



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



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA DE BOUMERDES
FACULTE DES HYDROCARBURES ET DE LA CHIMIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES CHIMIQUES ET
PHARMACEUTIQUES
LABORATOIRE DE SYNTHESE PETROCHIMIQUE

MEMOIRE DE MAGISTER

Elaboré par

Mme GUETTAF Naima

En vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER EN GENIE DES PROCEDES

OPTION : Pétrochimie

Thème :

Synthèse d'un ester à base d'anhydride maléique Application à l'extraction du plomb.

Mr. HAMADA. Boudjema

Mr. KADDOUR. Omar

Mr. BOUCHEFFA. Youcef

Mr. NABIEV. Mohammed

Mr GHERBI. Abdallah

Professeur (UMBB)

Professeur (UMBB)

Professeur (EMP)

Professeur (UMBB)

Professeur (UMBB)

Président

Examineur

Examineur

Examineur

Rapporteur

Année universitaire 2010/2011

Remerciements

Je tiens à remercier,

Monsieur le Professeur A. GHERBI, pour ses compétences scientifiques, ses encouragements, sa grande disponibilité et ses multiples conseils dans l'encadrement de ce mémoire. La confiance qu'il m'a accordée m'a permis de mener à bien ce travail. Je tiens encore à lui exprimer ma profonde gratitude pour son aide.

- ❖ Monsieur le Professeur O. KADDOUR pour ses multiples conseils et ses interventions lors de la réalisation de la partie synthèse de ce mémoire. Pour cela, je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance et aussi pour avoir accepté de juger ce travail.*
- ❖ Monsieur le Professeur B. HAMADA, Directeur de laboratoire de recherche de synthèse pétrochimique, qui m'a accepté de réaliser mon travail au niveau de son laboratoire ainsi que le courage qui m'a donné.*
- ❖ Monsieur le Professeur M. NABIEV pour avoir accepté d'examiner ce travail et faire partie du jury.*
- ❖ Monsieur le professeur Y. BOUCHEFFA de EMP pour avoir accepté de siéger dans le jury de soutenance.*
- ❖ Tous les enseignants de la faculté des Hydrocarbures et de la Chimie de l'Université M'hemed BOUGUERRA de Boumerdès, et tout le personnel particulièrement mademoiselle D.OUDJET et Madame S.TIFAOUI.*
- ❖ Je tiens aussi à remercier Mademoiselle K. LABRI étudiante en magister à l'Université de Blida pour avoir réalisé les spectres IR.*
- ❖ Un grand merci à toutes mes amies : Soumia, Fahima, Lamia,.....*

Je tiens enfin à exprimer toute ma gratitude à ma famille dont le soutien a été essentiel tout au long de mes études, et tout particulièrement au cours de ce travail.

Dédicaces

A :

Mon mari Omar

Ma fille NorEssalam

Ma chère famille

Ma belle famille

ملخص :

تحتوي المياه الصناعية على شوائب كثيرة من بينها المعادن الثقيلة التي تكون جد خطرة حتى على شكل آثار . يجب إعادة معالجة هذه المياه المعالجة أجل إعادة استخدامها في مجالات أخرى ويجب أن تستوفي معايير معينة. وقد وضعت العديد من وسائل وتقنيات العلاج من التلوث خلال السنوات الأخيرة. ومن بين هذه التكنولوجيات ، تجدر الإشارة إلى طرق الترسيب الكيميائي ، التلبد ، والتبادل الأيوني ، التحليل الكهربائي ، وعمليات الأغشية ، والامتزاز ، الخ....

والهدف من هذا العمل هو جمع راتنجات على شكل ألكنمالكي لاستخراج المعادن الثقيلة ، وبخاصة الرصاص.

وقد تم الحصول على هذه الراتنجات في عدة مراحل :

- إعداد المواد الأولية بإزالة الماء من دكانول 1 للحصول على دسن 1.
 - ألكنمالكي 1 ل دسن 1 مع أنهيدريد المالثيك لإنتاج أنهيدريد ألكنمالكي .
 - أسترة أنهيدريد ألكنمالكي مع جلايكول الإيثيلين ، والتي يمكن أن تتحول إلى أحادية استر أو ثنائية استر ، مع التصرف في العلاقة الأرمية للأنهيدريد ألكنمالكي / جلايكول الإيثيلين.
 - إبطال تأثير الأسترات مع هيدروكسيد الصوديوم.
- وبعد تحديد هذه المنتجات المركبة ، تم اختبارها لاستخراج المعادن الثقيلة. وتم تحضير العديد من العينات و بلغ معدل الاستخراج نحو 85 %.

الكلمات الأساسية : المياه الصناعية، المعالج، التبادل الأيوني، استخراج، المعادن الثقيلة.

Résumé

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité, car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, notamment Les métaux lourds, susceptibles de créer des nuisances importantes. Face à des réglementations de plus en plus restrictives les industries doivent obligatoirement traiter leurs effluents avant de les réintroduire dans le milieu naturel : pour cela diverses techniques classiques de purification sont utilisées. .

Le travail qu'on a réalisé, situe dans le domaine de la chimie macromoléculaire, qui fournit de nombreux exemples de complexes, en synthétisant l'un des dérivés de l'anhydride alkènylmaléique ; appartient à la famille des esters capables de chélater des cations du plomb.

La synthèse est passée par les stades suivants :

- Préparation de la matière première par déshydratation de décanol-1 afin d'obtenir le décène-1.
- Alkénylation de décène-1 par l'anhydride maléique pour produire l'anhydride dècanylmaléique.
- Estérification de l'anhydride dècanylmaléique par l'éthylène glycol, qui peut transformer soit au mono-ester où bi-ester, toute on agir sur le rapport molaire anhydride dècanylmaléique/éthylène glycol.
- Neutralisation des esters par la soude.

Après identification de ces produits synthétisés, ils ont été testés pour extraire les cations du plomb. Des déférentes échantillons, ont été préparés et le taux d'extraction a attend environ 85%.

Mots clés : les eaux usées, dépollution ,échange d'ions, extraction ,métaux lourds.

ABSTRACT:

Industrial water contains many impurities, among them heavy metals that are very dangerous even in the form of trace. Pretreatment of this water is necessary in order to be used again in other areas and must meet certain standards. Numerous methods and remediation techniques have been developed during the recent year's .Among these techniques, It is worth mentioning the methods of chemical precipitation, flocculation, ion exchange, electrolysis, membrane processes, adsorption, etc....

The aim of our work is to synthesize resins based Alkenylmaleic to extract heavy metals. Particularly lead.

Obtaining these resins was carried out in several stages:

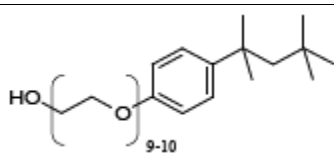
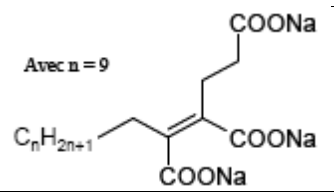
- Preparation of raw material by dewatering of decanol-1 to obtain the decene-1.
- Alkenyl decene-1 with maleic anhydride to produce the anhydride decanylmaleic.
- Esterification of decanylmaleic anhydride with ethylene glycol, which can be transformed to mono-or bi –ester, we all act on the molar ratio decanylmaleic anhydride /ethylene glycol.
- Neutralization of ester with Sodium hydroxide.

After identifying these synthesized products, they were tested to extract heavy metals. Different samples were prepared and the extraction rate has been around 85%.

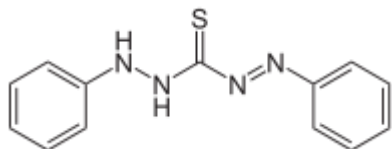
Key words: industrial water, remediation, ion exchange, extraction, heavy metals.

LISTE DES ABREVIATIONS

- **E** : eau
- **H** : huile
- **CMC** : concentration micellaire critique
- **E.D.T.A** : acide éthylène diamine tétra-acétique
- **Structure et nomenclature des tensioactifs cités dans ce manuscrit :**

Tensioactif	Nom (issu de la littérature)	Structure
Triton X100	polyéthylène glycol (9-10)- <i>p</i> -(1, 1, 3,3- tétraméthylbutyl)-phényl éther	
Brij 35 (C ₁₂ EO ₃₅)	polyéthylène glycol(35)- dodécyl éther	$C_nH_{2n+1}-(CH_2CH_2O)_35-OH$ Avec n = 11
DCMA-3Na	anhydride 2-(2- carboxyéthyl)-3- décylmaléique (sel de sodium)	C_nH_{2n+1} Avec n = 9 
SDS	dodécylsulfate de sodium	$C_nH_{2n+1}-SO_3^- Na^+$ Avec n = 11

- **Formule de la dithizone**



LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Exemples d'applications des tensioactifs dans le secteur industriel.

Tableau I-2 : Extraction micellaire de cations métalliques.

Tableau I-3 : Taux d'extraction des métaux.

Tableau II-1 : Rendement en dècène-1.

Tableau II-2 : Caractéristiques de l'anhydride dècanylmaléique.

Tableau II-3 : Bilan matière de la réaction d'estérification.

Tableau II-4 : Caractéristiques de l'acide bi-dècanylmaléiate d'éthyl.

Tableau II-5 : Bilan matière de la réaction de neutralisation

Tableau VI.1 : Teste de vérification de présence de Ca^{2+} et de Mg^{2+} dans l'eau distillée.

Tableau VI-2 : Absorbance du Pb^{2+} à divers concentrations.

Tableau VI-3 : Absorbance et taux d'extraction de Pb^{2+} pour une concentration en sel bi-dècanylmaléiate d'éthyl égale à 5.10^{-3} mol/l .

Tableau IV-4 : Influence de la concentration de sel bi-dècanylmaléiate d'éthyl sur le taux d'extraction de plomb.

LISTE DES FIGURES

- Figure I-1 :** Représentation d'un agent tensioactif, (le dodécyl sulfate de sodium).
- Figure I-2 :** Exemple d'agents tensioactifs cationiques.
- Figure I-3 :** Exemple d'agent tensioactif non ionique Polyoxyéthylène POE (note R12POE6).
- Figure I-4 :** Exemple d'agents tensioactifs amphotères : sulfobétaïne et carboxybétaïne.
- Figure I-5 :** Aire optimale pour laquelle les forces opposées (hydrophobes et hydrophiles) sont équilibrées.
- Figure I-6 :** Temps de relaxation liés à l'autoassociation des tensioactifs. (1) adsorption ; (2) désorption.
- Figure I-7 :** Exemples de structures formées par des molécules de tensioactif. A) micelle cylindrique, B) micelle directe, C) bicouche, D) vésicule, E) micelle inverse.
- Figure I-8 :** Classification des tensioactifs selon leur HLB
- Figure I-9 :** Diagramme de phase d'un tensioactif soluble dans l'eau
- Figure I-10 :** Diagramme de phases d'un système eau-tensioactif non ionique.
- Figure I-11 :** Matières premières d'origine pétrochimique.
- Figure I-12 :** Exemple d'un alkylbenzènesulfonate linéaire : le 4 C₁₂ -LAS.
- Figure I-13 :** 1,2-HOPO.
- Figure I-14 :** Le tripode proposé par Sun et Martell.
- Figure II-1 :** Déshydratation de décanol-1
- Figure II-2 :** Produit de la déshydratation de décanol-1
- Figure II-3 :** Alkénylation de l'anhydride maléique avec décène-1
- Figure II-4 :** Distillation de produit d'alkénylation
- Figure II-5 :** Distillation sous vide de produit d'alkénylation
- Figure II-6 :** L'anhydride dècanylmaléique à 58%.
- Figure II-7 :** Estérification de l'anhydride dècanylmaléique avec l'éthylèneglycol
- Figure II -8:** L'acide bi-dècanylmalèiate d'éthyl à 44,82%.
- Figure II-9 :** Variation de la tension superficielle du bi-dècanylmalèiate d'éthyl en fonction de Log C à 20°C.
- Figure III-1 :** Spectre IR de l'acide bi-dècanylmalèiate d'éthyl à 44,82%.
- Figure III-2 :** Spectre IR de décène-1
- Figure III-3 :** Spectre IR de l'anhydride dècanylmaléique à 58%.
- Figure IV-1 :** Absorbance de complexe (dithizone- plomb) en fonction de la concentration de plomb
- Figure IV-2 :** Représentation schématique de la complexation du plomb par les micelles.

Table des matières

Introduction générale	<u>4</u>
Chapitre I : Etude bibliographique	
I-1. Système dispersif dans les systèmes organosols	<u>6</u>
I-2. Les agents tensioactifs	<u>8</u>
I-2.1. Généralités	<u>8</u>
I-2.2. Classification	<u>8</u>
I-2-2-1. Agents tensioactifs anioniques	<u>9</u>
I-2-2-2 Agents tensioactifs cationiques	<u>9</u>
I-2-2-3 Agents tensioactifs non ioniques	<u>9</u>
I-2-2-4 Agents tensioactifs amphotères	<u>10</u>
I-2-2-5 Agents tensioactifs polymériques	<u>11</u>
I-2-3 Propriétés	<u>11</u>
1-2-3-1 Adsorption aux interfaces	<u>11</u>
1-2-3-2 Etude phénoménologique de micellisation	<u>12</u>
I.2.3.3 Concentration micellaire critique (CMC)	<u>13</u>
1-2-3-4 Morphologie des agrégats	<u>14</u>
I-2-3-5. La balance hydrophile-lipophile (HLB)	<u>15</u>
I-2-4 Solubilité	<u>16</u>
I.2.4.1 Point de Krafft	<u>16</u>
I-2-4-2 Le point de trouble	<u>16</u>
I-2-5 Domaines d'application des tensioactifs	<u>17</u>
1-2-5-1 secteur de la détergence	<u>18</u>
1- 2-5-2 secteur de la cosmétique	<u>18</u>
1-2-5-3 secteur industriel	<u>18</u>
I-3. Matières premières pour la fabrication des agents tensioactifs anioniques	<u>19</u>
I-3-1.Matières premières d'origine naturelle	<u>19</u>
I-3-1-1. Huiles et graisses naturelles : triglycérides	<u>19</u>
I-3-1-2.Huiles extraites de bois	<u>19</u>
I-3-1-3.Lignine et ses dérivés	<u>20</u>
I-3-2.Matières premières d'origine pétrochimique	<u>20</u>

I-3-2-1. n- paraffines	22
I-3-2-2. α -oléfines	22
I-3-2-3. Alkylbenzènes	22
I-3-2-4. Alcools gras de synthèse	22
I-4. Agents tensioactifs anioniques	23
I-4-1. Carboxylates	23
I-4-1-1 .Savons des métaux alcalins	23
I-4-1-2.Savons organiques	23
I-4-2. Sulfonâtes.....	24
I-4-2-1.Alkylbenzènesulfonates.....	24
I-4-2-2.Paraffinesulfonâtes ou SAS.....	27
I-4-2-3. α -oléfinesulfonâtes(AOS)	29
I-4-2-4.Les dialkylsulfosuccinates	30
I-4-2-5.Dieptylsulfosuccinate.....	31
I-4-2-6.Hémisulfosuccinates.....	31
I-4-2-7.Sulfosuccinamates.....	31
I-4-2-8.Polynaphtylméthanesulfonates	32
I-4-2-9.Alkyltaurides	32
I-4-3. Sulfates.....	32
I-4-3-1.Alkylsulfates.....	32
I-4-3-2. Laurylsulfates.....	35
I-4-3-3.Sulfates d'alcool de suif	35
I-4-3-4.Alkyléthersulfates.....	35
I-4-3-5.Autres produits oxyéthylés sulfatés	36
I-3-4.Phosphates	36
I.5. Traitement des effluents chargés en métaux lourds.....	37
I.5.1 .Précipitation et coprécipitation	37
I.5.2. Adsorption et biosorption.....	38
I.5.3. Séparation par membranes	39
I.5.4. Extraction par solvant.....	39
I .5.5. Echange d'ions.....	40
I.5.6. Electrodéposition et électrocoagulation	41

I.5.7. Cémentation.....	42
I-6. Choix de l'agent tensioactif anionique en fonction des métaux à extraire	43
Chapitre II : Partie pratique.....	48
II.1.Objectif de la recherche et problématique.....	48
II-2. Synthèse d'un ester à base d'anhydride maléïque.....	49
II.2.1. Préparation de la matière première	49
II.2.2. Alkénylation de l'anhydride maléïque avec le décène-1.....	52
II.2.3. Estérification de l'anhydride décanylmaléïque et l'éthylène glycol.....	57
II.2.4. Neutralisation de l'acide bi-décanylmaléïate d'éthyl par la soude.....	61
II.2.5. Détermination de la concentration micellaire critique (CMC)	62
Chapitre III: Résultats et argumentations.....	64
Chapitre IV. Partie application.....	71
IV. Essais d'exploitation de produit synthétisé comme agent d'extraction des métaux lourds	71
IV.1.Préparation des solutions	71
IV.2. Dosage du plomb(II) par spectrophotométrie.....	72
IV.2.1. Spectrophotométrie.....	72
IV.2.2. Etalonnage du spectrophotomètre.....	72
IV.3. Teste d'extraction de plomb par le sel d'acide bi-décanylmaléïate d'éthyl	74
IV.3.1. Préparation des échantillons de sel bi-décanylmaléïate d'éthyl.....	74
IV.3.2. Dosage de plomb par spectrophotométrie.....	74
IV.4. Influence de la concentration de sel bi-décanylmaléïate d'éthyl sur l'extraction de plomb	75
Conclusion générale.....	78

Introduction générale :

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité, car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, constitués notamment de métaux lourds, susceptibles de créer des nuisances importantes. Face à des réglementations de plus en plus restrictives, les industriels doivent obligatoirement traiter leurs effluents avant de les réintroduire dans le milieu naturel. Pour cela, diverses techniques de purification sont utilisées. La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Un arrêté du 2 Février 1998, relatif aux installations classées pour la protection de l'environnement, fixe notamment les émissions de toute nature que doivent respecter ces installations. L'arrêté ne définit pas les métaux lourds mais sélectionne un certain nombre de métaux sujets à des contraintes environnementales. Citons par exemple les limites d'émission de polluants dans l'eau : Douze métaux sont concernés: Aluminium, Arsenic, Cadmium, Chrome, Nickel, Cuivre, Etain, Fer, Manganèse, Mercure, Plomb et Zinc. Même à l'état des traces, ils ont des effets toxiques [1].

Néanmoins, à l'heure actuelle, le développement de technologies propres est de plus en plus souhaité afin de préserver l'environnement. C'est dans cet esprit que notre Laboratoire de synthèse pétrochimique, s'est fixé comme objectif de développer une technique de dépollution par extraction simple, performante et respectueuse de l'environnement à l'aide d'un corps tensioactif anionique qui est un ester à base d'anhydride maléique. Ce travail porte sur des propriétés thermodynamiques et physico-chimiques des corps tensioactifs anioniques, surtout à la dépollution des solutions contaminées par des polluants métalliques.

Dans le premier chapitre, nous aborderons une description générale des notions de base concernant les corps tensioactifs, leurs classifications et leurs propriétés en donnant quelques informations sur les asphaltes ; puisque se sont des premiers tensioactifs naturels qui stabilisent le pétrole brut. Ensuite, nous donnerons une vue générale sur les méthodes de synthèse des tensioactifs anioniques et des matières premières qui entrent dans leur fabrication .Nous ferons après un bref rappel sur les différentes technologies utilisées pour l'extraction des métaux lourds, et présenter quelques résultats sur l'extraction de ces derniers par les corps tensioactifs anioniques.

Le deuxième chapitre concerne la partie pratique qui détaille la synthèse du sel d'acide bi-décanylmaléiate d'éthyl qui fait partie de la famille des corps tensioactifs anioniques : types carboxylates.

La synthèse de cet ester passe par ces étapes :

- ⊙ Réaction d'alkénylation : entre l'anhydride maléique, et décène pour l'obtention de l'anhydride décanylmaléique.
- ⊙ Réaction d'estérification de l'anhydride décanylmaléique et éthylèneglycol pour l'obtention d'ester : acide bi-décanylmaléiate d'éthyl.
- ⊙ Réaction de neutralisation des fonctions acide de l'ester par la soude caustique, pour l'obtention du sel d'acide bi-décanylmaléiate d'éthyl qui est soluble dans l'eau.

Le troisième chapitre est consacré à l'identification des produits synthétisés en utilisant les méthodes physico-chimiques d'analyses.

Le quatrième chapitre concerne l'extraction du plomb en solution aqueuse par le produit de synthèse.

Chapitre I : Etude bibliographique

I-1. Système dispersif dans les systèmes organosols

I-2. Les agents tensioactifs

I-2.1. Généralités

I-2-2. Classification

I-2-3. Propriétés

I-2-4. Solubilité

I-2-5. Domaines d'application des tensioactifs

I-3. Matières premières pour la fabrication des agents tensioactifs anioniques

I-3-1. Matières premières d'origine naturelle

I-3-2. Matières premières d'origine pétrochimique

I-4. Agents tensioactifs anioniques

I-4-1. Carboxylates

I-4-2 . Sulfonâtes

I-4-3 . Sulfates

I-3-4. Phosphates

I.5. Traitement des effluents chargés en métaux lourds

I-6. Choix du tensioactif anionique en fonction des métaux à extraire

I-1 Système dispersif dans les systèmes organosols :

En général, lors de la formation d'une émulsion, la phase qui se présente sous forme de gouttelettes est dite phase dispersée ou interne, tandis que la phase qui constitue le milieu dans lequel les gouttelettes se trouvent en suspension est dite phase continue ou externe.

Le terme **émulsion** désigne un système hétérogène comprenant au moins un liquide immiscible dispersé dans un autre sous la forme de gouttelettes dont les diamètres sont en général supérieurs à 0,1 μm . Un tel système se caractérise par une stabilité minimale qui peut être accrue par l'ajout d'additifs tels que des tensioactifs. Les deux liquides ou phases formant l'émulsion sont appelées symboliquement eau (E) et huile (H). De plus, la notation H/E est utilisée pour désigner la dispersion de phase organique (huile) dans une phase aqueuse (eau), et E/H pour la dispersion d'eau dans de l'huile [2].

Dans le pétrole brut, les émulsions E/H sont stabilisées par des asphaltènes qui sont des hydrocarbures et donc, ils sont de nature apolaire. Toutefois, ils contiennent des noyaux aromatiques et des hétéroatomes (O, N, S), qui leur confèrent une certaine polarité. Du fait de cette dualité polaire-apolaire, les asphaltènes sont assimilables à des surfactants et ils présentent des propriétés semblables. La partie apolaire étant dominante, les asphaltènes sont solubles dans le brut dans les conditions de température et pression du gisement, et peuvent être donc considérés comme des surfactants lipophiles. Plusieurs auteurs s'accordent sur le fait que la stabilité des émulsions asphaltènes - eau - huile est étroitement liée à la présence des films interfaciaux d'asphaltènes [3-5]. Même à très faible concentration ($< 0,15\%$ en poids), les asphaltènes peuvent stabiliser des émulsions [6].

La dispersion des asphaltènes en solution peut être décrite par plusieurs modèles [7]. Les molécules se trouvent au centre de la structure du fluide pétrolier, les autres constituants s'arrangent en couche autour des asphaltènes par ordre de polarité décroissante dans l'ordre suivant : résines, hydrocarbures aromatiques, hydrocarbures saturés. Cette représentation permet de concilier la présence au sein d'un même fluide d'asphaltènes et d'hydrocarbures saturés, constituants à priori incompatibles entre eux. Ceci est rendu possible par la présence des résines qui s'opposent à l'agrégation des asphaltènes, tant que la teneur en hydrocarbures saturés n'est pas très élevée : on dit que les asphaltènes sont peptisés par les résines.

Suivant le pouvoir solubilisant du milieu dispersant, la concentration, la température et la pression, quelques molécules d'asphaltènes peuvent éventuellement s'associer entre elles et former des micelles de faible degré d'agrégation (3-5 unités).

La formation de ces micelles constitue la première étape de l'agrégation des asphaltènes. La mesure de la CMC s'avère donc être un bon indicateur pour prédire la stabilité des bruts vis-à-vis de la floculation. La présence d'une CMC a été montrée dans diverses études fondées sur des méthodes de détection différentes telles que la tension interfaciale [8], la tension superficielle [9, 10], la calorimétrie et l'osmométrie en phase vapeur [11].

I-2. Les agents tensioactifs:

I-2.1. Généralités:

Plus classiquement appelés "tensioactifs" ou "surfactifs", leurs molécules peuvent être naturelles ou synthétiques et ont la particularité de comporter une tête polaire (hydrophile) qui possède une affinité pour l'eau, et une queue apolaire (lipophile) formée le plus souvent d'une ou de plusieurs chaînes hydrocarbonées, [12-15]. Du fait de cette double affinité, l'agent de surface est dit amphiphile : il n'a pas de place stable au sein d'un solvant et il aura toujours tendance à migrer aux interfaces de façon à ce que le groupe polaire se trouve dans l'eau et le groupe apolaire dans un solvant organique ou à l'interface eau-air. Les amphiphiles, en référence à leurs propriétés secondaires, sont désignés par les qualificatifs de savon, de détergent, d'humectant, de dispersant, d'émulsifiant, de moussant, de bactéricide, d'inhibiteur de corrosion ...

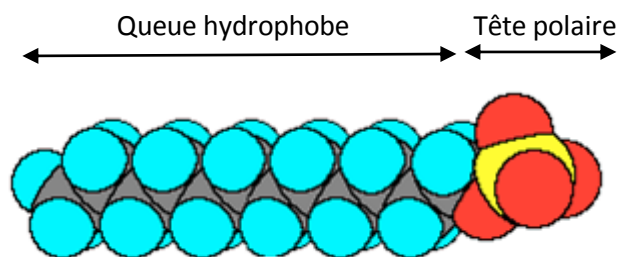


Figure I-1. Représentation d'un agent tensioactif (dodécyl sulfate de sodium).

Cette formule est la plus simple, bien évidemment il existe des structures plus complexes pouvant combiner plusieurs têtes et plusieurs queues.

I-2-2. Classification:

La classification des agents de surface est fondée sur la structure de la molécule, ou plus exactement du type de dissociation qu'ils subissent dans l'eau [12]. On distingue:

I-2-2-1. Agents tensioactifs anioniques:

Ce sont les plus utilisés en raison de leurs bonnes propriétés détergentes. Ils s'ionisent dans l'eau en donnant un anion lipophile volumineux. Ces composés sont caractérisés par une partie hydrophile chargée négativement, qui peut être une terminaison carboxylate, sulfate, sulfonate ou encore phosphate, et se présentent généralement sous forme de sels de métaux alcalins (sodium ou potassium) ou d'ammonium. La partie lipophile est généralement représentée par une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée de douze à quinze carbones.

I-2-2-2 Agents tensioactifs cationiques:

Ils possèdent un ou plusieurs groupements fonctionnels s'ionisant en solution aqueuse pour donner des ions organiques chargés positivement et responsables de l'activité de surface. Ils se dissocient en solution aqueuse en un cation organique et un anion généralement de type halogénure ou bromure. La majorité de ces agents sont des composés azotés de type sels d'amine grasse ou d'ammonium quaternaire. Ils sont essentiellement utilisés dans des applications particulières qui font appel à leurs propriétés bactéricides ou dans certaines préparations nettoyantes acides [14,16]. De façon générale, ils vont se comporter comme des précipitants ou des flocculants. Ils peuvent tout de même être utilisés en tant qu'adoucissant ou agent antistatique.

Le plus souvent ce sont des sels d'ammonium quaternaires triméthylés, ou des sels de pyridinium (Figure I-2).

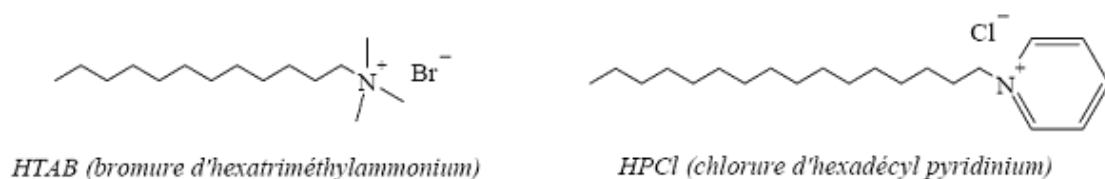


Figure I-2. Exemple d'agents tensioactifs cationiques

Ces deux classes de composés anioniques et cationiques sont rarement présents simultanément en solution, puisqu'ils sont incompatibles

I-2-2-3 Agents tensioactifs non-ioniques:

L'hydrophilie de ces composés est amenée par des groupements polaires qui sont généralement du type éther ou ester [16]. Les tensioactifs non ioniques sont caractérisés par une faible sensibilité à la dureté de l'eau et au pH. Ils présentent de faibles CMC, leur permettant une efficacité satisfaisante même à basse température et en milieu neutre ou faiblement alcalin. Ils ne se dissocient pas en solution aqueuse, et de ce fait, ils sont compatibles avec n'importe quel autre type de tensioactif. D'autre part, ces tensioactifs sont beaucoup moins sensibles aux électrolytes, spécialement aux cations divalents, que les anioniques, et peuvent donc être utilisés en présence d'une forte salinité. Ils sont de bons détergents, agents mouillants et émulsifiants. Certains d'entre eux ont d'excellentes propriétés moussantes. Contrairement aux composés ioniques, leur solubilité dans l'eau diminue avec la température (apparition de trouble) alors qu'ils donnent à froid des solutions limpides. Au voisinage de cette température de trouble, ces composés possèdent un pouvoir détergent maximal et d'un pouvoir moussant minimal. Les tensioactifs non ioniques constituent la classe la plus récente des agents tensioactifs [17].



Figure I-3. Exemple d'agent tensioactif non ionique Hexaoxyéthylène glycol

I-2-2-4 Agents tensioactifs amphotères:

Appelés également zwitterioniques, ces tensioactifs amphotères possèdent deux groupements fonctionnels : l'un anionique et l'autre cationique. Dans la plupart des cas, c'est le pH qui détermine le caractère dominant en favorisant l'une ou l'autre des dissociations possibles : anionique à pH alcalin et cationique à pH acide. Aux alentours de leur point isoélectrique (point de charge nulle), ils sont essentiellement amphotères et présentent souvent une activité superficielle très faible. Le caractère anionique est dû à la présence d'un groupement acide (COOH ou SO₃H) et le caractère cationique à la présence d'ammonium quaternaire lié à une des radicaux. Les tensioactifs amphotères fréquemment utilisés sont les composés alkylbétaines (RN⁺(CH₃)₂⁻COO⁻) et les dérivés de l'imidazolinium.

Les principales propriétés des tensioactifs amphotères sont :

Insensibilité aux métaux alcalino-terreux

Compatibilité avec les électrolytes, les tensioactifs anioniques et non ioniques ,

Sensibilité au pH.

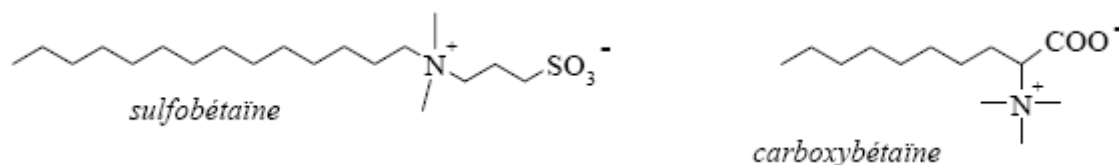


Figure I-4: Exemple d'agents tensioactifs amphotères sulfobetaine et carboxybetaine

I-2-2-5 Agents tensioactifs polymériques:

Outre les classes de tensioactifs mentionnées, il existe d'autres types parmi lesquels, on peut citer les composés polymériques, siliconés, fluorés, etc. [18].

Certains de ces agents tensioactifs sont indispensables dans des procédés qui mettent en jeu des macromolécules naturelles, comme lors de la déshydratation du pétrole brut [15]. La polymérisation des agrégats permet d'augmenter leur stabilité, mais aussi d'introduire de nouvelles propriétés telles que l'encapsulation ou la redispersion [19].

I-2-3 Propriétés :

1-2-3-1 Adsorption aux interfaces:

Les molécules tensioactives comportant une partie hydrophile et une partie lipophile ont tendance à s'orienter et à se concentrer aux interfaces de façon à accroître les interactions attractives (partie hydrophile / eau et partie lipophile / phase lipophile). Ce phénomène d'adsorption apparaît aussi bien aux interfaces liquide – liquide, liquide – solide qu'aux interfaces liquide – gaz. Cette adsorption provoque une diminution de la tension interfaciale entre les deux phases : la diminution de la tension interfaciale est fonction de la concentration en tensioactif à l'interface (excès superficiel) et donc de l'aire occupée par le tensioactif à l'interface. Lorsque l'interface est saturée, la tension interfaciale est minimale et constante.

L'adsorption des tensioactifs aux interfaces et la diminution consécutive de la tension interfaciale sont responsables des deux phénomènes suivants:

La dispersion est favorisée puisque l'énergie nécessaire à l'augmentation de l'aire de l'interface est d'autant plus faible que la tension interfaciale est faible. Ce concept s'applique aussi bien aux dispersions liquide – liquide (émulsions), solide – liquide (suspensions) ainsi qu'aux dispersions air – liquide (mousses) [20, 21].

1-2-3-2 Etude phénoménologique de la micellisation:

Les agrégats se forment seulement lorsqu'il y a une différence entre l'énergie (de cohésion) du système renfermant des molécules dans un agrégat et l'énergie (de cohésion) du système renfermant uniquement des molécules sous la forme monomères dissous. D'un point de vue thermodynamique, les forces majeures qui gouvernent le phénomène de micellisation des molécules tensioactives en solution sont principalement les forces hydrophobes (chaînes hydrocarbonées-eau) qui forcent les molécules à s'associer, et les forces de répulsions entre les têtes hydrophiles qui empêchent les molécules de s'agréger. Ces deux forces, hydrophiles (habituellement répulsives) et hydrophobes (attractives), sont opposées et agissent principalement dans la région "interfaciale": la force hydrophobe tend à diminuer la région interfaciale (ou aire occupée par une molécule exposée au solvant) alors que la force hydrophile tend à l'augmenter [22-24]. L'aire qu'occupera une molécule à la surface d'un agrégat (aire optimale), correspond au minimum d'énergie libre d'interaction (Figure I-5).

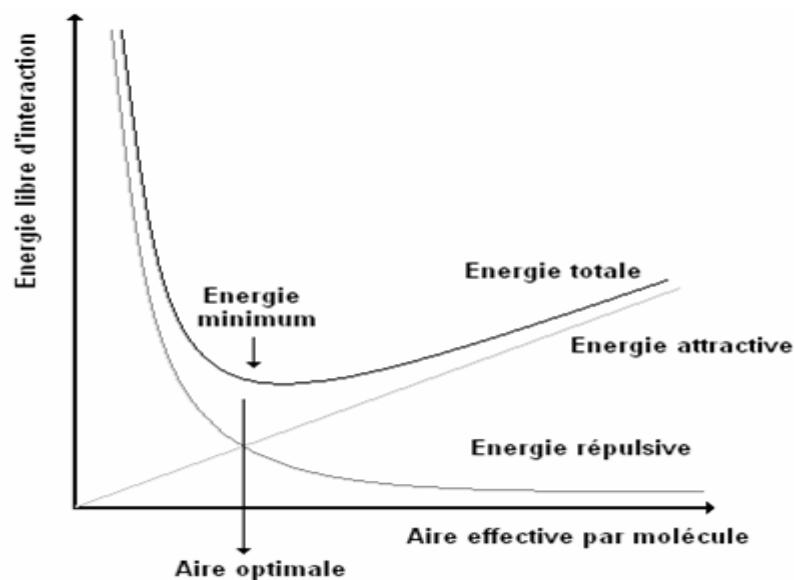


Figure I-5 : Energie libre d'interaction entre molécules en fonction de la surface occupée par molécule à l'interface

La cinétique de relaxation micellaire est associée à la fois à l'équilibre dynamique entre les monomères et les agrégats dans la solution (τ_1) (temps requis pour qu'un monomère attaché ou détaché d'une micelle) et au temps de vie micellaire (τ_2), comme le montre la Figure (I-6). Ce dernier correspond au temps moyen que mettent les micelles à se couper et à se recombiner continuellement pour maintenir un niveau constant de monomères en solution. En général, le temps de vie moyen d'un monomère dans une petite micelle est très court (de 10^{-5} à 10^{-3} s) tandis que τ_2 varie typiquement entre 1ms et des dizaines de secondes selon le système [25].

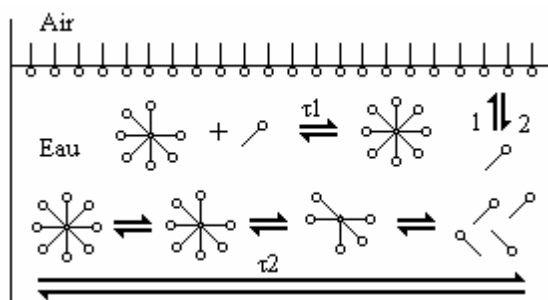


Figure I-6 : Temps de relaxation liés à l'autoassociation des tensioactifs.
(1) adsorption ; (2) désorption.

I.2.3.3 Concentration micellaire critique (CMC) :

La concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'autoassocie sous forme de micelles en solution aqueuse est appelée concentration micellaire critique (CMC) [26]. Les chaînes hydrophobes constituent le cœur de la micelle et les têtes polaires sont au contact de l'eau. Ces différentes phases ont des propriétés rhéologiques et optiques différentes. Ainsi, dans les shampooings, les tensioactifs utilisés forment des micelles géantes qui s'enchevêtrent comme des polymères et permettent de viscosifier la solution.

La valeur de la CMC est une caractéristique du tensioactif; elle dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne lipophile, nature de la tête polaire) mais également de facteurs externes tels que la concentration en électrolytes ou la température. On peut mentionner quelques règles générales:

- Les CMC des tensioactifs non ioniques (de l'ordre de 10^{-5} M/l) sont inférieurs aux CMC des tensioactifs ioniques (de l'ordre de 10^{-3} M/l).
- Pour une même classe de tensioactifs, la valeur de la CMC diminue lorsque le caractère hydrophobe augmente (augmentation du nombre d'atomes de carbone).

- La valeur de la CMC augmente avec le caractère hydrophile du tensioactif (par exemple, dans le cas de tensioactifs polyéthoxylés, la CMC croît avec le nombre de motifsoxyéthylènes).
- La CMC des tensioactifs ioniques diminue en présence de sels.
- La CMC des tensioactifs non ioniques est peu affectée par la présence d'électrolytes.
- Beaucoup de formulations utilisent des mélanges de composés tensioactifs, qui s'avèrent souvent plus efficaces qu'un tensioactif unique. Cet effet de synergie, couramment rencontré dans le cas de mélanges de tensioactifs non ioniques et anioniques, est justifié en partie par la formation de micelles mixtes. Dans ce cas, la CMC du mélange est inférieure aux CMC des tensioactifs pris séparément.
- Cette propriété de micellisation du tensioactif est responsable du phénomène de solubilisation: un composé hydrophobe (huile) peut être solubilisé à l'intérieur du cœur hydrophobe des micelles: on parle alors de micelles gonflées. La capacité de solubilisation est fonction de la taille des micelles. Les tensioactifs non ioniques conduisent à des micelles de grandes tailles (nombre d'agrégation très important (100 à 1000 monomères par micelle) par rapport aux tensioactifs ioniques qui se situe entre 10 et 100.

1-2-3-4 Morphologie des agrégats:

Dépendamment de l'amplitude relative des forces hydrophobes et hydrophiles, les tensioactifs s'autoassocient pour former une grande variété de structures (colloïdes d'association) que l'on peut moduler en ajustant des paramètres moléculaires et thermodynamiques. En effet, en jouant sur l'architecture moléculaire (structure des chaînes hydrophobe et hydrophile) et la concentration du tensioactif, la nature du solvant, la concentration d'un sel et enfin la température, on obtient des agrégats de structures très variées micelles directes sphéroïdales, cylindriques, inverses, vésicules et cristaux liquides lyotropes (cubiques, hexagonaux ou lamellaires) [27-29] (Figure I-7).

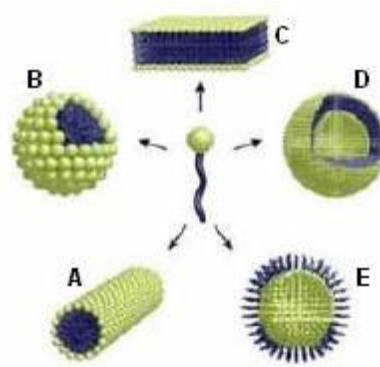
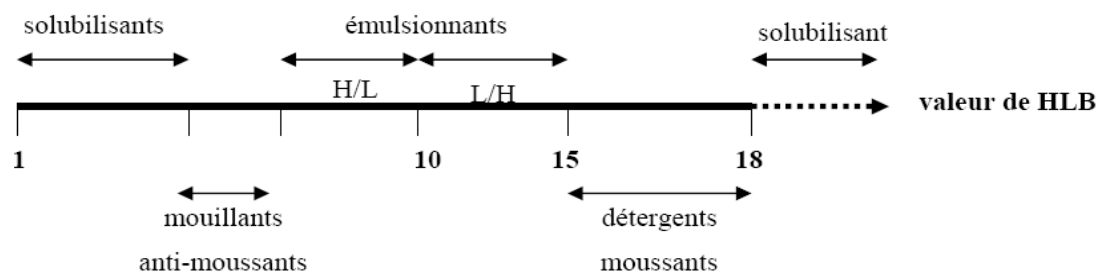


Figure I-7 : Exemples de structures formées par des molécules de tensioactif.

A) micelle cylindrique, B) micelle directe, C) bicouche, D) vésicule, E) micelle inverse.

I-2-3-5. Le rapport hydrophile-lipophile (HLB):

Selon Griffin, le HLB, compris entre 1 et 20 permet de décrire la polarité des différentes molécules de tensioactifs [30]. Sa valeur est une fonction directe de l'importance de la partie hydrophile dans la molécule: elle est élevée lorsque la fraction hydrophile est importante et faible si la molécule est majoritairement lipophile (figure I.8). Par conséquent une valeur de HLB proche de 1 caractérise un produit très peu soluble alors qu'une valeur supérieure à 20 indique que le produit est très soluble. Les composés dont le HLB se situe entre 15 et 18 sont les plus efficaces pour détergence puisqu'ils sont relativement solubles dans l'eau tout en possédant un caractère lipophile important, favorable à l'émulsification. Il est nécessaire de préciser que le HLB est déterminée à une température donnée et qu'il peut varier de façon considérable lorsque les conditions changent.



H : hydrophile

L : lipophile (hydrophobe)

Figure I-8: Classification des tensioactifs selon leur HLB

I-2-4 Solubilité :

La connaissance de la solubilité dans l'eau des tensioactifs permet en même temps de choisir les produits les plus adaptés pour des applications spécifiques et de définir les conditions optimales de leur utilisation. La façon la plus classique d'étudier la solubilité des surfactifs est basée sur l'analyse des diagrammes de phases.

I.2.4.1 Point de Krafft :

Les tensioactifs ioniques sont caractérisés par l'augmentation de leur solubilité dans l'eau lorsque la température croît. A partir d'une certaine température, appelée "point de Krafft", la solubilité augmente beaucoup plus rapidement [31]. Ce phénomène correspond au début de la formation micellaire dans la solution.

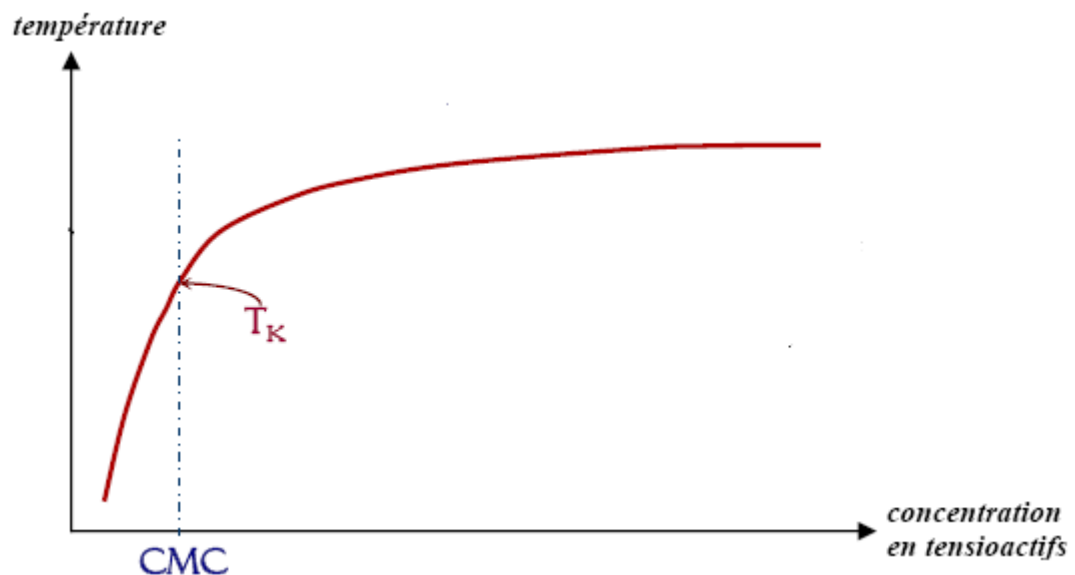


Figure I-9: Diagramme de phase d'un tensioactif soluble dans l'eau

I-2-4-2 Le point de trouble:

Le point de trouble est un paramètre caractéristique des tensioactifs non ioniques. Lorsque l'on chauffe une solution micellaire refermant ces surfactifs, l'apport d'énergie thermique provoque une déshydratation partielle de la chaîne hydrophile en rompant des liaisons hydrogène entre les molécules d'oxyde d'éthylène et d'eau [32-35]. Si le nombre de ces liaisons n'est pas suffisant pour contrebalancer l'enchaînement de la chaîne hydrocarboné du tensioactif, la taille des micelles augmente rapidement et le système se sépare en deux

phases en équilibre : la plus concentrée en tensioactif étant appelée coacervat et l'autre phase diluée, dont la concentration en tensioactif est en général voisine de la CMC (Figure I-10).

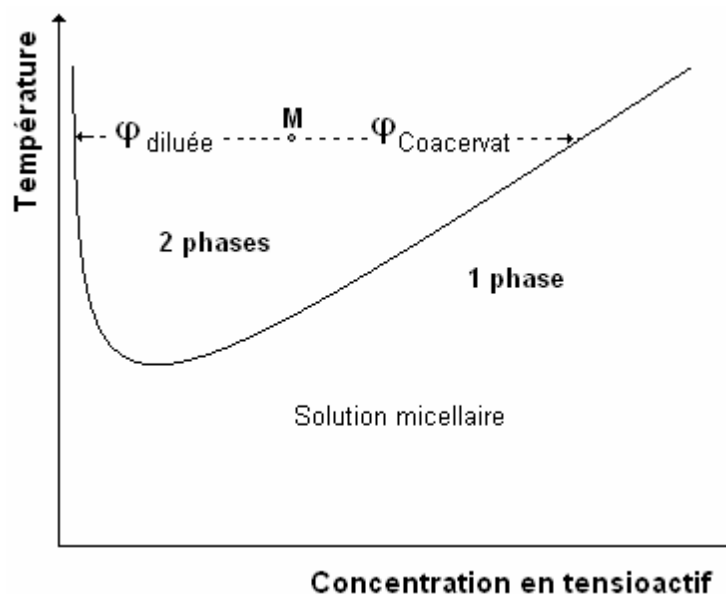


Figure I-10 : Diagramme de phases d'un système eau-tensioactif non ionique.

Il est connu que la formule chimique des tensioactifs non ioniques a une influence assez importante sur le point de trouble. Signalons également que cette température est très sensible aux agents externes, tels que : les électrolytes, les alcools, les additifs organiques et les tensioactifs ioniques.

I-2-5 Domaines d'application des tensioactifs :

Le volume mondial de production de tensioactifs en 2001 est de 11 millions de tonnes dont 2,4 millions en Europe. Les tensioactifs anioniques représentent 55% de la production annuelle mondiale, répartis à 33% de carboxylates (savons) et 22% de sulfonâtes et sulfates. Les composés cationiques et zwiterioniques sont beaucoup moins représentés puisqu'ils ne couvrent que 6% et 1% respectivement. Les tensioactifs non ioniques prennent chaque jour plus d'importance pour représenter aujourd'hui 38% de la production mondiale annuelle.

Les domaines d'application des tensioactifs sont multiples. Ils jouent le rôle soit de matière première de base pour la formulation de produits détergents ou cosmétiques, soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile, des métaux, du cuir

ou du pétrole. Trois grands secteurs d'activité se partagent le marché, à savoir les secteurs de la détergence, de la cosmétique et des usages industriels.

1-2-5-1 secteur de la détergence :

Les tensioactifs entrent dans la formulation de tous les détergents et représentent en moyenne 20% de leur composition. Il convient de distinguer la détergence ménagère et la détergence industrielle. Cette dernière concerne en grande partie le secteur de l'agroalimentaire. La détergence ménagère quant à elle regroupe plusieurs classes de produits tels que les lessives, les adoucissants, les produits vaisselle et les produits d'entretien. À noter que le secteur des lessives est le plus gros consommateur de tensioactifs avec plus de 50% du marché.

1- 2-5-2 secteur de la cosmétique :

On distingue deux grands domaines : la cosmétique rincée (produits d'hygiène lavants tels que les shampoings, gels douches, dentifrices) et la cosmétique blanche (produits de beauté tels que les crèmes, laits, maquillages et autres produits de soin). La cosmétique rincée utilise les tensioactifs pour leur propriété détergente tandis que la cosmétique blanche privilégie le pouvoir adoucissant et émulsifiant.

1-2-5-3 secteur industriel :

Outre la détergence et la cosmétique, les domaines d'application des tensioactifs sont nombreux : les industries des additifs alimentaires, des céramiques, des matières plastiques, des peintures, du cuir, du papier, du pétrole, du phytosanitaire et engrais, également la métallurgie et le textile.

Le tableau I-1 énumère de manière non exhaustive, les secteurs visés et l'usage qu'il en est fait :

Tableau I-1. Exemples d'applications des tensioactifs dans le secteur industriel.

type d'activité	mode d'utilisation des tensioactifs
CUIR	Mouillage et détercion des peaux en tannerie
MATIERES PLASTIQUES	dispersion de PVC, caractère antistatique
METALLURGIE	nettoyage, dégraissage des métaux, inhibiteur de corrosion
PEINTURES	stabilisation des formulations, mouillage des pigments, ajoute un caractère hydrophobe aux peintures antirouille
TEXTILE	Lubrification, lavage et teinture des fibres traitées
PHYTOSANITAIRE ET ENGRAIS	maintien du conditionnement sous forme de granulés empêche l'agglomération des substrats

I-3. Matières premières pour la fabrication des agents tensioactifs anioniques :

I-3-1. Matières premières d'origine naturelle :

I-3-1-1. Huiles et graisses naturelles : triglycérides :

Les triglycérides, composés majoritaires des huiles et des graisses végétales et animales contenant plusieurs types de chaînes aliphatiques insaturées, peuvent être fonctionnalisés par diverses voies.

Les corps gras naturels, d'origine végétale ou animale, représentent une base importante de la chimie des agents de surface. Les chaînes les plus couramment rencontrées dans les corps gras naturels sont paraffiniques et linéaires, comportant un nombre pair variant de 8 à 18 atomes de carbone [36].

- **Acides gras :** Les acides gras sont obtenus par saponification des huiles par :
 - Des agents alcalins (formation de savons)
 - Hydrolyse à l'eau surchauffée.

- **Alcools gras :** Le premier alcool gras utilisé pour la fabrication d'agents de surface est d'origine naturelle (alcool oléocétylique). Le blanc de baleine qui est une cire composée d'un mélange d'esters d'acides oléique et cétylique sont à la base de la synthèse des premiers alkylsulfates.

I-3-1-2. Huiles extraites du bois :

Certaines essences comme le pin et autres conifères contiennent des esters de glycérol (ou d'autres alcools) et d'acides carboxyliques. On leur donne souvent le nom d'acides d'huile

de pin ou de résine, en anglais "rosin oil" ou "tall oil"; on notera toutefois que le mot "tall" n'est autre que le mot "pin" en suédois. Durant le pulpage du bois, les esters sont hydrolysés et les acides libérés. Généralement, on obtient 50 % d'acides gras et 50% d'autres acides carboxyliques : tels que l'acide abiétique et ses dérivés saturés.

I-3-1-3.Lignine et ses dérivés:

La lignine est après la cellulose, la matière organique renouvelable la plus abondante sur la surface de la terre. La lignine originelle ou "protolignine" est la plus importante fraction non saccharidique des fibres végétales. C'est la matière "incrustante" de la cellulose [37].

A l'inverse de la cellulose, la lignine ne comporte pas de motifs répétitifs et possède une grande diversité de liaisons entre les monomères en formant un réseau tridimensionnel amorphe [38].

I-3-2.Matières premières d'origine pétrochimique :

Actuellement, la pétrochimie a pris la relève de la carbochimie dans l'industrie des agents de surface. Les matières premières de synthèse proviennent de la chimie de l'éthylène, du propylène, des paraffines et des α -oléfines. [39]

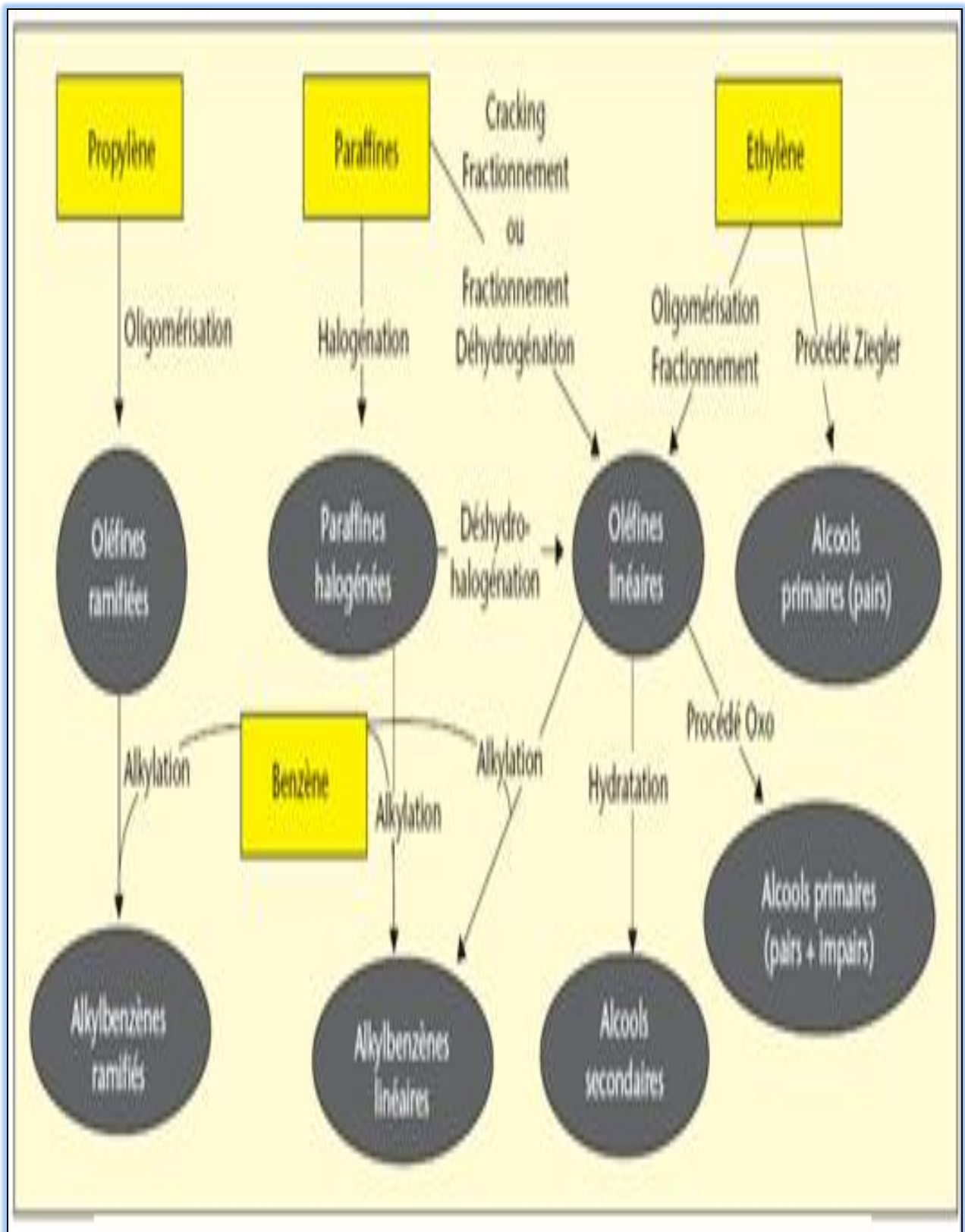


Figure I-3-1 : Matières premières d'origine pétrochimique

I-3-2-1.N- paraffines :

On retrouve les n- paraffines dans le kérosène et le gasoil mélangées aux carbures plus ou moins ramifiés. Leur séparation est obtenue par différents procédés physiques :

- Adsorption sélective sur tamis moléculaires
- Déparaffinage aux solvants
- Extraction à l'urée

I-3-2-2.α-oléfines :

Ces α-oléfines sont obtenues :

- Par craquage thermique de paraffines en C₂₀-C₄₀.
- Par déshydrogénation des n-paraffines.
- Par synthèse Ziegler à partir de l'éthylène.

I-3-2-3. Alkylbenzènes :

Cette base, typiquement pétrolière, est la matière la plus importante sur le plan des tonnages.

Les alkylbenzènes sont obtenus :

- Soit par condensation d'oléfines sur du benzène en présence de catalyseurs (chlorure d'aluminium, acide fluorhydrique, etc.)
- Soit par condensation de Friedel-Craft entre le benzène et une chloroparaffine.

I-3-2-4. Alcools gras de synthèse :**➤ Oxo**

La synthèse oxo consiste à fixer une molécule d'oxyde de carbone et de l'hydrogène sur la double liaison d'une α-oléfine afin de la transformer en aldéhyde, puis par hydrogénation en alcool [40].

➤ Alcools Ziegler :

La synthèse des alcools, voisine de celle des α-oléfines linéaires, passe par l'intermédiaire du dérivé de condensation de l'éthylène sur l'hydrure d'aluminium, qui par hydrolyse à l'acide sulfurique à 18%, conduit aux alcools.

I-4. Agents tensioactifs anioniques :

Les agents de surface anioniques possèdent un groupement acide, salifié par un métal ou par une amine de faible masse moléculaire, le groupement acide peut être un reste : carboxylique, sulfurique, sulfonique, plus rarement phosphorique ou phosphonique. On distingue :

- Les Carboxylates
- Les Sulfonâtes
- Les Sulfates
- Les phosphates

I-4-1. Les Carboxylates :

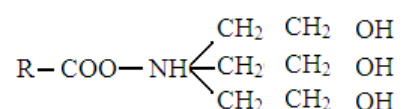
Les sels des acides gras sont habituellement appelés savon ; ils ont pour formule générale : RCOOM (M étant un cation minéral ou organique). Ces produits ne sont pas considérés, comme agents de surface de synthèse.

I-4-1-1 .Savons des métaux alcalins :

Ce sont principalement les sels de sodium, de potassium et d'ammonium. Les acides gras les plus courants dans les savons, sont les acides gras de suif (C₁₆ - C₁₈) et l'acide laurique et myristique. L'acide stéarique est responsable de la dureté de savon. Les acides oléique cétylique apportent la plasticité ; l'acide laurique et myristique améliorent le pouvoir moussant. Tous les savons sont très sensibles à la dureté de l'eau, leurs sels alcalinoterreux étant insolubles.

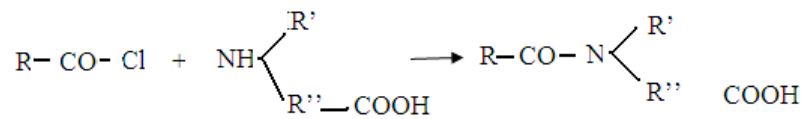
I-4-1-2.Savons organiques :

Le plus courant est le savon de triéthanolamine :

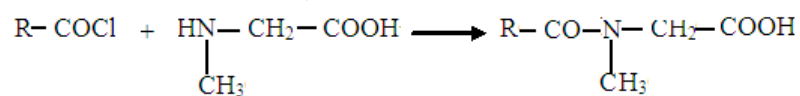


Ces savons de triéthanolamine ont d'intéressantes propriétés émulsionnantes.

- **N-acylaminoacides** : Ils résultent de la condensation de chlorures d'acides gras sur des aminoacides selon la réaction :



Les plus courants sont les N-acylsarcosinates, obtenus par réaction d'un chlorure d'acide gras sur la sarcosine :



- **Les acylsarcosinates** : sont des détergents qui minagent la fibre kératinique ; ils sont utilisés comme détergent doux pour la peau et les cheveux ; étant des substances anticorrosion, ils sont recommandés dans les shampoings conditionnés en flacons pressurisés.
- **Le lauroylsarcosinates** : de soude est un inhibiteur d'enzymes et un agent anticarie. Il est utilisé comme détergent et agent moussant dans les dentifrices [36].

I-4-2. Les Sulfonâtes :

C'est la classe d'agents de surface la plus importante sur le plan du tonnage (45% du total), principalement à cause du tonnage d'alkylbenzènesulfonates utilisés dans les lessives ménagères en poudre. [41]

I-4-2-1. Alkylbenzènesulfonates :

Les alkylbenzènesulfonates (LAS, en anglais linear alkylbenzènesulfonates) Ce sont des anioniques qui comprennent une chaîne alkyle linéaire sur laquelle est branchée un cycle benzénique possédant un groupement SO_3 en position para. Les LAS commerciaux sont un mélange d'homologues et d'isomères. Un homologue peut être caractérisé par le nombre de carbones de la chaîne alkyle. A cet homologue correspondent plusieurs isomères qui se différencient suivant la position d'attachement du cycle benzénique sur la chaîne alkyle. [41] la formule générale est :

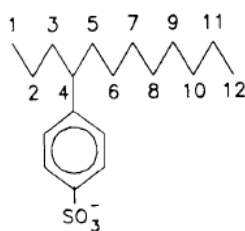
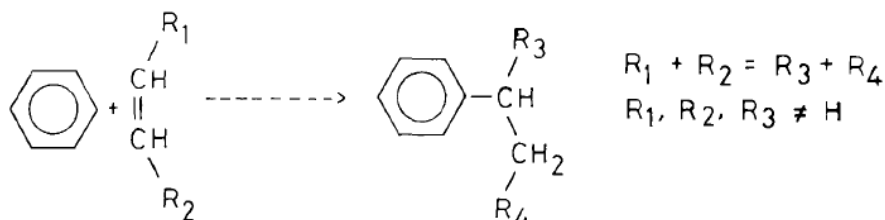


Figure I-3-1 : Exemple d'un alkylbenzènesulfonates linéaire : le 4 C12 -LAS.

Les alkylbenzènesulfonates (ABS, R- Φ -SO₃⁻) sont les premiers détergents anioniques synthétiques, fabriqués industriellement, où le radical R peut être linéaire ou ramifié. Pour des raisons de biodégradabilité, les alkylbenzènesulfonates linéaires (LAS) sont aujourd'hui les plus utilisés [42]. Ces LAS possèdent des propriétés moussantes intéressantes [43]. Ils sont obtenus par sulfonation d'un alkylbenzène, et spécialement du dodécylbenzène. Cette sulfonation sur le noyau benzénique est très facile ; elle peut se faire à l'acide sulfurique, à l'oléum, au SO₃ gazeux. Cette dernière méthode est la plus utilisée ; elle permet une sulfonation rapide, en continu.

➤ **Synthèse d'alkylbenzènesulfonates :**

1. Réaction d'alkylation :



. Conditions opératoires de la réaction d'alkylation :

- La réaction d'alkylation se déroule en présence d'un catalyseur acide de Lewis soit : AlCl₃ ou bien les aluminosilicates.
- Aussi l'alkylation peut se faire, par combinaison d'un noyau aromatique avec un chloroparaffine suivant un rapport molaire de $\frac{\text{benzène}}{\text{Chloroparaffine}} = \frac{1-1.5}{1}$.
- Pour assurer la conversion totale des réactifs, et selon les conditions opératoires de :
 1. Pression = 3 bar,
 2. temps de contact = 5 à 60min.

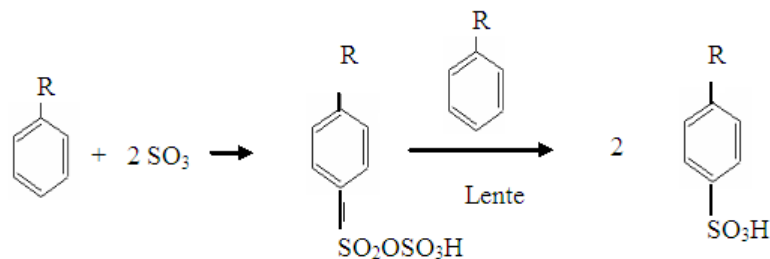
3. la température = 30°C – 90°C

4. présence de $\frac{AlCl_3}{Chloroparaffine} = \frac{0.03}{1} \rightarrow \frac{0.1}{1}$

La réaction s'effectue dans une cascade de trois réacteurs. Mais le passage par les chloroparaffines comme produit intermédiaire n'est pas intéressant industriellement.

2. Réaction de sulfonation :

La réaction de sulfonation peut se dérouler avec l'acide sulfurique, mais on préfère utiliser l'oléum comme agent de sulfonation.



$\Delta H_{\text{reaction de sulfonation}} = -170 \text{ KJ/G.mol} \longrightarrow \text{exothermique}$

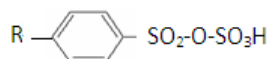
Condition opératoires de la réaction de sulfonation:

Les conditions de sulfonation d'alkyl benzène généralement sont :

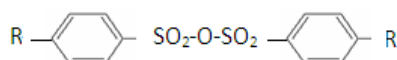
1. $\frac{SO_3}{LAB} = de 1,01 \text{ à } 1,03.$
2. Rapport de dilution du SO₃ dans l'air : de 5,0 à 7,0% volumique.
3. Vieillessement : 30 minutes environ (pendant des conditions de sulfonation).
4. Hydrolyse (stabilisation) : on ajoute l'eau à raison de 1% en poids pour convertir les anhydrides sulfoniques présents dans le produit.

Produits secondaires :

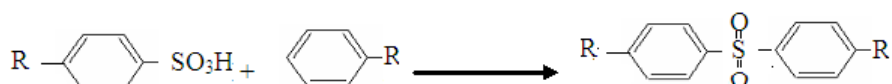
1. L'acide pyrosulfonique:



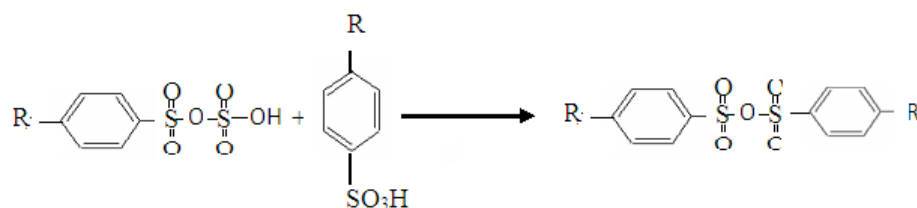
2. L'anhydride sulfonique:



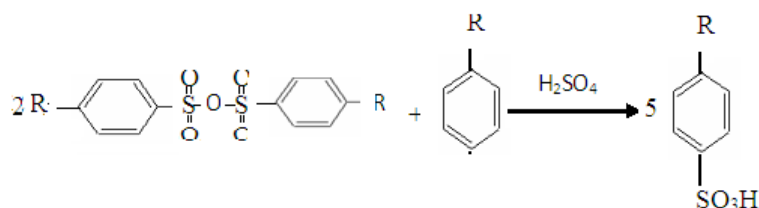
3. Durant la sulfonation, il y a formation des **sultones** suivant ces réactions :



Favorisé à haute température



Aussi



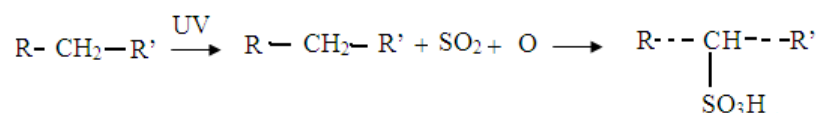
3. Réaction de neutralisation :

On utilise souvent NaOH, pour des raisons de solubilité de produit formé ; Les alkylbenzènesulfonates sont presque toujours présentés sous forme de leur sel de sodium, utilisé dans les lessives ; leur sel d'ammonium ou de triéthanolamine est une base pour les détergents liquides. Enfin, le sel de calcium des tétrapropylbenzènesulfonates est utilisé comme agent émulsionnant dans les formulations phytosanitaires.

I-4-2-2.Paraffinesulfonâtes ou SAS (Secondary Alkane Sulfonâtes) :

➤ Méthode de synthèse :

Les paraffines sont très difficiles à sulfoner ; elles ne sont attaquées ni par l'acide sulfurique, ni par l'oléum, ni par l'anhydride sulfurique. Leur sulfonation est réalisée par réaction photochimique, après activation aux radiations ultraviolettes, en présence d'anhydride sulfureux et air (procédés Hoechst et S.N.P.A). La réaction générale est la suivante :

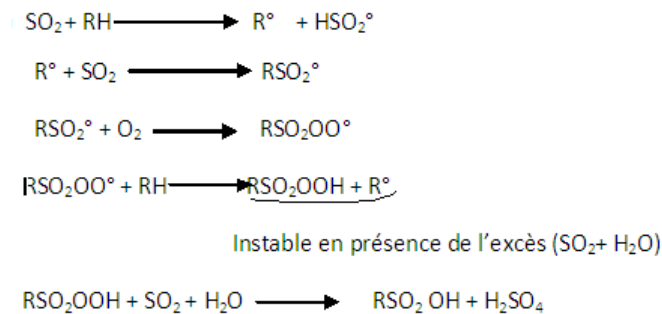


L'obtention des alcanes sulfonâtes, s'effectue par deux voies:

- 1- **Sulfoxydation**, le plus important économiquement.
- 2- **Sulfochloration**.

1. Sulfoxydation:

Comme matières premières, on utilise les paraffines dans (C₁₂-C₁₈), et la présence de mélange (SO₂+O₂). Le mécanisme radicalaire en chaîne, l'initiation se fait par la photochimique :



Conditions opératoires :

$$1. \frac{\text{SO}_2}{\text{O}_2} = \frac{2}{1}$$

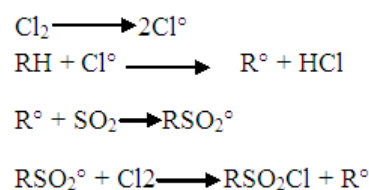
2. température = 30°C – 38°C

2. Sulfochloration :

Mécanisme de la réaction :

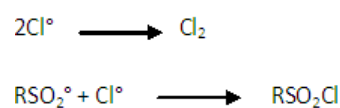
La réaction s'effectue suivant un mécanisme radicalaire en chaîne, qui va s'inhiber par la décomposition photochimique du chlore.

Initiation +propagation :



L'énergie nécessaire pour décomposer le Cl₂ = 250 KJ/mol, donc on peut utiliser les radiations visibles avec une longueur entre 370 nm – 478 nm.

Terminaison :



Conditions opératoires :

La température de procédé = 35- 40°C.

Produits secondaires :

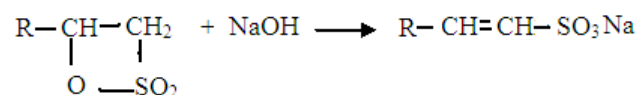
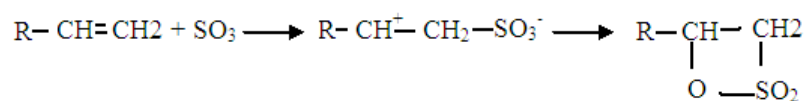
S'il y a des traces de l'oxygène dans le matériau $\approx 70 \text{ mg O}_2/\text{l}$. En présence des alcanes à 20°C + traces d'eau (p.p.m), il peut produire 0.1% - 0.5%, les acides alcanes sulfoniques et l'acide sulfurique. Comme on peut avoir les polysulfonâtes (surtout les disulfonâtes) $\approx 10\%$.

Les paraffinesulfonâtes sont très solubles dans l'eau, très biodégradables ; elles sont utilisées pour la préparation de détergents liquides, en particulier pour le lavage de la vaisselle à la main. La capacité annuelle de fabrication de ces produits en Europe est de l'ordre de 50000 tonnes par an [15,44].

I-4-2-3. α -oléfinesulfonâtes(AOS) :

➤ Méthode de synthèse :

Elles résultent de l'action du SO_3 sur des α -oléfines selon les réactions :



Cette fabrication présente deux difficultés :

1. Au cours de la fabrication, il se forme intermédiairement des sultones dont la toxicité nécessite de grandes précautions.
2. Seules les α -oléfines préparées selon le procédé Ziegler donnent des produits peu colorés et inodores.

Conditions opératoires :

Les conditions opératoires les plus indiquées pour la sulfonation des α Oléfines sont les suivant :

1. Rapport molaire $\frac{SO_3}{\alpha \text{ oléfine}} = 1,06 \text{ à } 1,08$.
2. Rapport de dilution de SO_3 dans l'air : 2,5 à 4,0%.
3. Température de l'eau de refroidissement = 15°C.
4. Durée de la digestion (avant la phase de neutralisation / hydrolyse) : 5 à 10 minutes à 30°C – 35 °C.

Les α - Oléfines sulfonâtes tolèrent l'eau dure mieux que les LAS, mais ne sont pas aussi bons détergents ; ils sont utilisés comme additifs, particulièrement dans des formulations à bas contenu de phosphate : C_{12} - C_{14} en liquide, C_{14} - C_{18} dans des poudres.

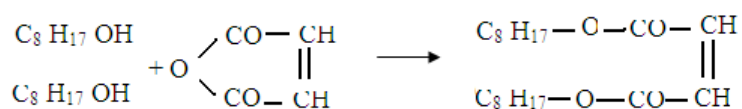
Les α -oléfines sulfonâtes ont des propriétés très semblables à celles des paraffinesulfonâtes ; leur place est de plus en plus importante aux U.S.A. dans la formulation de certains produits liquides, en particulier destinés au lavage des mains.

Les autres dérivés tensioactifs sulfonés importants sont :

- **Les pétroléumsulfonates.**
- **Les lignosulfonates**
- **Les dérivés sulfosucciniques.** Ils sont en général appelés alkylsulfosuccinates et se divisent en plusieurs classes :

I-4-2-4. Les dialkylsulfosuccinates :

Ils sont obtenus par sulfonation au bisulfite d'esters maléiques. Le plus courant est le dioctylsulfosuccinate de sodium ou plus exactement le di (2-éthyléxyl-) sulfosuccinate de sodium obtenu par estérification de l'alcool 2-éthyléxyle par l'anhydride maléique :



Le bisulfite de sodium est fixé ensuite sur la double liaison du maléate d'octyle. Cette réaction en phase hétérogène nécessite la mise en émulsion du maléate d'octyle, émulsion obtenue à l'aide d'un «pied» de dioctylsulfosuccinate.



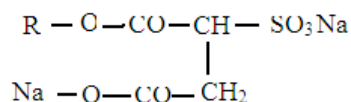
Ce produit, à structure «en flèche» est un excellent mouillant. Dans le domaine pharmaceutique, il est utilisé pour solubiliser la tyrothricine. Il entre dans la composition de certaines lotions au soufre utilisées pour le traitement de l'acné. Il présente en outre des propriétés bactéricides ; il est efficace contre le staphylocoque doré, surtout à pH acide, et contre les bactéries à Gram positif. Il augmente l'action de certains antiseptiques comme le phénol et le chlorure mercurique. En cosmétologie, il entre dans la composition de crèmes à raser sans blaireau, de lotions capillaires et de dépilatoires.

I-4-2-5. Le diethylsulfosuccinate :

C'est un produit cristallisé, qu'il est possible de purifier par recristallisation dans l'alcool. De ce fait c'est un produit de référence, en particulier pour le pouvoir mouillant car rares sont les produits tensio-actifs faciles à purifier.

I-4-2-6. Hémisulfosuccinates :

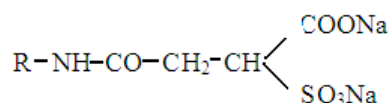
Il s'agit des monoalkylsulfosuccinates de sodium, de formule :



Ce sont essentiellement des détergents doux ; ils entrent dans la composition de shampoings, de laits et crèmes de démaquillage. Ils sont peu irritants pour les yeux. Le sel de sodium du laurylhémisulfosuccinate est un dispersant des savons calcaires ; il est utilisé en savonnerie.

I-4-2-7. Sulfosuccinamates :

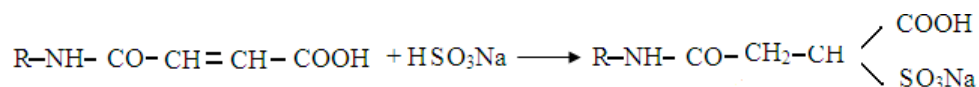
Ce sont des produits tensio-actifs fortement anioniques puisqu'ils possèdent deux groupes solubilisant, un groupe carboxyle et un groupe sulfonate. Ils se rapprochent des hémisulfosuccinates avec l'avantage sur ceux-ci de ne pas être des esters et d'être ainsi plus stables à l'hydrolyse en milieu acide ou en milieu alcalin. Leur formule est :



Ils sont obtenus par réaction d'une amine grasse sur l'anhydride maléique :



L'acide éthylénique obtenu est sulfoné au bisulfite de soude :

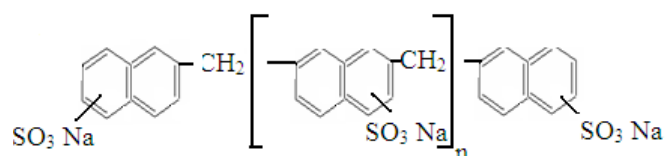


Ces produits sont d'excellents agents moussants, stables en milieu acide (5% d'acide chlorhydrique), en milieu alcalin (10% de soude caustique) et en présence de sels.

Leur application la plus importante est leur utilisation comme agent moussant pour latex naturels ou synthétiques ; ces mousses étant destinées à l'enduction du dos de tapis et de moquettes.

I-4-2-8. Polynaphtylméthanesulfonates :

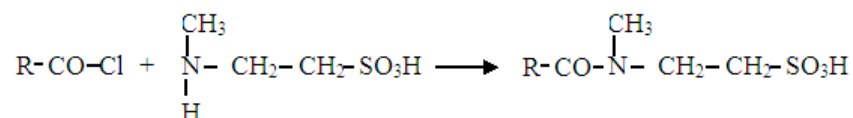
Ils sont obtenus par sulfonation du naphthalène à l'acide sulfurique en présence de formaldéhyde ; ce dernier provoque l'aldolisation du naphthalène et donne un oligomère de formule :



Les polynaphtylméthanesulfonates de sodium sont d'excellents dispersants qui ne possèdent ni activité moussante, ni activité mouillante ou détergente. Ils sont utilisés comme dispersants des colorants, des produits phytosanitaires et pour «adoucir» les tannins naturels.

I-4-2-9. Alkyltaurides :

Obtenus par condensation de la N-méthyltaurine avec un chlorure d'acide gras [1] :



I-4-3 . Les Sulfates:

I-4-3-1. Alkylsulfates:

Les sulfates d'alcools gras ou alkylsulfates viennent tout de suite après les alkylbenzènesulfonates quant à l'importance de leur tonnage. La sulfatation des alcools gras est plus délicate que la sulfonation des alkylbenzènes. A l'origine, cette sulfatation était réalisée à la chlorhydrine sulfurique :

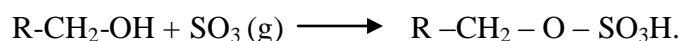


Les alkylsulfates obtenus selon cette méthode contiennent toujours un peu de chlorures dus à la neutralisation de l'acide chloridrique qui n'est jamais totalement éliminé ; par contre leur stabilité au stockage est plus grande que par sulfatation au SO_3 qui provoque la formation d'impuretés dues à son pouvoir oxydant. La sulfatation des alcools au SO_3 gazeux, en continu, est actuellement le procédé le plus fréquent :



➤ Préparation des sulfates :

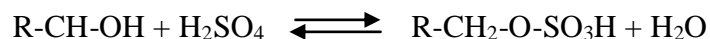
La moitié des esters de l'acide sulfurique, est obtenus par, l'introduction de groupement $-\text{SO}_3\text{H}$, suivant cette réaction générale :



En plus de SO_3 , on a plusieurs agents de sulfatation H_2SO_4 , Oléum, ClSO_3H et $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$.

1. Sulfatation des alcools avec l'acide sulfurique :

La réaction principale est :



Le rendement faible par ce que la réaction est réversible ; plus de réactions secondaires : formation des dialkylsulfates la réaction de déshydratation des alcools pour donner les oléfines, formation des aldéhydes, décomposition pour donner des chaînes carbonées plus petites, les alcools secondaires déshydraté mieux que les alcools primaires.

La sulfatation des alcools non saturés donne des mono-alkylsulfates, dialkylsulfates, alkylédisulfates et éther. La sulfatation s'effectue à 20-40°C, sans excès de l'acide

sulfurique on aura un rendement de 25-55%. Mais avec 100% d'excès d'acide on aura le rendement de 83% avec l'alcool secondaire.

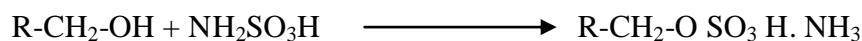
Les alcools sulfates avec le groupement anionique au milieu de la molécule, sont instables, mieux solubles. Bon agents de mouillage, mieux que les alcools sulfates primaires qui sont stables, moins solubles, mais bon détergent.

2. Sulfatation de l'alcool avec l'acide chlorosulfonique :



La réaction est favorisée à basse température $\approx 30^\circ\text{C}$, c'est une réaction complète et rapide. On utilise le chloroforme comme solvant inerte, où bien tétrachlorure de carbone.

3. Sulfatation de l'alcool avec l'acide sulfonique :



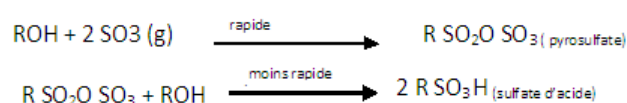
L'acide sulfonique de petite réactivité et de coût de revient élevé par rapport aux autres agents de sulfatation non souhaitables pour la sulfatation des alcools primaires, car il donne de petit rendement avec des produits de mauvaise couleurs, c'est bon de l'utiliser pour la sulfatation des alcools éthoxylates. La réaction de sulfatation des alcools éthoxylates. La réaction de sulfatation s'effectue à $T = 120 - 130^\circ\text{C}$.

4. Sulfatation de l'alcool avec le complexe de Trioxyde de soufre :

Le soufre trioxyde forme facilement des coordinations puisqu'il est l'un des acides de Lewis ; généralement il est instable, et possède des risques durant la préparation, cette méthode n'est jamais utilisée industriellement.

5. Sulfatation de l'alcool avec trioxyde de soufre :

Il est généralement admis que le mécanisme réactionnel de la sulfatation des alcools gras est similaire à celui de la sulfonation des alkylbenzènes avec la formation (rapide) d'un pyrosulfate ; espèce méta stable qui se décompose ensuite (étape moins rapide) en un sulfate acide :



La réaction est extrêmement exothermique avec un ΔH de -150 kJ/gmol .

Les conditions de sulfatation :

1. Rapport Molaire SO_3 / Alcool = 1,02 à 1,03.
2. Rapport de dilution de SO_3 dans l'air : 3 à 5% vol.
3. Température initial de la charge = 30°C pour les alcools en C_{12} (légèrement supérieur a leur température de fusion).
4. Température de la sulfatation, environ 40°C pour la coupe C16-C18.
5. Neutralisation dans la minute qui suit la sulfatation.
6. Réacteur a film à faible temps de séjour pour éviter la décomposition thermique de RSO_3H [15,44].

Les sulfates d'acides gras, du type sulfates d'alkyle avec une partie hydrophobe d'origine oléochimique, sont en général de bons mouillants, de bons moussants, aux propriétés tensioactives très marquées. Toutefois, ils sont sensibles à de fortes concentrations en électrolytes et à la température [43]. Les alkylsulfates les plus courants sont :

I-4-3-2.Les laurylsulfates :

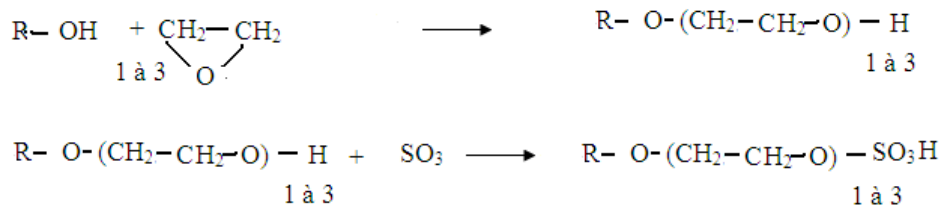
Obtenus à partir de la fraction $C_{12} - C_{14}$ des alcools de coprah, commercialisés sous forme de sels de sodium, d'ammonium, de monoéthanolamine, de monoisopropanolamine, selon le degré de tolérance vis-à-vis de la peau demandé. Ces produits sont utilisés principalement en cosmétique (shampoings, bains moussants, etc.).

I-4-3-3.Les sulfates d'alcool de suif :

Moins solubles et plus concrets, utilisés dans les détergents doux destinés aux lavages délicats (lainages).

I-4-3-4.Alkyléthersulfates :

Les plus courants des alkyléthersulfates sont obtenus par sulfatation d'alcools $C_{12} - C_{14}$ condensés avec 1 à 3 molécules d'oxyde d'éthylène :



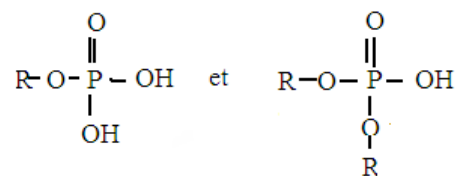
Ces produits sont commercialisés essentiellement dans le domaine cosmétique, sous forme de leurs sels de sodium, ammonium, alkyloamines.

I-4-3-5. Autres produits oxyéthylés sulfaté :

Tous les produits obtenus par condensation de l'oxyde d'éthylène possèdent un groupe terminal alcool primaire et peuvent être sulfatés comme les alcools gras. Lorsque ces produits de condensation un cycle benzénique, comme par exemple les produits obtenus par réaction de l'oxyde d'éthylène sur les alkylphénols, la sulfatation de ces produits au SO_3 ou à la chlorydrique sulfurique conduit non seulement à la sulfatation du groupe alcool mais également à la sulfonation du noyau. Les dérivés sulfonés sur le noyau étant plus agressifs pour la peau, un procédé particulier a été mis au point pour éviter la fixation de groupes sulfoniques sur le noyau : la sulfatation à l'acide sulfamique, procédé qui conduit directement au sel d'ammonium.

I-3-4. Les phosphates :

Les phosphates de monoalkyles et de dialkyles sont des agents de surface anioniques. Ils ont les formules générales :



Les phosphates avec des chaînes hydrophobes compris entre C16-C18, sont utilisés comme agents antimousses pour les machines à laver. Ces dérivés sont parfois incorporés dans les matières plastiques car ils ont des propriétés stabilisantes et antistatiques [36].

I.5. Traitement des effluents chargés en métaux lourds :

Différentes technologies de récupération des métaux toxiques à partir des effluents industriels sont applicables et peuvent être regroupés arbitrairement en sept catégories distinctes [45] :

1. Précipitation et coprécipitation
2. Adsorption et biosorption
3. Séparation par membranes
4. Extraction par solvant
5. Échange d'ions
6. Electrodeposition et électrocoagulation
7. Cimentation

I.5.1 .Précipitation et coprécipitation :

La précipitation est de loin la méthode la plus commune pour l'enlèvement des métaux des eaux industrielles. La méthode de précipitation la plus couramment utilisée pour enlever les métaux des eaux usées consiste à les précipiter sous forme d'hydroxydes. La procédure habituelle est l'ajout de produits chimiques tels que la chaux (CaO ou Ca(OH)_2), NaOH et NH_4OH . La plupart des métaux d'intérêt (cobalt, cuivre, cadmium, nickel, manganèse, etc.) précipitent à un pH supérieur à six ou sept, permettant une certaine séparation du fer ferrique qui précipite à un pH inférieur à cinq.

La précipitation des métaux par les carbonates ou par les sulfures est une alternative efficace au traitement par les hydroxydes. Dans le cas du nickel et du zinc, il n'y a aucun avantage à utiliser les carbonates au lieu des hydroxydes. En revanche, la précipitation des carbonates est meilleure dans le cas du cadmium et du plomb.

La précipitation par sulfures se réalise normalement avec des réactifs tels que : Na_2S , NaHS , H_2S ou FeS . Des procédés de précipitation par sulfures sont commercialement disponibles pour épurer des effluents industriels. En milieu acide, la solubilité plus faible des

sulfures de cadmium, cobalt, cuivre, chrome, nickel, manganèse, zinc, etc., permet d'atteindre des concentrations plus faibles que celles obtenues par précipitation avec les hydroxydes.

La coprécipitation est souvent un moyen efficace pour l'enlèvement des métaux dans les effluents. Un métal souvent utilisé pour la coprécipitation est le fer, ajouté sous forme de FeCl_3 , de FeSO_4 . Les sels d'aluminium peuvent aussi être employés. La séparation des floccs formés lors de la coagulation, généralement de faible granulométrie, se réalise par floculation, décantation et filtration. Il faut généralement avoir recours à un polymère lors de la floculation pour favoriser l'agglomération des floccs. Des particules lourdes et de plus grandes tailles favorisent la décantation. La séparation des particules est alors facilitée.

I.5.2. Adsorption et biosorption :

De nombreuses études ont abordé le principe de l'adsorption comme technique d'enlèvement des métaux en solution. La nature des adsorbants testée est particulièrement variée tant du point de vue des adsorbants organiques qu'inorganiques. Par exemple, l'adsorption du plomb est possible sur un gel d'oxyde de fer ou d'oxyde d'aluminium proposa une colonne à bulles avec du chlorure ferrique et de la soude pour récupérer le plomb. L'utilisation de pneus déchiquetés jumelée à un système d'ajustement du pH à la chaux permet l'enlèvement des métaux traces comme le plomb, le cuivre, le zinc, le chrome et le cadmium sous une concentration de 0,1 ppm.

D'autres produits ont été utilisés et mentionnés dans la littérature : le sable, l'utilisation de sels d'ammonium et d'agents complexants à base de cellulose, l'adsorption sur charbon activé ou sur un mélange de charbon et de pyrite. D'autres produits tels que les particules de fer le gravier ou la brique broyée ont aussi été utilisés.....

L'utilisation de sous-produits de l'industrie agroalimentaire pour l'adsorption de métaux a été également évaluée. Par exemple, des travaux de recherche ont porté sur la capacité de fixation des métaux des écailles d'arachides, des noix de coco, des résidus de maïs, de la pelure d'oignons, des feuilles de thé et de la poudre de café, ainsi que des résidus de canola.

La biosorption implique l'utilisation de biomasse vivante ou morte et/ou leurs dérivés lesquels adsorbent les ions métalliques avec les ligands ou les groupes fonctionnels situés sur la surface externe des cellules microbiennes. Chez certains micro-organismes, l'enlèvement des métaux peut également se faire par bio-absorption, appelée également bioaccumulation.

La capacité de fixation des métaux de divers types de biomasses (bactéries, levures, moisissures, algues marines et d'eaux douces) a été étudiée.

Divers biosorbants commerciaux très performants ont été proposés, tels que le BIO-FIX, le AMT-BIOCLAIM et l'AlgaSORB. Il est également envisageable d'employer des biosorbants non-commerciaux préparés à partir de diverses autres biomasses microbiennes (algues, bactéries, moisissures, levures) pour l'enlèvement d'ions métalliques en solution. À cet effet, VOLESKY et HOLAN ont préparé une excellente synthèse sur l'utilisation de micro-organismes pour la biosorption des métaux. Il faut noter toutefois que le pH de l'effluent a de l'influence de manière importante sur la capacité de fixation des métaux par les biomasses. Ainsi, habituellement la capacité de biosorption diminue appréciablement lorsque l'acidité de l'effluent augmente.

I.5.3. Séparation par membranes :

L'osmose inverse et l'électrodialyse sont deux procédés utilisant des membranes semi-perméables applicables à la récupération des ions métalliques. Dans le cas de l'osmose inverse, le taux d'enlèvement se situe entre 95 et 98 % avec une membrane à base d'acétate de cellulose.

En électrodialyse, des membranes (alternance de membranes cationiques et anioniques) sélectives s'inspirent entre les électrodes dans des cellules électrolytiques. Un courant électrique continu fait migrer les ions pour permettre la récupération des métaux. Le polystyrène sulfoné constitue généralement les membranes sélectives aux cations.

Les techniques de séparation par membrane se prêtent bien aux solutions diluées comme les eaux de rinçage. La littérature montre que ces procédés ont été appliqués pour l'enlèvement et/ou la récupération de divers métaux dont Ag, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni et Zn. Les membranes sont, dans certains cas, fragiles mécaniquement et vulnérables à la dégradation par corrosion ainsi qu'à l'oxydation. Une séparation efficace nécessite également l'élimination de particules insolubles ou en suspension, lesquelles bloquent la surface de la membrane.

I.5.4. Extraction par solvant :

L'industrie métallurgique utilise l'extraction par solvant depuis de nombreuses années pour un large domaine de séparations. Cette technique est aujourd'hui employée pour l'enlèvement des métaux solubles des eaux usées contenant notamment : cadmium, chrome, cobalt, cuivre, nickel, molybdène, uranium, vanadium, zinc, etc. La séparation se réalise en contact avec une phase organique immiscible pour former des sels ou des composés complexés (liés), lesquels donnent une distribution de solubilité favorable entre la phase aqueuse et organique. Différents types de réactifs sont utilisables pour l'extraction : les acides carboxyliques, les amines aliphatiques ou aromatiques, les acides aminés, les phosphates d'alkyl, les composés phénoliques. Certaines études ont porté sur les mécanismes de réaction des interactions entre le métal et l'agent organique et sur les conditions d'extraction.

La récupération des métaux transférés dans la phase organique et la régénération du solvant s'effectue habituellement à l'aide d'une solution aqueuse d'acide diluée ou encore, par précipitation des métaux directement dans la phase organique.

L'enlèvement non sélectif de contaminants métalliques dans des solutions aqueuses peut être obtenu avec toute une gamme de réactifs organiques. D'autre part, l'enlèvement sélectif de certains métaux peut également être accompli avec certains autres produits organiques. Par exemple, le cuivre peut être extrait avec les agents oximes LIX622, LIX63, LIX64 et le KELEX 100. De nouveaux réactifs prometteurs ont également été proposés dernièrement pour l'extraction sélective d'autres métaux, tels que le Cd, Co, Cr et le Zn. Notons, à titre l'exemple, l'emploi du DS5846 (bisdithio-phosphoramine substitué) pour la récupération sélective du zinc dans des solutions mixtes.

I.5.5. Échange d'ions :

Les échangeurs d'ions sont des substances insolubles possédant dans leur structure moléculaire des groupements acides ou basiques capables de permuter, sans modification de leur structure physique, les ions positifs ou négatifs fixés à ces groupements. Les premiers échangeurs d'ions utilisés étaient des substances naturelles à base de silico-aluminates (zéolites, argiles, etc.). De nos jours, les échangeurs d'ions les plus utilisés, appelés aussi résines, sont principalement de nature organique. Pour l'extraction des métaux, le transfert de cations de la solution se fait habituellement avec le groupement sulfonique ($\text{SO}_3\sim\text{H}^+$) d'une résine en polystyrène, ou encore, par une résine chélatante avec groupement iminodiacétique.

La régénération de la résine s'effectue avec un traitement à l'acide [107]. L'échange d'ions a récemment reçu une attention considérable pour la séparation et la concentration d'une variété de métaux des eaux usées. Les développements touchent surtout l'industrie du placage et de transformation des métaux pour l'enlèvement du chrome, du cobalt, du cuivre, du cadmium, du nickel, du fer et du zinc. Ils existent toute une gamme de résines échangeuses d'ions sur le marché (Amberlite, Duolite, Dowex, etc.) présentant des caractéristiques distinctes et-pouvant être utilisées pour le traitement de différents types d'effluents contaminés en métaux. L'article présenté par DUYVESTEYN fait état des développements récents en matière de résines échangeuses d'ions.

I.5.6. Electrodeposition et électrocoagulation :

L'électrodeposition est une technologie bien établie et largement employée dans les industries minière et métallurgique (lixiviation en tas, drainage minier, etc.), de transformation des métaux (déchets de placage et de finition des métaux), d'électronique et électrique pour l'enlèvement et/ou la récupération des métaux en solution. Plusieurs métaux présents dans les effluents peuvent être récupérés par électrodeposition utilisant des anodes insolubles dont Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn et Zn.

En règle générale, l'électrodeposition s'applique pour un effluent ayant une contamination simple (un seul métal) avec une concentration d'au moins un pour cent massique. Lorsque l'effluent à épurer contient moins d'un pour cent, certaines modifications du procédé doivent avoir lieu au procédé afin de permettre un enlèvement efficace sans nécessiter une consommation excessive d'énergie. Ces modifications consistent à la mise en place d'électrodes à grande surface, d'électrodes rotatives, d'électrodes à lit fluidisé et d'autres améliorations dans la géométrie des électrodes pour améliorer la cinétique de déposition.

L'électrocoagulation est une autre approche utilisant un courant électrique afin d'enlever plusieurs métaux en solution (Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Ra, Zn, etc.) [114]. En fait, les systèmes de traitement par électrocoagulation peuvent être efficaces pour enlever les solides en suspension, les métaux dissous, les tannins et les colorants. Les contaminants présents dans les eaux usées sont maintenus en solution par des charges électriques. Lorsque ces ions et les autres particules chargées de l'effluent sont neutralisés avec des ions de charges opposées fournis par un système d'électrocoagulation, ceux-ci deviennent déstabilisés et précipitent sous une forme habituellement très stable. Les spécifications exactes du système sont établies en fonction des contaminants à éliminer et de la charge hydraulique désirée. Ils

existent sur le marché diverses configurations d'électrodes (anodes et cathodes) incluant les plaquettes, les sphères, les cylindres, les grillages et les systèmes tubulaires. Des résultats forts intéressants ont été obtenus pour le traitement de divers types d'effluents (effluents d'électroplaque, drainage minier acide, effluents de procédés de lixiviation, etc.) . Toutefois, contrairement aux procédés d'électrodéposition, l'électrocoagulation s'applique principalement à des effluents faiblement chargés en métaux, soit habituellement des concentrations inférieures à 200 ppm.

I.5.7. Cimentation :

La cimentation est un type de précipitation impliquant un mécanisme électrochimique. Dans ce processus, un métal possédant un potentiel d'oxydation plus élevé passe en solution (ex. oxydation du fer métallique (Fe^0) en Fe^{2+}) en remplacement d'un métal ayant un potentiel d'oxydation moins élevé (ex. réduction du Cu^{2+} en Cu^0). Les conditions thermodynamiques nécessaires à la cimentation peuvent être établies en considérant les potentiels de réduction des espèces impliquées dans la réaction. Ainsi, pour chaque réaction :

$$\text{Mn}^+ + ne = \text{M} \quad (1)$$

Le potentiel de réduction est donné par la relation :

$$E = E^\circ - (RT/nF) \times \ln (a_M/a_M^{n+}) \quad (2)$$

Où « E° » est le potentiel de réduction standard du métal « M » et « a_M » et « a_M^{n+} » représentent respectivement les activités du métal et de l'ion métallique. Par convention l'activité du métal pur équivaut à 1, ainsi :

$$E = E^\circ + 2.303 \times (RT/nF) \times \log (a_M^{n+})$$

Le cuivre constitue le métal le plus fréquemment séparé par cimentation. Toutefois, les métaux précieux (Ag, Au et Pd), aussi bien que As, Cd, Ga, Pb, Sb et Sn, peuvent également être récupérés de cette manière. Les métaux utilisés pour la cimentation (Al, Fe, Mg et Zn) se présentent habituellement sous forme de grenailles ou encore de poudres. Les rendements de séparation se situent normalement entre 70 % à plus de 99 % selon les systèmes de traitement des effluents considérés.

I-6. Le choix de l'agent tensioactif anionique en fonction des métaux à extraire :

- ❖ Les trialkylthiophosphates ont été utilisés pour l'extraction d'un certain nombre de métaux de H_2SO_4 et HCl ; alors que les dialkyldithiophosphates, pour l'extraction d'Uranium, Rhénium et le Mercure [46-51].

- ❖ On note plusieurs études qui se rapportent à l'extraction du cadmium, mais en milieu légèrement acide. Cependant, dans la plupart des procédés industriels, le cadmium se trouve en milieu acide à un pH inférieur à 2. Ces dernières années, deux nouveaux composés organophosphiniques sont apparus sous les noms commerciaux de Cyanex 302 et Cyanex 301. Ce sont respectivement les acides mono et dithioalkylphosphiniques. La substitution de l'atome d'oxygène dans le composé analogue Cyanex 272 (acide alkylphosphorique) par le soufre fait que l'extraction pourrait se faire à pH faible. Les premières applications de ces extractions ont été reportées par Rickelton et al. [52] et comparaient la sélectivité du Cyanex272, Cyanex 302 et le Cyanex 301 dans l'extraction du Zinc.

- ❖ Des études [53] faites sur la caractérisation des solutions sulfates commerciaux, et leur capacité d'extraction de quelques ions métalliques (Fe, Zn, Cu, Co, et Ni). Tait [54] a étudié l'extraction de quelques ions métalliques par un mélange d'extractants cyanex 301 et cyanex 302 avec Aliquat 336. Le cyanex 301 a été aussi utilisé pour extraire l'Indium(III) [55].

- ❖ L'extraction par solvant du Sb(III), Bi(III), Pb(III) et Sn(IV) avec le cyanex 301 a été reportée par Facon et al [56].

- ❖ Les composés thiophosphiniques sont capables d'extraire le cadmium d'un milieu aussi complexe que l'acide phosphorique. L'élimination du cadmium est réalisée sans

avoir recours à un traitement préalable de ces solutions. La cinétique est très rapide et les performances sont très bonnes [57].

- ❖ Pour évaluer l'effet de la réaction interfaciale sur la vitesse de l'extraction du cuivre des terres rares par N-8 quinolyl – p – dodecyl benzène sulfomamide et des terres rares les terres rares par l'acide bis (éthyle hexyl) phosphoric (D2 EHPA), un contacteur membranaire singulier (une seule fibre) a été utilisé [58-59].
- ❖ Par ailleurs, les études menées sur un hydroxamate cyclique (figure I-13), ont révélé que ce ligand était capable de complexer plusieurs ions lanthanides : (Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III)) et qu'il sensibilisait efficacement le Tb(III). Ces complexes ont d'ailleurs pu être isolés et caractérisés par diffraction de rayons X [60 ,61].

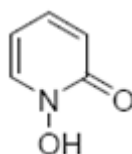


Figure I-13 : 1,2-HOPO

- ❖ Le tripode proposé par les travaux, nous a semblé être une structure de base idéale pour nos composés (Figure I-14). Il a été montré que la disposition des bras permettait de former des complexes ferriques de grande stabilité ($\log K = 28.1$).

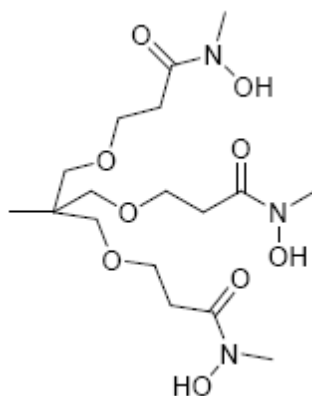
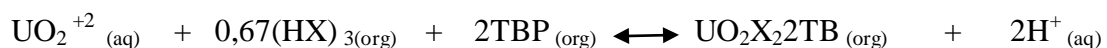


Figure I-14 : Le tripode proposé par Sun et Martell

- ❖ Les surfactifs anioniques et en particulier les dioctyl éthyl sulfonâtes dicarboxylate de sodium sont des complexes peu stables, pour améliorer la rétention, il faudrait utiliser des

complexes plus stables ayant des propriétés tensio-actives avec des fonctions amines et carboxyliques et deux chaînes d'au moins 6 carbones dans chacune d'elles [62]. Le cadmium donne un complexe de stœchiométrie 1: 1 et de pK $3,2 \pm 0,1$ avec le dioctyl éthyl sulfonâtes dicarboxylate de sodium, Cette valeur est supérieure à celle que l'on obtient avec des surfactifs cationiques mais moindre que celle que l'on obtient pour le mercure. En ce qui concerne le cadmium, seuls les complexes anioniques sont donc à envisager.

- ❖ D'autres travaux concernent l'extraction de l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique à l'aide du tri-n-butylphosphate pour l'élimination de l'ion Uranyle [63]. Cette méthode est très efficace et permet d'éliminer 99,8% d'Uranyle de l'acide phosphorique.
- ❖ Les acides octylpyrophosphorique, di (2-éthylhexyl) phosphorique et d'octylphénylphosphorique ont été utilisés pour élimination des ions U(VI), In(II), Fe(III), Cr(III), Cd(II) et Cu(II). [64].
- ❖ Une méthode d'extraction complète de l'ion U(VI), montre l'effet de synergie d'un mélange de complexants- bipolyurèthane en présence d'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique dans o-dichlorobenzène et du tri-n-butylphosphate [65].



- ❖ Une méthode d'extraction du Fe(II et III) et l'uranium(IV et VI) contenus dans l'acide phosphorique et perchlorique par l'octadécylhydrodiphosphorique(O.H.D.P) a été proposer. L'extraction de U(VI) en milieu acide phosphorique dépend fortement de l'acidité, elle devient quasi nulle à partir d'acide phosphorique à 8 moles/l ; l'extraction de U(IV) est total, elle ne dépend pas de l'acidité, ni de la température ; l'extraction de Fe(III) dépend de l'acidité mais peu de la température ; Fe(II) est très peu extrait[66].
- ❖ Dans le procédé Adex, basé sur la technique d'extraction par solvant pour éliminer de l'acide phosphorique des plusieurs métaux lourds tels que le Cd, Cu, Pb, Hg, l'agent

d'extraction est un ester de type dialkyldithio-phosphorique (bis-2-éthylhexyldithiophosphorique). Par addition de 0,05 à 0,3% de cet agent, il se constitue une phase organique contenant des complexes insolubles facilement séparables de l'acide phosphorique [67-70].

- ❖ L'ultrafiltration assistée par les micelles a été utilisée pour la récupération des ions de plomb(II) en milieu acide (phosphorique et perchlorique) à la température 318 K. Le dodécylsulfate de sodium (SDS) a été choisi comme agent tensioactif. Le taux d'extraction avoisine 99% [71]. Plus le cation n'est pas chargé, mieux il est retenu par la micelle. Pour les cations de même valence, en particulier les divalents, il n'y a pas une nette différence entre leur rétention par les micelles de dodécylsulfate de sodium (SDS) [72].
- ❖ Néanmoins, en comparant la constante d'échange K_e ($\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$)=1,39 à celle des autres métaux : K_e ($\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$) =1,07 et K_e ($\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$)=0,86, on obtient un certain ordre d'affinité pour les micelles : $\text{Pb}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Le même rang a été obtenu dans le cas d'un échange de ces ions métalliques sur une résine comportant des groupements sulfoniques [73].
- ❖ Le choix d'une tête polaire dérivée de l'acide tartrique a été motivé par la mise en évidence des propriétés complexantes intéressantes d'acides carboxyliques polyhydroxylés tels que, l'acide gluconique, l'acide glycérique et l'acide thréonique vis-à-vis de lanthanides trivalents [74].
- ❖ L'utilisation de micelles anioniques permet aussi une solubilisation des cations métalliques en pseudophase micellaire par interactions électrostatiques entre les têtes polaires du tensioactif et les cations. Le tableau (I-2) présente quelques exemples issus de la littérature.

Tableau I-2: Extraction micellaire de cations métalliques.

Polluants extraits	Tensioactifs	Taux de récupération	Référence
Ni(II) et Co(II)	SDS	≈ 100%	[75]
Ni(II), Cu(II), Zn(II) et Cd(II)	DCMA-3Na	De 70 à 100%	[76]
Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) et Cd(II)	Sulfonates d'alkylbenzènes Linéaires	De 70 à 100%	[77]
Cd(II)	Mélanges SDS+Brij 35 ou SDS+Triton X100	De 85 à 100%	[78]

- ❖ Les résultats d'extraction des ions métalliques sur des solutions polluées par du plomb, du cadmium, du nickel ou du chrome sont très prometteurs. Les taux d'extraction variant de 50 à 90%. Les meilleures performances étant obtenues pour le plomb. Les rendements d'extraction pour chaque cation sont rassemblés dans le tableau (I-3).

Tableau 1: Pourcentages d'extraction maximale des métaux.

Tensioactifs	Taux d'extraction			
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Cr ³⁺
anioniques				
SDS	86	68	55	49
SDBS	90	70	59	51

❖ Dans le cadre d'une application industrielle, la concentration minimale en surfactifs permettant une séparation efficace est un paramètre important [79-80]. La rétention de l'ion Cu^{2+} par le SDS, est liée à la micellisation. En effet, la fraction en surfactifs sous forme de micelles croît avec la concentration totale en surfactifs. Il est donc nécessaire que le surfactif ait une concentration supérieure à la CMC pour obtenir une efficacité suffisante (environ 10 fois la CMC).

Chapitre II. Partie pratique

II.1. Objectif de la recherche et problématique

II-2. Synthèse d'un ester à base d'anhydride maléïque

II.2.1. Préparation de la matière première

II.2.2. Alkénylation de l'anhydride maléïque par le décène-1

II.2.3. Estérification de l'anhydride décanylmaléïque par l'éthylèneglycol

II.2.4. Neutralisation de l'acide bi-décanylmaléiate d'éthyl par de la soude

II.2.5. Détermination de la concentration micellaire critique (CMC) du sel d'acide bi-décanylmaléiate d'éthyl.

II.1.Objectif de la recherche et problématique :

Les rejets industriels de métaux lourds constituent un grand problème pour l'environnement qui est lié, en particulier, à la toxicité de certains éléments chimiques. De ce fait, l'élimination sélective des cations métalliques hydrosolubles représente un enjeu important. Dans un concept de "dépollution" une approche originale fait intervenir la possibilité de complexer le métal.

Le projet que nous développons actuellement au sein du laboratoire de synthèse pétrochimique de l'Université de Boumerdès se situe dans le domaine de la chimie macromoléculaire, en synthétisant l'un des dérivés de l'anhydride alkénylmaléique, appartiennent à la famille des esters capables de complexer des cations métalliques. Comme matière première, il a été utilisé une α -oléfine en C₁₀ obtenue par déshydratation du décanol.

L'échange d'ions dans de nombreux cas, peut être une excellente technique de traitement pour les solutions très diluées en métaux lourds. Il est donc nécessaire que la molécule présente des groupements fonctionnels susceptibles de former des complexes stables avec le cation métallique à récupérer. Parmi ces molécules, on peut citer : les sulfonâtes, les carboxylates, amines,... etc.). Différentes molécules hydrosolubles, contenant des groupements échangeurs d'ions ont été utilisées, selon l'espèce métallique que l'on veut récupérer.

L'agent complexant doit répondre aux exigences suivantes :

1. Une bonne stabilité du complexe formé.
2. Une bonne solubilité en milieu aqueux.
3. Une bonne récupération pour le métal choisi.

II-2. Synthèse d'un ester à base d'anhydride maléique :

L'ester à base d'anhydride maléique qui appartient à la famille d'agents tensioactifs anioniques, type carboxylates (succinates or succinimides) trouve de nombreuses applications pratiques, et peut être obtenu en trois étapes : [81 ,82]

- ❖ la première est une réaction d'alkénylation : entre l'anhydride maléique, et une mono ou poly- oléfine dans le but d'obtenir l'anhydride alkénylmaléique.
- ❖ La deuxième étape est une :
 - Réaction d'estérification d'alkénylmaléique par un alcool gras, ou un polyalcool pour l'obtention d'un mono, ou polyesters.
 - Réaction d'amidation de l'anhydride alkénylmaléique pour l'obtention des amides.
- ❖ La troisième étape est une réaction de neutralisation de produit de l'estérification ou de l'amidation par de la soude caustique.

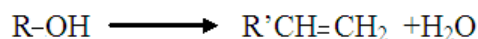
II.2.1.Synthèse de l'anhydride dècanylmaléique :

La réaction d'alkénylation est une simple condensation entre l'anhydride maléique et dècène-1, issu de la déshydratation de dècanol-1.

II.2.1.1. Préparation de la matière première :

❖ Déshydratation de dècanol-1 :

La déshydratation s'effectue selon la réaction générale suivante :



❖ Réactifs utilisés :

1. Dècanol-1 à 99,99% de pureté.
2. Catalyseur (alumine granulée activée)

❖ *Activation de catalyseur :*

L'activation a été réalisée au bout de 2 h dans l'installation présentée dans la figure (II-1). L'alumine granulée a été dispersée dans un tube puis portée à 500°C dans un four électrique cylindrique. Après, on fait passer de l'eau distillée avec un débit de 2 gouttes /seconde durant 1 h et on laisse sécher le catalyseur obtenu.

❖ *Déroulement de l'expérience :*

La déshydratation a été réalisée en présence de l'alumine activée dispersée dans un tube d'un four électrique. La couche catalytique est préchauffée à 320 -380°C. On introduit ensuite l'alcool primaire (décanol-1), à un débit de 2gouttes par seconde afin d'éviter un retour d'alcool à l'entrée de four. On récupère le produit principal (dècène-1) à la sortie de four, mélangé avec l'eau issue de la déshydratation .Les gaz formés au cours de la réaction sont rejetés vers l'atmosphère. Le schéma de l'installation esT représenté par la figure suivante.

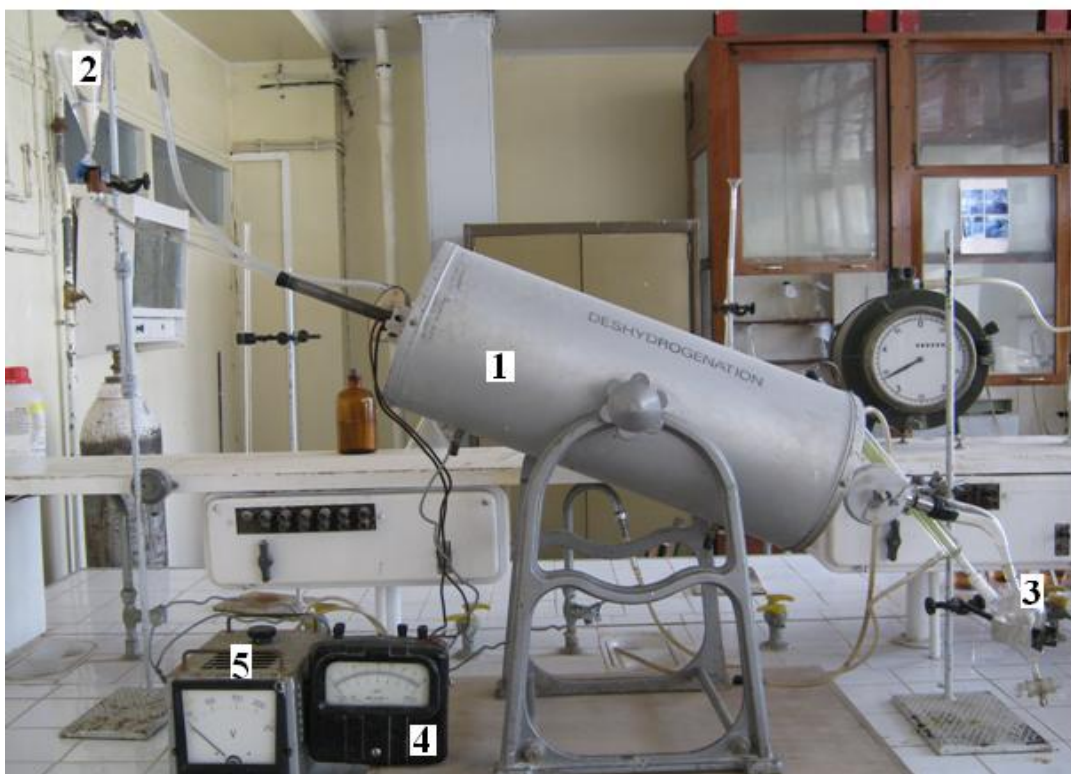


Figure II-1 : Schéma de l'installation de déshydratation de décanol-1

1 : Four

2 : Alcool à déshydraté

3 : Produit de la déshydratation

4 : Indicateur de la température

5 : Source de chauffage.

❖ **Produits formés :**

La déshydratation est une réaction d'élimination d'une molécule d'eau de l'alcool pour donner une oléfine.

❖ **. Caractérisation de décène-1 :**

Le produit issu de la déshydratation est une oléfine liquide visqueuse de mauvaise odeur et d'une coloration jaunâtre (figure II-2) et représente la phase organique. La phase aqueuse est constituée d'eau issue de la déshydratation.



Figure II-2: Produit obtenu lors de la déshydratation du décanol-1

1 : La phase organique (décène-1)

2 : La phase aqueuse

• **Indice d'iode :**

Mode opératoire :

Le test d'indice d'iode est nécessaire afin de déterminer la quantité d'oléfine produite. Pour cela, on prend une prise de 0,1 à 0,2 g de notre produit issu de la déshydratation avec une précision 0,0002 g dans une fiole conique de 500 ml. On y ajoute 10 ml d'un mélange (50 % d'éthanol + 50 % éther diéthylique) et on mélange jusqu'à dissolution. On ajoute ensuite 20 ml à 0,2N d'une solution d'iode alcoolique (dissout dans l'éthanol) puis 250 ml d'eau distillée et on ferme à l'aide d'un bouchon rodé. On mélange énergiquement et on titre l'excès d'iode

par une solution de thiosulfate de sodium à 0,1 N. À la fin de titrage, on ajoute 2 à 3 ml de solution d'amidon à 0,1 %. On continue le titrage jusqu'à décoloration de la solution. On réalise un essai à blanc sans ajouter notre produit. On calcule l'indice d'iode comme suit :

$$I_1 = \frac{(V_2 - V_1) \cdot 0,012969 \cdot 100}{0,1}$$

I_1 : indice d'iode.

V_2 : volume (ml) de thiosulfate de sodium dépensé lors de titrage.

V_1 : volume (ml) de thiosulfate de sodium dépensé lors de titrage de l'essai à blanc.

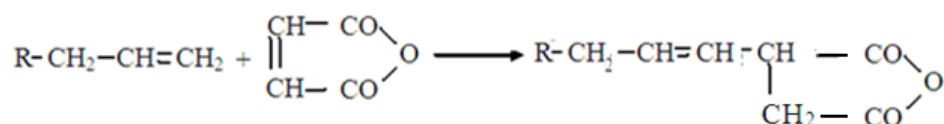
Les résultats obtenus sont portés dans le tableau II-1 :

Tableau II-1 : Rendement en dècène-1

Echantillon	Indice d'iode	Rendement en oléfines [%]
I	178,09	98,16
II	179,80	99,11
III	181,02	99,78

II.2.1.2. Alkénylation de l'anhydride maléique par le dècène-1 :

La réaction d'alkénylation s'écrit :



❖ Réactifs utilisés :

1. Anhydride maléique
2. Dècène-1

❖ Déroulement de l'expérience :

En qualité de la matière première, il a été utilisé le dècène-1 (obtenu par déshydratation de décanol-1) et l'anhydride maléique. La réaction se déroule en milieu inerte dans un réacteur tétracol muni d'un agitateur électrique et d'un réfrigérant ascendant, dans lequel la

température est maintenue à 55 °C par un thermostat afin d'éviter la recristallisation de l'anhydride maléique non réagit (figure II-3).

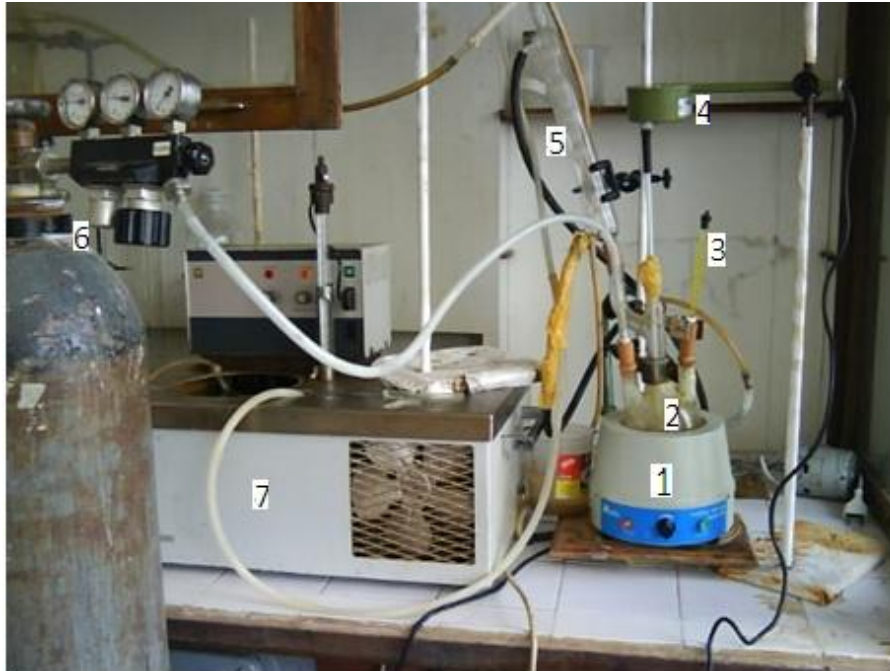


Figure II-3: Schéma de l'installation d'alkénylation de l'anhydride maléique par décène-1

- 1 : Chauff ballon
- 2 : Réacteur
- 3 : Thermomètre
- 4 : Agitateur électrique
- 5 : Réfrigèrent
- 6 : Bouteille de gaz inerte (azote)
- 7 : Bain thermostatique

La réaction est réalisée à la température 190 °C, pendant 24 heures sous un rapport molaire décène-1 /anhydride maléique = 1/2. Au début, les réactifs sont introduits en quantités équimolaires. Au bout d'un certain temps (quelques heures), on ajoute encore 1 mole d'anhydride maléique.

❖ Purification de produit d'alkénylation :**1. Lavage a l'hexane**

A la fin de la réaction d'alkénylation, la masse réactionnelle est refroidie jusqu'à 65°C, tout en ajoutant la quantité équivalente de n-hexane. La solution obtenue est ensuite filtrée pour éliminer les résines issues des réactions de condensation et l'anhydride maléique non réagit. Le filtrat est ensuite soumis à une distillation pour éliminer le solvant.



Figure II-4 : Schéma de l'installation de la distillation de produit d'alkénylation

- 1 : source de chauffage
- 2 : L'échantillon à distiller
- 3 : Thermomètre
- 4 : Gaz inerte (azote)
- 5 : Réfrigèrent
- 6 : Ballon de récupération de l'hexane

2. Lavage au benzène :

Finalement, on ajoute 100 ml de benzène et la masse réactionnelle est distillée sous vide (2 mm Hg) en présence d'un flux d'azote pendant 2 heures à 75-110 °C, afin d'éliminer complètement le solvant et les traces de l'anhydride maléique non réagit. L'installation est représentée par la figure II-5.

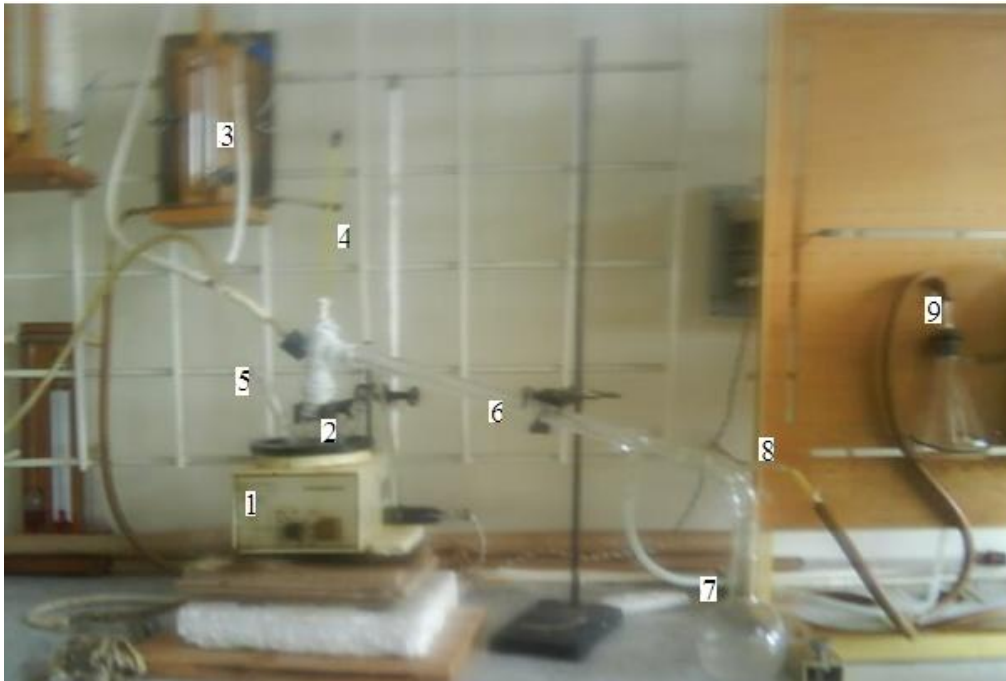


Figure II-5 : Schéma de l'installation de distillation sous vide du produit d'alkénylation

- 1 : Source de chauffage
- 2 : L'échantillon à distiller
- 3 : Manomètre à mercure
- 4 : Thermomètre
- 5 : Gaz inerte (azote)
- 6 : Réfrigérant
- 7 : Ballon pour récupérer les fractions
- 8 : Pompe à vide
- 9 : Système d'absorption

❖ **Caractérisation de produit d'alkénylation :**

Après refroidissement sous vide de la masse réactionnelle, nous obtenons un liquide visqueux de couleur marron miel : s'est l'anhydride décanylmaléique.



Figure II-6 : Représentation de l'anhydride dècanylmaléique à 58%

- **Indice de saponification :**

Définition :

L'indice de saponification est le nombre de mg de KOH nécessaires pour la neutralisation des acides libres et pour hydrolyse 1g de composé. On se sert aussi de l'équivalent de saponification qui est la quantité de composé à saponifier par un équivalent gramme de KOH. Cette dernière caractéristique s'applique principalement dans l'industrie de matières grasses car elle mesure le poids moléculaire moyen d'esters présents à condition que ceux-ci, soient neutres et que la matière présente 1% d'insaponifiés.

Réactifs :

- KOH alcoolique 0,5 N
- Phénolphtaléine 0,1%
- HCl 0,5 N

Mode opératoire :

On prend un échantillon 1-2 g avec une précision de 0,0002 g dans une fiole de 250 ml. On ajoute 25ml d'une solution de KOH alcoolique à 0,5 N. On place un réfrigérant et on plonge l'ensemble dans un bain marie puis on chauffe la solution jusqu'à ébullition durant 1h.

La réaction de saponification est terminée lorsqu'on la solution devient transparente et homogène (absence de trace de notre produit).

Après le chauffage, on ajoute 1ml de solution de phénol phtaléine et on titre par HCl à 0,5 N jusqu'à décoloration. On réalise parallèlement un essai à blanc dans les mêmes

conditions. On prend 25 ml de solution de KOH et on titre par HCl à 0,5 N. La différence des volumes dépensés lors du titrage et dans l'essai à blanc, correspond à la quantité de KOH nécessaire pour la saponification et la neutralisation des acides libres contenus dans l'échantillon.

$$I_s = \frac{(V_t - V_e)28,05}{g}$$

- I_s : indice de saponification.
- g : masse d'échantillon
- V_t : quantité de HCl à 05 N dépensée pour le titrage de contrôle essai à blanc
- V_e : quantité de HCl à 0,5 N dépensée pour le titrage de l'échantillon
- 28,05 : quantité en mg de KOH contenue dans 1ml de cette solution (0,5N).

Les caractéristiques de l'anhydride dècanylmaléique sont portées dans le tableau II-2.

Tableau II-2 : caractéristiques de l'anhydride dècanylmaléique.

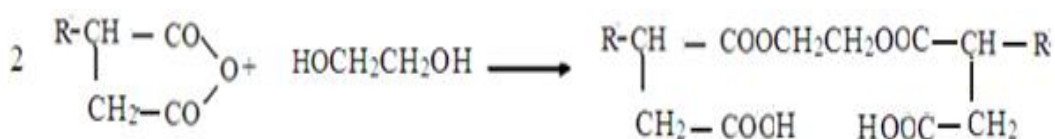
Echantillon	Masse moléculaire	Indice de saponification	Rendement massique en matière active [%]
I	238	275,37	58
II	238	278,70	58,7
III	238	276,80	58,3

Les échantillons obtenus sont à leur tour utilisés dans la synthèse des dérivés de l'anhydride dècanylmaléique tels que les amides et les esters.

II.2.1.3. Estérification de l'anhydride dècanylmaléique par l'éthylèneglycol :

❖ Synthèse d'acide bi-dècanylmalèiate d'éthyl :

La synthèse de diester s'effectue selon la réaction suivante :



❖ Réactifs utilisés :

1. L'anhydride d'écanylmaléique a un indice de saponification de 275,37 et un pourcentage en matière active 58% présente les caractéristiques suivantes :
 - Température d'ébullition : $T = 200^{\circ}\text{C}$
 - Indice de réfraction : $n_D^{20}=1,4319$
 - Masse volumique : $\rho_4^{20}=1,1154$
2. Comme catalyseur, nous avons utilisé un cationique KY-2 /8 à 20%
3. Comme solvant, nous avons utilisé l'orthoxylène.

La synthèse est réalisée dans une installation constituée d'un ballon tétracols muni d'un agitateur électrique, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un piège à eau (figure II-6)

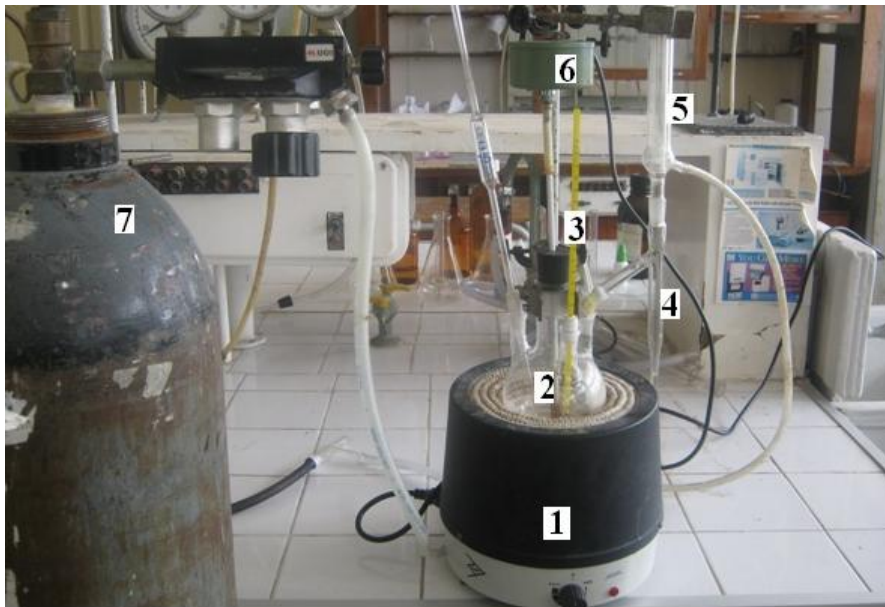


Figure II-7 : Schéma de l'installation d'estérification de l'anhydride d'écanylmaléique par l'éthylène glycol

- 1 : Chauff ballon**
- 2 : Réacteur**
- 3 : Thermomètre**
- 4 : Piège à eau**
- 5 : Réfrigérant**
- 6 : Agitateur électrique**
- 7 : Bouteille de gaz inerte (azote)**

❖ *Déroulement de l'expérience :*

2 moles d'anhydride dècanylmaléique et 1 mole d'éthylèneglycol sont introduites dans le réacteur contenant le solvant; sont chauffées à la température de la réaction d'estérification (120 à 140°C) durant 6 heures.

❖ *Purification de produit d'estérification :*

Après l'estérification, la masse réactionnelle est soumise à un vide de 2mmHg à 96°C pendant une heure pour éliminer l'éthylèneglycol n'ayant pas réagit ainsi le solvant, puis le mélange est refroidie dans un milieu inerte.

Le bilan matière de la réaction d'estérification est le suivant:

Tableau II- 3: Bilan matière de la réaction d'estérification

(Réactifs + produits) d'estérification	Quantités initiales en g	Quantités finales en g	Rendement en %
Anhydride bi-dècanylmaléique à 58%	96,55	20,27	79
Ethylène glycol	7,52	1,58	
Acide bi-dècanylmaléiate d'éthyl à 44,82%	0,00	114 ,04	

+ *Caractérisation de produit d'estérification:*



Figure II -8: Représentation d'une fiole contenant l'acide bi-dècanylmaléique d'éthyl à 44,82%.

1. Indice d'acide :

Définition :

C'est le nombre de milligrammes de KOH nécessaires pour neutraliser les acides libres contenus dans 1g de l'échantillon.

Réactifs :

- Solution KOH à 0,1 N (alcoolique).
- Alcool éthylique à 95%.
- Ether diéthylique.
- Solution alcoolique de phénolphtaléine à 1%.

Mode opératoire :

On prend un échantillon de 5g de l'anhydride dècanylmaléique avec une précision de 0,0002 g (balance analytique). On fait dissoudre l'échantillon dans 50ml d'un mélange d'alcool éthylique 95% et éther diéthylique (rapport 1 :1). On neutralise ce mélange par une solution de KOH alcoolique à 0,1N en présence de phénolphtaléine jusqu'à obtention d'une coloration rose. Si l'échantillon ne se dissout pas à froid, on le chauffe au bain marie en utilisant un reflux jusqu'à dissolution. Compléter ensuite, on y ajoutant 1ml de phénolphtaléine puis on titre par une solution alcoolique de KOH à 0,1N jusqu'à la disparition de la coloration rose persistante. $IA = \frac{V \cdot 5,65}{g}$

- **g** : masse d'échantillon, **V** : volume de KOH dépensé

2 .indice de saponification :

Voire le mode opératoire concernant les caractéristiques de l'anhydride dècanylmaléique.

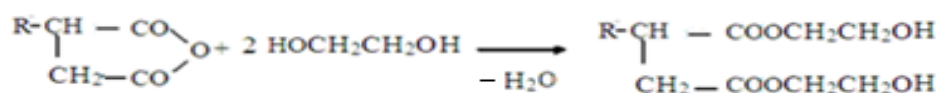
Les analyses de cette masse réactionnelle ont données les résultats résumés dans ce tableau suivant:

Tableau II- 4: Caractéristiques de l'acide bi-dècanylmaléiate d'éthyl.

Produit de l'estérification	Rendement en matière active en %	Indice d'acide		Indice de saponification	
		Théorique	Pratique	Théorique	Pratique
Acide bi-dècanylmaléiate d'éthyl	44,82	92,08	91,98	161,57	160,05

❖ Synthèse de di-dècanylmaléiate d'éthyl :

La synthèse est réalisée suivant cette réaction :



Comme catalyseur, nous avons utilisé un cationique KY-2/8 à 20%.

La synthèse est réalisée dans la même installation que lors de l'estérification précédente.

❖ *Déroulement de l'expérience :*

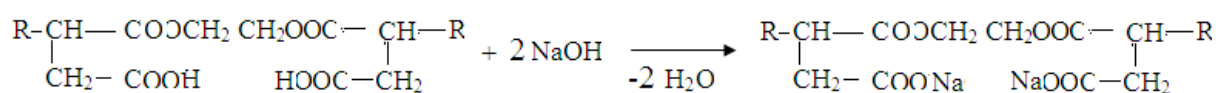
1 mole de l'anhydride dècanylmaléique et 2 moles de l'éthylène glycol sont introduites dans le réacteur contenant le solvant puis on chauffe le mélange jusqu'à la température de la réaction d'estérification (120 à 140°C). La fin de la réaction est contrôlée par la quantité d'eau formée lors de la réaction, qui peut être calculée théoriquement ou bien, par observation dans le piège à eau. La quantité d'eau augmente puis devient constante à la fin de la réaction.

La masse réactionnelle est purifiée de la même manière que précédemment, le produit final est ensuite caractérisé.

II.2.1.4. Neutralisation de l'acide bi-dècanylmaléiate d'éthyl par de la soude:

La réaction de neutralisation s'effectue en présence de la soude, la potasse,....etc. Pour des raisons de solubilité de notre produit dans l'eau, on préfère utiliser la soude.

La réaction de neutralisation est la suivante :



❖ *Déroulement de l'expérience :*

On sèche la soude caustique dans un étuve à 80°C pendant 20 mn afin d'éliminer l'eau absorbée par la soude, puis on la fait broyer dans un mortier.

Dans un bécher, on met une quantité pesée au départ de l'acide bi-dècanylmaléiate d'éthyl avec une quantité calculée théoriquement de la soude. Le mélange est soumis à une agitation magnétique pendant 20 mn de telle façon à avoir un pH=9.

Tableau II-5 : Bilan matière de la réaction de neutralisation

Quantité d'acide bi-décanylmaléiate d'éthyl (g)	Quantité de soude théorique (g)	Quantité de soude ajoutée (pratique) (g)
30	4,25	4,68

II.2.1.5. Détermination de la concentration micellaire critique (CMC) du sel d'acide bi-décanylmaléiate d'éthyl.

Le principe de la mesure consiste à équilibrer à l'aide d'une balance électromagnétique, les forces de tension superficielle mises en jeu. L'appareil utilisé est un tensiomètre LAUDA TD1, basé sur la méthode de Wilhelmy ; il est muni d'une lame en platine très fine, spécialement dépolie et parfaitement mouillable. La lame est violemment aspirée au contact de la surface de la solution, l'équilibre est rétabli en appliquant une force égale au produit de la force « F » (en dynes) qui attire la lame de longueur « L » (en cm) et d'épaisseur négligeable « e » : $\gamma = F / 2(L+e) \approx F / 2L$.

On prépare pour chaque tensioactif une série de solutions aqueuses à partir d'une solution mère. Les concentrations varient de 10^{-7} à 10^{-2} mol/l. On effectue sur chaque flacon un prélèvement que l'on introduit dans une cuve thermostatée à $\pm 0,1$ °C.

On procède ensuite à la mesure de la tension superficielle par la méthode décrite précédemment. Sa valeur est calculée par la formule.

Nous répétons l'opération pour chacune des solutions. L'ensemble des valeurs des tensions superficielles obtenues nous a permis de tracer les courbes isothermes γ en fonction du logarithme des concentrations de chaque composé. La cassure de la courbe montre la valeur de la concentration micellaire critique (CMC) de la substance étudiée.

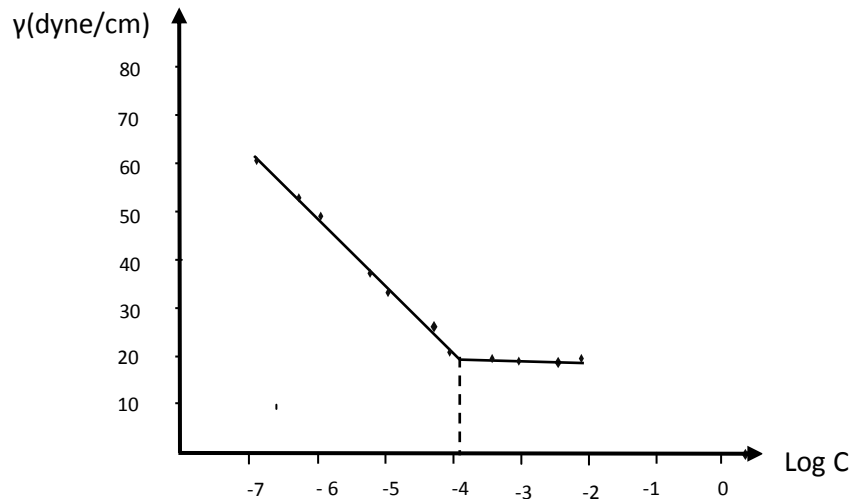


Figure. II.9 : Variation de la tension superficielle de bi-décanylmaléiate d'éthyl en fonction de Log C de à 20°C.

La valeur de la CMC obtenue du sel est de $1,25 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Cette valeur est d'environ 100 fois plus faible que celle des composés ioniques usuels. Ceci est dû au caractère très hydrophobe du composé (présence de deux longues chaînes hydrocarbonées). Ce résultat conduit à la formation de gros agrégats susceptibles de fixer de grandes quantités d'ions métalliques en formant des complexes très stables et insolubles dans l'eau. La valeur très élevée de la pente de la courbe rend compte de la grande activité superficielle du composé.

Chapitre III. Résultats et Argumentations

III. Résultats et argumentations :

La synthèse des anhydrides alkénylmaléique a été effectuée par alkénylation de l'anhydride maléique par des polyoléfines grasses [83,84].

Notre travail consiste à l'obtention de l'un des dérivés de l'anhydride dècanylmaléique.

Le produit de synthèse a été obtenu en plusieurs stades :

- Préparation de la matière première par déshydratation de décanol-1 afin d'obtenir le dècène-1. Le choix du dècène-1 a été fait en tenant compte de la solubilité dans l'eau.
- Alkénylation de l'anhydride maléique par le dècène-1 conduit à la formation de l'anhydride dècanylmaléique.
- Estérification de l'anhydride dècanylmaléique par l'éthylène glycol, peut conduire à la formation soit à un mono-ester où un bi-ester. Le résultat dépend essentiellement du rapport molaire anhydride dècanylmaléique/éthylène glycol.
- Neutralisation des esters obtenus par la soude.

Notre travail a commencé par la déshydratation de décanol-1 pour l'obtention d'une oléfine possédant une double liaison en position α . Le rendement de la réaction a été calculé en tenant compte de la quantité d'eau formée

Le déchiffrement du spectre infrarouge du produit de synthèse montre l'apparition des bandes d'absorption relatives au groupement alkyl qui se situent entre $1200-1500\text{cm}^{-1}$ et $2800-3000\text{cm}^{-1}$. Les bandes comprises entre $2800-3000\text{cm}^{-1}$ représentent les vibrations symétriques et asymétriques de valence des groupements $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2$ alors que, celles de faible intensité, situées entre $745-780\text{cm}^{-1}$ sont attribuées aux déformations de ces mêmes groupements.

Par contre, les bandes de vibration de déformation symétrique de ces mêmes groupements se situent entre $1368-1390\text{cm}^{-1}$ selon leur ramification. La bande intense entre $1465-1470\text{cm}^{-1}$, montre la présence d'une résonance de Fermi de ces groupements.

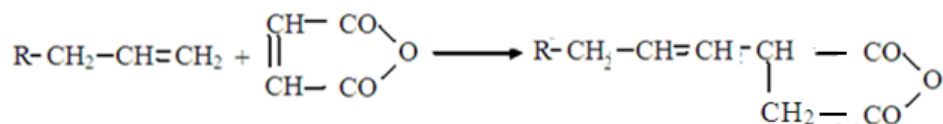
L'alkényl possède aussi des doubles liaisons telles que : $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ et trans $\text{R}_1\text{CH}=\text{CH}-\text{R}_2$

Ces structures sont confirmées par des faibles bandes d'absorption de déformation de vibration (C = CH) à 890, 910 et 970 cm⁻¹.

Une bande de vibration de valence de faible intensité à 1650(1643,41) cm⁻¹ caractérise la double liaison des différentes structures.

L'oléfine obtenue a été ensuite caractérisée par des mesures d'indice d'iode. Les propriétés de l'oléfine obtenue sont portées dans le tableau N° II-1.

L'alkénylation est une réaction entre de dècène-1 et l'anhydride maléique, suivant la théorie de la synthèse « énolique » [85].



La synthèse a été réalisée sans catalyseur en milieu inerte (azote) et sans solvant. Un rapport molaire dècène -1/ l'anhydride maléique= 1/2 a été utilisé.

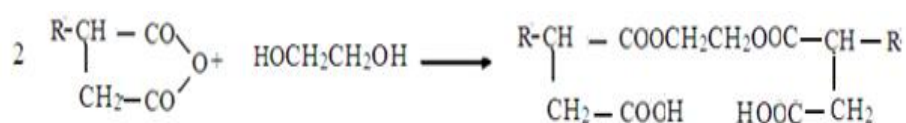
Le rendement en anhydride dècanylmaléique varie entre 58-58,8 % massique.

Le rendement de la réaction dépend de la température : plus elle est élevée, plus le rendement de la réaction augmente. Au début de la réaction, la température est de 160°C et atteint 190 °C à la fin de la réaction

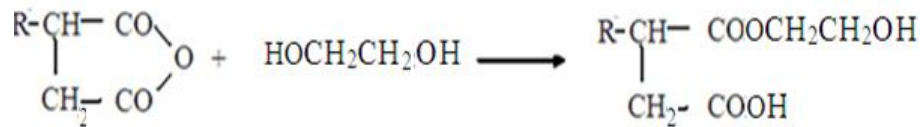
Au début de la réaction, il est impossible d'augmenter la température plus de 160°C suite à la pression de vapeurs du dècène-1 qui présente une faible température d'ébullition (68°C). L'augmentation de la température en fonction du temps de la réaction est expliquée par la diminution de la teneur en oléfine suite à la réaction avec l'anhydride maléique.

Les propriétés du composé synthétisé sont reportées dans le tableau II-2.

A partir de l'anhydride dècanylmaléique, nous avons synthétisé les acides bi-dècanylmaléiate d'éthyl et dècanylmaléiate d'éthyl suivant ces réactions :



Et



La formation de ces esters dépend du rapport molaire dècanylmaléique / éthylène glycol:

- Si le rapport anhydride dècanylmaléique/ éthylène glycol = 2/1, on favorise la formation de l'acide bi-dècanylmaléiate d'éthyl.
- Si le rapport anhydride dècanylmaléique/ éthylène glycol = 1/1, on favorise plutôt la formation de l'acide dècanylmaléiate d'éthyl.

Les propriétés des différents échantillons sont portées dans les tableaux II-3 et II-4 respectivement.

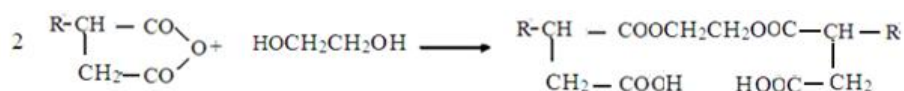
Les produits synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie infra-rouge. Les différentes bandes d'absorption caractérisant les groupements fonctionnels ont été mises en évidence.

➤ Spectre de l'anhydride dècanylmaléique :

Pour l'anhydride dècanylmaléique, le spectre est identique à celui de dècène-1 dans son ensemble. Cependant un nouveau pic aux alentours de 1715 cm^{-1} correspond à la vibration de valence du groupement carbonyle C=O de l'acide carboxylique et des bandes à 1790 cm^{-1} et 1870 cm^{-1} attribuées aux vibrations du groupement C=O de l'anhydride. L'acide carboxylique est obtenu par hydrolyse suite à l'humidité et à l'oxygène de l'air.

Le bi-ester (l'acide bi-dècanylmaléiate d'éthyl) est obtenu par la réaction d'estérification entre l'anhydride dècanylmaléique, et un dialcool (éthylène glycol).

La réaction d'estérification s'effectue dans des conditions opératoires bien déterminées (température, catalyseur, milieu inerte, solvant, rapport molaire) suivant cette réaction :



La formation des esters a été confirmée par les analyses telles que : indice d'acide, indice de saponification et le spectre infrarouge.

➤ **Spectre de l'acide bi-décanylmaléiate d'éthyl :**

Dans ce spectre, il existe deux bandes d'absorption à 1745 et 1220 cm^{-1} qui caractérisent les esters. La première concerne la vibration de valence $\text{C}=\text{O}$ et la seconde celle de $\text{C}-\text{O}-\text{C}$.

Il existe aussi la bande 1720 cm^{-1} caractérisant le groupement carbonyle de l'acide carboxylique ($\text{C}=\text{O}$).

Quant à la vibration de valence des groupements OH des alcools, elle est représentée par un pic étroit à 3600 cm^{-1} . Le mode de vibration de OH de l'acide carboxylique est représenté par une large bande qui s'étale de 3400 à 3500 cm^{-1} .

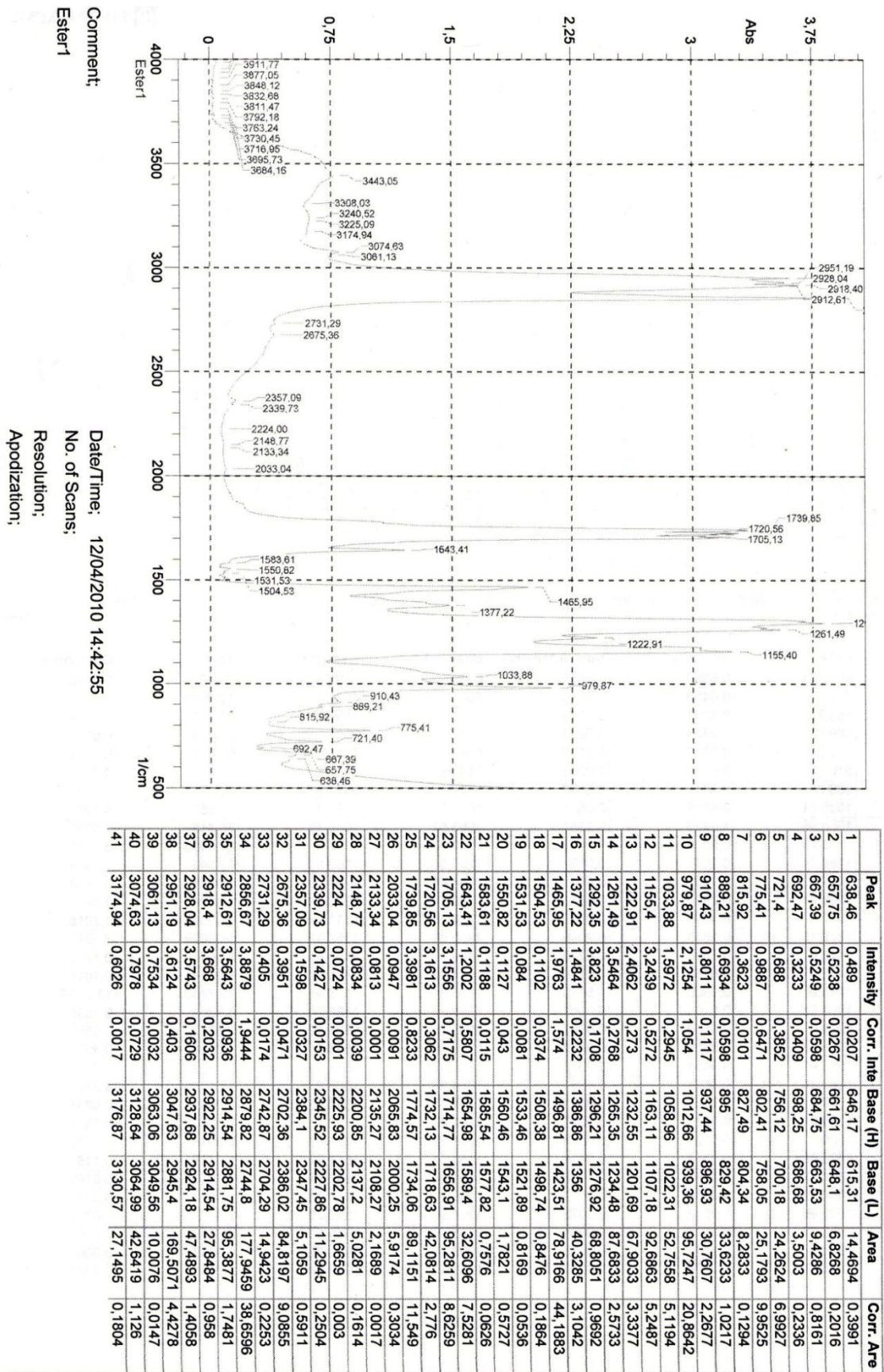
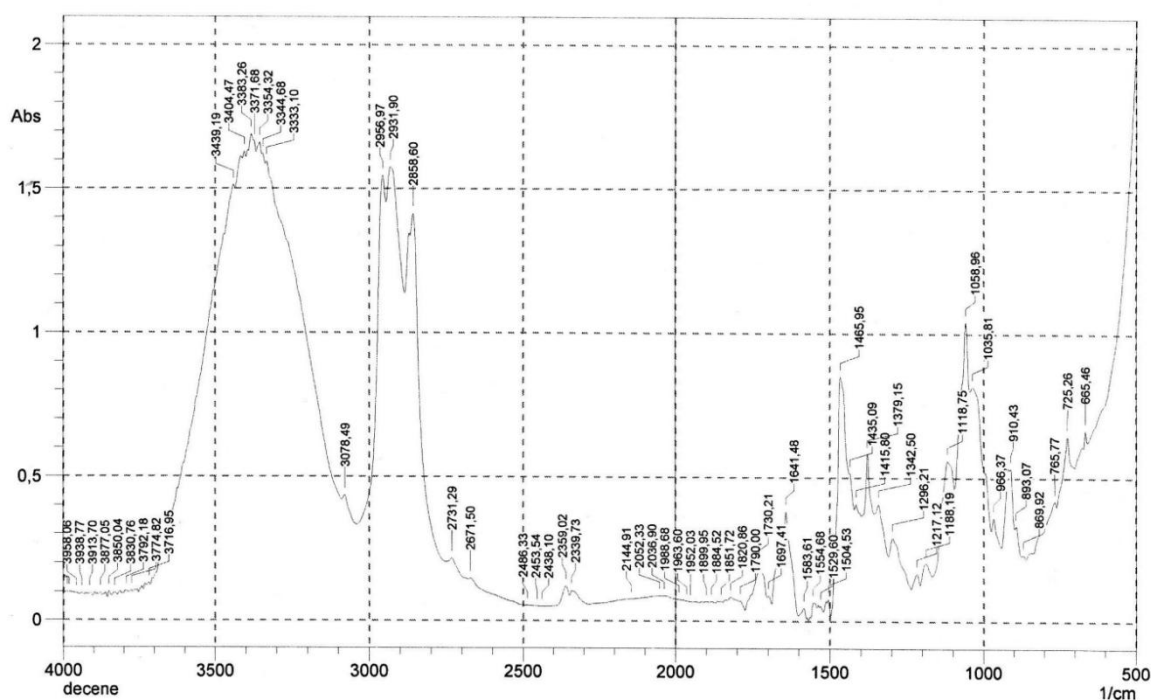


Figure III-1 : Spectre IR de l'acide bi-décanylmaléiate d'éthyl à 44,82%.



	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	665,46	0,6658	0,0505	671,25	659,68	7,428	0,2883
2	725,26	0,6453	0,1613	758,05	702,11	30,0648	3,5047
3	765,77	0,4201	0,0303	835,21	759,98	25,5256	1,1379
4	869,92	0,2324	0,0056	873,78	862,21	2,6453	0,05
5	893,07	0,3332	0,0148	895	875,71	5,3568	0,1379
6	910,43	0,5339	0,0505	914,29	896,93	7,4858	0,366
7	966,37	0,3615	0,0568	974,08	941,29	10,12	0,6777
8	1035,81	0,8159	0,0681	1043,52	976,01	41,9628	4,4987
9	1058,96	1,0428	0,3351	1093,67	1045,45	38,416	7,5397
10	1118,75	0,5578	0,1929	1166,97	1095,6	28,4505	6,2085
11	1188,19	0,2041	0,059	1205,55	1168,9	6,6344	1,2654
12	1217,12	0,1681	0,0441	1234,48	1207,48	3,9928	0,6788
13	1296,21	0,2924	0,085	1309,71	1236,41	15,5241	3,0441
14	1342,5	0,4091	0,0785	1356	1311,64	14,9595	1,7015
15	1379,15	0,5819	0,2099	1396,51	1357,93	16,9099	2,5372
16	1415,8	0,4098	0,0225	1419,66	1398,44	8,2091	0,1706
17	1435,09	0,515	0,0156	1437,02	1421,58	6,9314	0,1014
18	1465,95	0,8502	0,5643	1496,81	1438,94	29,7499	13,7196
19	1504,53	0,078	0,0301	1508,38	1498,74	0,5365	0,1595
20	1529,6	0,0539	0,0097	1533,46	1521,89	0,5272	0,0557
21	1554,68	0,0666	0,0412	1560,46	1543,1	1,0018	0,4203
22	1583,61	0,0464	0,0311	1600,97	1577,82	0,7572	0,3669
23	1641,48	0,3825	0,189	1654,98	1602,9	11,1751	4,276
24	1697,41	0,0897	0,0113	1701,27	1687,77	1,055	0,0934
25	1730,21	0,1975	0,1067	1751,42	1703,2	7,124	2,7834
26	1790	0,073	0,0069	1791,93	1774,57	0,9915	0,0778
27	1820,86	0,0846	0,0106	1830,51	1811,22	1,5466	0,115
28	1851,72	0,0693	0,0023	1859,44	1847,87	0,7917	0,0162
29	1884,52	0,0684	0,0037	1890,3	1871,01	1,2881	0,0531
30	1899,95	0,0678	0,0022	1909,59	1892,23	1,1608	0,0212
31	1952,03	0,0676	0,0004	1953,96	1944,31	0,6463	0,005
32	1963,6	0,0711	0,0015	1967,46	1953,96	0,9358	0,0068
33	1988,68	0,0759	0,0016	1992,53	1969,39	1,7143	0,0286

Figure III-2 : Spectre IR de dècène-1

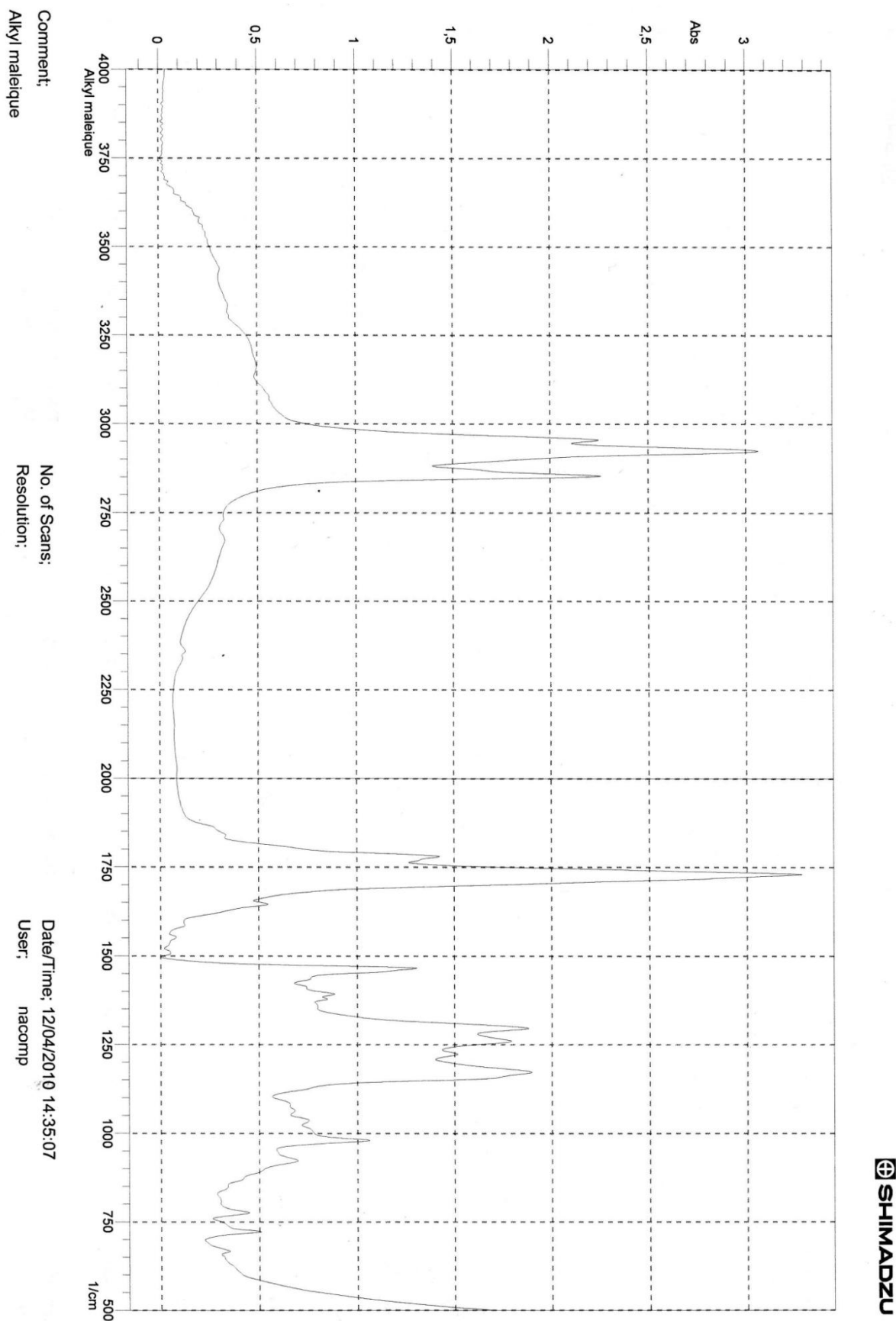


Figure III-3 : Spectre IR de l'anhydride dècanylmaléique à 58%

Chapitre IV. Partie application

IV. Essais d'exploitation du produit synthétisé comme agent d'extraction de métaux lourds :

IV.1. Préparation des solutions

IV.2. Dosage du plomb(II) par spectrophotométrie

IV.3. Teste d'extraction du plomb par le sel d'acide bi-décanylmalèiate d'éthyl

IV.4. Influence de la concentration du sel d'acide bi-décanylmalèiate d'éthyl sur l'extraction de plomb

IV. Essais d'exploitation de produit synthétisé comme agent d'extraction de métaux lourds :

IV.1. Préparation des solutions:

❖ Dosage des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} dans l'eau distillée :

A l'aide d'une pipette de 100 ml, verser de l'eau distillée dans trois fioles coniques. On ajoute dans chaque fiole, 5 ml de solution tampon ammoniacal (pH= 9,3) et une pincée de chromogène noire pour obtenir une coloration.

Titrer les solutions obtenues par la solution du complexon III (E.D.T.A) à 0,1 N jusqu'au virage de la coloration du rose au bleue.

Tableau IV.1 : Dosage de Ca^{2+} et Mg^{2+} dans l'eau distillée

Echantillon	Coloration	EDTA dépensé (ml)	Résultats
I	Bleue	0	Absence de Ca^{2+} et Mg^{2+}
II	Bleue	0	Absence de Ca^{2+} et Mg^{2+}
III	Bleue	0	Absence de Ca^{2+} et Mg^{2+}

Avant le titrage, on a remarqué que les solutions dans les trois fioles, avec l'ajout de l'indicateur (chromogène noire) nous a donné directement une coloration bleue ; ce qui confirme l'absence de Ca^{2+} et Mg^{2+} dans notre eau distillée.

❖ Préparation de la solution de plomb à diverses concentrations:

La solution mère de plomb est préparée est de 10^{-3} ion-g/let ce, en dissolvant 0,331g de nitrate de plomb $[Pb(NO_3)_2]$ à 99% de pureté dans un litre d'eau distillée. A partir de la solution, on a préparé par dilutions successives, diverses solutions de concentrations : 5.10^{-4} , 10^{-4} ; 5.10^{-5} ; 10^{-5} ; 5.10^{-6} ; 10^{-6} ; 5.10^{-7} et 10^{-7} ion.g / l, et ce, pour établir l'étalonnage UV-Visible.

IV.2. Dosage du plomb(II) par spectrophotométrie :

IV.2.1. Spectrophotométrie

Le spectrophotomètre utilisé est de type PU.8600 UV/VIS. La loi de Beer Lambert permet d'établir une relation entre la densité optique (absorbance) d'une solution et sa concentration. Elle est définie par la formule suivante: $A = \epsilon \cdot L \cdot C$

A: Absorbance de la solution

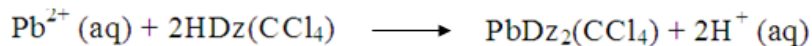
L: Longueur du trajet optique

C: Concentration de la solution

ϵ : Coefficient d'extinction molaire

Le plomb Pb^{2+} peut être dosé par spectrophotométrie, car il réagit totalement et rapidement avec la dithizone (HDz) en formant un complexe coloré $PbDz_2$, extractible par au tétrachlorure de carbone.

La réaction de formation du complexe est représentée par l'équation bilan :



IV.2.2. Etalonnage de spectrophotomètre :

❖ Réactifs utilisées :

1. Solution de la dithizone dans CCl_4 à 10^{-2} /l.
2. Tampon ammoniacal à 20%.
3. Solution de plomb à doser

❖ Essai à blanc :

Pour réaliser l'essai à blanc, on a étalonné l'appareil avec une solution exempte de plomb qui correspond à un essai à blanc (5 ml une solution à 10^{-2} mol/l de dithizone dans CCl_4 + 5 ml de tampon ammoniacale à 20% + 5ml d'eau distillée)

❖ Tracé du graphe de référence :

Dans une ampoule à décanter, on prélève 5 ml de solution aqueuse contenant les ions Pb^{2+} à doser, on ajoute ensuite 5 ml de tampon ammoniacal (pH = 9.23) puis 5 ml de solution de dithizone dans le tétrachlorure de carbone. On agite, puis on sépare les deux phases et on

mesure à l'absorbance à 520 nm. Seul le complexe coloré Pb (DZ)_2 absorbe à cette longueur d'onde.

On procède au dosage du complexe obtenu à partir des solutions préparées l'une après l'autre (de la moins concentrée 5.10^{-7} mol/l à la plus concentrée 10^{-3} mol/l) par UV-Visible. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau IV-2 : Absorbance des différentes solutions de Pb^{2+}

Pb^{2+} (ion- g /l)	5.10^{-7}	10^{-6}	5.10^{-6}	10^{-5}	5.10^{-5}	10^{-4}	5.10^{-4}
Absorbance	0.070	0.130	0.200	0.260	0.320	0.390	0.525

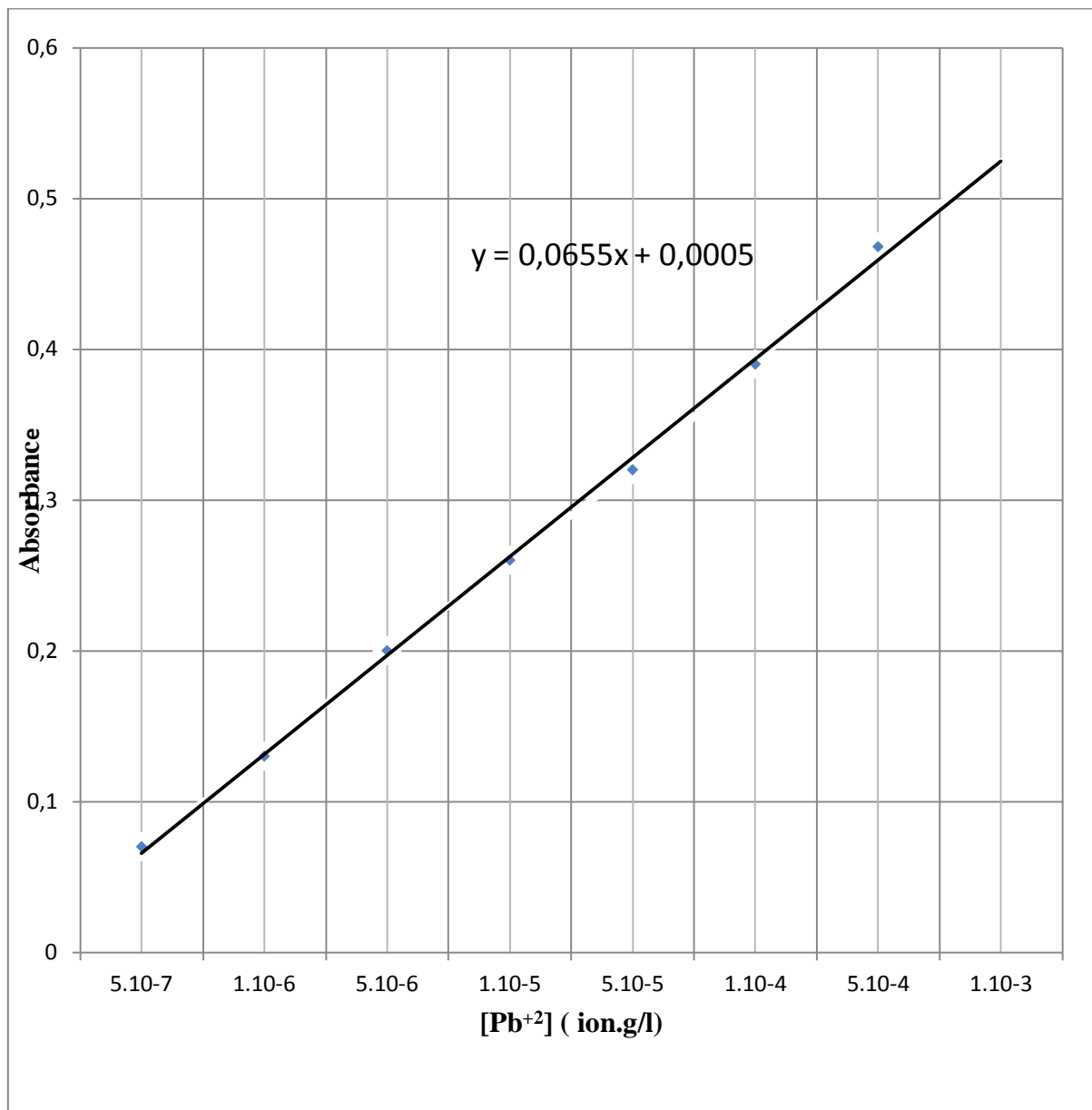


Figure IV-1: Absorbance du complexe (dithizone- plomb) en fonction de la concentration du plomb.

On remarque que l'absorbance varie linéairement avec la concentration des solutions de plomb. Donc, on peut déduire la concentration en plomb pour chaque solution si on connaît son absorbance (dans les mêmes conditions).

IV.3. Test d'extraction de plomb par le sel d'acide bi-décanylmaléiate d'éthyl :

IV.3.1. Préparation des échantillons de sel bi-décanylmaléiate d'éthyl :

On prend un volume bien déterminé de chaque solution de plomb de concentration connue ($5 \cdot 10^{-4}$; 10^{-4} ; $5 \cdot 10^{-5}$; 10^{-5} ; $5 \cdot 10^{-6}$, 10^{-6} ; $5 \cdot 10^{-7}$ et 10^{-7} ion-gramme / l.) et on ajoute le même volume de sel bi-décanylmaléiate d'éthyl solubilisé dans l'eau à une concentration de $5 \cdot 10^{-3}$ mole /l. On agite le mélange durant 10 mn et on le laisse reposer. On observe après un certain temps à la surface, un film de coloration brune plus ou moins épais contenant le complexe (bi-décanylmaléiate d'éthyl) Pb. L'analyse d'une quantité infime de cette phase par spectroscopie d'absorption atomique a montré la présence du plomb à une concentration relativement importante. On sépare cette couche de mélange et on procède au teste d'extraction du plomb restant de la solution à la dithizone.

IV.3.2. Dosage de plomb par spectrophotométrie :

Dans une ampoule à décanter, on prend un volume de 5 ml de chaque solution de plomb de concentration initiale connue et 5 ml de solution de sel bi-décanylmaléiate d'éthyl. Après séparation du mélange, on recueille le filtrat et on ajoute 5ml de la solution de dithizone solubilisée dans le tétrachlorure de carbone et 5 ml d'un tampon ammoniacal. On agite, puis on sépare les deux phases et on mesure l'absorbance du complexe obtenu $Pb(DZ)_2$ à 520 nm.

On mesure l'absorbance de chaque échantillon, et on détermine la concentration exacte du plomb dans le filtrat à l'aide de la courbe d'étalonnage. Connaissant la concentration initiale, on détermine la masse de plomb complexé.

La quantité de plomb extraite par le sel bi-décanylmaléiate d'éthyl est donnée par:

$$\text{Quantité du plomb extraite par le sel} = \text{quantité initiale (avant extraction)} \\ - \text{quantité extraite par la dithizone.}$$

Le calcul du taux d'extraction est donné par la formule suivante:

Taux d'extraction = quantité de Pb + 2 extraite par le sel / quantité initiale

Les résultats de calcul sont portés dans le tableau VI-3 :

Tableau IV-3. Influence concentration du plomb sur le taux d'extraction pour une concentration en bi-décanylmaléiate d'éthyl égale à 5.10^{-3} mol/l.

$[Pb^{2+}]$ (mol/l)	$2,5.10^{-7}$	5.10^{-7}	$2,5.10^{-6}$	5.10^{-6}	$2,5.10^{-5}$	5.10^{-5}	$2,5.10^{-4}$	5.10^{-4}
$m Pb^{+2}$ (g) (dans 5ml de solution)	$2,6.10^{-7}$	$5,2.10^{-7}$	$2,6.10^{-6}$	$5,2.10^{-6}$	$2,5.10^{-5}$	$5,2.10^{-5}$	$2,6.10^{-4}$	$5,2.10^{-4}$
Absorbance	0,050	0,070	0,170	0,175	0,225	0,229	0,375	0,410
mPb^{2+} (g) extraite à la dithizone	$2,6.10^{-7}$	$5,2.10^{-7}$	$2,04.10^{-6}$	$2,2.10^{-6}$	$0,45.10^{-5}$	$0,8.10^{-5}$	$0,44.10^{-4}$	$1,7.10^{-4}$
mPb^{2+} (g) extraite par l'ester	00	00	$0,56.10^{-6}$	3.10^{-6}	$2.0.10^{-5}$	$4,4.10^{-5}$	$2,16.10^{-4}$	$3,510^{-4}$
Taux d'extraction	00%	00%	21%	58%	82%	85%	83%	67%

Nous avons remarqué que les extractions du Pb^{+2} commencent pour à des valeurs qui se situent entre $5,2.10^{-7}$ et $2.6.10^{-6}$ g. Ces quantités relativement faibles montrent que le complexe formé présente à priori, une faible constante de stabilité même si la fermeture du cycle lors de la complexation est avantageuse du point de vue énergétique. Le taux le plus important est obtenu pour une quantité en plomb $5,2.10^{-5}$ g bien que la quantité en sel soit très importante. Il est donc intéressant d'optimiser la quantité de sel pour une extraction quantitative.

IV.4. Influence de la concentration du sel bi-décanylmaléiate d'éthyl sur l'extraction de plomb :

La quantité minimale de l'agent complexant qui peut extraire une quantité maximale de plomb est un facteur important pour notre travail. Pour cela, on a fait varier la concentration en sel bi-décanylmaléiate d'éthyl de: 10^{-2} ; 5.10^{-3} ; 10^{-3} ; 5.10^{-4} ; 10^{-4} et 5.10^{-5} mol/l de façon à obtenir la quantité minimale en sel bi-décanylmaléiate d'éthyl à laquelle l'extraction maximale.

Les résultats d'extraction sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau IV-4 : Influence de la concentration du bi-décanylmaléate d'éthyl sur le taux d'extraction de plomb

<i>[bi-maléate d'éthyl] (mol/l)</i>	5.10^{-3}	$2,5.10^{-3}$	5.10^{-4}	$2,5.10^{-4}$	5.10^{-5}	$2,5.10^{-5}$
<i>m bi-maléate d'éthyl(g) (dans 5 ml de solution)</i>	$1,46. 10^{-2}$	$7,32.10^{-3}$	$1,46. 10^{-3}$	$7,32. 10^{-4}$	$1,46.10^{-4}$	$7,32. 10^{-5}$
<i>mPb²⁺ (g) avant extraction (5 ml de solution)</i>	$5,2.10^{-5}$	$5,2.10^{-5}$	$5,2.10^{-5}$	$5,2.10^{-5}$	$5,2.10^{-5}$	$5,2.10^{-5}$
<i>Absorbance</i>	0,229	0,230	0,231	0,297	0,311	0,32
<i>mPb²⁺ (g) extraite à la dithizone</i>	$0,8.10^{-5}$	$0,8.10^{-5}$	$0,85.10^{-5}$	3.10^{-5}	$5,05.10^{-5}$	$5,2.10^{-5}$
<i>mPb²⁺ (g) extraite par l'ester</i>	$4,4.10^{-5}$	$4,4.10^{-5}$	$4,35.10^{-5}$	$2,2.10^{-5}$	$0, 15.10^{-5}$	0.10^{-5}
<i>Taux d'extraction en %</i>	85	85	84	42	03	00

Nous avons remarqué que les extractions quantitatives sont obtenues pour des quantités en sel relativement grandes comparées à celles du Pb²⁺. La quantité minimale en sel pour une extraction quantitative est de 25 fois plus grande que celle de plomb. Cette quantité (dans 5 ml) rapporté à un litre de solution donne une concentration de 5.10^{-4} (mol/l), qui est du même ordre de grandeur que la CMC du sel ($1,25. 10^{-4}$ mol/l).

Les résultats obtenus montrent que l'extraction ne commence qu'au-delà de la CMC, ce qui montre bien que la complexation du plomb se fait par les micelles. Ceci a été montré par ailleurs lors de la complexation du Cu²⁺ par le dodécylsulfate de sodium. Le rendement de la réaction est lié à la fraction de surfactants se trouvant dans les micelles. Il est donc nécessaire que le tensioactif soit à une concentration largement supérieure à la CMC (environ 10 fois la CMC) afin d'obtenir une efficacité suffisante. Le film obtenu avant la complexation du plomb par la dithizone constituerait une émulsion inverse stabilisée par le complexe (bi-décanylmaléate d'éthyl)Pb. Ceci peut être représenté par la figure suivante.

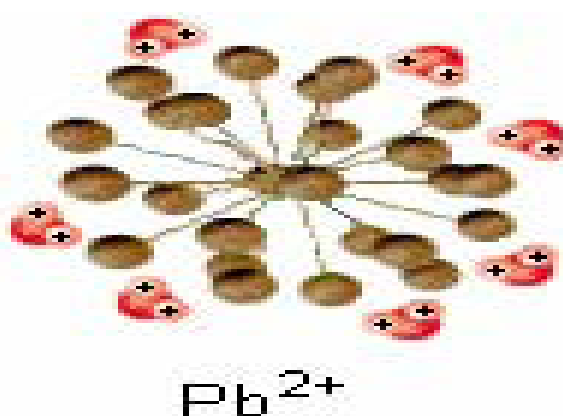


Figure N°IV-2 : Représentation schématique de la complexation du plomb par les micelles

Conclusion générale :

Il a été procédé à la synthèse de l'un des dérivés de l'anhydride alkénylmaléique à savoir l'ester bi-décanylmaléiate d'éthyl à partir du décène-1 obtenu par déshydratation du décanol en présence d'alumine granulée comme catalyseur.

La synthèse de l'ester bi-décanylmaléiate d'éthyl comprend trois stades :

- Alkénylation de décène-1 par l'anhydride maléique suivant un rapport molaire 1/2.
- Estérification de l'anhydride alkénylmaléique par l'éthylène glycol.
- Neutralisation de l'ester bi-décanylmaléiate d'éthyl par de la soude.

Les résultats obtenus ont montré que le rendement de la réaction d'alkénylation de l'anhydride maléique par le décène-1 à 190 °C est de 58%. Ce rendement peut être amélioré par l'augmentation de la température.

La deuxième étape consiste à l'obtention du bi-ester par une estérification catalytique.

Le produit obtenu est bien soluble dans l'eau. Les fonctions carboxylates dans sa structure permettent de complexer les ions métalliques en formant des entités insolubles dans l'eau. Ainsi le complexe de plomb obtenu peut être aisément séparé des solutions aqueuses.

Le taux d'extraction optimal est obtenu pour des quantités en plomb de concentration $5 \cdot 10^{-5}$ ion g/l et de sel bi-décanylmaléiate d'éthyl à 10^{-3} mol/l (8 fois supérieure à sa CMC qui est de $1,25 \cdot 10^{-4}$ mol/l).

Les résultats obtenus montrent que l'extraction ne commence qu'au-delà de la CMC, le plomb donc est retenu par les micelles. Ceci a été montré par ailleurs lors de la complexation du Cu^{2+} par le dodécylsulfate de sodium (SDS) où le rendement de la réaction est lié à la fraction de surfactants se trouvant sous forme de micelles. Pour une extraction quantitative, Il est donc indispensable que des quantités appréciables de micelles soient présentes en solution.

Bibliographie :

[1] **G. MIQUEL**. « Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé ». Rapport 2979 ; Assemblée Nationale Français .Sénat. **2001** ;

[2] : **MARIA PATRICIA RODRIGUES ROJAS** : «émulsifiassions en cuve agitée : rôle du protocole opératoire sur l'inversion de phase catastrophique » ; Thèse : Université de Los Andes Mérida – Venezuela ; Soutenue le 7 juin **2007** ;

[3] **KILPATRICK P. K., SPIECKER P. M.** «Asphaltènes Emulsions». In Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology, J. Sjöblom, Ed. Marcel Dekker New York **2001**. Chapitre 30 pp. 707- 730;

[4] **SHEU E. Y. DE TAR M. M., STORME D. A.** «Surface activity of Asphaltens». In asphaltene Particles in Fossil Fuel Exploration, Recovery, Refining and Production Processes. Edited by M. K. Sharma and T. F.Yen, Plenum Press NY **1994** pp 115-122;

[5] **SHEU E. Y. DE TAR M. M., STORME D. A.** « Interfacial properties of asphaltenes». Fuel **1992**, 71:1277-1281;

[6] **YARRANTOM, H. W.; HUSSEIN H.; MASLIYAH, J. H.** «Water-in-hydrocarbon emulsions stabilized by asphaltenes at low concentrations». Journal of Colloid and Interface Science, **2000**, 228, p.52-63;

[7] **PFEIFER, J. P.SALL, R. N. J.** «asphaltes bitume as colloïde Systems». Journal of Phys. Chem, **1940**, p.139-149;

[8] **LOH, W.; MOHAMED, R. S.; RAMOS, A. C. S.** «Aggregation of asphaltenes obtained from Brazilian crude oil in aromatic solvents». Pet. Science and Technology, **1999**, 17, p. 147-163;

[9] **ROGACHEVA, O. V.; RIMAEV, R. N.; GUBAIDULLIN, V. Z.; KHAKIMOV, D. K.** «Investigation of the surface activity of the asphaltenes of petroleum residues». Colloid J. URSS, **1980**, 42, p. 586- 589;

[10] **SHEU, E. Y.; DE TAR, M. M.; STORME, D. A.; DECANIO, S. J.** «Aggregation and kinetics of asphaltenes in organic solvents». Fuel, **1992**, 71, p. 299-302;

[11] **IVAR ANDERSEN, S.; BIRDI K. S.** « Aggregation of asphaltenes as determined by calorimetric». Journal of Colloid and Interface Science, **1991**, 142, p. 497-502;

[12] **BROSE G.** «Handbook of Detergents » Part A: Properties. New-York (USA): Marcel Dekker, p 1999, 797;

[13] **HO TAN TAI L.** «Formulating Detergents and Personal Care Products: a complete guide to product development». New-York (USA): AOCS Press, **2000**, p 465 ;

[14] **BELLOIN J .C** . «Les composants d'un détergent». Chap. II, Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture, Rome, Etude FAO Production et Santé animales 117, **1993** ;

[15] **SALAGER J.L.** «Surfactifs : types et usages». Module d'enseignement en phénomènes interfaciaux. Laboratoire de Formulation, Interface, Rhéologie et Procédés, Ecole d'ingénierie chimique. Merida (Venezuela) : Université de Los Andes, **2002**, Cahier FIRP n°F300-A ;

[16] **LAVOUE J. BEGIN D.GERIN M.** « La chimie des nettoyants aqueux. La substitution des solvants par les nettoyants aqueux - le dégraissage des métaux». Bilan de connaissances B- 064, Montréal : Université de Montréal, Faculté de médecine, **2002**, p, 128 ;

[17] **M.J. SCHICK.** « Nonionic Surfactants», revue, M. Dekker, New York, **1988**;

[18] **ROSEN, MJ.** «Surfactants and Interfacial Phenomena», Wiley Interscience Pub., New York, **1978**;

[19] **ROMAIN BORDES**, thèse Ecole Doctorale de Chimie délivré par l'université Toulouse III - Paul Sabatier Présentée et soutenue le **2007** ;

[20] **E. D. GODDARD, HANNAN, R.B.** «Cationic polymer / anionic surfactant interactions», J. of Coll. Int. Sci. **1976**, p, 55: 73 - 79;

[21] **N. JAIN, S. TRABELSI, S. GUILLOT, D. MCLOUGHLIN, D. LANGEVIN, P. LETELLIER and M. TURMINE**, «Critical aggregation concentration in mixed solutions of anionic polyelectrolyte and cationic surfactants», Langmuir **2004**, p,20: 8496 – 8503;

[22] **TANFORD, C.** «The hydrophobic effect: Formation of micelles and biological membranes». Wiley, New York. **1980**;

[23] **ISRAELACHVILI .J.** « Intermolecular and Surfaces Forces». 2a Ed., Academic Press Ltd. **1992**;

[24] **EVANS, D.F.; WENNERSTROM, H.** «The Colloidal Domain. Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet» 2ed. Willey-VCH, New York. **1999**.;

[25] **PATIST, A.; OH, S.G.; LEUNG, R.; SHAH, D.O.** «Kinetics of micellization: its significance to technological processes». Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Asp **2001**. **176**, 3-16;

[26] **Chantal LARPENT.** © **Techniques de l'Ingénieur Doc. K 342**

[27] **ROSEN, M.J.; DAHANAYAKE, M.** «Industrial Utilization of Surfactants: Principles and Practice», AOCs Press, Champaign. **2000**;

[28] **HOLMBERG, K.** « Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry». John Wiley et Sons Ltd, Vol 1 and 2. **2002**;

[29] **HOLMOBERG, K.; JONSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAN, B.** «Surfactants and Polymers in Aqueous Solution». 2a Ed., John Wiley et Sons Ltd. **2003**;

[30] **ANDO H., IHII M., KAYANO M., WATANABE S.** « Effect of crystallization of Theophylline on physical properties of tablets.» Drug Dev. Ind. Pharm., **1995**, 21, 19, 2227-2237;

[31] **ARMSTRONG N.A, HAINES-NUTT RF.** «Elastic recovery and surface area changes in compacted powder systems. » J. Pharm. Pharmacology., **1972**, 24, 135-136;

[32] **CORTI, M.; MINERO, C.; DEGIOGIO, V.** «Cloud Point Transition in Nonionic Micellar Solutions. »J. Phys. Chem. **1984**, 88, 309-317;

[33] **BLANKS CHTEIN, D.; THURSTON, G.M.; BENEDEK, G.B.** «Theory of Phase Separation in Micellar Solutions». Physical Review Letters, **1985**, 54(9), 955-958;

[34] **RUPERT, L.A.M.** «A Thermodynamic Model of Clouding in Water/Alcohol Ethoxylate Mixtures». J. Colloid Interface Sci. **1992**, 153, 92-105;

[35] **QUINA, F.H.; HINZE, W.L.** «Surfactant-Mediated Cloud Point Extractions: An Environmentally Benign Alternative Separation Approach». Ind. Eng. Chem. Res. **1999**, 38, 4150- 4168;

[36] **J. BRIANT.** «Phénomènes d'interface agents de surface». Edition Technip Paris et institut français du pétrole, Rueil – Malmaison, 27 Rue Genoux 75737 ,**1989** ;

[37] **SARKANEN K.V., LUDWIG C.H.** « Lignins: occurrence, formation, structure and reaction», Ed. Wiley et Sons Inc., Interscience, N.Y. **1971**;

[38] **VALETIE P, DE CHOUDENS C,** « Le bois, la pâte, le papier,» 2a Ed. CTP Grenoble, **2003**;

[39] **JEROME.GUILBOT** « Importance des corps gras dans le domaine des tensioactifs » .Article. Vol13N°2-3 .Seppic, 127, Chemin de laPoudrerie, BP228, 81105 Castres, France, **MARS-JUIN2006** ;

[40] **P. BELOV.** «Principes technologiques de synthèse pétrochimique». Edition Ecole Supérieure .Moscou ; **1954** ;

[41] **DANIEL COSSA. PATRICK LASSUS.** « Les tensio-actifs dans les eaux douces et marines analyse, comportement, écotoxicologie.» Editions IFREMER **1995**;

[42] **BLASEY G., JUNG D., KRUSE H., SCHAMBIL F.**« Process for preparing household detergent or cleaner shapes.» U.S. Patent 6.506.720, 14-01-**2003** ;

[43] **BELLOIN J.C.** « Les composants d'un détergent. Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture, »Rome, Etude FAO Production et Santé animales 117, **1993** ;

[44] **AELMUL T. STACHE.** « Anionic surfactants». Surfactant Sciences Séries Volume. 56, New Yourk, 1990 ;

[45] **BLAIS J.F., DUFRESNE S. ET MERCIER G.** «État du développement technologique des effluents industrielles». **1999**. *Rey.S ci.E au*,12(4) :687-711 ;

[46] **T.H.HARDLEY** .«Di-n-butylphosphorothioic acid as an extractant for metal ions», *Anal.Chem.*, vol 35, p 991 .**1963**.;

[47] **T.H. HARDELEY , J.A.DEAN.**« O,O'-dialkylphosphorodithioic acid as extractant for metals», *Anal.Chem.*, vol 34, p 1312 **1962**;

[48] **M.CURTUIS, I. HAIDUC.** « Solvent extraction of dioxouranium (VI) with dialkylphosphorodithioic acid. Synergistic effect of triphenylphosphine oxide.», *J.Inorg.Nucl.Chem.* vol 43 p 1076 **1981**;

[49] **R.FITOUSSI, C. MUSIKAS.** «Uranium (VI) and ruthenium extraction by dialkyldithiophosphoric acid», *Sep.Sci.tehno.*, vol 15, p 845 **1980**;

[50] **D.SEDVIC, G.H.MEIDER.** « Solvent extraction of mercury (II) with this phosphorus compounds. », *J.Inorg.Nucl.Chem.* vol 37, p 854, 1972;

[51] **W.A. RICKELTON, R.J. BOYLE.** « The selective recovery of Zinc with new thiophosphinic acids- Solvant Extra». *Ion Exch.*, 8 (6) p 783 ,**1990**;

[52] **K.C.SOLE. J.B.HISKEY.** «Solvant Extraction Characteristics of thio substituted organophosphinic acid extractants». *Hydrometallurgy*, 30 p 345 .**1992**;

[53] **B.K.TAIT**; «Solvant Extra». *Ion Exch.*, 10 (5) p 799. **1992**;

[54] **M. AVILA, G.COTE, D.BAUER**; « Solvant Extra». *Ion Exch.*, 10 (5) p 811 .**1992**;

[55] **S. FACON , G. COTE, d. BAUER** ;« Solvant Extra». *Ion Exch.*, 9 (5) p 717 .**1991**;

[56] **RATIBA BOUSSEN.** « Valorisation de l'acide phosphorique par précipitation de cadmium et pertraction de l'uranium » .Thèse de Doctorat ; l'université Mohammed V-AGDAL, Faculté Des Sciences, RABAT, **2007** ;

[57]**K. YOSHIZUKA, K. KONDO, F. NAKASHIO**; *Journal of chemical engineering of Japan*; vol 19, p.312 .**1986**;

[58] **MATSUMOTO M. (1) ; KONDO K. ; NAKASHIO F. ; YOSHIZUKA K. ; INOUE K.** ; *Journal of chemical engineering of Japan*; vol. 23, p. 35 .**1990** ;

[59] **TEDESCHI, C. PICARD, C. AZEMA, J. DONNADIEU, B. TISNES, P.** *New J.Chem.* **2000**, 24;

[60] **TEDESCHI, C. AZEMA, J. GORNITZKA, H. TISNES, P.PICARD, C.** *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* **2003**, 1738-1745;

[61] **SUN, Y.; MARTELL, A. E.** *Tetrahedron* **1990**, 46, 2725-2736;

[62] **MOTEKAITIS, R. J. SUN, Y. Z. MARTELL, A. E.** Inorg.Chem. **1991**, *30*, 1554-1556;

[63] **SIDY MAMBAYE LO.** « Rétention des ions métalliques par complexation ultrafiltration : application au cadmium » thèse Présentée à la Faculté Des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar , et soutenue le : **9 juillet 1994** ;

[64] **J. BOUCHINSKI, M. SMUTZ, F.H.SPEDING.** Ind. AndEng. Chem. *50*,157, **1958** ;

[65] **J. BARGHIEN, M. SMUTZ,** Ind and Eng .Chem .*50*, 157, **1958**;

[66] **K. SHAKER, SH. G. BEHEIR, M. AZIZ,** Journal of Radioanalytical and nuclear chemistry, Articles, Vol. 162, N°2(**1992**) p.371-380;

[67] **KRIS TRI BASUK, G. DURAND(DIR).**Thèse Doctorat. Chimie appl. Université de Paris 06, France .**1991** ;

[68] «Removing impurities to improve phosphoric acid quality : acid treatment» Phosphorus and potassium , *147* , 30- 32 ,**1987**;

[69]«Process for cadmium removal from phosphoric acid tested in west Germany »Phosphorus and potassium .*130* ,35 -36 ,**1984** ;

[70] **H. VON PLESSEN, G. SCHIMMEL,** «Verminderung des Cadmium- gehaltes von Roh phosphaten und Mineraldüngern». Chem. Ing. Tech. *59*,772-778 ,**1987** ;

[71] **L.GAZARA, A.HAFIANE, M.DHAHBI,** « Rétention des ions de plomb(II) en milieu acide par ultrafiltration assistée par les micelles » ; Revue des sciences de l'eau ; Rev, Sci, Eau, **2000** ; p289-304 ;

[72] **CHARLOTG.**« Les réactions chimiques en solution aqueuse». 7^e édition, Masson, (a) : chap. IX. P308, (b) :chap.XIV, p.130. **1983** ;

[73] **GZARA L. HAFIANE A. LEMORDANT D., DHAHBI M.** «Modilisation de la rétention des ions Cd²⁺ etMg²⁺ par ultrafiltration assistée par les micelles en milieu acide .Entropie» .Revue des sciences de l'eau ; *222*,28-33. . **1999**;

[74] **HAFIANE A., ISSID I., LEMORDANT D.** « Concentration building on micelles: an ultrafiltration study». J.colloide and inerface science. *142*(1). 167-177. **1991**;

[75] **Y.-Y. FANG, G.-M. ZENG, J.-H. HUANG, J.-X. LIU, X.-M. Xu, K. Xu, Y.-H. Uu,** Journal of Membrane Science **2008**, *320*, 514;

[76] **J.-J. HONG, S.-M. YANG, C.-H. LEE, Y.-K. CHOI, T. KAJIUCHI,** Journal of Colloid and Interface Science **1998**, *202*, 63.

[77] **E. SAMPER, M. RODRIGUEZ, M. A. DE LA RUBIA, D. PRATS,** Séparation and Purification Technology. **2009**, *65*, 337;

[78] **V. D. KARATE, K. V. MARATHE,** Journal of Hazardous Materials .**2008**, *157*, 464;

[79] NOGUEIRA DUARTE LINDENBERG DE JESUS ; «extraction a deux phases aqueuses l'aide d'alcools polyéthoxylés en vue de l'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques» ; Thèse de Doctorat ; l'Institut National Polytechnique de Toulouse, **Juillet 2005 ;**

[80] SCAMEHORN J.F., CHRISTIAN S.D., ELLINGTON R. T, «Use of Micellar Enhanced Ultrafiltration to remove multivalent metal ions from aqueous streams surfactant»,based separation process vol. 33 Marcel Dekker, Inc. New York and Basel.1988**;**

[81] OSO CH . CARL «N,Nazaalkylène bis- alkénysuccinimides» Brevet, USA. 3154560.1966** ;**

[82] FARMER E.H «certain fudbamental concepts relatng to non polar mechanisms in olefine systéms».J.SOC. Chim.Ind.London; **1947,66,p,86-93;**

[83]KAREL R. E, PETERSON J.V .« Advances in technology of motor oil detergents 6th world petrole congres. Franfurt. Main **1963 sec 6(preprint)S.A .N°19 , P7ill;**

[84]KUIPPER P.J.C «Temperature dependence of photo syntheses of bean, plants as affected by decenylsuccinic acid». Plant physiol, **1965, 40(5)P.915-918;**

[85] ALDER K, PASCHER F. HANN FREID VOGT. «Diene synthesis XV the addition of maléic anhydride to indene Ber».1942, 75B, p, 1501- 1504;