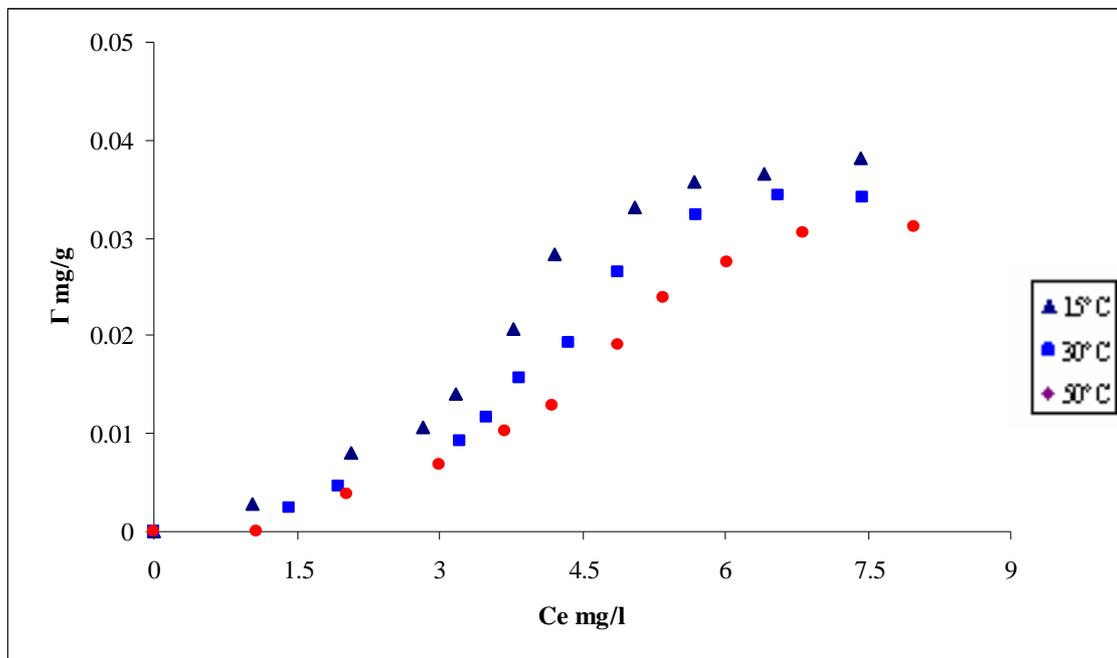


Figure (40): Influence de la température sur l'adsorption du complexe Co(II)-PAR sur le kaolin naturel.

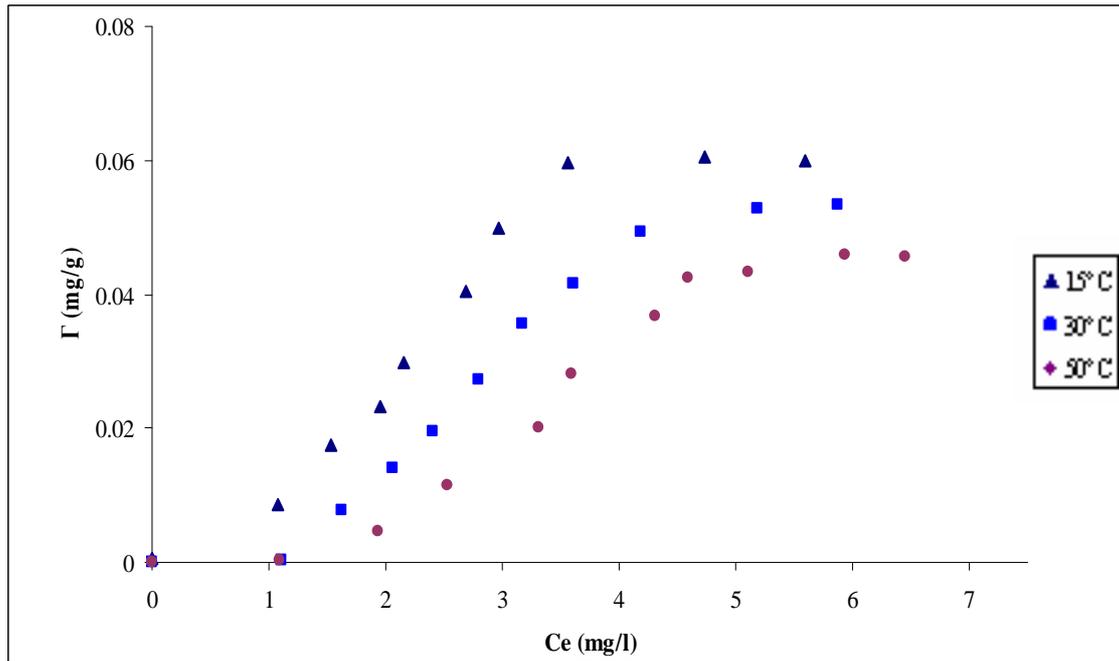


Figure (41): Influence de la température sur l'adsorption du complexe Co (II)-PAR sur le kaolin activé par HNO₃ 10%.

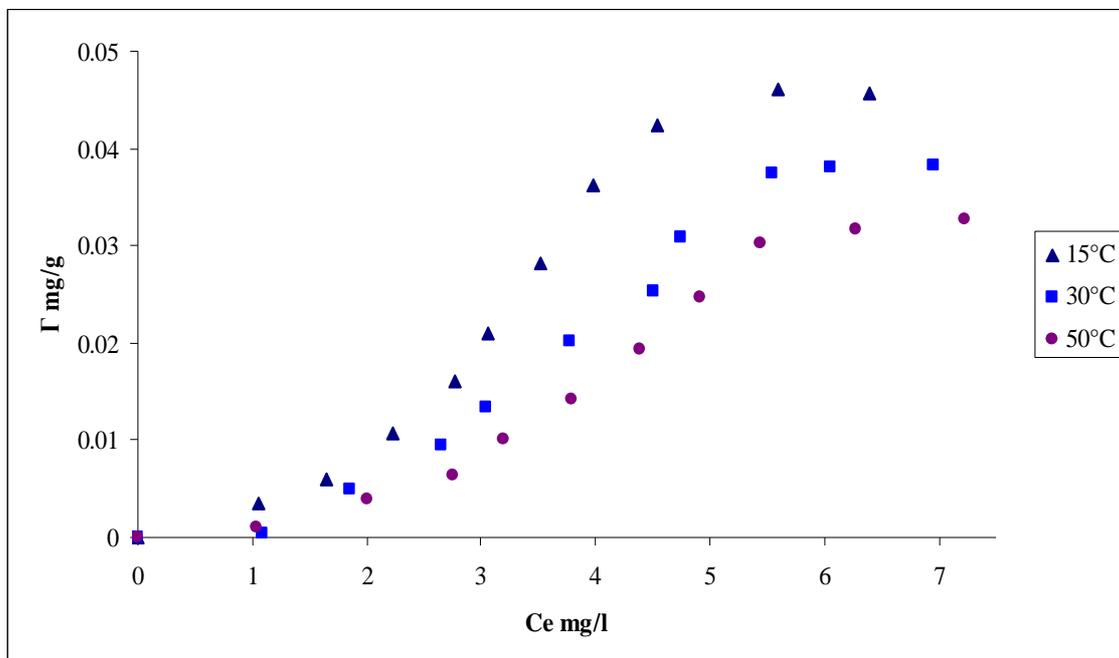


Figure (42): Influence de la température sur l'adsorption du complexe Co (II)-PAR sur le kaolin activé à 600°C.

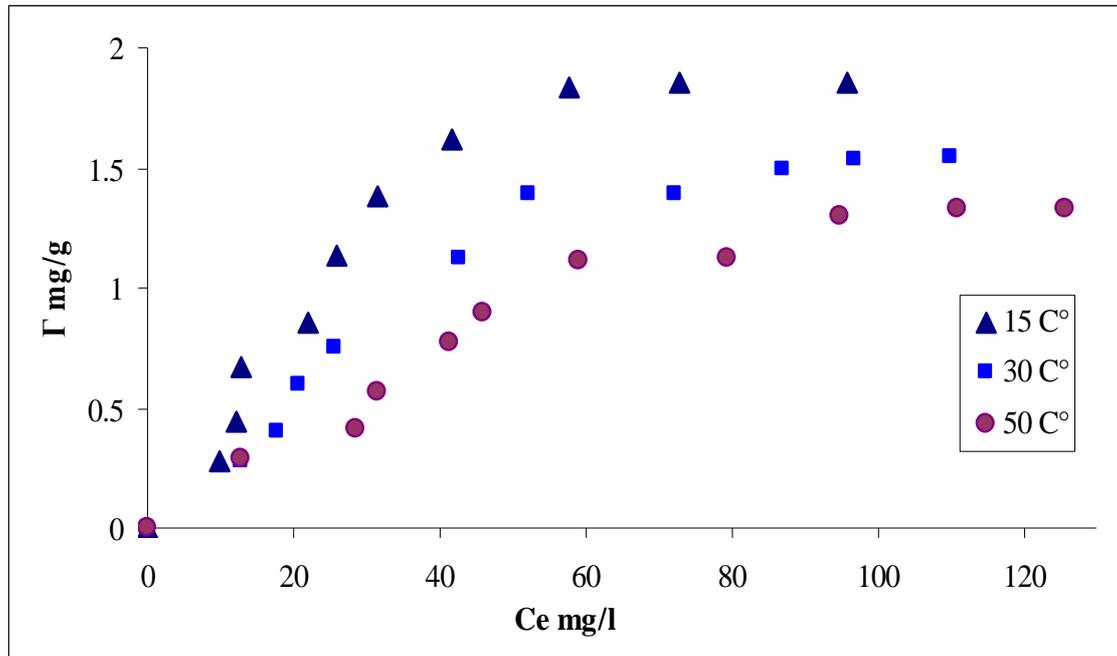


Figure (43): Influence de la température sur l'adsorption de la PAR sur le kaolin naturel.

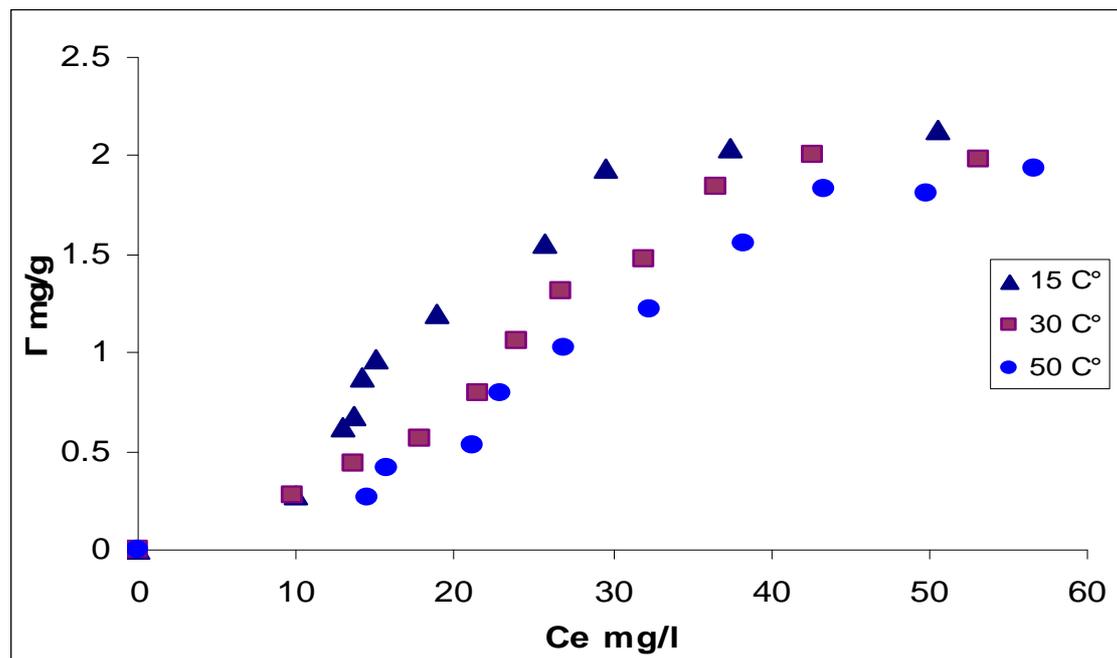


Figure (44) : Influence de la température sur l'adsorption de la PAR sur le kaolin activé HNO₃ 10%.

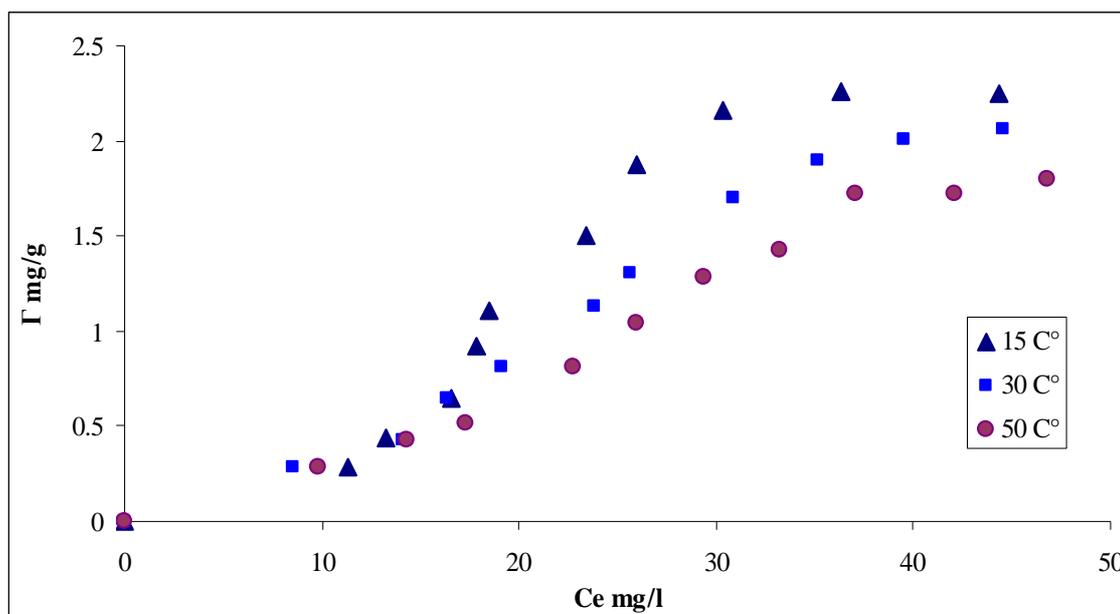


Figure (45): Influence de la température sur l'adsorption de la PAR sur le kaolin activé à 600°C.

D'après les résultats obtenus l'influence de la température sur l'adsorption du Ni(II)-PAR, Co(II)-PAR et la PAR les températures essayées sont 15°C, 30°C et 50°C. Les résultats des essais d'adsorption dans les figures (37-45) montrent que l'augmentation de la température entraîne une diminution des capacités d'adsorption dans tout les cas. Ces capacités sont présentées dans ce tableau :

Tableau (VII): capacité ultimes d'adsorption du Ni(II)-PAR, Co(II) et la PAR sur différents supports à différentes températures.

| Supports | Température °C | $\Gamma^{\infty}_{\text{Ni(II)-PAR}}$ (mg/g) | $\Gamma^{\infty}_{\text{Co(II)-PAR}}$ (mg/g) | $\Gamma^{\infty}_{\text{(PAR)}}$ (mg/g) |
|-----------------------------|----------------|--|--|---|
| Kaolin naturel | 15 | 0.141 | 0.04 | 1.901 |
| | 30 | 0.139 | 0.0367 | 1.5 |
| | 50 | 0.120 | 0.029 | 1.3 |
| Kaolin activé chimiquement | 15 | 0.148 | 0.05 | 2.2 |
| | 30 | 0.140 | 0.04 | 2 |
| | 50 | 0.12 | 0.032 | 1.81 |
| Kaolin activé thermiquement | 15 | 0.161 | 0.062 | 2.4 |
| | 30 | 0.153 | 0.056 | 2.2 |
| | 50 | 0.142 | 0.049 | 1.92 |

II.5. Modélisation et détermination des paramètres thermodynamique d'adsorption :

Comme toute thermodynamique non statistique, les grandeurs expérimentales précédentes sont molaires et n'expliquent pas, sans modèle les interactions moléculaires.

Malheureusement, aucun modèle n'est parfait. Nous allons passer en revue quelques modèles utilisés en adsorption pour décrire les interactions entre les molécules de soluté ou de solvant et la surface solide, et voir leur domaine d'application ainsi que les cas limite de leur application. Le model le plus employé pour la description des phénomène d'adsorption sont les models de Langmuir et Freundlich. Ces models de conception très simple, sont fondé sur des hypothèses qui sont, dans la pratique, assez peu convenable.

a. Modele de Langmuir :

Il est intéressant de signaler que ce modèle est très employé pour la description des équilibres d'adsorption Solide-Gaz. Il a été étendu aux systèmes Solide-Liquide dans le cas des solutions diluées. Plusieurs hypothèses sont posées :

- ✓ L'adsorption doit être localisée (c'est-à-dire les molécules reste seraient adsorbée sur leurs sites définitivement.
- ✓ Le soluté et le solvant occupent la même aire sur la surface du solide.
- ✓ Sur un site d'adsorption ne peut s'adsorber qu'une molécule.
- ✓ La surface est énergétiquement homogène.
- ✓ Il n'existe pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées.

La détermination des paramètres d'adsorption des complexes étudiés sur les trois supports sélectionnés nécessite l'application de l'équation de Langmuir sous forme linière :

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma^{\infty}} + \left(\frac{1}{K_L \cdot \Gamma^{\infty}} \right) \frac{1}{C_e}$$

On trace le dépendance :

$$\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$$

Avec K_L : Constante de Langmuir
 Γ : Quantité adsorbée.
 Γ^∞ : Capacité ultime d'adsorption
 C_e : Concentration d'adsorbé à l'équilibre.

A partir de cette équation on peut obtenir une droite permet de déterminer deux importants :
 Γ^∞ (Capacité ultime d'adsorption) et K_L (Constante d'équilibre de Langmuir)

b. Model de Freundlich :

Dans ce modèle Freundlich suppose que le processus d'adsorption crée une hétérogénéisation énergétique de la surface de l'adsorbant. Cette hypothèse conduit à une isotherme sous une forme exponentielle.

$$\Gamma = K_F C_e^{1/n}$$

Donc

$$\log(\Gamma) = \frac{1}{n} * \log(C_e) + \log K_F$$

K_F : Constante de Freundlich
 Γ : Quantité adsorbée.
 C_e : Concentration d'adsorbé dans la solution à l'équilibre.
 n : Degré d'affinité entre l'adsorbant adsorbé

La validité de ce modèle peut être testée en traçant $\log(\Gamma)$ en fonction de $\log(C_e)$, qui doit être une droite de pente $\alpha = 1/n$.

c. Détermination des paramètres thermodynamiques

La détermination de quelques paramètres thermodynamiques (l'enthalpie, l'enthalpie libre et l'entropie) permet de déduire le type d'interaction entre les complexes étudiés et les supports utilisés.

L'intégration de l'équation de VANT-HOFF permet de déterminer ces paramètres.

La relation suivante

$$d \ln K/dT = \Delta H^\circ/RT^2$$

Donne :

$$\ln K = - (\Delta H^\circ/RT) + C$$

A partir de la courbe $\ln K = f(1/T)$, on peut calculer

$$\Delta H^\circ = -tg \alpha R$$

Pour le calcul de l'enthalpie libre ΔG° , on applique l'équation suivante

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Avec les valeurs de ΔH° , ΔG° , on peut déterminer l'entropie ΔS° par la formule suivante :

$$\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T$$

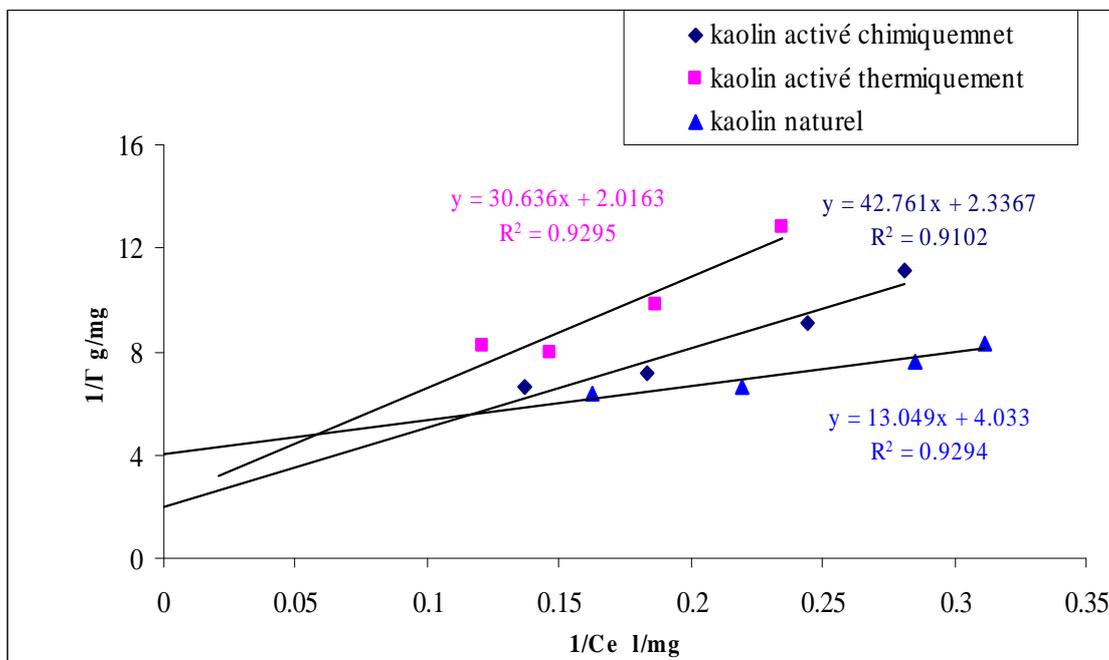
R : Constante des gaz parfaits (J/mol.K)

T : Température absolue (K)

K : constante de Langmuir

II.4.1. Ajustement des résultats de l'adsorption selon le modèle de Langmuir :

Afin de déterminer les paramètres d'adsorption à savoir constante d'adsorption K et la capacité maximale d'adsorption, du complexe Ni(II)-PAR, Co(II)-PAR et la PAR sur le kaolin naturel, activé chimiquement et activé thermiquement, nous avons appliqué l'équation droite de Langmuir les résultats obtenus sont présentés par les figures (46-48).



Figure(46) : Ajustement des données d'adsorption du complexe Ni(II)-PAR sur les différents supports selon le modèle de Langmuir.

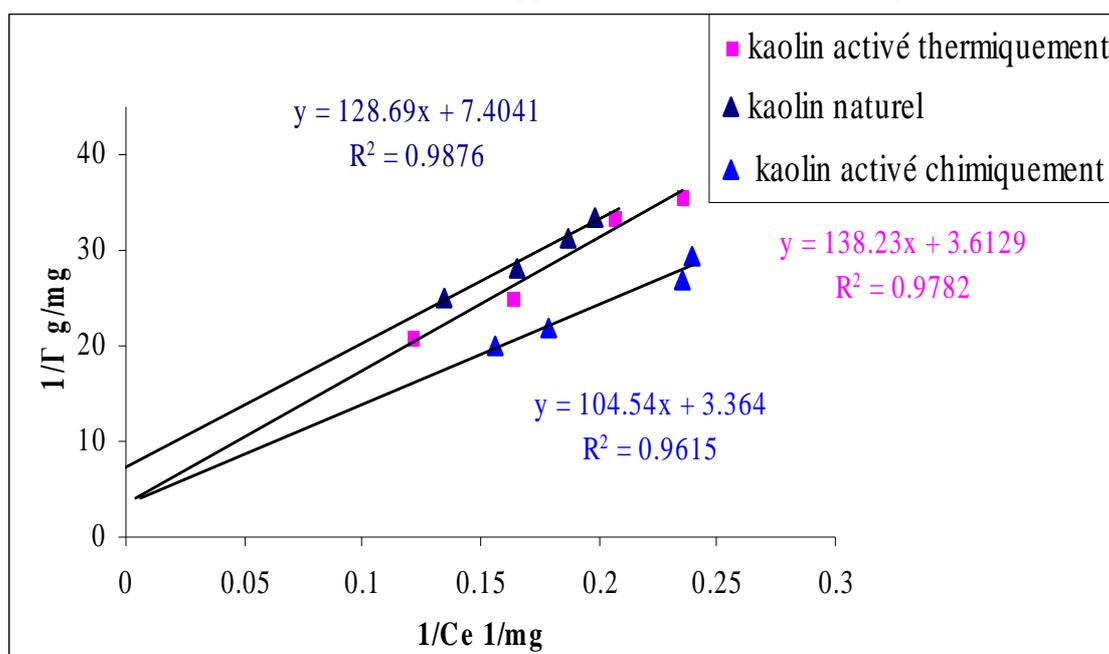


Figure (47): Ajustement des données d'adsorption du complexe Co(II)-PAR sur les différents supports selon le modèle de Langmuir

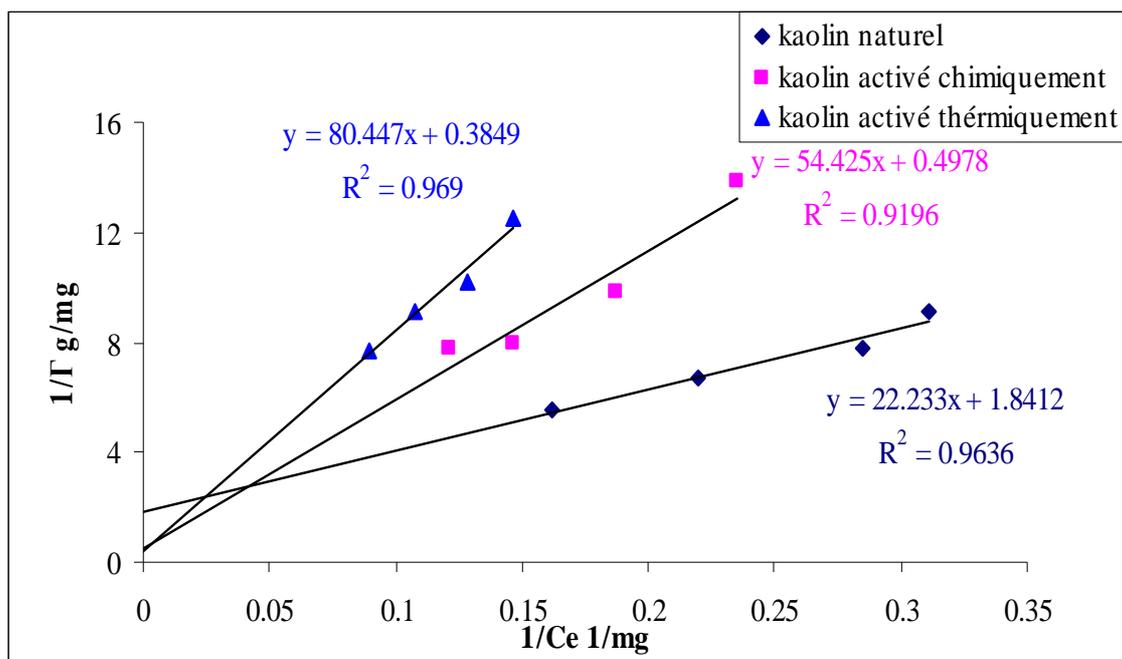


Figure (48) : Ajustement des données d'adsorption du ligand PAR sur les différents supports selon le modèle de Langmuire

L'application de l'équation linéaire de Langmuir (figures 52, 53 et 54), permet de déterminer la constante de Langmuir (K_L), la capacité maximale d'adsorption (Γ^∞) et la constante de corrélation (R^2); la linéarisation de chaque support. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau (VIII) : Résultats de la modélisation d'adsorption du complexe Ni(II)-PAR, Co(II)-PAR et PAR selon Langmuir

| complexes Supports | Ni(II)-PAR | | | Co(II)-PAR | | | PAR | | |
|------------------------------------|-------------------------|----------------------|-------|-------------------------|----------------------|-------|-------------------------|----------------------|-------|
| | Γ^∞ mg/g | K_L * 10^{-2} | R^2 | Γ^∞ mg/g | K_L * 10^{-2} | R^2 | Γ^∞ mg/g | K_L * 10^{-2} | R^2 |
| Kaolin naturel | 0.248 | 30.9 | 0.929 | 0.135 | 5.73 | 0.961 | 0.54 | 8.281 | 0.963 |
| Kaolin activé chimiquement | 0.428 | 5.464 | 0.910 | 0.27 | 2.613 | 0.928 | 2.04 | 0.914 | 0.919 |
| Kaolin activé thermiquement | 0.49 | 6.560 | 0.929 | 0.297 | 3.21 | 0.952 | 2.63 | 0.478 | 0.969 |

Les coefficients de régression linéaire déterminés avec le modèle de Langmuir ($R^2 > 0.9$) sont relativement élevés pour l'adsorption dans tous les cas et que la capacité maximale (Γ^∞) d'adsorption augmente avec les processus d'activation, ces résultats confirment les résultats obtenus par les isothermes d'adsorption

II.4.2. Ajustement des résultats de l'adsorption selon le modèle de Freundlich :

Afin de déterminer les paramètres d'adsorption à savoir constante de Freundlich K_F et le degré d'affinité n du complexe Ni(II)-PAR, Co(II)-PAR et la PAR sur le kaolin naturel, activé chimiquement et activé thermiquement, nous avons appliqué l'équation exponentielle de Freundlich; les résultats obtenus sont présentés par les figures (49-51).

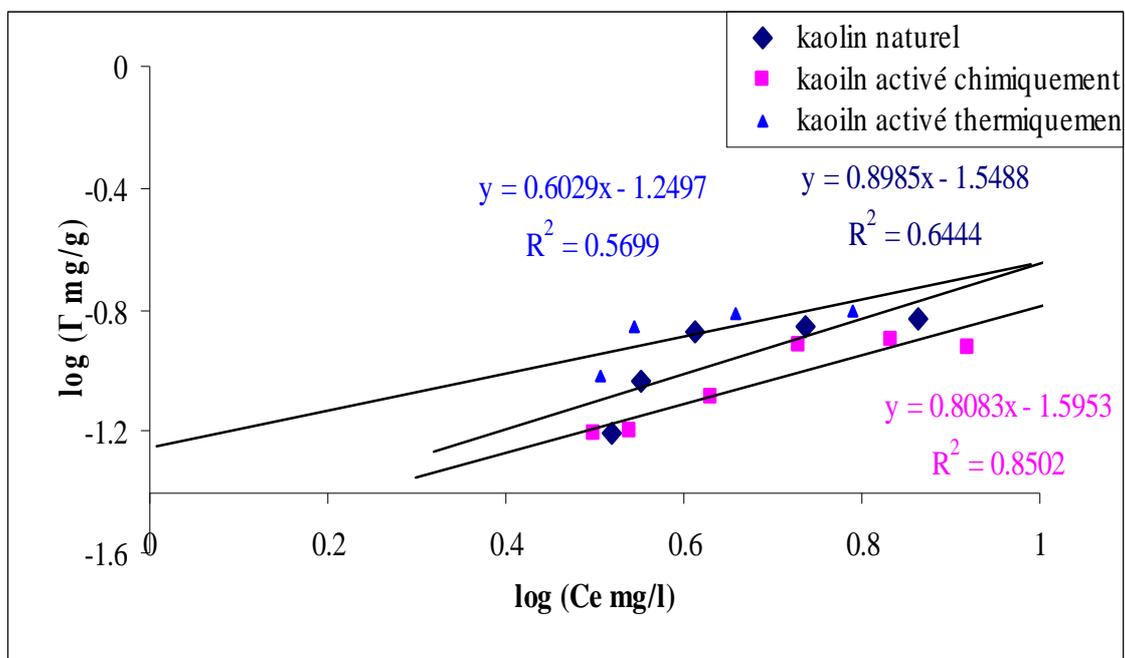


Figure (49): Ajustement des données d'adsorption du complexe Ni (II)-PAR sur les différents supports selon le modèle de Freundlich

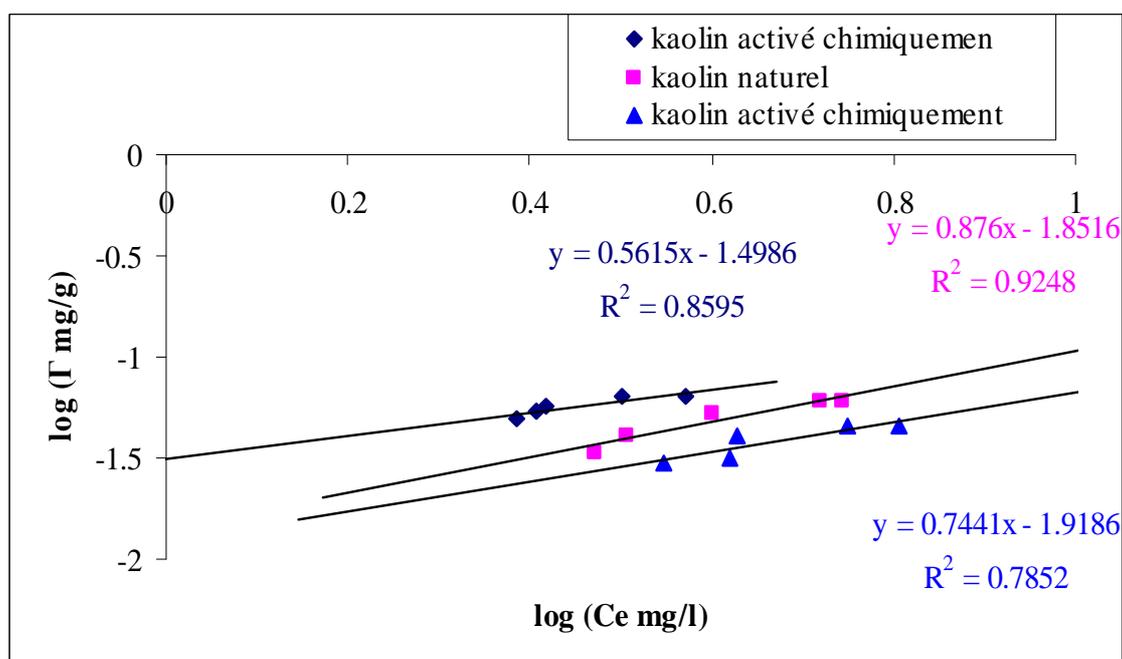


Figure (50) : Ajustement des données d'adsorption du complexe Co(II)-PAR sur les différents supports selon le modèle de Freundlich

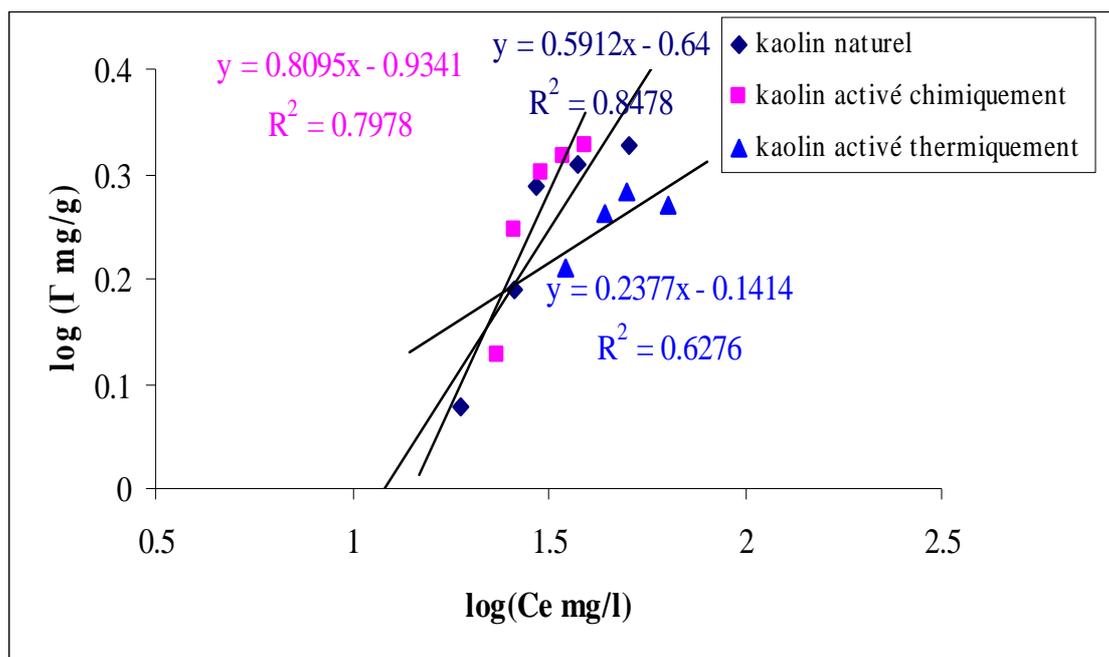


Figure (51): Ajustement des données d'adsorption du ligand PAR sur les différents supports selon le modèle de Freundlich

L'application de l'équation exponentielle de Freundlich permet de déterminer K_F , n et R^2 ; les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau (IX): Résultats de la modélisation d'adsorption du complexe Ni(II)-PAR, Co(II)-PAR et PAR selon Freundlich

| complexes Supports | Ni(II)-PAR | | | Co(II)-PAR | | | PAR | | |
|------------------------------------|------------|-------|-------|------------|-------|-------|------|-------|-------|
| | n | K_F | R^2 | n | K_F | R^2 | n | K_F | R^2 |
| Kaolin naturel. | 1.121 | 0.025 | 0.624 | 1.14 | 0.014 | 0.924 | 1.69 | 0.22 | 0.84 |
| Kaolin activé chimiquement | 1.25 | 0.031 | 0.85 | 1.34 | 0.012 | 0.785 | 1.25 | 0.116 | 0.79 |
| Kaolin activé thermiquement | 1.65 | 0.056 | 0.569 | 1.78 | 0.032 | 0.889 | 4.2 | 0.722 | 0.627 |

Les données expérimentales montrent que il y a une faible corrélation avec C_e ($R^2 \leq 0.9$) dans la majorité des cas. Ainsi que les valeurs de coefficient d'adsorption (n) sont augmentés avec les processus d'activation qui peut être expliqué par une augmentation d'affinité entre l'adsorbé et l'adsorbé dans tous les cas.

II.4.3. Ajustement des résultats de l'influence de la température sur l'adsorption selon le modèle de Langmuir :

Afin de déterminer l'influence de la température sur les paramètres d'adsorption à savoir le constante d'adsorption K et la capacité maximale d'adsorption, du complexe $\text{Ni}^{(\text{II})}$ -PAR, $\text{Co}^{(\text{II})}$ -PAR et du ligand PAR sur le kaolin naturel, activé chimiquement et activé thermiquement, nous avons appliqué l'équation linéaire de Langmuir les résultats obtenus sont présentés par les figures (52-59).

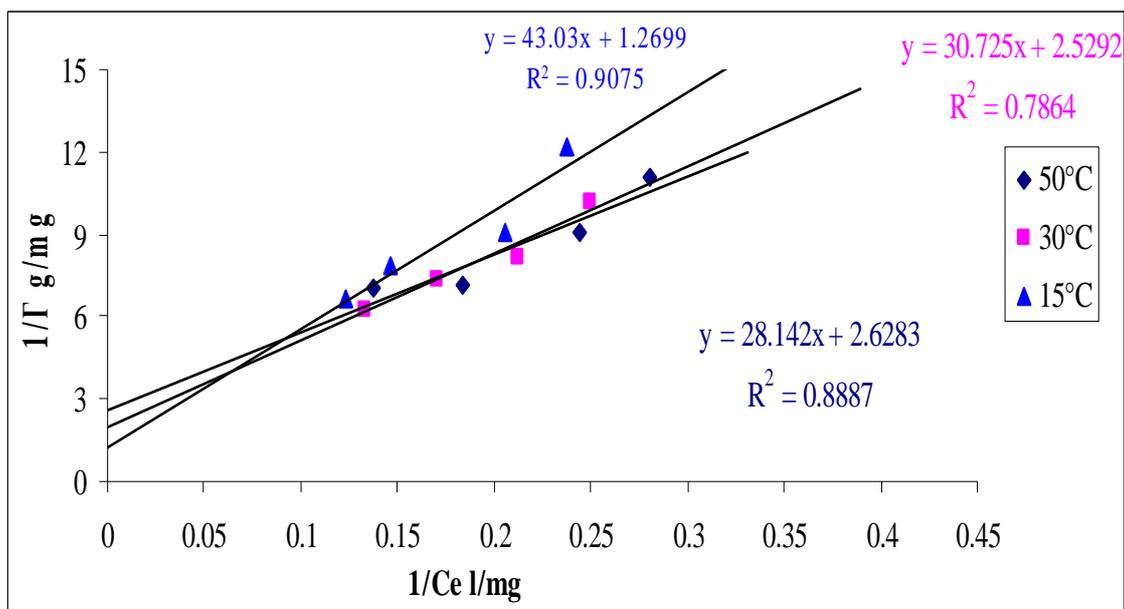


Figure (52) Ajustement des données d'adsorption du complexe $\text{Ni}^{(\text{II})}$ -PAR sur le kaolin naturel aux différentes températures selon le modèle de Langmuir.

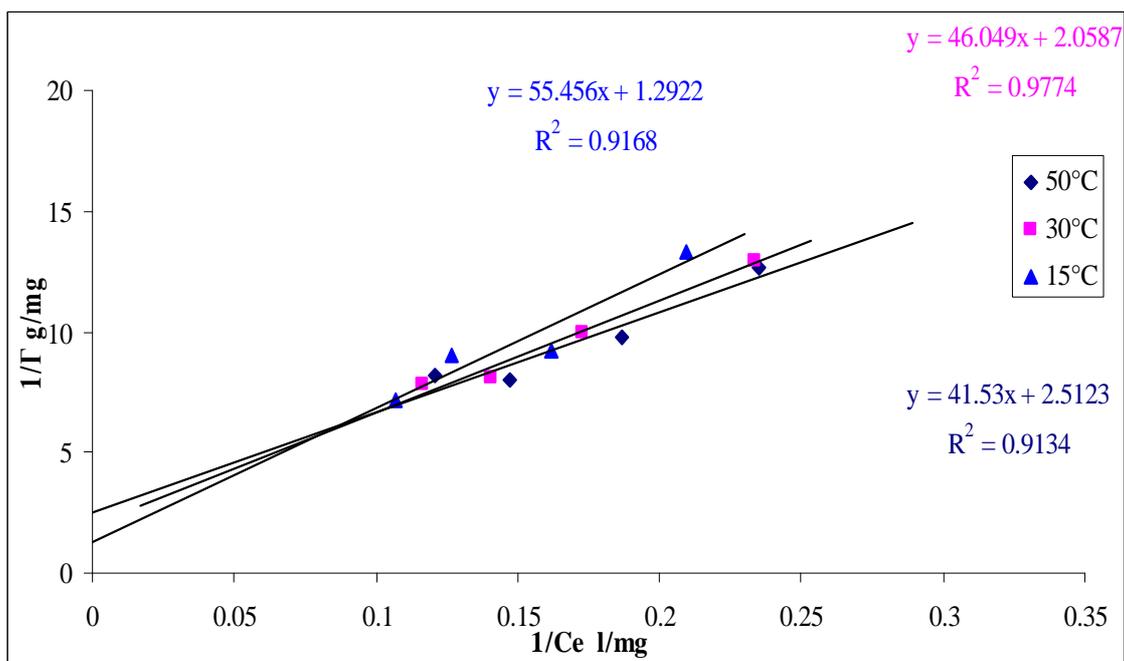


Figure (53) : Ajustement des données d'adsorption du complexe $\text{Ni}^{(\text{II})}$ -PAR sur le kaolin activé chimiquement aux différentes températures selon le modèle de Langmuir.

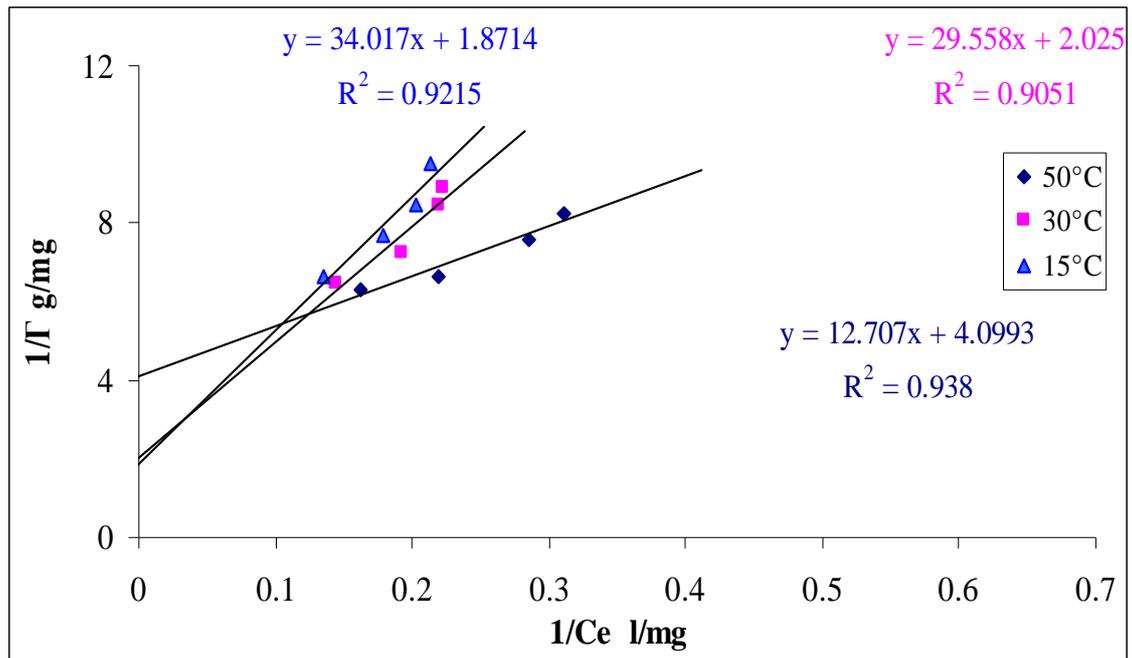


Figure (53) : Ajustement des données d'adsorption du complexe Ni (II)-PAR sur le kaolin activé thermiquement aux différentes température selon le modèle de Langmuir.

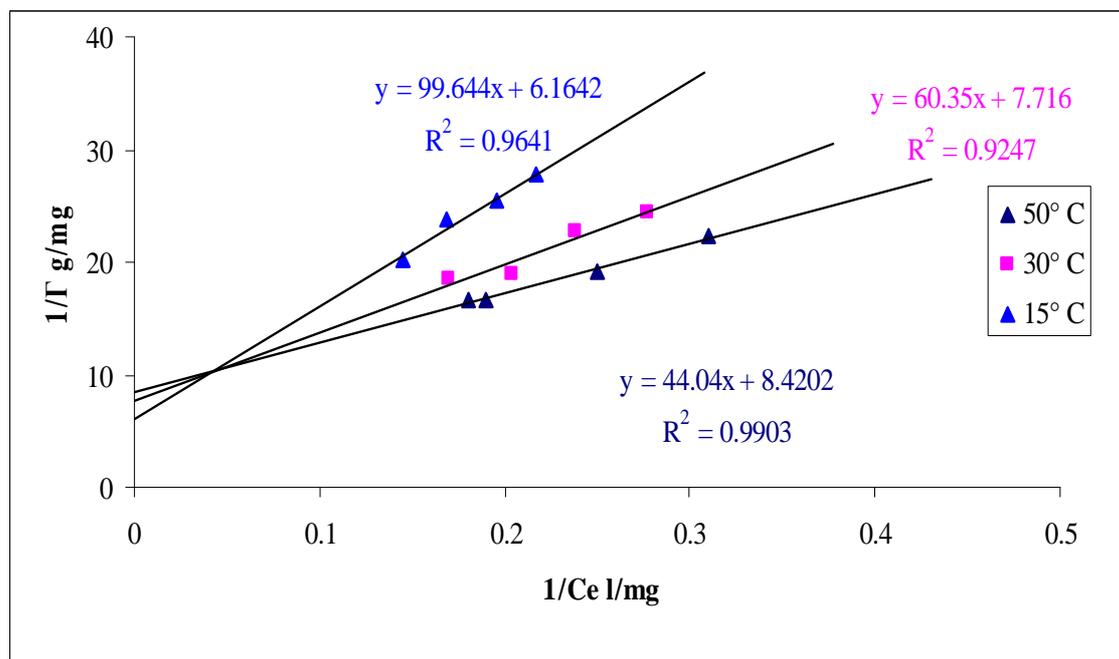


Figure (54) Ajustement des données d'adsorption du complexe Co(II)-PAR sur le kaolin naturel aux différentes température selon le modèle de Langmuir.

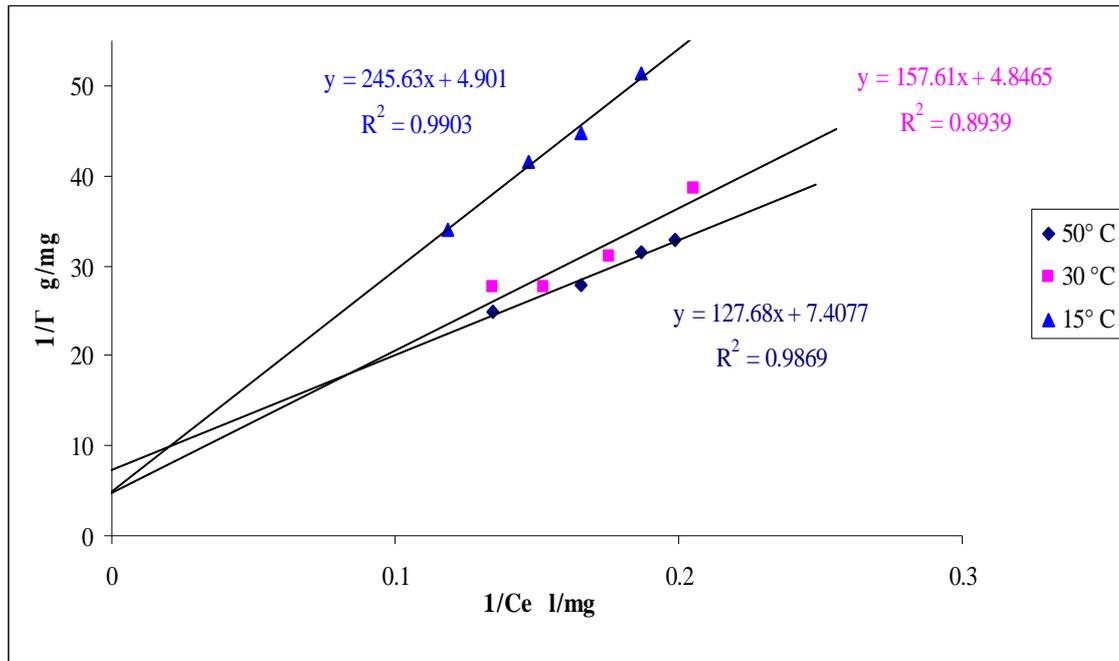


Figure (55) Ajustement des données d'adsorption du complexe Co(II)-PAR sur le kaolin activé chimiquement aux différentes température selon le modèle de Langmuir.

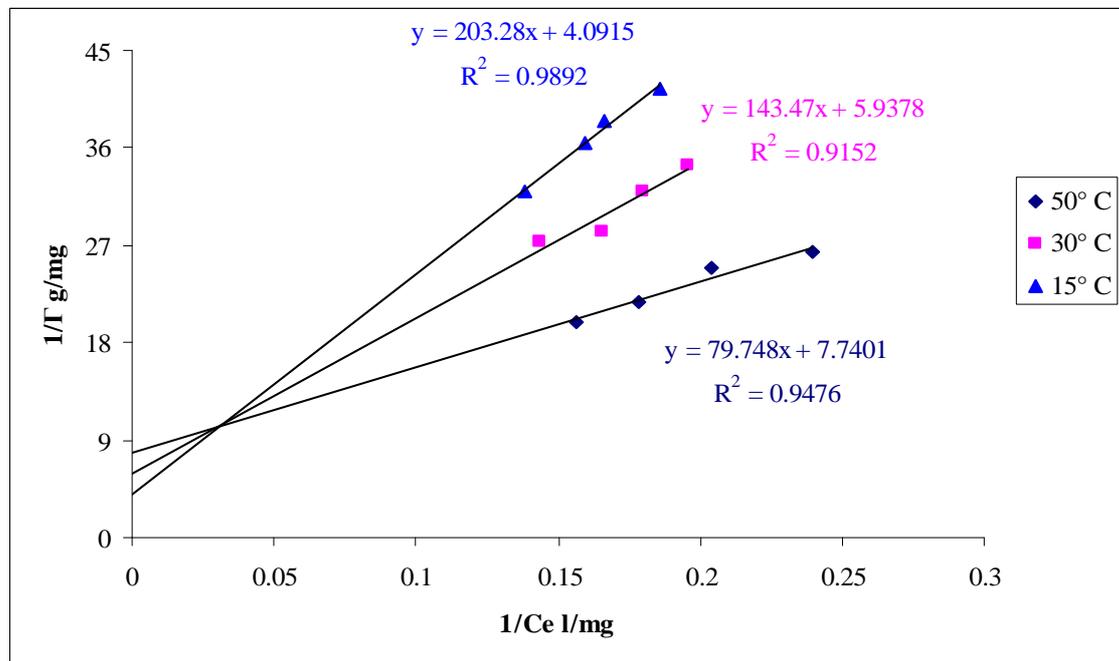


Figure (56) Ajustement des données d'adsorption du complexe Co(II)-PAR sur le kaolin activé thermiquement aux différentes température selon le modèle de Langmuir.

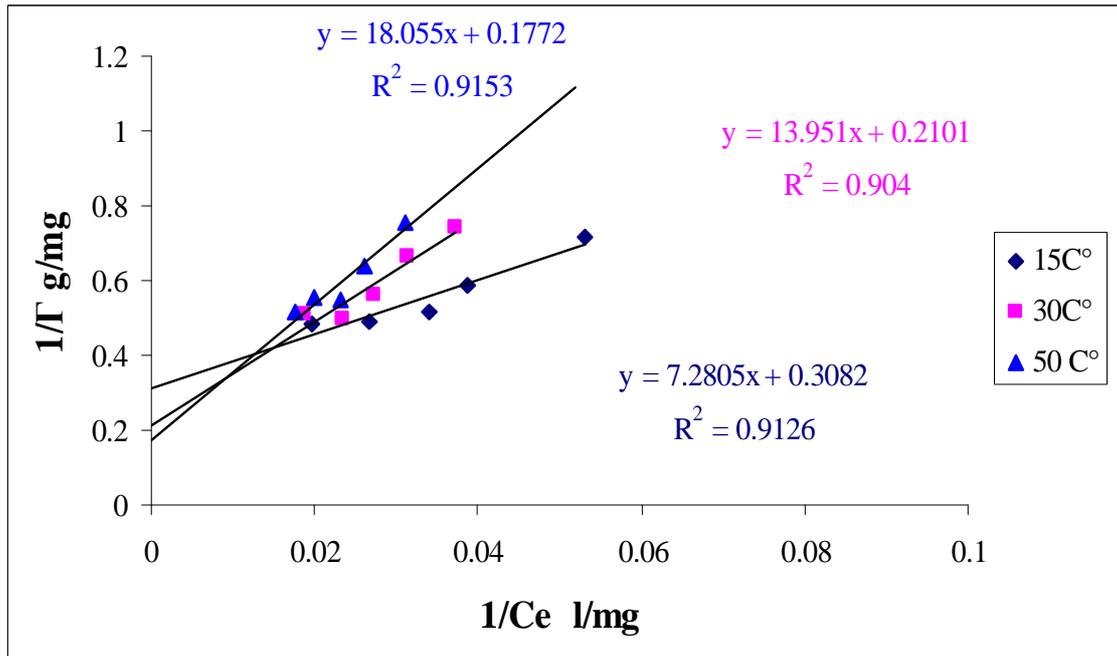


Figure (57) Ajustement des données d'adsorption du ligand PAR sur le kaolin naturel aux 6 différentes température selon le modèle de Langmuir.

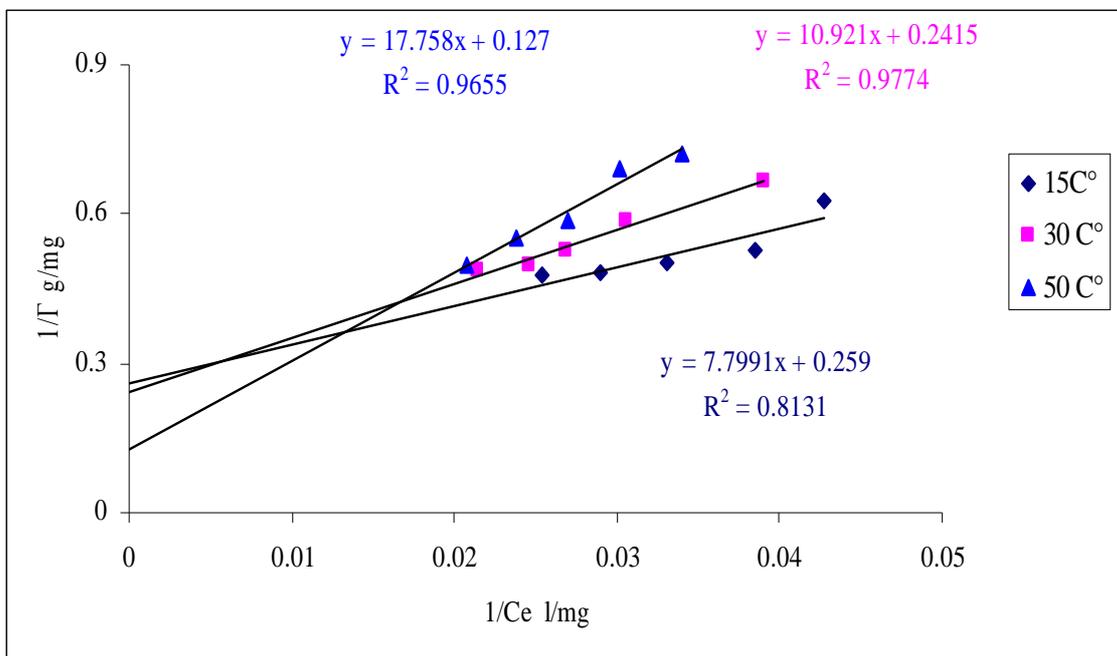


Figure (58) : Ajustement des données d'adsorption du ligand PAR sur le kaolin activé chimiquement aux différentes température selon le modèle de Langmuir.

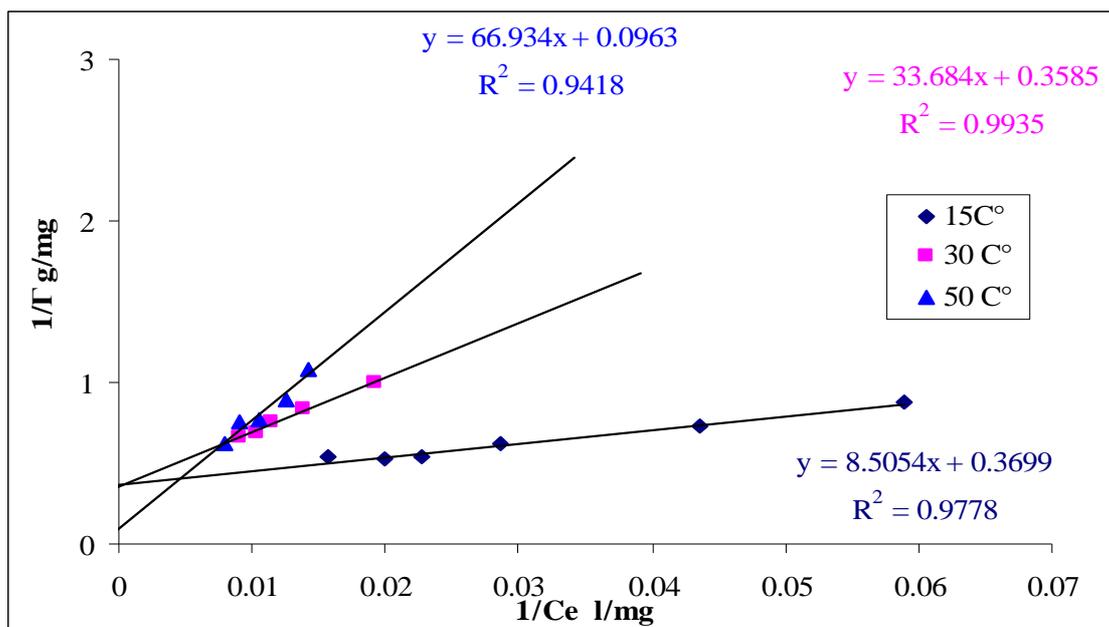


Figure (59) : Ajustement des données d'adsorption du ligand PAR sur le kaolin activé thermiquement aux différentes températures selon le modèle de Langmuir.

L'ajustement des données de l'influence sur l'adsorption du complexes Ni(II)-PAR, Co(II)-PAR et la le ligand PAR (figures) permet de déterminer le constante de Langmuir (K_L), la capacité maximale d'adsorption (Γ^∞) et coefficient du corrélation (R^2) pour chaque cas ; Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau (X): Résultats de la modélisation d'adsorption du complexe Ni(II)-PAR, Co(II)-PAR et PAR selon le modèle de Langmuir

| Supports | T °C | Ni(II)-PAR | | | Co(II)-PAR | | | PAR | | |
|-----------------------------|---------|-------------------------|----------------------------|-------|-------------------------|----------------------------|-------|-------------------------|----------------------------|-------|
| | | Γ^∞ mg/g | K_L *10 ⁻² | R^2 | Γ^∞ mg/g | K_L *10 ⁻² | R^2 | Γ^∞ mg/g | K_L *10 ⁻² | R^2 |
| Kaolin naturel | 15 | 0.787 | 2.952 | 0.907 | 0.162 | 6.18 | 0.964 | 5.64 | 0.98 | 0.915 |
| | 30 | 0.391 | 8.201 | 0.76 | 0.129 | 12.78 | 0.924 | 4.75 | 1.505 | 0.904 |
| | 50 | 0.381 | 9.309 | 0.888 | 0.119 | 19.07 | 0.99 | 3.24 | 5.24 | 0.912 |
| Kaolin activé chimiquement | 15 | 0.797 | 2.330 | 0.916 | 0.204 | 1.99 | 0.993 | 7.87 | 0.717 | 0.965 |
| | 30 | 0.485 | 4.470 | 0.977 | 0.206 | 3.08 | 0.893 | 4.14 | 2.21 | 0.977 |
| | 50 | 0.399 | 6.049 | 0.913 | 0.134 | 5.85 | 0.986 | 3.861 | 3.32 | 0.813 |
| Kaolin activé thermiquement | 15 | 0.543 | 5.501 | 0.924 | 0.24 | 2.01 | 0.989 | 10.38 | 0.143 | 0.941 |
| | 30 | 0.493 | 6.850 | 0.905 | 0.168 | 4.12 | 0.918 | 2.79 | 1.062 | 0.993 |
| | 50 | 0.249 | 31.56 | 0.930 | 0.129 | 9.7 | 0.947 | 2.70 | 4.35 | 0.997 |

Les résultats de cette modélisation montre que les capacités maximales d'adsorption diminuée avec l'augmentation de la température ces donnés confirment les résultats obtenus par les isothermes d'adsorption, par contre les valeurs de la constante Langmuir (K_L) augmentent avec l'augmentation de température. Ainsi que les valeurs du coefficient de corrélation déterminé avec ce modèle sont relativement élevés ($R^2 > 0.9$) qui expliquent la bonne corrélation pour tout les cas.

II.4.4. Ajustement des résultats de l'influence température sur adsorption selon le modèle de Freundlich :

Pour déterminer l'influence de la température sur les paramètres d'adsorption a savoir le constante d'adsorption K et la capacité maximale d'adsorption, du complexe $Ni^{(II)}$ -PAR, $Co^{(II)}$ -PAR et du ligand PAR sur le kaolin naturel, activé chimiquement et activé thermiquement, nous avons appliqué l'équation exponentielle de Freundlich; les résultats obtenues sont présentés dans les figures (60-68).

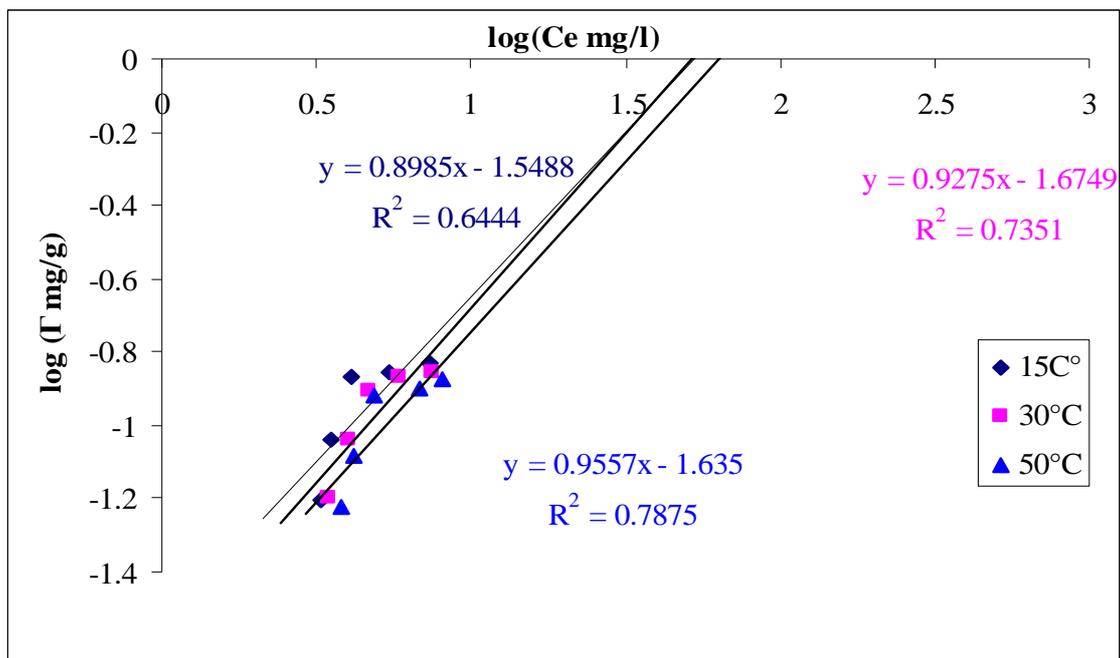


Figure (60) : Ajustement des données d'adsorption du complexe Ni (II)-PAR sur le kaolin naturel aux différentes températures selon le modèle de Freundlich.

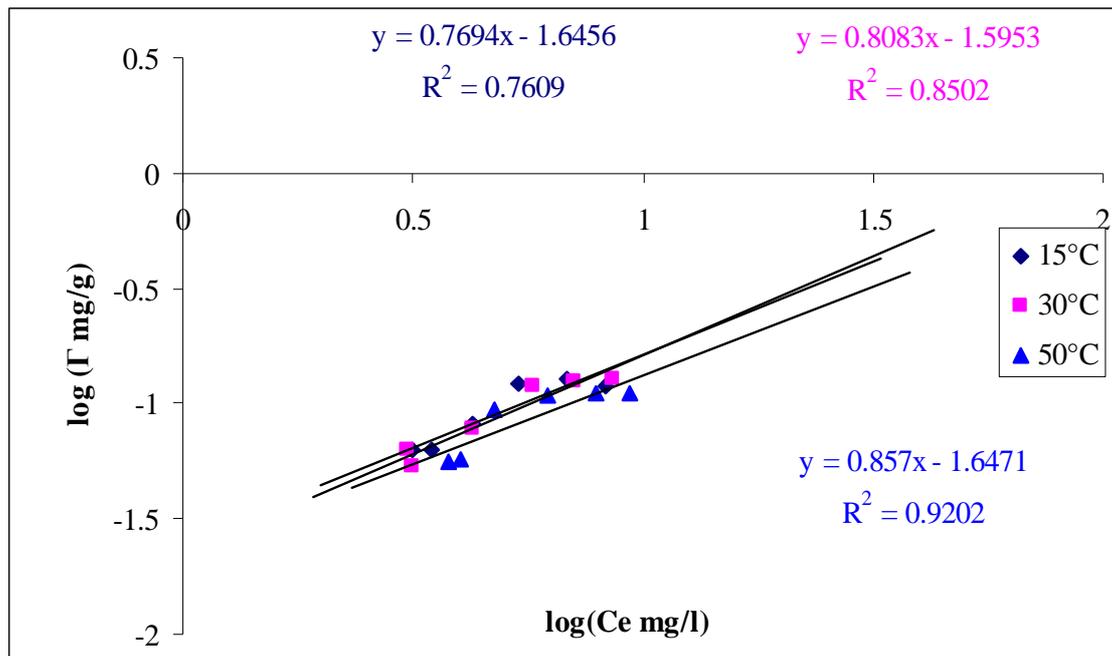


Figure (62) Ajustement des données d'adsorption du complexe Ni (II)-PAR sur le kaolin activé chimiquement aux différentes températures selon le modèle de

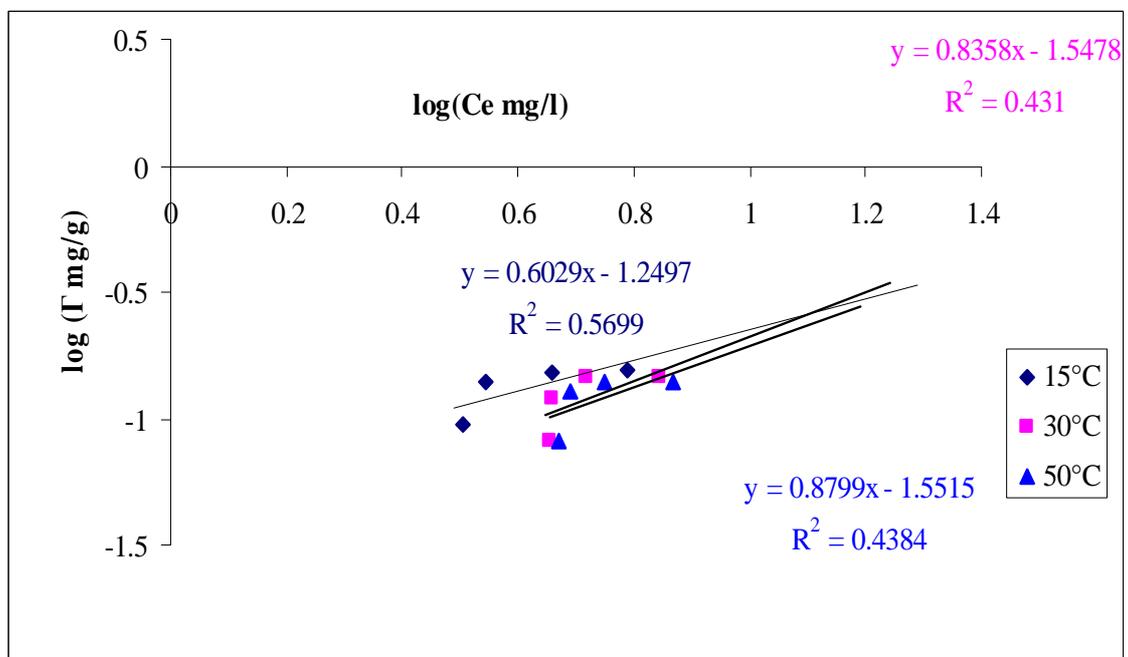


Figure (63) : Ajustement des données d'adsorption du complexe Ni(II)-PAR sur le kaolin Naturel aux différentes températures selon le modèle de Freundlich.

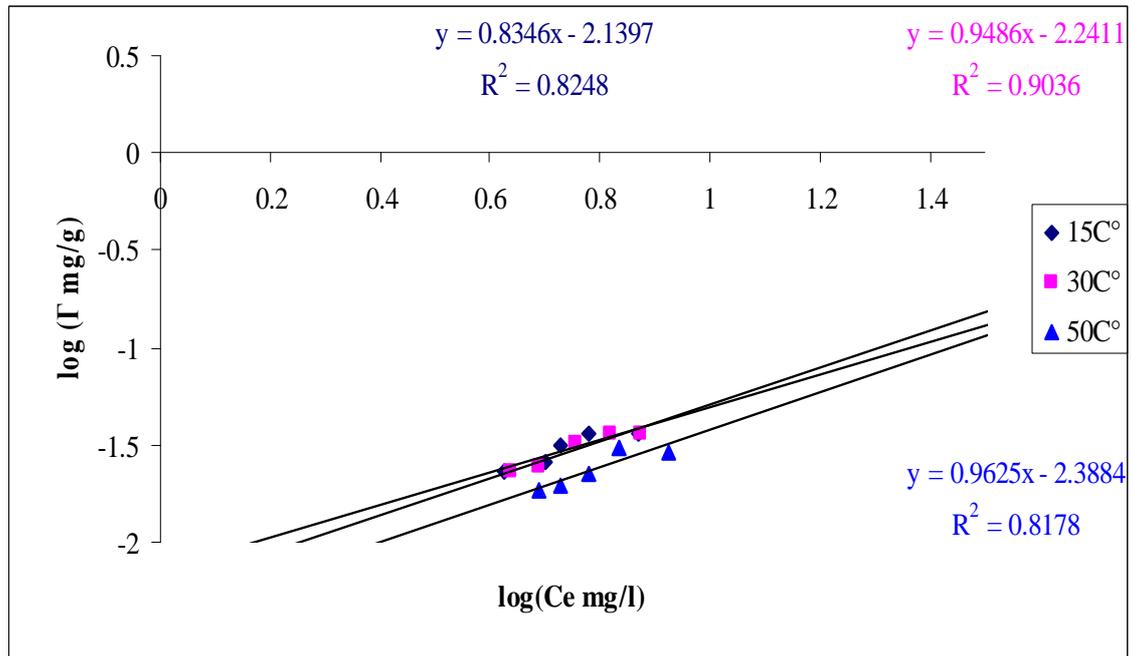


Figure (64) Ajustement des données d'adsorption du complexe Co(II)-PAR sur le kaolin naturel aux différentes températures selon le modèle de Freundlich.

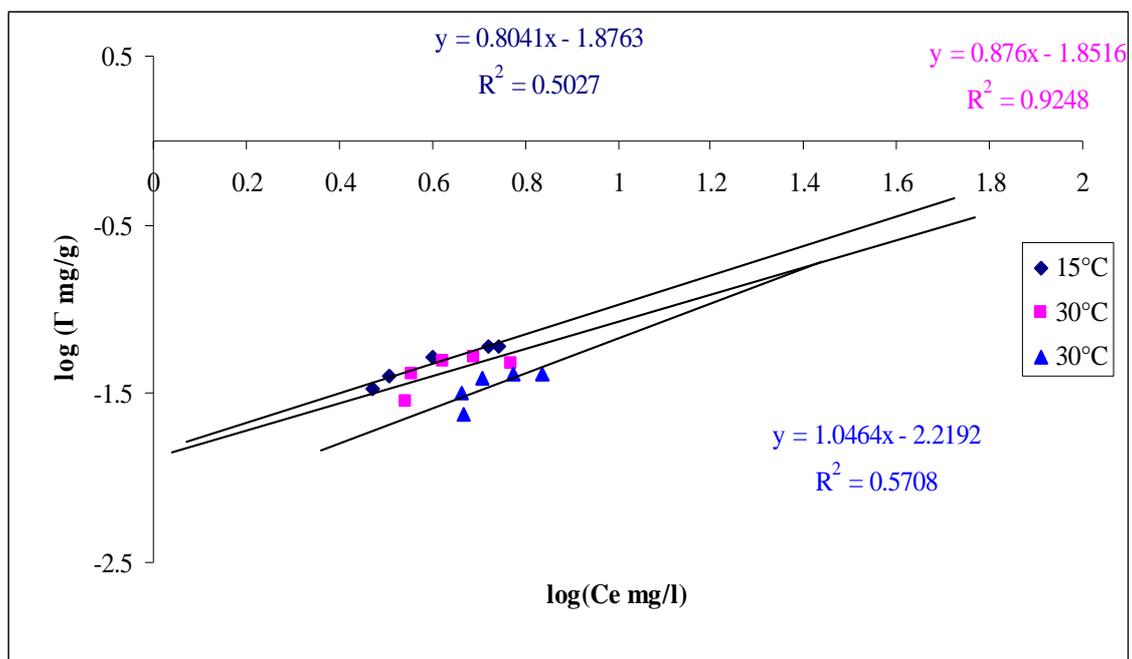


Figure (64) : Ajustement des données d'adsorption du complexe Co(II)-PAR sur le kaolin activé chimiquement aux différentes températures selon le modèle de Freundlich.

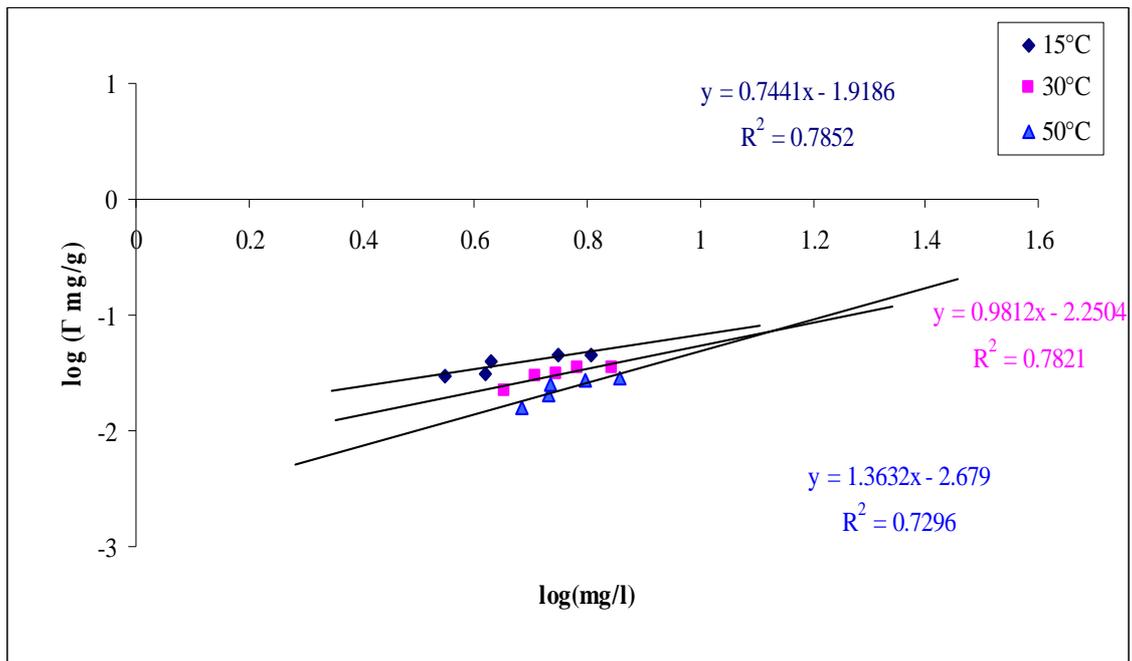


Figure (65) : Ajustement des données d'adsorption du complexe Co(II)-PAR sur le kaolin activé thermiquement aux différentes températures selon le modèle de Freundlich.

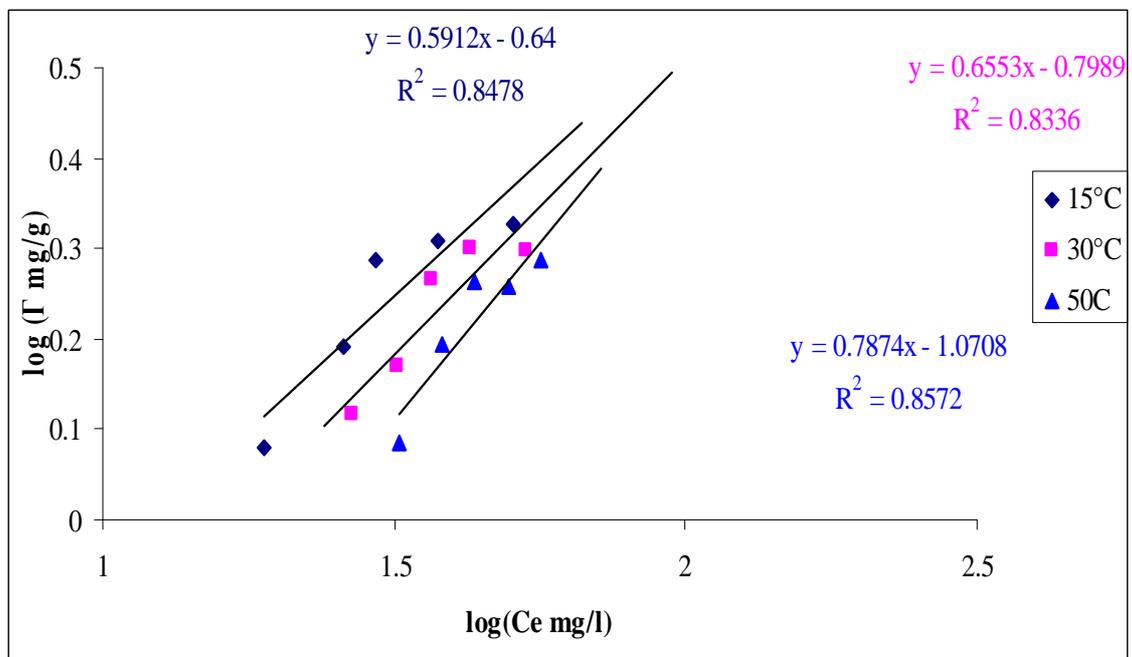


Figure (66) : Ajustement des données d'adsorption du ligand PAR sur le kaolin naturel aux différentes températures selon le modèle de Freundlich.

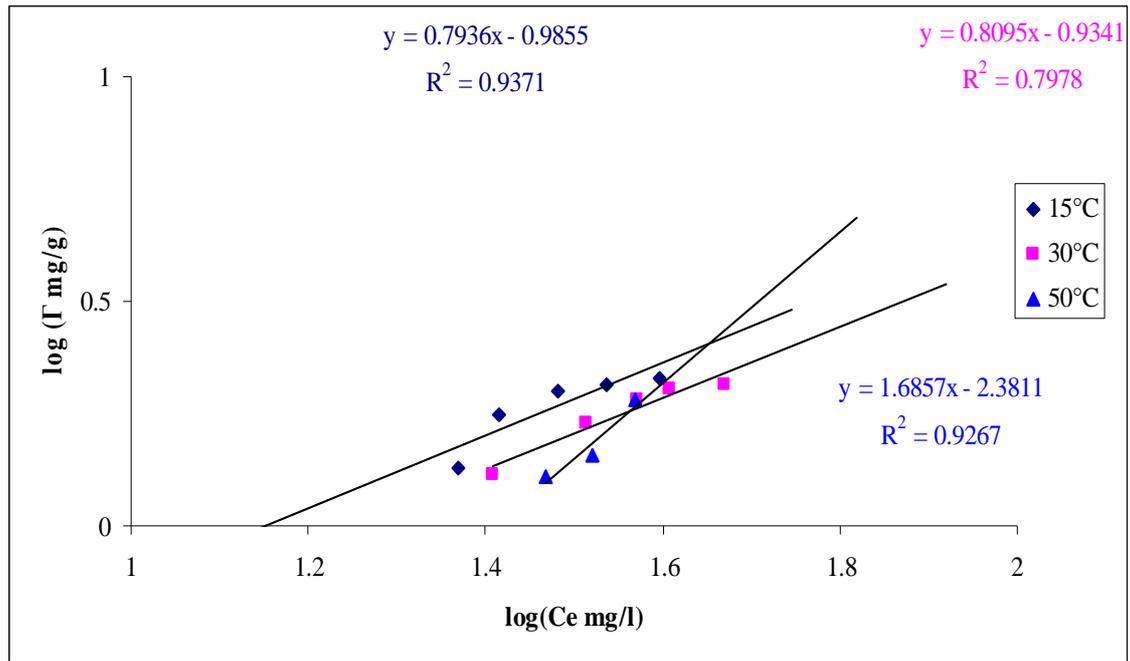


Figure (67) : Ajustement des données d'adsorption du ligand PAR sur le kaolin activé chimiquement aux différentes températures selon le modèle de Freundliche.

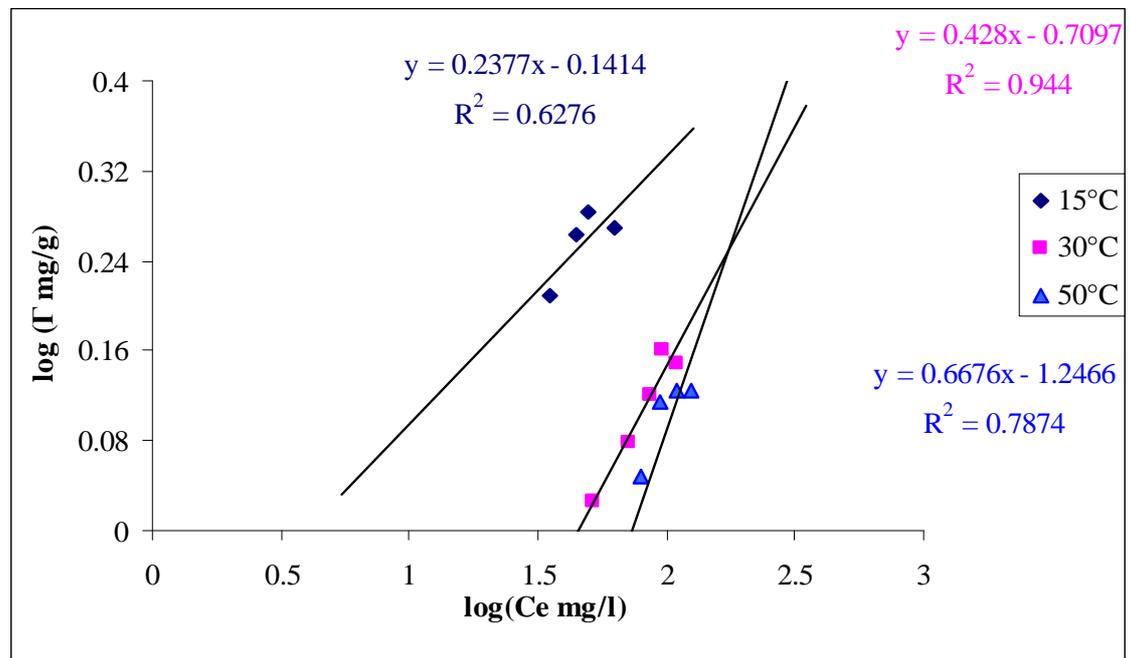


Figure (68) : Ajustement des données d'adsorption du ligand PAR sur le kaolin activé thermiquement aux différentes températures selon le modèle de Freundlich.

L'ajustement des données de l'influence sur l'adsorption du complexes Ni^(II)-PAR, Co^(II)-PAR et la le ligand PAR sur le kaolin naturel, activé chimiquement et thermiquement permetent de déterminer le coefficient d'adsorption (n), la constante de Freundlich et constante de corrélation (R^2) pour chaque cas ; Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau (XI): Résultats de la modélisation d'adsorption du complexe Ni^(II)-PAR, Co^(II)-PAR et la PAR selon le modèle de Freundlich.

| Supports | T °C | Ni(II)-PAR | | | Co(II)-PAR | | | PAR | | |
|-----------------------------|---------|------------|---------------------|-------|------------|---------------------|-------|------|---------------------|-------|
| | | n | $K_F \cdot 10^{-2}$ | R^2 | n | $K_F \cdot 10^{-2}$ | R^2 | n | $K_F \cdot 10^{-2}$ | R^2 |
| Kaolin naturel | 15 | 1.11 | 2.810 | 0.644 | 1.185 | 0.725 | 0.82 | 1.69 | 22.9 | 0.834 |
| | 30 | 1.077 | 2.113 | 0.735 | 1.054 | 0.574 | 0.903 | 1.52 | 15.89 | 0.833 |
| | 50 | 1.04 | 2.312 | 0.787 | 1.031 | 0.408 | 0.817 | 1.27 | 8.49 | 0.857 |
| Kaolin activé chimiquement | 15 | 1.299 | 2.621 | 0.760 | 1.199 | 1.309 | 0.502 | 1.26 | 10.33 | 0.937 |
| | 30 | 1.237 | 2.539 | 0.850 | 1.141 | 1.407 | 0.924 | 1.23 | 11.63 | 0.797 |
| | 50 | 1.166 | 2.225 | 0.920 | 0.955 | 0.603 | 0.570 | 0.59 | 4.02 | 0.926 |
| Kaolin activé thermiquement | 15 | 16.58 | 5.627 | 0.569 | 1.340 | 1.20 | 0.785 | 4.20 | 72.21 | 0.627 |
| | 30 | 1.196 | 2.832 | 0.431 | 1.019 | 5.61 | 0.782 | 2.33 | 19.51 | 0.944 |
| | 50 | 1.136 | 0.725 | 0.436 | 0.733 | 0.209 | 0.729 | 1.5 | 5.667 | 0.787 |

Les résultats de la modélisation selon Freundlich montrent que les valeurs du coefficient d'adsorption (n) et de la coefficient de Freundlich diminuent avec l'augmentation de température qui peut être expliqués par la diminution de l'affinité entre les adsorbants et les adsorbats pour tout les cas ; Ainsi que Les valeurs de constante de corrélation sont relativement faible ($R^2 \leq 0.9$) qui peut être expliqué la faible corrélation dans données la majorité des cas.

II.5. Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption.

Les résultats obtenues par l'ajustement des données adsorption du complexe Ni (II)-PAR, Co(II)-PAR et ligand PAR sur le kaolin naturel, kaolin activé chimiquement et thermiquement; nous ont permis de déterminer les paramètres thermodynamique d'adsorption a savoir l'enthalpie (ΔH°), l'enthalpie libre (ΔG°) et l'entropie (ΔS°).

Tableau (XII): Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du complexe Ni(II)-PAR sur les différents supports.

| support | T°C | $K_L * 10^{-2}$ | ΔG° (J/mol) | ΔH° (J/mol) | ΔS° (J/mol.K) |
|----------------------------|-----|-----------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|
| Kaolin naturel | 15 | 2.952 | 8434.83515 | -25378.5917 | -117.407732 |
| | 30 | 8.201 | 6300.15772 | | -104.550328 |
| | 50 | 9.309 | 6375.69806 | | -98.3104946 |
| Kaolin activé chimiquement | 15 | 2.33 | 9001.39281 | -21081.262 | -104.453662 |
| | 30 | 4.47 | 7828.9436 | | -95.4132198 |
| | 50 | 6.049 | 7533.35315 | | -88.5901398 |
| Kaolin thermiquement | 15 | 5.501 | 6944.42816 | -38602.9147 | -158.150496 |
| | 30 | 6.85 | 6753.62203 | | -149.69154 |
| | 50 | 31.56 | 3097.04265 | | -129.102035 |

Tableau (XIII): Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du complexe Co(II)-PAR sur les différents supports.

| support | T°C | $K_L * 10^{-2}$ | ΔG° (J/mol) | ΔH° (J/mol) | ΔS° (J/mol.K) |
|----------------------------|-----|-----------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|
| Kaolin naturel | 15 | 6.18 | 6665.74411 | -24899.0691 | -109.600046 |
| | 30 | 12.78 | 5182.60246 | | -99.2794441 |
| | 50 | 19.07 | 4449.88864 | | -90.8636463 |
| Kaolin activé chimiquement | 15 | 1.99 | 9379.07526 | -23827.5516 | -115.300788 |
| | 30 | 3.08 | 8767.22024 | | -107.573505 |
| | 50 | 5.85 | 7623.18403 | | -97.3706987 |
| Kaolin thermiquement | 15 | 2.01 | 9355.13074 | -34780.7767 | -153.249679 |
| | 30 | 4.12 | 8034.34246 | | -141.304024 |
| | 50 | 9.7 | 6265.20849 | | -127.077353 |

Tableau (XIV) : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du ligand PAR sur les différents supports.

| support | T°C | $K_L * 10^{-2}$ | ΔG° (J/mol) | ΔH° (J/mol) | ΔS° (J/mol.K) |
|----------------------------|-----|-----------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|
| Kaolin naturel | 15 | 0.98 | 11075.1409 | -37046.4685 | -167.088921 |
| | 30 | 1.505 | 10571.2703 | | -157.154253 |
| | 50 | 5.24 | 7918.90314 | | -139.211677 |
| Kaolin activé chimiquement | 15 | 0.717 | 11823.3452 | -33867.1256 | -158.647468 |
| | 30 | 2.21 | 9603.41688 | | -143.467137 |
| | 50 | 3.32 | 9144.4135 | | -133.16266 |
| Kaolin thermiquement | 15 | 0.143 | 15683.7232 | -75463.804 | -316.484469 |
| | 30 | 1.062 | 11449.5414 | | -286.842724 |
| | 50 | 4.35 | 8418.78277 | | -259.698411 |

La détermination de la chaleur d'adsorption (ΔH°) permet de constater le type d'interaction entre les polluants et l'argile. Selon les résultats de la chaleur d'adsorption présenté dans le tableau, on peut conclure que la rétention du complexe Ni^(II)-PAR, Co^(II)-PAR et la PAR sur les trois supports est obtenu par physisorption parce que les chaleurs d'adsorption sont inférieure à 41.82 KJ/mol qui est une caractéristique de la physisorption

CONCLUSIONS GENERALES

Dans ce travail nous avons étudié l'adsorption des complexes du Co(II) et Ni(II), avec le 2-(4-pyridyl azo résorcinol) PAR sur différents supports à base du kaolin de HAMEM EDBEGH GUELMA ALGERIE .

Dans la 1^{ère} partie de notre travail, nous avons déterminé les conditions optimaux qui gouvernent la formation et la stabilité de ces complexes à savoir le pH, la température et le temps. Cette étude a montré que la formation la plus complète du complexe de nickel est obtenue après 5 min dans un milieu acide de pH= 3 et à température de 30°C, dans le complexe de cobalt ce dernier est obtenu dans un milieu faiblement acide de pH = 6 et à température de 30°C.

La 2^{ème} partie de ce travail a été consacrée à l'activation du kaolin par voie chimiquement avec HNO₃ (10%) et vois thermiquement, son caractérisation par les différentes méthodes d'analyse montre que les processus d'activation appliqués modifient la texture structurale du Kaolin, ainsi augmentent leur acidité et leur surface spécifique.

Dans la 3^{ème} partie, les essais d'adsorption du ligand PAR, des complexes du nickel et cobalt sur les trois supports choisis ont été réalisés en mode statique, en raison de sa simplicité et sa rapidité de la fixation des éléments. Dans un premier temps, nous avons déterminé le rapport liquide/solide qui a permis la mise en évidence du rapport le plus favorable pour la dispersion correcte des particules des supports dans la solution et que correspond à L/S=10 dans tous les cas.

Les données obtenues lors de l'étude de la cinétique d'adsorption des deux complexes et du ligand sur les supports préparés a permis de conclure que l'interaction entre les adsorbats et les supports est régie par une cinétique de premier ordre. L'équilibre cinétique d'adsorption est assez rapide car il est atteint après 5 min de contact.

Les études de l'adsorption de ces complexes nous ont permis d'établir les isothermes d'adsorption, l'allure de ces dernières est équivalente à une isotherme de type S. La capacité ultime d'adsorption est déterminée à partir des paliers d'isotherme correspondant à l'équilibre final. Les résultats obtenus montrent que le kaolin activé thermiquement a une capacité d'adsorption supérieure à celle du kaolin naturel et activé chimiquement.

En outre l'adsorption du ligand PAR est plus importante que celle des deux complexes cette différence peut être expliquée par le nombre de sites polaires négatifs libres dans chaque substance, donc l'adsorption sur la surface du support est assurée par un transfert de charge entre l'adsorbat (-) et l'adsorbant (+). La charge positive est assurée par les sites des alumines existant dans la surface du kaolin et la charge négative des adsorbats est assurée par les fonctions polaires (-O et -N=) qui possèdent des doublets électroniques libres.

L'étude de l'influence de la température sur l'adsorption des complexes du nickel, cobalt et du ligand (PAR), sur les trois supports montre que la rétention de complexes étudiés sur les différents supports est plus importante à basses températures. Donc l'augmentation de la température provoque la diminution de l'adsorption des complexes du nickel, cobalt et du ligand PAR sur les trois supports.

Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption montrent que L'ajustement des données expérimentales de l'adsorption des substances étudiées par le modèle de Langmuir donnent, des isothermes linéaires avec un coefficient de corrélation R^2 supérieur à 90% par contre dans le cas d'application de modèle de Freundlich R^2 est inférieur à 90%. Donc ce type d'adsorption obéi au model de Langmuir.

L'application de la transformée linéaire de l'équation de Langmuir nous a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques d'adsorption a savoir ΔG° , ΔH° et ΔS° , ces paramètres nous ont permis de trouver que l'adsorption de ces complexes sur les trois supports est une physisorption car les chaleurs d'adsorptions sont inférieures à 40 KJ/mol.

Suit aux résultats obtenus nous envisageons de réaliser des étude plus poussées afin d'appliquer ces support comme des matériaux catalytique de point de vue du coût et protection environnementale cette approche nous parait très prometteuses.

References

- [1] A. Hubin et al. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 600; (2007); 142–150
- [2] F.N. Dultsev *Thin Solid Films* 515; (2007); 4070–4073
- [3] K.J. Johnson et al. *Chemical Geology* 121 ;(2007); 2033–2045
- [4] T. Djekić et al. *Chemical Engineering Science* 62; (2007); 2032 – 2039
- [5] J. Rose, *molécularité complexe 1^{ère} édition Dunod Paris* (1967)
- [6] A. Togni, L. M. Venanzi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1994), 433-497.
- [7] F. Facheet all; *M. Lemaire, Chem. Rev;* (2000), 100- 2159.
- [8] K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.* (1982), 46-159
- [9] A. Togni, L. M. Venanzi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl;* (1994); 33-497.
- [10] S. Syukri et al. *Tetrahedron Letters* 48 (2007) 1613–1617
- [11] B.W. Muir et al. *Anal. Biochem.* 121 (2007) 3024-1478.
- [12] S. Liu, G. Lu. *Biophysical Chemistry* 127 (2007) 19–27 .
- [13] J. Fang et al. / *Journal of Luminescence* 124 (2007) 157–161.
- [14] X. Hu et al. / *Protein Expression and Purification* 52 (2007) 194–201
- [15] Y. Zhang et al. / *Journal of Luminescence* 124 (2007) 51–57.
- [16] J. Salmi et al. / *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 297 (2007); 122–130
- [17] D.L. Dugger, et all, Cummings and R.W. Maatman, *J. Physical Chemistry* 68(1964), 757-760.
- [18] Ya.I. Tur'yan et O.E. Ruvinskii *journal of Technology, Yaroslavl* (U.S.S.R.) 7 -(1964);7-24.
- [19] D. G. Birney et all *Talanta Technology* 15-6-(1968) 557-559.
- [20] Pauliac JL, Clause O. *J Am Chem Soc* (1993); 115-11602.
- [21] Caillerie JBE, Karmarec M, Clause O. *J Am Chem Soc* (1995); 117.
- [22] Katz LE, Hayes KF. *J Colloid Interface Sci* (1995);170-177.
- [23] Tamura H, Katayama N, Furuichi R. *J Colloid Interface Sci* (1997);195-192.
- [24] Agashe KB, Regalbuto JR. *J Colloid Interface Sci* (1997); 185; 174
- [25] Hao X, Spieker WA, Regalbuto JR. *J Colloid Interface Sci* (2003); 267-259
- [26] M. Łobacz et al. / *Journal of Electroanalytical Chemistry* 582 (2005) 109–117
- [27] E.A. Ferreira, S.G. de Bussetti / *Applied Clay Science* 31;(2006) 142–153
- [28] M. Davranche *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 6920, (2005) 4825–4835
- [29] C. Wang & all *Reactive & Functional Polymers* 66 (2006) 343–356
- [30] J. Savic et V.Vasic, *acta chim slov.* 53, (2006); 56-42
- [31] R. Bulaček P. Nachtigall,; *Applied Catalysis A: General* 307; (2006) ;118–127
- [32] A. Crosman, W.F. Hoelderich *Catalysis Today* 121 (2007) 130–139

- [33] H.H. Horváth et al. *Catalysis Communications* 8 (2007) 442–446
- [34] B.FOSSET, chimie générale et minérale, *Dunod*, (2000) Paris.
- [35] G.Charlot. dosage absorptiométrique des éléments minéraux, *Masson*, (1961), Paris.
- [36] M. Bernard; la chimie analytique des complexes, *polytechnique* (1997) paris
- [37] G.E.Coates ; les bases de la chimie des composés organométalliques, *Gauthier*, (1970) Paris.
- [38] G. MAHUZIER, M. HAMON, chimie analytique tome 2, 3^{ème} édition *Masson* (1999), Paris.
- [39] F. Ciardelli, E. Tsuchida, macromolécules-metal complexes *Springer*, 1996. Germany.
- [40] G.Lefebvre et al., *C.R.acad. Sc.* ; 268 (1969) 104-114 Paris.
- [41] C.Marcilly; catalyse acido-basique application *Technip* (2003) Paris.
- [42] J. Lynch analyse physicochimique des catalyseurs industriels *Technip* (2001) Paris.
- [43] M. Doie, Chimie des oxydants et traitements des eaux, *Lavoisier*, 1989 Paris.
- [44] Technique de l'ingénieur Volume J1 2002
- [45] J.M. Cases, Lietard O. *Bulletin de minéralogie*, vol. 105, (1982), p439-455.
- [46] S.Caillere, Henin S. *Minéralogie des argiles*. Paris: *Masson*, (1982) ,189p.
- [47] J.F. Lambert; *Journal of American Ceramic Society*, vol 111, (1989), p3517-3522.
- [48] Fitzgerald J. J. *ACS Symposium series* (1998), n°717, 300p
- [49] L. Pauling Nature de la liaison chimique. *PUF*, (1949), p 112 Paris.
- [50] MILLOT G., 1964. La géologie des argiles. *Masson*, Paris, 499 p. MILLOT G., 1964.
- [51] G.Sposito The surface chemistry of soils. *Oxford University Press*, (1984), 234 p.
- [52] H.Chamayou, les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol. 1984].
- [53] LASIR : chimie de l'environnement, rapport d'activité 1997-2000. p61.
- [54] BRINDLEY G.W., NAKAHIRA M. The kaolinite-mullite reaction series: I Survey of outstanding problems. II Metakaolin. III The high temperature phase. *Journal of American Ceramic Society*, 1959, vol. 42, p311-324.
- [55] BRINDLEY G.W., SHARP J.H., PATTERSON J.H., NARAHARI A. Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes. *American Mineralogy*, 1967, vol. 52, p201-211.
- [56] I. HORVATH., KRANZ G. A thermoanalytical study of high temperature dehydration of kaolinites with various structural arrangements. *Silikaty*, 1980, vol. 24, p149-156.
- [57] N.Ouis et al *C.R.chimie* 7(2004) 955-962.
- [58] C.Marcill, catalyse acido-basique application au raffinage de la pétrochimie, *1^{et}2 Technip*, (2003) 2 9-21 Paris
- [59] Salvador S. Ponso. *J. Construction and Building Materials*, 14, (2000);109-117.
- [60] W. Weber et al *American Society of Chemical Engineering* 89; 1963.
- [61] F. Rouquerol; *Technique de l'ingénieur*; 1985.
- [62]

- [63] G. Sposito, The chemistry of soils; Oxford University Press; 1989.
- [64] G. Sposito; The surface chemistry of soils; New York: Oxford University Press; 1984.
- [65] R. N. Young et al Canadian Geotechnical Journal; 1993.
- [66] W. Eckerfelder; Gestion des eaux usées urbaines et industrielles; Technique et documentation Lavoisier; 1982
- [67] V. A. Garten, et al Aust. J. Chem; 1957.
- [68] L. Fares, S. Selmi; Mémoire d'ingénieur; Université d'Annaba; 1993.
- [69] Hebrard. C. Labit; Influence de compartiment bactérien sur le transfert du zinc en milieu poreux non saturé; Expériences et modélisation; Thèse; Institut nationale des sciences appliquées de Lyon; 1998.
- [70] Aj.Valocchi; Validity of the local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils; Water Resources Research; 1985.
- [71]- M. Vauclin; Modélisation du transport de soluté dans la zone non saturée du sol: revue et état de l'art; Séminaire de programmation «modélisation du comportement des polluants dans les hydrosystèmes»; Paris; Ministère de la recherche et de l'espace; 1993.
- [72] R.Desjardins; Le traitement des eaux, 2^{ème} édition; Revue; 1^{er} trimestre; 1990
- [73] D. Schweich, M. Sardin; Adsorption, partition, ions exchange and chemical reaction in columns; a review journal of hydrology; 1981.
- [74] C. Travis, survey of sorption relationships for reactive solute in soil. J. Environ. Qual; 981.
- [75] H. Jankowska; «Active Carbon». Military Technical Academy, Warsaw ;(1991); Poland.
- [76] F. Stoekli et al; J. Chem. Soc. Faraday Trans; 90, (1994).36:89;
- [77] F. Carrasco-Marin et al J. Chem. Soc. Faraday Trans; (1997) 93, 221.
- [78] C. Berlver, et al *Stud,Surf,Sci.catal*, (2002),144;307
- [79] C. Berlver, et al *Bol.Soc.ESP.Ceram.*(2003), 43;148
- [80] R.N YONG, et al, *Canadian Geotechnical journal*, 30; (1993), 821-833.

1. Appareillage: Pour réaliser ce travail nous avons utilisé les appareils suivants

- 1- Spectrophotomètre UV-Vis 8500 *TECHCOMP*
- 2- Spectrophotomètre UV- Vis 6540 *JENAW*
- 3- Spectrophotomètre FTIR (*BERKIN ELMER*)
- 4- pH-mètre (*HANNA 211*)
- 5- Centre figeuse (*HETTICH ZENTRIFUGEN EBA 20*)
- 6- Beroyeur
- 7- Four

2. Réactifs : Pour exécuter notre travail, nous avons utilisés les réactifs suivants:

Tableau (I) : Réactifs utilisés

| Réactifs | Formule chimique | |
|--|-------------------------|--|
| 2-(4-Pyridylazo resocianol) mono soudique monohydrate. | $C_{11}H_8N_3NaO_2H_2O$ | 99.9% MERCK 525L311133 |
| Nitrate de nickel hixahydraté | $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ | 99% MERCK 546CC485021 |
| Nitrate de cobalt hixahydraté | $Co(NO_3)_2.6H_2O$ | CHEM. PUR CRYST 1E70126 |
| Acide acétique | CH_3COOH | 99.98% RIEDEL-DE HAEN R10-35, 2- 23-26 |
| Acide chlorhydrique | HCl | 37%, d=1. |
| hydroxyde d'ammonium | $NH_4 OH$ | 25% REACHIM 187-11-77 |
| Hydroxyde de sodium | Na OH | 99.0%, MERCK EWG-Nr.215-185-5 |
| Acétate de sodium | CH_3COONa | |

3. Préparation des solutions tampons :

En principe, on peut préparer une solution tampon à tout pH en mélangeant des quantités appropriées des constituants d'un couple acide – base conjuguée ou l'inverse. Dans notre travail, on a utilisé des tampons acétiques et ammoniacaux.

Tableau (II): Préparation de 1 l des solutions tampons

| pH | Composition | Quantité |
|----|------------------------|---|
| 1 | HCl | 1 l (0.1 N) |
| 2 | HCl | 1 l (0.1 N) |
| 3 | $CH_3COOH - CH_3COONa$ | 10 ml (1M) CH_3COONa + 560 ml (1M) CH_3COOH + 430 ml H_2O |
| 4 | $CH_3COOH - CH_3COONa$ | 10 ml (1M) CH_3COONa + 57 ml (1M) CH_3COOH + 933 ml H_2O |
| 5 | $CH_3COOH - CH_3COONa$ | 20 ml (1M) CH_3COONa + 36 ml CH_3COOH (1M) + 944 ml H_2O |
| 6 | $CH_3COOH - CH_3COONa$ | 40 ml (1M) CH_3COONa + 10 ml CH_3COOH (1M) + 940 ml H_2O |
| 8 | $NH_4OH - NH_4Cl$ | 5.62 ml NaOH (1M) + 100 ml NH_4Cl + 894.4 ml H_2O |
| 9 | $NH_4OH - NH_4Cl$ | 56.23 ml NaOH (1M) + 100 ml NH_4Cl + 844 ml H_2O |

Tableau (III): Influence de pH sur la formation des différents complexes

| Complexes | λ nm | pH 1 | pH 2 | pH 3 | pH 4 | pH 5 | pH 6 | pH 8 | pH 9 |
|-------------------------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| A _{Co(II)-PAR} | 511 | 0.3322 | 0.6180 | 0.7024 | 1.0896 | 1.4754 | 1.8939 | 1.8279 | 1.7893 |
| A _{Ni(II)-PAR} | 500 | - | 0.1668 | 0.4031 | 0.4350 | 0.4665 | 0.5716 | 2.0212 | 1.996 |
| | 524 | - | 0.3577 | 0.9713 | 0.7731 | 0.7382 | 0.7182 | 0.8912 | 0.8902 |

Tableau (IV): Influence de la température sur la formation des différents complexes.

| T (°C) | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| A _{Co(II)-PAR} | 1.1418 | 1.2199 | 1.0011 | 1.066 | 1.0697 | 1.0319 | 1.0134 | 0.9871 |
| A _{Ni(II)-PAR} | 0.2292 | 0.3674 | 0.3245 | 0.2187 | 0.3451 | 0.3450 | 0.3833 | 0.1960 |

4. Etude de la forme analytique de complexe

4.1. Méthode des séries isomolaires : La méthode des séries isomolaires ou méthode des variations continues a été introduite par Ostromisslensky (1911) et P.Jones (1928). Cette méthode est moins précise que la précédente dans la détermination du rapport Me/L. Elle consiste à préparer une série de la méthode de saturation de chaque complexe, dans lesquelles la concentration des deux composants du complexe varie pour un même volume total. Dans ce cas la somme du nombre des molécules des deux composants reste constante ($C_{Mc} + C_L = \text{constante}$). Le rapport Me:L est déterminé par l'étude de la courbe $A = f(C_L/C_{Mc})$, auquel cas le coefficient stoechiométrique du ligand est donné par l'abscisse du maximum d'absorption. Cette méthode est aussi applicable lorsqu'il y a formation d'un seul complexe dans une solution à force ionique et pH constants.

Tableau (V): Résultats de la méthode des séries iso molaires pour les différents complexes.

| Essais | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| V _{Me} (ml) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| V _{Re} (ml) | 9 | 8 | 7 | 6 | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 | 0 |
| V _{Total} | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| C _R /C _{Mc} | 9/0 | 8/1 | 7/2 | 6/3 | 5/4 | 4/5 | 3/6 | 2/7 | 1/8 | 0/9 |
| Co(II)-PAR | 0.0004 | 0.3603 | 0.6586 | 0.8012 | 0.5185 | 0.4474 | 0.3302 | 0.1792 | 0.0512 | 0.0007 |
| Ni(II)-PAR | 0.003 | 0.2025 | 0.3283 | 0.3385 | 0.3077 | 0.2401 | 0.2125 | 0.1872 | 0.1082 | 0.0035 |

4.2. Méthode de saturation : La méthode de saturation ou méthode des rapports molaires revient à J.H.Yoc et A.L.Jones (1944). Elle est basée sur l'étude de la variation de l'absorption du complexe en fonction du rapport C_R/C_{Mc} , ($A = f(C_R/C_{Mc})$) où C_{mc} et C_R sont les concentrations respectives de l'ion métallique et du réactif. Cette méthode n'est valable que lorsqu'il y a formation d'un seul complexe pour lequel la concentration de l'un des composants est fixe et l'autre variable. Si le complexe est stable on obtient un écart brusque à la linéarité de la dépendance $A = f(C_R/C_{Mc})$. L'abscisse au point d'écart correspond au rapport Me/L. Si l'écart n'est pas brusque le rapport Me/L correspond à l'abscisse du point d'intersection des droites des deux parties de la dépendance.

Tableau (VI): Résultats de la méthode de saturation des différents complexes.

| Essais | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| V _{Me} (ml) | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| V _{Re} (ml) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| V _{Total} (ml) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| C _R /C _{Me} | 1/3 | 2/3 | 3/3 | 4/3 | 5/3 | 6/3 | 7/3 | 8/3 | 9/3 | 10/3 |
| Co(II)PAR | 0.0702 | 0.1508 | 0.2622 | 0.3880 | 0.4971 | 0.5789 | 0.6721 | 0.6724 | 0.6740 | 0.6760 |
| Ni(II)-PAR | 0.1083 | 0.2421 | 0.3631 | 0.4909 | 0.6443 | 0.7688 | 0.8650 | 0.9340 | 0.9058 | 0.9139 |

Tableau (VII): la constante de stabilité β, ε par la méthode de saturation

| Complexe | ε (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) | C _C mol/l | β |
|-------------|--|-------------------------|-------------------------|
| Co(II) -PAR | 4.76 x 10 ⁴ | 1.44 x 10 ⁻⁶ | 8.66 x 10 ⁷ |
| Ni(II) -PAR | 2.05 x 10 ⁴ | 5.23 x 10 ⁻⁶ | 0.915 x 10 ⁷ |

4.3. Méthode de déplacement d'équilibre: Cette méthode est utilisée pour la détermination de la composition ainsi que de la constante conditionnelle de stabilité β des complexes. Si elle exploite les données obtenues par la méthode de saturation, elle reste basée sur l'étude de la dépendance linéaire :

$$\text{Log} \left(\frac{A_i}{A_{\max} - A_i} \right) = f(\text{Log} C_{R_i})$$

La pente de la droite fournit la valeur du coefficient stoechiométrique n, et l'ordonnée à l'origine permet d'atteindre la constante de stabilité β .

A_i : absorption qui correspond à la partie où il y a accroissement de la densité optique sur la courbe obtenue par la méthode de saturation.

A_{max} : absorption qui correspond à la partie horizontale de la même courbe.

C_{Ri} : concentration du réactif correspondant à chaque A_i.

Généralement la droite représentant la dépendance sur laquelle est basée cette méthode peut être construite à partir de trois points pris sur la courbe de saturation.

Tableau (VIII): Constantes de stabilité β , coefficient Stoechiométrique n et le coefficient de régression linéaire R² pour la méthode de déplacement d'équilibre pour les différents complexes.

| Complexe | n | β | R ² | Equation Y= bx + a |
|-------------|---|-------------------------|----------------|----------------------|
| Co(II) -PAR | 2 | 0.16326.10 ⁸ | 0.9993 | Y = 1.5401X + 7.2129 |
| Ni(II) -PAR | 2 | 3.845 x 10 ⁸ | 0.9841 | Y = 2.0103X + 8.9849 |

4.4.. Méthode de BABKO : Cette méthode n'est applicable que pour les complexes instables. La constante de stabilité peut-être déterminée en considérant la réaction :



$$\beta = \frac{C_c}{(C_{Me} - C_c)C_R}$$

Où : ▪ C_c : est la concentration du complexe; si celui-ci est instable, la concentration du réactif à l'état d'équilibre R est égale à sa concentration initiale C_R .

- $[M] = C_{Me} - C_c$: est la concentration du métal à l'état d'équilibre.
- C_{Me} : étant la concentration initiale du métal en solution.

Pour la détermination de C_c on prépare deux solutions du complexe dans lesquelles les concentrations du réactif sont différentes ($C_1 \neq C_2$) et on maintient la concentration de la solution du métal constante. Dans ce cas la concentration du premier complexe C_c est différente de celle du second $C'' >> C'$ et les absorbances sont respectivement A_1 et A_2 .

En remplaçant M dans l'équation (9) nous obtenons :

$$\frac{C'c}{(C_m - C'c)C_1} = \frac{C''c}{(C_m - C''c)C_2}$$

Alors :
$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{C''c}{C'c} = p \quad ; \quad p = \frac{C''c}{C'c}$$

En substituant $C''c$ de l'équation (10) dans l'équation (11) on aura :

$$\frac{C'c}{(C_M - C'c)C_1} = \frac{pC'c}{(C_M - pC'c)C_2}$$

D'où :
$$C'c = \frac{C_M(C_2 - pC_1)}{p(C_2 - C_1)}$$

Dans ce cas:
$$\beta = \frac{C'c}{(C_M - C'c)C_1}$$

4.5. Méthode de KOMAR : Cette méthode est utile lorsqu'il y a formation d'un seul complexe du type MR_n ; elle permet de déterminer le coefficient d'extinction molaire (ϵ) et la constante de stabilité (β). Les solutions de complexe sont préparées pour des rapports ($C_{Me} : C_R$) convenables.

- **Calcul du coefficient d'extinction molaire (ϵ) et de la constante de stabilité (β) :**

$$\epsilon = \frac{1}{L} \cdot \frac{A_1^{n+1}\sqrt{A_2} - A_2^{n+1}\sqrt{A_1}}{C_1^{n+1}\sqrt{A_2} - C_2^{n+1}\sqrt{A_1}}$$

L : épaisseur de la couche absorbante ($l = 1$ cm).

A_1 : absorbance de la 1^{ère} solution du complexe dilué.

A_2 : absorbance de la 2^{ème} solution du complexe dilué.

C_1 : concentration du réactif dans la 1^{ère} solution.

C_2 : concentration du réactif dans la 2^{ème} solution.

n : nombre de ligands (rapport $C_{Me} : C_R$).

$$\beta_i = \frac{A_i / \varepsilon \cdot L}{(C_i - A_i / \varepsilon \cdot L)(nC_i - nA_i / \varepsilon \cdot L)}$$

A_i : absorbance de la $i^{\text{ème}}$ solution.

ε : Valeur moyenne du coefficient d'extinction molaire.

C_i : concentration du réactif dans la $i^{\text{ème}}$ solution.

Tableau (IX) : Valeurs de la constante de stabilité " β " selon la méthode de BABKO.

| Complexe | β |
|--------------------|--------------------|
| Co(II) -PAR | 1.03×10^8 |
| Ni(II) -PAR | 1.52×10^8 |

Tableau (X) : Valeurs des constante de stabilité " β " trouvées par la méthode de KOMAR.

| Complexe | β | ε (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) |
|--------------------|----------------------|--|
| Co(II) -PAR | 3.582×10^6 | 1.697×10^4 |
| Ni(II) -PAR | 0.5051×10^6 | 9.675×10^3 |