



## **Extraction du complexe $(\alpha_1P_2W_{17}O_{61}Fe)^{7-}$ , par membrane liquide émulsionnée**

**Ouahiba Béchiri, Mostefa Abbessi \*, M. Elhadi Samar et Robila Belghiche**

*Laboratoire de recherche génie de l'environnement, Département génie des procédés, Faculté des sciences de l'ingénieur, Université de Annaba, BP 12, 23000 Annaba, Algérie*

(Reçu le 15 Juillet 2006, accepté le 08 Novembre 2006)

---

\* Correspondance, courriel : [abbessi\\_mostefa@yahoo.fr](mailto:abbessi_mostefa@yahoo.fr)

### **Résumé**

L'extraction d'un hétéropolyanion de type Dawson  $(\alpha_1P_2W_{17}O_{61}Fe)^{7-}$  a été réalisée par une membrane liquide émulsionnée, composée d'un tensio actif (SPAN80) et d'un extractant (TIBA), la phase interne utilisée est  $(NH_4)_2CO_3$ . Le rendement d'extraction est de l'ordre de 90 %. Afin de régénérer la membrane, une dés extraction a été réalisée. Le rendement de la dés extraction est de 76 % pour une concentration de la phase interne égale à 1 M.

**Mots-clés :** *Hétéropolyanions, catalyse homogène, membrane liquide émulsionnée.*

### **Abstract**

**Extraction of complex  $(\alpha_1P_2W_{17}O_{61}Fe)^{7-}$  by liquid surfactant membrane**

The extraction of a Dawson-type heteropolyanion  $(\alpha_1P_2W_{17}O_{61}Fe)^{7-}$  was carried out by liquid surfactant membrane using (SPAN80) as surfactant

and (TIBA) as extractant, internal phase used  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . The extraction efficiency is 90 %. Then in order to regenerate the membrane, the stripping efficiency was given according to the concentration of the internal phase, the stripping efficiency is 76 % was obtained for  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  concentration 1 M.

**Keywords :** Dawson-type heteropolyanions, homogeneous catalysis, liquid surfactant membrane.

## 1. Introduction

Les hétéropolyanions monovacants de type *Dawson* [1] se prêtent parfaitement à des réactions d'addition conduisant à des espèces mixtes [2-4]. Ainsi, l'addition de métaux de transition conduit à des complexes de la forme  $(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{X})^{n-}$  ( $\text{X} : \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+} \dots$ ). Ces réactions d'addition sont possibles aussi bien avec le ligand  $(\alpha_1\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})^{10-}$  qu'avec l'isomère  $(\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})^{10-}$ . Les espèces mixtes du fer possèdent des propriétés électrochimiques et électrocatalytiques remarquables [5-7]. Ainsi le composé  $(\alpha_1\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Fe})^{7-}$  s'est révélé très performant dans la réduction des nitrites [8].

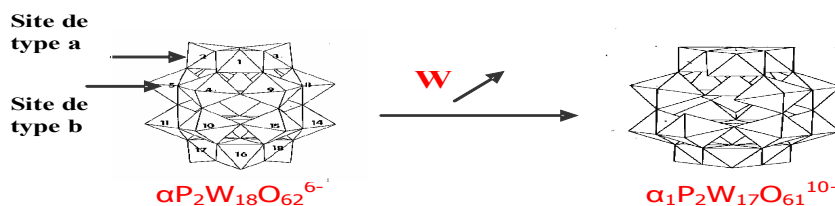
Grâce à leur solubilité en milieu aqueux et dans des solvants organiques, les formes salines et organométalliques font l'objet d'application en catalyse homogène [9-12]. Si en catalyse hétérogène et en électrocatalyse la récupération du catalyseur ne se pose pas, ce problème se pose avec acuité en catalyse homogène. C'est dans cette optique que l'extraction du composé  $(\alpha_1\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Fe})^{7-}$  par membrane liquide émulsionnée [13-15] a été réalisée pour la première fois. L'étude a été étendue à la régénération de la membrane utilisée. Une caractérisation du complexe utilisé et la détermination de sa constante de stabilité ont fait l'objet d'une étude préalable.

## 2. Partie expérimentale

### 2-1. Préparation et caractérisation de l'hétéropolyanion

#### 2-1-1. Préparation

$(\alpha_1P_2W_{17}O_{61}Fe)^{7-}$  a été préparé par addition de nitrate de fer sur le composé lacunaire  $(\alpha_1P_2W_{17}O_{61})^{10-}$ , selon des méthodes décrites dans la littérature [16]. Le complexe monovacant  $(\alpha_1P_2W_{17}O_{61})^{10-}$  correspond à l'élimination de  $WO_4^{2-}$  de site b. (**Figure 1**). Il est appelé  $\alpha_1P_2W_{17}$ :  $\alpha$  pour montrer qu'il est de même structure que  $\alpha P_2W_{18}$ ; indice 1 pour montrer que la lacune est située en site b.



**Figure 1** : Structure de l'hétéropolyanion saturé  $\alpha P_2W_{18}$  et du composé lacunaire  $\alpha_1 P_2W_{17}$ .

#### 2-1-2. Étude de la stabilité du complexe $(\alpha_1P_2W_{17}O_{61}Fe)^{7-}$

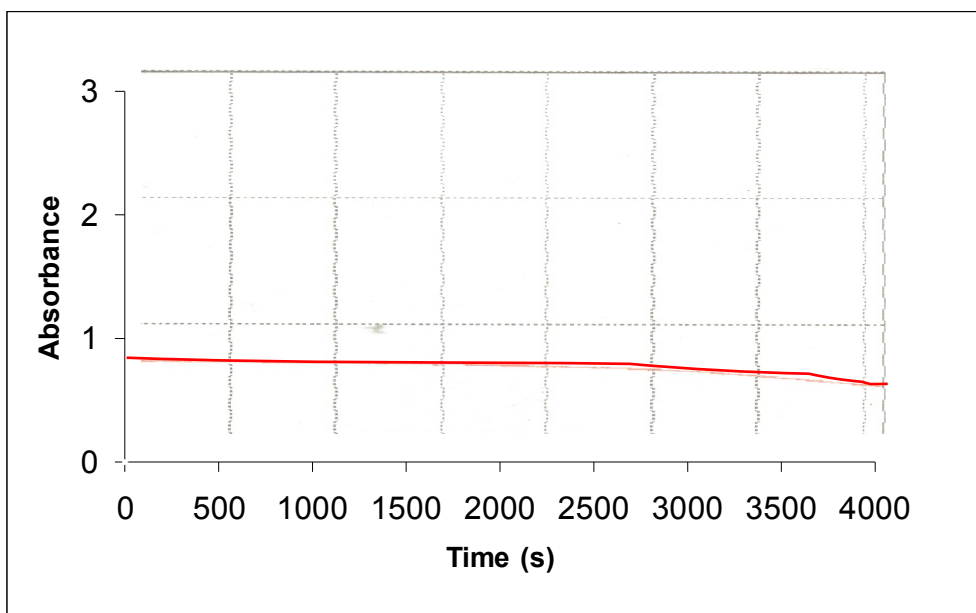
La stabilité du complexe a été étudiée en fonction du temps. Avant d'extraire le complexe  $(\alpha_1P_2W_{17}O_{61}Fe)^{7-}$  par membrane liquide émulsionnée, il est utile d'étudier d'abord sa stabilité en fonction du temps et de déterminer la constante de stabilité.

#### 2-1-3. Stabilité du complexe $(\alpha_1P_2W_{17}O_{61}Fe)^{7-}$ en fonction du temps

L'étude de la stabilité du complexe a été réalisée par spectroscopie UV-Visible (TECHCOM, programmable). L'appareil à double faisceau est piloté par un micro-ordinateur. Il permet la lecture de l'absorbance dans un domaine de longueur d'onde de 190-900 nm ainsi que le suivi de la variation de l'absorbance en fonction du temps. Grâce à la solubilité du

ligand  $(\alpha_1P_2W_{17}O_{61})^{10-}$  dans l'eau, l'eau distillée a été utilisée comme solvant. La solution du cation métallique a été préparée à partir d'un sel commercial de qualité « pour analyse » (MERK):  $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ . La longueur d'onde maximale obtenue par balayage UV-Visible, est de 213 nm et correspond à un pH optimum égal à 11.

Pour déterminer le temps pour lequel le complexe se stabilise, la variation de l'absorbance a été suivie en fonction du temps (**Figure 2**).



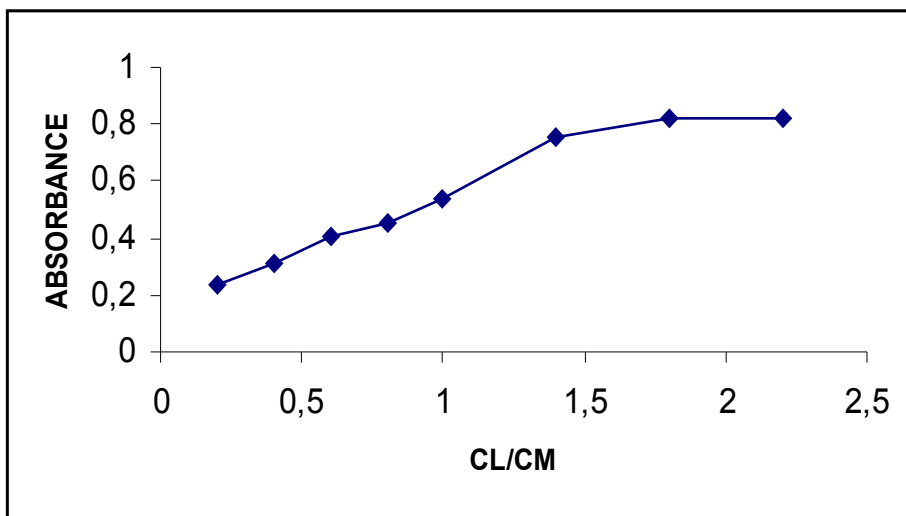
**Figure 2 :** Variation de l'absorbance du complexe  $(\alpha_1P_2W_{17}O_{61}Fe)^{7-}$  en fonction du temps à pH=11

Les résultats illustrés sur la **Figure 2** indiquent que le complexe en question est stable dans un intervalle de temps assez large (1 heure).

#### 2-1-4. Détermination de la constante de stabilité du complexe $(\alpha_1P_2W_{17}O_{61}Fe)^{7-}$

La détermination de la constante de stabilité est réalisée en utilisant la méthode de saturation [17,18]. Dans cette méthode, des mélanges de concentration en fer constante et de concentration de ligand

$(\alpha_1P_2W_{17}O_{61})^{10-}$  variable, ont été préparés. Le volume de la solution est maintenu constant. Les absorbances sont déterminées avec une précision de l'ordre de  $10^{-3}$ . Les résultats obtenus sont représentés dans la **Figure 3**.



**Figure 3** : Variation de l'absorbance du complexe  $(\alpha_1P_2W_{17}O_{61}Fe)^{-7}$  en fonction du rapport  $C_L / C_M$

**CL** : concentration du ligand (M)

**CM** : concentration du métal (M)

D'après la **Figure 3**, on remarque que la courbe de saturation comporte une partie ascendante et un palier.

La stoechiométrie et la constante de stabilité des complexes sont déduites de la relation suivante [19] :

$$\text{Log} (A_i/A_{\text{max}} - A_i) = n \text{Log} C_L + \text{Log} \beta \quad (1)$$

$A_i$  : absorbance correspondant à la partie croissante de la courbe de saturation.

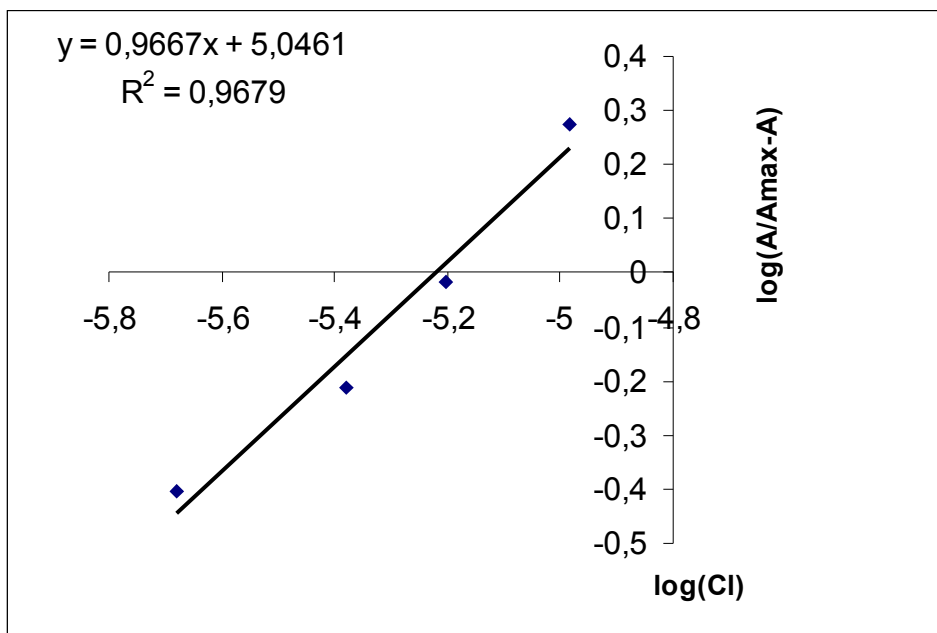
$A_{\text{max}}$  : absorbance correspondant au palier de la courbe de saturation.

$\beta$  : constante de stabilité.

$C_L$ : concentration du ligand correspondant à chaque  $A_i$ .

$N$  : rapport stœchiométrique ( $C_L/C_M$ ).

En traçant  $\text{Log}(A_i/A_{max} - A_i)$  en fonction de  $\text{Log } C_L$  pour quatre points de la partie ascendante de la courbe de saturation.

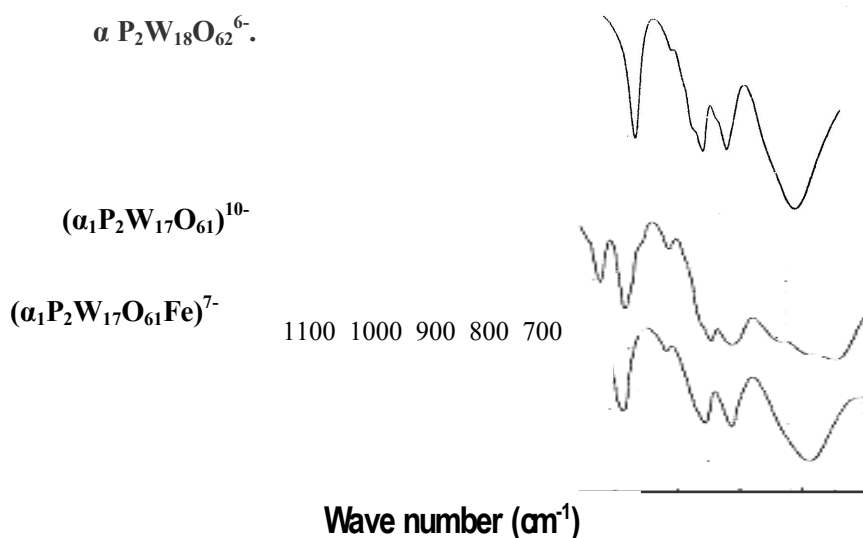


**Figure 4 :**  $\text{Log}(A_i/A_{max} - A_i)$  en fonction de  $\text{Log } C_L$ .

La stœchiométrie déterminée à partir du graphe est pratiquement 1 : 1. La valeur de  $\text{Log } \beta$  est déduite du graphe ( $\text{Log } \beta = 5,04$ ).  $\beta = 1,04 \cdot 10^{+5}$  pour  $(\alpha_1P_2W_{17}O_{61}Fe)^{7-}$  révèle un composé suffisamment stable.

#### 2-1-5. Caractérisation du complexe par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie de vibration infrarouge constitue un moyen de vérification rapide de la structure d'un hétéropolyanion donné. Les spectres IR ont été enregistrés en phase solide dans le KBr (1 mg d'échantillon pour 300 mg d KBr) sur un spectrophotomètre (Shimadzu japan). Les spectres enregistrés sont regroupés dans la **Figure 5**.



**Figure 5 :** Spectres infra-rouge des différents hétéropolyanions étudiés

Dans le spectre du composé lacunaire, on remarque une bande P-O située à  $1110\text{ cm}^{-1}$ . *Delcheff et al.* [20] ont montré que l'existence d'une telle bande traduisait une perturbation importante dans une direction du tétraèdre  $\text{PO}_4$  : la direction de la lacune dans ce cas. Cette bande disparaît pour le complexe  $(\alpha_1\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Fe})^{7-}$ . La région des bandes P-O devient alors analogue à celle observée sur le spectre de l'espèce saturée  $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ . L'addition du fer semble avoir lieu au voisinage de la lacune.

## 2-2. Étude de la récupération de l'hétéropolyanion $(\alpha_1\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Fe})^{7-}$ par membrane liquide émulsionnée

### 2-2-1. Principe

Il consiste à mettre en contact la phase aqueuse à traiter avec une émulsion Eau /Huile, constituée de la phase organique (membrane) et de la solution aqueuse de dés extraction ou phase interne.

### *2-2-2. Préparation de l'émulsion*

La membrane destinée à extraire l'hétéropolyanion est constituée d'un extractant : triisobutyl amine  $[(CH_3)_2CHCH_2]_3N$  ou TIBA (Aldrich), d'un diluant : heptane (Riedel-de Hean) et d'un tensioactif : monoléate de sorbitane SPAN80 (Federa). Ce dernier, grâce à son caractère lipophile marqué, favorise la formation de l'émulsion eau dans l'huile nécessaire à la technologie des membranes liquides.

La solution aqueuse de dés extraction choisie est le  $(NH_4)_2CO_3$ . La concentration de la phase interne a été fixée à une valeur 0,2 M pour éviter les problèmes de dégradation du tensio actif. Les émulsions sont fabriquées au moyen d'un disperseur Ultra-Terrax T 18-10. Les deux phases (organique et aqueuse interne) sont placées dans un b cher de forme haute. Le disperseur introduit est positionné au niveau de l'interface en maintenant une agitation de 6000 tr/min pendant 5 minutes (**Figure 6**).

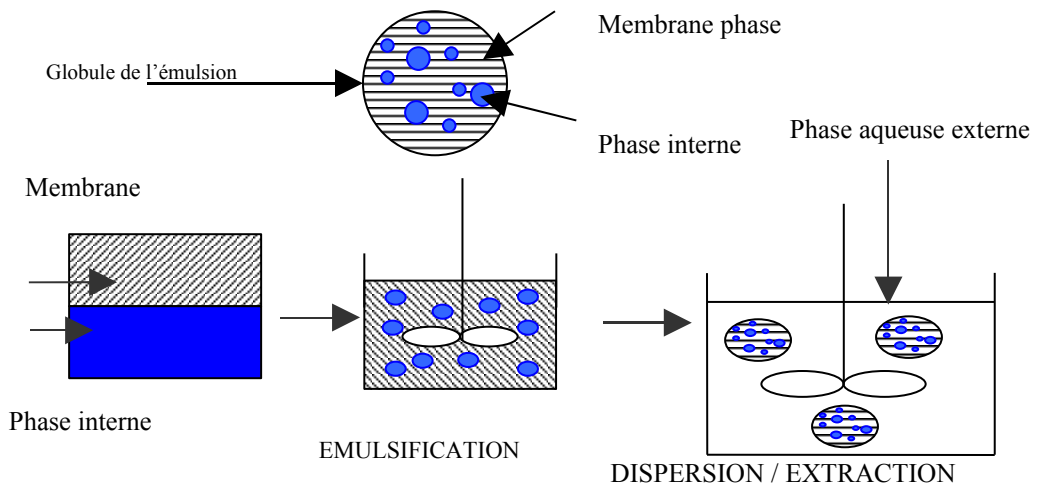
### *2-2-3. Procédure de l'extraction par membrane liquide émulsionnée*

La membrane émulsionnée est dispersée dans un b cher contenant la solution à traiter, par un agitateur mécanique. La concentration initiale du complexe est égale à 100 mg/L. Le pH est ajusté par ajout d'acide sulfurique. Pour suivre la variation du rendement d'extraction du complexe en fonction du temps de contact, des prélèvements de la phase externe ont été effectués pour les temps de contact suivants : (2, 4, 6, 8,) minutes.

### *2-2-4. Analyse des échantillons*

Les échantillons ont été dosés par spectrophotométrie d'absorption atomique (Perkin-Elmer). La concentration initiale du fer dans le complexe considéré, déterminée par absorption atomique, est de 1,15 mg/L.





**Figure 6 :** Procédure de l'extraction de la membrane liquide émulsionnée

La formule donnant le rendement d'extraction ( $R_{ext}$ ) est la suivante :

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

$$R_{ext} = (C_0 V_{0ext} - C_f \cdot V_{fext} / C_0 V_{0ext}). 100 \quad (2)$$

Où :

$C_0$  : Concentration initiale de soluté dans la phase externe;

$V_{0ext}$  : Volume initial de la phase externe;

$C_f$  : Concentration finale du soluté dans la phase externe;

$V_{fext}$  : Volume final de la phase externe.

### Conditions de travail

Les conditions de travail sont les suivantes :

- *Préparation de l'émulsion :*

a) Composition de la membrane (masse %).

-TIBA : 10 % à 50 %.

-SPAN80 : 20 %.

-Heptane : le reste

- b) Concentration de la phase interne :  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ : 0,2 Mol/L.
- c) Vitesse d'émulsification : 6000 tr/min.
- d) Temps d'émulsification : 5 min.
- e) Rapport volume de la membrane / volume de la phase aqueuse interne (O/A) : 0,5 à 3.

- *Extraction du complexe :*

Les conditions d'extraction sont :

- a) Vitesse d'agitation : 150 à 450 tr/min.
- b) Rapport volume de la phase externe/ volume de l'émulsion (Vext/Vému) : 10.
- c) Température : 25°C.
- d) Volume de la phase externe : 200 mL.
- e) pH de la phase externe : 2 à 6.
- f) Concentration de la phase aqueuse externe ( $\alpha_1\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Fe}$ )<sup>7-</sup>: 100 mg/L.

### *2-2-5. Détermination des conditions optimales de l'extraction*

L'extraction de ( $\alpha_1\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Fe}$ )<sup>7-</sup> par membrane liquide émulsionnée a été étudiée en fonctions des facteurs suivants :

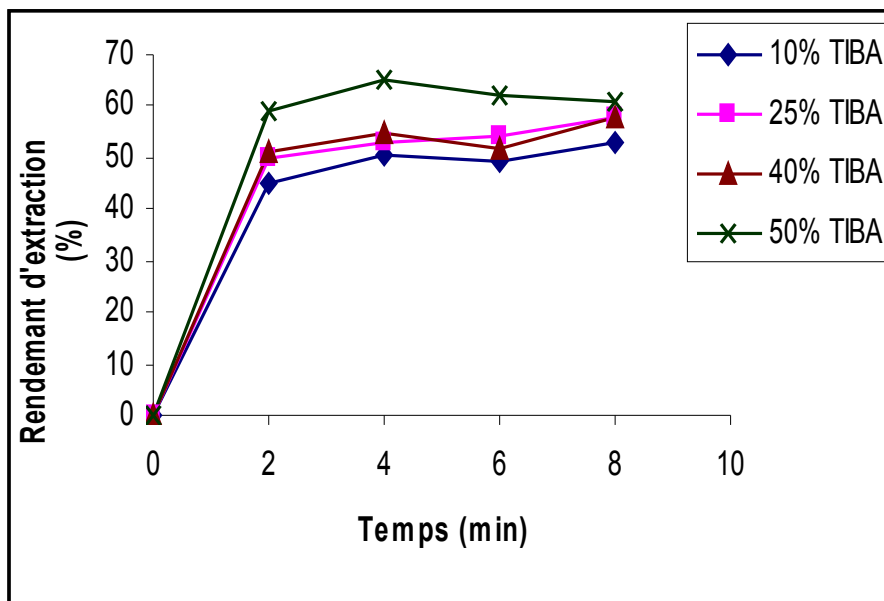
- Pourcentage de l'extractant dans la membrane ;
- pH de la phase externe ;
- Rapport (O/A) ;
- Vitesse d'agitation.

Tous les paramètres sont maintenus constants à l'exception du paramètre à optimiser.

#### *2-2-5-1. Influence de pourcentage de l'extractant dans la membrane sur le rendement d'extraction*

Le pourcentage de l'extractant dans la membrane a été varié comme suit: 10 %, 25 %, 40 %, 50 %.

Le rendement d'extraction en fonction du temps est représenté sur la figure suivante:

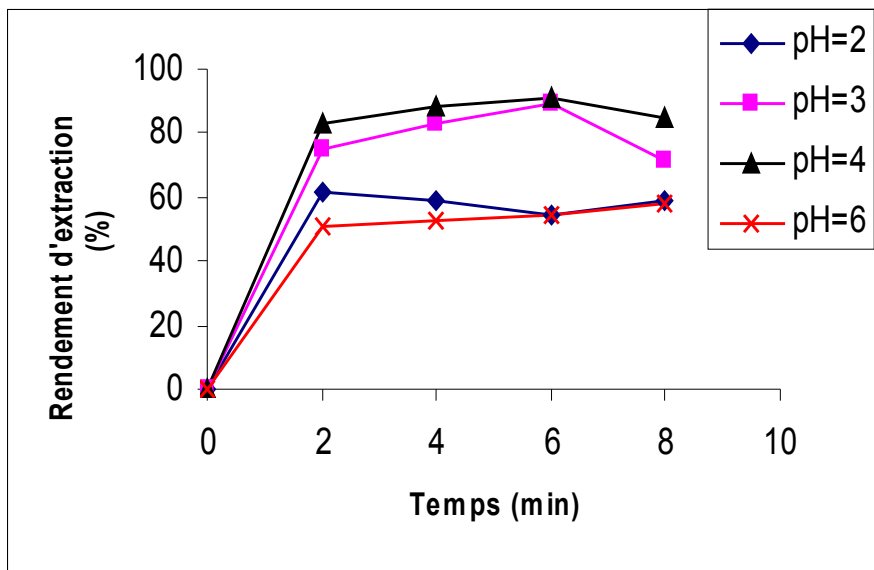


**Figure 7 :** *Variation du rendement d'extraction, en fonction du temps, en utilisant différents pourcentages massiques de l'extractant*

On remarque, d'après le graphe, que les rendements respectifs d'extraction, pour les concentrations d'extractant dans la membrane de (10 %, 25 %, 40 %, 50 %), sont (53 %, 57 %, 58 %, 65 %). On constate que ces rendements sont pratiquement atteints au bout de 2 minutes et que le rendement augmente avec la concentration de l'extractant. Pour des raisons économiques, il est préférable de s'arrêter à une concentration de 50 %.

*2-2-5-2. Influence du pH de la phase externe sur le rendement d'extraction*

Dans cette expérience, l'influence du pH de la phase externe sur le rendement d'extraction a été étudiée. Le pH est maintenu constant pendant la durée de l'expérience, par ajout d'acide sulfurique. Les valeurs du pH prises sont: 2; 3; 4; 6. Les résultats obtenus sont regroupés sur la **Figure 8** :



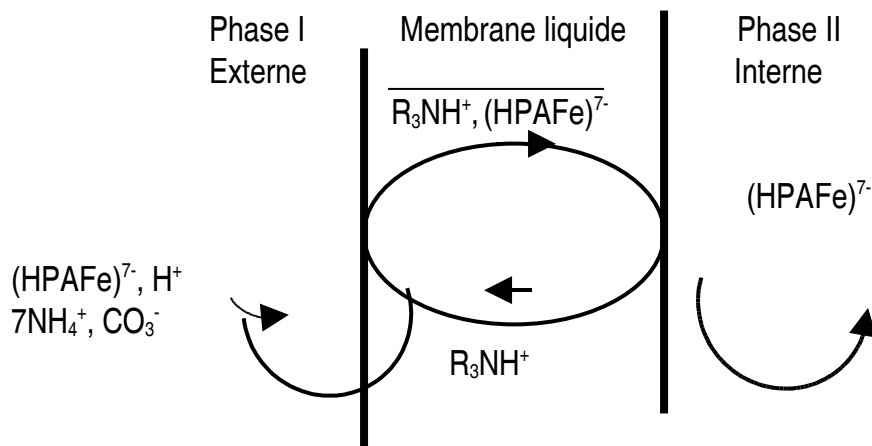
**Figure 8 :** Variation du rendement d'extraction, en fonction du temps, pour différents pH de la phase externe

On remarque, d'après les résultats enregistrés, que le meilleur rendement ( $R_{ext} = 90\%$ ) est obtenu pour un pH égal à 4. Pour un pH égal à 2, le rendement chute ( $R_{ext}=59\%$ ). Ce phénomène peut être expliqué par la dimérisation de l'hétéropolyanion en milieu acide. Un pH égal à 6 ne favorise pas l'extraction ( $R_{ext} = 57\%$ ) à cause d'une concentration faible en ions  $H^+$  qui favorisent la formation d'une paire d'ions entre l'extractant TIBA et l'hétéropolyanion  $(\alpha_1P_2W_{17}O_{61}Fe)^{7-}$ . Le mécanisme proposé est le suivant :



$R_3N$  : TIBA.

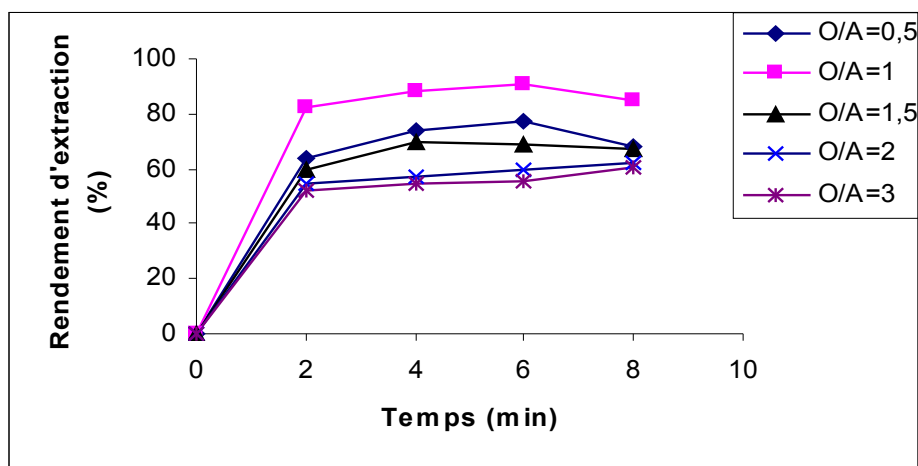
Le mécanisme de transport de l'hétéropolyanion à travers la membrane liquide émulsionnée est schématisé comme suit :



**Figure 9 :** Mécanisme de transport de l'hétéropolyanion à travers la membrane liquide émulsionnée

2-2-5-3 : Influence du rapport O/A sur le rendement d'extraction

Afin d'étudier l'influence du rapport O/A sur le rendement d'extraction, des rapports de 0,5 à 3 ont été utilisés. Les résultats obtenus sont illustrés sur le graphe suivant:



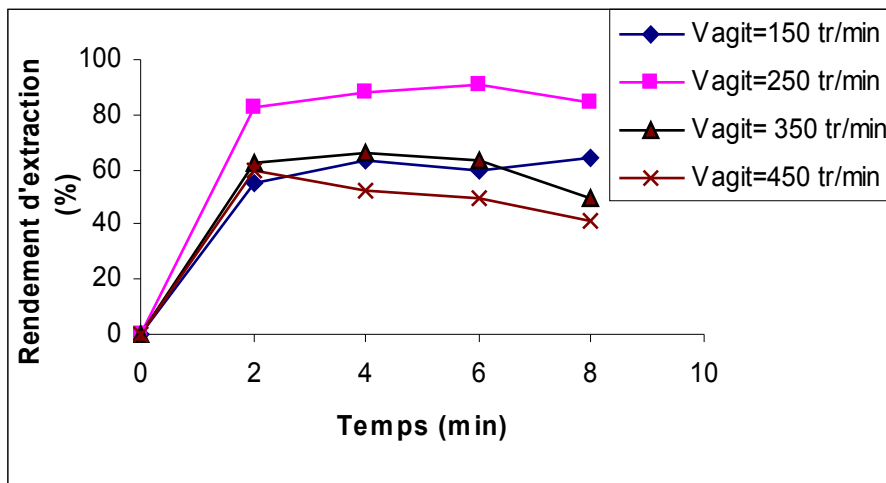
**Figure 10 :** Variation de rendement d'extraction, en fonction du temps, pour différents rapports O/A

D'après les résultats, on remarque que pour un rapport O/A pour des rapports O/A supérieurs à 1 (O/A=2 et O/A=3) la cinétique de l'extraction

est lente. Les rendements respectifs sont ( $R_{ext} = 62,37\%$  et  $R_{ext} = 60,15\%$ ). Ce résultat s'explique par l'augmentation de l'épaisseur de la membrane entraînant une augmentation de la viscosité de l'émulsion et un ralentissement de la diffusion du soluté dans la membrane. Le rapport O/A optimal est égal à 1. Le rendement de l'extraction est de 90 % pour un temps de contact égal à 6 minutes.

*2-2-5-4 : Influence de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction*

Les vitesses utilisées sont : 150 ; 250 ; 350 ; 450 tr/min. Les résultats obtenus sont illustrés sur la **Figure 11**:



**Figure 11** : *Variation du rendement d'extraction, en fonction du temps, pour différentes vitesses d'agitation*

Les résultats enregistrés montrent que le rendement d'extraction diminue au fur et à mesure que la vitesse d'agitation augmente au delà de 250 tr/min. A titre d'exemple pour une vitesse d'agitation égale à 450 tr/min le rendement d'extraction atteint 59 % après 2 minutes de temps de contact, puis diminue avec le temps. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la vitesse d'agitation provoque un taux de cisaillement élevé, entraînant la rupture de l'émulsion. Pour des vitesses d'agitation faibles, la cinétique est lente (pour une vitesse

d'agitation égale à 150 tr/min, le rendement d'extraction égal à 64 % après 8 minutes de contact). La vitesse d'agitation optimale est de : 250tr/min (rendement de l'extraction égal à 90 % après 6 minutes de contact).

**Conditions optimales :**

Le rendement d'extraction du complexe  $(\alpha_1P_2W_{17}O_{61}Fe)^{7-}$  est de : 90 % dans les conditions optimales suivantes :

Pourcentage de l'extractant dans la membrane	50 % (en masse)
Pourcentage de SPAN80 dans la membrane	20 % (en masse)
Pourcentage de <i>n</i> -heptane dans la membrane	30 % (en masse)
Rapport O/A	1
Vitesse d'agitation	250 tr/min
pH de la phase externe	4
Concentration de la phase aqueuse externe :	100 mg/L
Concentration de la phase interne : $(NH_4)_2CO_3$ :	0,2 M
Temps d'émulsification	6 min
Vitesse d'émulsification.	6000 tr/min

**3. Étude de la dés extraction de l'hétéropolyanion  $(\alpha_1P_2W_{17}O_{61}Fe)^{7-}$**

Pour des raisons économiques et afin de régénérer la membrane, il a été fait appel à la dés extraction. La méthode consiste à déstabiliser l'émulsion, riche en soluté, par l'ajout d'un agent déstabilisateur. En s'appuyant sur la bibliographie, l'octanol a été choisi comme réactif de rupture [21-23].

*Mode opératoire*

L'émulsion est préparée suivant les conditions optimales déterminées auparavant. Après extraction, le raffinat est séparé de l'émulsion.

On procède à la rupture de l'émulsion chargée en soluté, de la manière suivante :

2 mL d'octanol sont ajoutés à l'émulsion en agitant lentement ; le mélange est ensuite décanté. Deux phases distinctes sont obtenues (phase aqueuse interne et membrane). Le soluté ( $\alpha_1\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Fe}$ )<sup>7-</sup> désextraite en phase aqueuse interne est dosé par spectroscopie d'absorption atomique. Le rendement de la dés extraction a été étudié en fonction de la concentration de la phase interne  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  afin d'optimiser la concentration de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  donnant une meilleure régénération de la membrane. La formule donnant le rendement de dés extraction ( $R_{\text{dés ex}}$ ) est la suivante :

$R_{\text{dés ex}}$  = (quantité de l'hétéropolyanion dés extraite dans la phase interne/quantité de l'hétéropolyanion déplacée de la phase externe vers l'émulsion).100

$$R_{\text{dés ex}} = (C_{0\text{int}} V_{f\text{int}} / C_{0\text{ext}} V_{0\text{ext}} - C_{f\text{ext}} V_{\text{ext}}) . 100 \quad (5)$$

$C_{0\text{int}}$  : Concentration initiale du soluté dans la phase interne.

$C_{0\text{ext}}$  : Concentration initiale de soluté dans la phase externe.

$C_{f\text{ext}}$  : Concentration finale du soluté dans la phase externe.

$V_{0\text{ext}}$  : Volume initial de la phase externe.

$V_{f\text{int}}$  : Volume final de la phase interne.

$V_{0\text{ext}}$  : Volume initial de la phase externe.

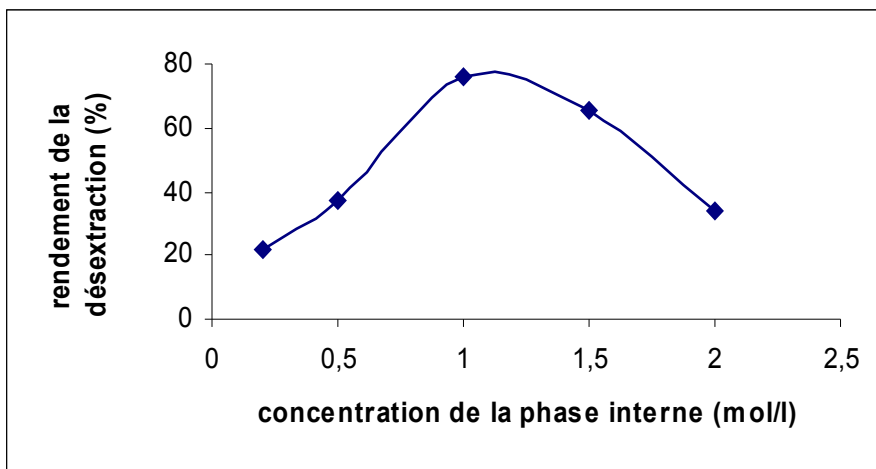
$V_{\text{ext}}$  : Volume final de la phase externe.

Le rendement de dés extraction en fonction de la concentration de la phase interne est illustré sur la **Figure 12** :

D'après les résultats obtenus, on remarque que le rendement de la dés extraction augmente avec la concentration de la phase aqueuse interne jusqu'à la valeur de 1 M. Au delà de cette valeur le rendement de dés extraction diminue.

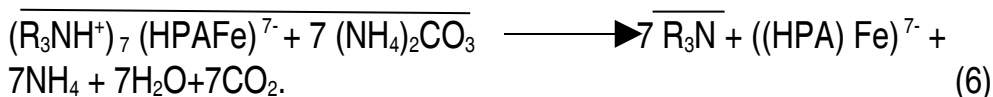
Ce résultat peut être dû à la dégradation du SPAN 80 en contact de concentrations élevées en  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  entraînant ainsi la perte de ses propriétés tensioactives. Le rendement de dés extraction pour une concentration en phase interne  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  égale à 1M est de 76 %.





**Figure 12 :** *Variation du rendement de dés extraction en fonction de la concentration de  $(NH_4)_2CO_3$*

Réaction de dés extraction en phase interne est:



R<sub>3</sub> N: TIBA.

#### 4. Conclusion

L'analyse des spectres IR du complexe préparé montre que l'élément métallique ( $Fe^{3+}$ ) se trouve dans le voisinage de la lacune du ligand  $(\alpha_1P_2W_{17}O_{61})^{10-}$ . La constante de stabilité, déterminée à partir de la méthode de saturation renseigne sur la possibilité d'utiliser ce composé, notamment en milieu aqueux, sans risque de décomposition. Le rendement d'extraction enregistré en utilisant la technique des membranes liquides émulsionnées montre que cette dernière peut constituer une alternative pour la récupération du composé considéré. Le rendement d'extraction est de 90 %, en utilisant comme phase interne,  $(NH_4)_2CO_3$  : 0,2 M dans les conditions opératoires suivantes :

- Pourcentage massique de l'extractant dans la membrane: 40 % ;
- Rapport O/A : 1;
- Vitesse d'agitation : 250 tr/min ;
- pH de la phase externe : 4

La possibilité de la dés extraction de  $(\alpha_1P_2W_{17}O_{61}Fe)^{7-}$  et la régénération du solvant dépend de la concentration de la phase aqueuse interne  $(NH_4)_2CO_3$ . Le rendement de la dés extraction est de 76 %, pour une concentration de la phase interne à  $(NH_4)_2CO_3$  égale 1 M.

## Références

- [1] - B.Dawson, *Acta Crystallogr*, (1953) 6-113.
- [2] - J.P.Ciabrini, thèse de Doctorat, Paris VI, (1982).
- [3] - R. Belghiche, R. Contant, Y.W.Lu, B. Keita, M. Abbessi, L. Nadjo, J. Mahuteau, *Inorg.Chem*, (2002) 1410-1414.
- [4] - D.K. Lyon, W. K. Miller, T. Novet, P.J.Domaille, E. Evitt, D.C.Johnson, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc*, 113 (1991) 7209-7221.
- [5] - B. Keita, E. Abdeljalil, L. Nadjo, R Contant, R. Belgiche, *Electrochemistry Communications*, 3 (2001) 56-62.
- [6] - T.M. Anderson, X. Zhang, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, *Inorg Chem* , 41 (2002) 451-464.
- [7] - B. Keita, E. Abdeljalil, L. Nadjo, R Contant, R. Belgiche, *Electrochemistry Communications*, 3 (2001) 56-62.
- [8] - B. Keita, L. Nadjo, R. Contant, M. Fournier, G. Hervé, Franch patent (CNRS) 89/1,728 (1989).
- [9] - I. M. Mbomekalle, Y. W. Lu, B. Keita, L. Nadjo, W. A. Neiwert, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, T M. Anderson, *Inorg Chem*, (2005) 1547-1551.
- [10] - E. Gkika, A. Troupis, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, *Applied Catalysis B : Enviromental*, 62 (2005) 28-34.
- [11] - N. Dimitratos, J. C. Véridine, *Catalyse today*, 81(2003) 561-571.
- [12] - J. Hu, R. C. Burns, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* ,184 (2002) 451-464.

- [13] - N. N. Li, *USA Patent*, 3 (1968) 410-795.
- [14] - A. Kargari, T. Kaghauchi, M. Soleimani, *Desalination*, 162 (2004) 237-247.
- [15] - R. Devulapalli, F. *Journal of Hazardous Materials* 70 (1999) 157-170.
- [16] - R. Contant, M. Abbessi, J. Canny, A. Belhouari, B. Keita, L. Nadjo, *Inorganic Chemistry*, 36 (1997) 4961-4967.
- [17] - A. Ringbon, Dunod, Paris (1969).
- [18] - S. Kavlak, H. Kaplan Can, A. Güner, *Journal of Applied Polymer Science*, 92 (2004) 2698-2705.
- [19] - M-L. Hamlaoui, K. Vlassenko, D. Messadi, *C.R. Acad. Sci, Paris*, 311 (1990) 795-798.
- [20] - C. Rocchiccioli- Deltcheff et R.Thouvenot, *Spectroscopy letters*, 12 (1979) 127-138.
- [21] - M. Frites, M. H. Samar, N. Boutefnouchet, A. Abbaci, *Asian Journal of Chemistry*, 17 (2005) 1397-1405.
- [22] - S. Bourenane, M. E. Sammar, A Abbaci, *Acta chimica slovenica*, 151 (2003), 259-264.
- [23] - M. Samar, D. Pareau, A. Chesne, G. Durand, *Bull Soc Chim*, 129 (1992) 259-264.