



HAL
open science

Aspects thermodynamiques et cinétiques de la complexation de cations métalliques (Cu^{2+} et Ni^{2+}) par la 5-phénylazo-8-hydroxyquinoline (5Ph8HQ) et le cyclame greffés sur des nanoparticules de silice en suspension colloïdale

Maureen Rose-Hélène

► **To cite this version:**

Maureen Rose-Hélène. Aspects thermodynamiques et cinétiques de la complexation de cations métalliques (Cu^{2+} et Ni^{2+}) par la 5-phénylazo-8-hydroxyquinoline (5Ph8HQ) et le cyclame greffés sur des nanoparticules de silice en suspension colloïdale. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2011. Français. NNT : 2011NAN10060 . tel-01746219

HAL Id: tel-01746219

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01746219v1>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Nancy-Université
Université
Henri Poincaré



Ecole Doctorale SESAMES

Thèse présentée pour obtenir le grade de Docteur
de l'Université Henri Poincaré-Nancy 1

Discipline : Chimie Analytique
par Maureen ROSE-HELENE

**Aspects thermodynamiques et cinétiques de la
complexation de cations métalliques (Cu^{2+} et Ni^{2+})
par la 5-phénylazo-8-hydroxyquinoline (5Ph8HQ) et
le cyclame greffés sur des nanoparticules de silice en
suspension colloïdale**

Soutenue publiquement le 11 octobre 2011

Membres du Jury

Mme Agnès Hagège, Chargée de Recherche CNRS, Marcoule	Rapporteur
Mme Valérie Peulon-Agasse, Maître de Conférences, Rouen	Rapporteur
M. Patrice Rubini, Professeur des Universités, Nancy	Président
Mme Anne Boos, Maître de Conférences, Strasbourg	Examineur
M. Marc Hébrant, Professeur des Universités, Nancy	Directeur de Thèse
M. Alain Walcarius, Directeur de Recherche CNRS, Nancy	Co-directeur de Thèse
M. Jean-Pierre Joly, Chargé de Recherche CNRS, Nancy	Invité



Nancy-Université
Université
Henri Poincaré



Ecole Doctorale SESAMES

Thèse présentée pour obtenir le grade de Docteur
de l'Université Henri Poincaré-Nancy 1

Discipline : Chimie Analytique
par Maureen ROSE-HELENE

**Aspects thermodynamiques et cinétiques de la
complexation de cations métalliques (Cu^{2+} et Ni^{2+})
par la 5-phénylazo-8-hydroxyquinoline (5Ph8HQ) et
le cyclame greffés sur des nanoparticules de silice en
suspension colloïdale**

Soutenue publiquement le 11 octobre 2011

Membres du Jury

Mme Agnès Hagège, Chargée de Recherche CNRS, Marcoule	Rapporteur
Mme Valérie Peulon-Agasse, Maître de Conférences, Rouen	Rapporteur
M. Patrice Rubini, Professeur des Universités, Nancy	Président
Mme Anne Boos, Maître de Conférences, Strasbourg	Examineur
M. Marc Hébrant, Professeur des Universités, Nancy	Directeur de Thèse
M. Alain Walcarius, Directeur de Recherche CNRS, Nancy	Co-directeur de Thèse
M. Jean-Pierre Joly, Chargé de Recherche CNRS, Nancy	Invité

Table des Matières

Table des Matières	I
Remerciements	VII
Index	IX
Préface	1
Chapitre I - Introduction	7
1. Extraction de cations métalliques sur phase solide	9
1.1. Description de l'interface solide/solution	9
1.2. Matériaux adsorbants.....	10
1.3. Complexation d'espèces métalliques sur phase solide.....	13
1.4. Les métaux étudiés.....	14
1.4.1. Le cuivre.....	14
1.4.2. Le nickel	15
1.5. Procédé d'extraction sur phase solide	15
2. Les suspensions colloïdales	17
2.1. Généralités sur les suspensions colloïdales	17
2.2. Stabilité d'une suspension colloïdale	18
2.2.1. Notion de charge de surface.....	18
2.2.2. Le potentiel zêta	18
2.2.3. Notion de rayon hydrodynamique	19
2.3. Silices colloïdales	20
2.3.1. Silices colloïdales courantes	20
2.3.2. Dispersions colloïdales d'Aerosil	22
2.3.2.1. Historique et présentation	22
2.3.2.2. Propriétés de surface	23
3. Fonctionnalisation des silices.....	24
3.1. Fonctionnalisation par la 5Ph8HQ.....	24
3.1.1. Présentation de la 5Ph8HQ	24
3.1.2. Silices fonctionnalisées par la 5Ph8HQ.....	28
3.1.2.1. Greffage du précurseur silylé APhS à la surface des silices.....	28
3.1.2.2. Immobilisation de la 8-HQ sur silice greffée par l'APhS	29
3.1.3. Propriétés acido-basiques de la 5Ph8HQ greffée.....	30
3.1.4. Réactivité de la 5Ph8HQ greffée vis-à-vis d'espèces métalliques	31
3.2. Fonctionnalisation par le cyclame	33
3.2.1. Présentation du cyclame	33
3.2.2. Immobilisation du cyclame à la surface des silices	37
3.2.2.1. Post-modification d'une silice chloropropylée : voie indirecte	37
3.2.2.2. Modification par voie directe : utilisation d'un cyclame silylé.....	38

3.2.2.3.	<i>Emploi de cyclames N-tétrasilylés</i>	39
3.2.3.	<i>Réactivité du cyclame greffé vis-à-vis d'espèces métalliques</i>	39
4.	Cinétiques de complexation d'espèces métalliques	40
4.1.	<i>Cinétique de complexation d'espèces métalliques par la 5Ph8HQ</i>	42
4.2.	<i>Cinétique de complexation par le cyclame</i>	43
4.2.1.	<i>Complexation en milieu homogène</i>	43
4.2.2.	<i>Complexation sur particules de silice greffée</i>	45
Chapitre II – Synthèses, matériels et méthodes		47
1.	Synthèses et caractérisations	49
1.1.	<i>Synthèse des greffons</i>	49
1.1.1.	<i>Synthèse de l'APhS</i>	49
1.1.2.	<i>Synthèse de la 5Ph8HQ</i>	52
1.2.	<i>Greffage des silices pyrogénées par la 5Ph8HQ et le cyclame</i>	53
1.2.1.	<i>Silices étudiées</i>	53
1.2.2.	<i>Fonctionnalisation des silices pyrogénées par la 5Ph8HQ</i>	55
1.2.2.1.	<i>Voies de greffage de l'aniline à la surface des silices pyrogénées</i>	55
1.2.2.2.	<i>Immobilisation de la 8HQ à la surface des silices pyrogénées</i>	56
1.2.2.3.	<i>Caractérisation des silices pyrogénées greffées par la 5Ph8HQ</i>	56
1.2.3.	<i>Fonctionnalisation des silices pyrogénées par le cyclame</i>	65
1.2.3.1.	<i>Protocole opératoire</i>	66
1.2.3.2.	<i>Caractérisation des silices pyrogénées greffées par le cyclame</i>	66
2.	Méthodes physico-chimiques de caractérisation des silices fonctionnalisées	67
2.1.	<i>Analyse élémentaire</i>	67
2.2.	<i>Volumétrie d'adsorption de N₂ à 77 K (isothermes BET)</i>	68
2.3.	<i>Spectroscopie IR en réflexion diffuse</i>	70
2.4.	<i>Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse</i>	71
2.5.	<i>Spectroscopie des photoélectrons X</i>	71
2.6.	<i>Microscopie Electronique en Transmission</i>	73
2.7.	<i>RMN du solide</i>	74
3.	Préparation et caractérisation des suspensions colloïdales	76
3.1.	<i>Préparation des suspensions colloïdales</i>	76
3.1.1.	<i>Démarche expérimentale</i>	76
3.1.2.	<i>Description du protocole d'ultrasons</i>	76
3.2.	<i>Caractérisations des suspensions colloïdales</i>	77
3.2.1.	<i>Diffusion dynamique de la lumière</i>	77
3.2.2.	<i>Zétamétrie laser</i>	77
4.	Techniques d'analyse en solution	78
4.1.	<i>Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES)</i>	78
4.2.	<i>Ultrafiltration</i>	79
4.3.	<i>Spectrophotométrie à écoulement bloqué</i>	80

Chapitre III – Propriétés physico-chimiques et stabilité des silices modifiées par la 5Ph8HQ et le cyclame en suspension colloïdale..... 85

1. Introduction	87
2. Suspensions colloïdales de silices pyrogénées greffées par la 5Ph8HQ.....	87
2.1. <i>Propriétés de l'aniline greffée sur silice en suspension.....</i>	<i>87</i>
2.1.1. <i>Propriétés acido-basiques.....</i>	<i>87</i>
2.1.2. <i>Stabilité du greffage de l'aniline sur silice</i>	<i>90</i>
2.2. <i>Propriétés de surface des nanoparticules greffées par la 5Ph8HQ.....</i>	<i>92</i>
2.3. <i>Stabilité des suspensions colloïdales.....</i>	<i>93</i>
2.4. <i>Propriétés acido-basiques.....</i>	<i>94</i>
3. Suspensions colloïdales de silices pyrogénées greffées par le cyclame	97
3.1. <i>Stabilité du cyclame greffé sur silice.....</i>	<i>97</i>
3.2. <i>Propriétés de surface des nanoparticules greffées par le cyclame</i>	<i>98</i>
3.3. <i>Stabilité des suspensions colloïdales.....</i>	<i>99</i>
4. Conclusion.....	100

Chapitre IV – Application des suspensions colloïdales de silices organo-modifiées pour l'extraction d'espèces métalliques..... 101

1. Introduction	103
1.1. <i>Principe et mise en œuvre de l'extraction d'ions métalliques sur nanoparticules en suspension colloïdale</i>	<i>103</i>
1.1.1. <i>Ultrafiltration frontale</i>	<i>103</i>
1.1.2. <i>Effet Donnan</i>	<i>105</i>
1.1.3. <i>Conditions expérimentales</i>	<i>105</i>
1.2. <i>Influence de l'état d'ionisation de la surface solide</i>	<i>106</i>
1.3. <i>Paramètres de l'extraction sur nanoparticules de silice en suspension colloïdale.....</i>	<i>106</i>
2. Extraction de Cu²⁺ et de Ni²⁺ par la 5Ph8HQ greffée sur silice en suspension colloïdale.....	108
2.1. <i>Equilibre d'extraction</i>	<i>108</i>
2.2. <i>Mesures d'extraction.....</i>	<i>108</i>
2.2.1. <i>Silices non modifiées</i>	<i>108</i>
2.2.2. <i>Silices modifiées</i>	<i>110</i>
2.3. <i>Détermination des constantes d'extraction.....</i>	<i>115</i>
2.3.1. <i>Nature du complexe formé</i>	<i>115</i>
2.3.2. <i>Concentration des cations métalliques à l'interface solide/solution</i>	<i>116</i>
2.3.3. <i>Constantes d'extraction de Cu²⁺ et de Ni²⁺ par la 5Ph8HQ greffée</i>	<i>117</i>
2.4. <i>Etude de sélectivité.....</i>	<i>120</i>
2.5. <i>Stabilité des complexes formés sur silice en suspension colloïdale.....</i>	<i>122</i>
2.5.1. <i>Stabilité chimique de la 5Ph8HQ greffée sur silice colloïdale</i>	<i>122</i>
2.5.2. <i>Stabilité chimique des nanoparticules de silice</i>	<i>124</i>
2.5.2.1. <i>Silices non modifiées</i>	<i>124</i>
2.5.2.2. <i>Silices fonctionnalisées</i>	<i>125</i>

2.6.	<i>Extraction de Cu²⁺ et de Ni²⁺ par la 5Ph8HQ solubilisée en milieu micellaire</i>	127
2.7.	<i>Extraction liquide-liquide de Cu²⁺ par la 5Ph8HQ</i>	130
3.	Extraction de Cu²⁺ par le cyclame greffé sur silice colloïdale	131
3.1.	<i>Equilibre d'extraction</i>	131
3.2.	<i>Mesures d'extraction</i>	132
3.3.	<i>Stabilité des complexes formés en suspension colloïdale</i>	133
3.3.1.	<i>Stabilité chimique du cyclame greffée sur silice colloïdale</i>	133
3.3.2.	<i>Stabilité chimique des nanoparticules greffées par le cyclame</i>	137
4.	Conclusion	139
Chapitre V – Cinétiques de complexation d'espèces métalliques sur silice greffée en suspension colloïdale		
141		
1.	Introduction	143
2.	Cinétiques de complexation de Cu²⁺ et de Ni²⁺ par la 5Ph8HQ greffée sur silice ..	143
2.1.	<i>Conditions expérimentales retenues pour l'étude des cinétiques</i>	143
2.2.	<i>Analyses des courbes expérimentales de « Stopped Flow »</i>	144
2.2.1.	<i>Réaction nickel-5Ph8HQ greffée</i>	144
2.2.2.	<i>Réaction cuivre-5Ph8HQ greffée</i>	146
2.2.3.	<i>Effet de la nature de l'ion métallique</i>	147
2.2.4.	<i>Linéarité du détecteur, loi de Beer-Lambert</i>	147
2.3.	<i>Schéma réactionnel</i>	150
2.3.1.	<i>Ordre et vitesse de réaction</i>	151
2.3.2.	<i>Constantes de vitesse observée, apparente et réelle</i>	151
2.3.3.	<i>Validation du modèle cinétique</i>	152
2.4.	<i>Influence de la concentration en réactifs sur les constantes observées</i>	153
2.4.1.	<i>Concentration de la 5Ph8HQ greffée</i>	153
2.4.2.	<i>Concentration de l'ion métallique</i>	154
2.4.2.1.	<i>A force ionique non contrôlée</i>	154
2.4.2.2.	<i>A force ionique contrôlée</i>	156
2.5.	<i>Influence de la nature du contre-ion sur les constantes observées</i>	157
2.6.	<i>Influence du pH sur les constantes observées</i>	158
2.7.	<i>Cinétiques de complexation de Ni²⁺ par la 5Ph8HQ solubilisée en solution micellaire : éléments de comparaison</i>	159
2.7.1.	<i>Conditions expérimentales</i>	159
2.7.2.	<i>Courbes DO = f(t)</i>	160
2.7.3.	<i>Ordre et vitesse de réaction</i>	160
2.7.4.	<i>Réaction nickel-5Ph8HQ en milieu micellaire</i>	161
2.7.5.	<i>Effet de la concentration en tensio-actif</i>	163
2.7.6.	<i>Influence du pH</i>	164
2.8.	<i>Discussion</i>	165
3.	Cinétiques de complexation de Cu²⁺ par le cyclame greffé sur silice	168
3.1.	<i>Cinétique de complexation de Cu²⁺ par le cyclame en solution aqueuse</i>	168
3.1.1.	<i>Courbes DO = f(t)</i>	168

3.1.2.	<i>Schéma réactionnel</i>	169
3.1.3.	<i>Influence du pH</i>	170
3.2.	<i>Cinétique de complexation de Cu²⁺ par le cyclame greffé sur silice</i>	171
3.2.1.	<i>Courbes DO = f(t)</i>	171
3.2.2.	<i>Ordre et vitesse de réaction</i>	173
3.2.3.	<i>Vérification de la loi de Beer-Lambert</i>	173
3.2.4.	<i>Influence du pH</i>	174
3.3.	<i>Discussion</i>	175
4.	Conclusion	176
	Conclusion générale et perspectives	179
	Références Bibliographiques	183
	Annexes	207

Remerciements

Ce travail n'aurait pu être mené à son terme sans la collaboration et l'aide de nombreuses personnes que je tiens à remercier.

Cette thèse s'est déroulée au sein du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement à Villers-lès-Nancy, au sein de l'équipe Elan (Electrochimie analytique). A ce titre, je souhaite tout d'abord remercier Jean-Claude Block, ancien directeur du Laboratoire, et Alain Walcarius, directeur actuel et responsable de l'équipe Elan de m'y avoir accueillie chaleureusement.

Je tiens à témoigner toute ma gratitude à mon directeur de thèse, Marc Hébrant qui, malgré un emploi du temps très chargé, m'a toujours soutenue, conseillée et aidée. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée, pour son attention constante et pour son humanité.

Je remercie particulièrement Alain Walcarius, mon co-directeur de thèse, pour avoir pris le temps de partager avec moi ses connaissances et sa curiosité scientifique infinie.

J'adresse un remerciement tout particulier à Valérie Peulon-Agasse, maître de conférences de l'Université de Rouen, et Agnès Hagège, chargée de recherche du CEA de Marcoule, pour avoir accepté de juger ce mémoire en qualité de rapporteur et pour s'être déplacées afin de participer à ce jury. Je tiens également à remercier Anne Boos, maître de conférences de l'Université de Strasbourg, pour avoir siégé au jury et Patrice Rubini, professeur de l'Université de Nancy, pour m'avoir fait l'honneur de le présider.

Je souhaite en outre exprimer toute ma reconnaissance à Jean-Pierre Joly pour sa gentillesse et son accueil lors de mes visites au groupe SUCRES de Nancy, et pour tout le temps qu'il a consacré à m'aider dans les synthèses organiques durant ces années de thèse.

Je remercie aussi Marie-José Stébé pour sa disponibilité et ses conseils avisés sur la diffusion de lumière ; Mehdi Yemloul pour ses explications en RMN du solide ; Cédric Carteret et Bernard Humbert pour les discussions et l'intérêt qu'ils ont manifestés pour mes travaux de recherche.

Mes remerciements vont également au personnel des différents services communs de l'Université Henri-Poincaré :

- le service d'analyse élémentaire dirigé par Sandrine Adach ;*
- le service de spectroscopie RMN dirigé par Daniel Canet ;*
- le Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses dirigé par Pierre Steinmetz, et je remercie plus particulièrement Jaafar Ghanbaja pour les clichés MET.*

Je tiens à remercier toutes les personnes du laboratoire qui ont contribué indirectement à la réussite de ce travail, je pense à Gregory Francius, Sébastien Naille, Sébastien Gourhand pour leurs nombreux encouragements et services, leur aide, leur complicité...ou tout simplement leur amitié.

J'exprime enfin toute mon affection à ma famille, mes parents tout d'abord qui par leur soutien sans faille m'ont permis d'arriver là où je suis, je leur dédie ce travail ; mon frère et ma sœur adorés qui ont toujours su m'épauler et me motiver durant toutes ses années ; Evelyne, Zylna, ma tante Albanie et bien d'autres qui m'ont soutenue sans relâche.

Merci à tous.

Index

ADN	acide désoxyribonucléique
Aliquat	336 methyltricaprylammonium chloride
APDC	ammonium pyrrolidine dithiocarbamate
APhS	aminophenyltriethoxysilane
APTES	aminopropyltriethoxysilane
BET	Brunauer Emmet Teller
Bicine	N,N-bis(2-hydroxyethyl)glycine
Bismuthiol I	2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole
Bismuthiol II	3-phenyl-5mercapto-1,3,4-thiadiazole-2(3H)-thione
5-BrPA-DAP	2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)phenol
BuOH	butanol
C ₁₁ -HQ	7-(4-ethyl-1-methyloctyl)-8-hydroxyquinoline
C ₁₂ EO ₆	dodecyl hexaethylene glycol
Calcon	hydrophobic sodium sulfonate
CP MAS	cross polarization magic angle spinning
CTAB	cethyltrimethylammonium bromide
cupferrone	N-nitroso-N-phenylhydroxylamine
DDQ	7-dodeceny-8-quinolinol
DDTP	diethyldithiophosphate
DLVO	Derjaguin Landau Verwey Overbeek
DMF	dimethylformamide
DMSO	dimethylsulfoxyde
DO	densité optique
EDTA	ethylene diamine tetraacetic acid
EtOH	ethanol
FI	force ionique
GVWP	code ISO pour membrane PVDF (polyvinylidene fluoride) hydrophile avec une porosité de 0,22 µm
8-HQ	8-hydroxyquinoline
HSAB	hard and soft acids and bases
ICP-AES	inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy
IR	infra-rouge
IUPAC	international union of pure and applied chemistry
kelex 100	7-(4-ethyl-1-methyloctyl)-8-hydroxyquinoline
L/M	rapport ligand/métal
MBT	2-mercaptobenzothiazole
MET	microscopie électronique en transmission
MPSP	3-methyl-1-phenyl-4-stearoyl-5-pyrazolone
NN	1-nitroso-2-naphtol
PAN	1-(2-pyridylazo)2-naphtol
PAR	4-(2-pyridylazo)resorcinol
PDT	3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine
5Ph8HQ	5-phenylazo-8-hydroxyquinoline
PLGC	copolymère de L-lactide, glycolide et ε-caprolactone
PMDA	dianhydride pyromellitique
PMO	periodic mesoporous organosilica

PS-DVB	polystyrene divinylbenzene
quinalizarine	1,2,5,8-tetrahydroxyanthraquinone
RMN	résonance magnétique nucléaire
SDS	sodium dodecyl sulfate
SP200-APhS	silice pyrogénée à 200 m ² /g greffée par l'APhS
SP200-cyclame	silice pyrogénée à 200 m ² /g greffée par le cyclame
SP200-5Ph8HQ	silice pyrogénée à 200 m ² /g greffée par la 5Ph8HQ
SP390-APhS	silice pyrogénée à 390 m ² /g greffée par l'APhS
SP390-cyclame	silice pyrogénée à 390 m ² /g greffée par le cyclame
SP390-5Ph8HQ	silice pyrogénée à 390 m ² /g greffée par la 5Ph8HQ
TA	température ambiante
TCEC	1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane-1,4,8,11-tetraacetamide
TEOS	tetraethoxysilane
TETA	1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane-1,4,8,11-tetraacetic acid
thionalide	2-mercapto-N-2-naphthylacetamide
Tiron	1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonic acid
TMC	tetramethylcyclame
TMS	tetramethylsilane
Triton X-100 (TX-100)	4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenyl-polyethylene glycol
UV	ultra-violet
XPS	X-Ray photoelectron spectroscopy

Préface

Les nanoparticules sont des particules d'origine naturelle ou synthétique dont la taille n'excède pas 100 nm. Parmi les nanoparticules naturelles, on trouve des poussières volcaniques, des embruns marins et les virus. Les nanoparticules synthétiques, quant à elles, sont produites en laboratoire, dans l'industrie (nanotechnologie, électronique, informatique, cosmétique, pharmaceutique, biomédicale, etc.) et aussi de manière involontaire par les activités humaines (fumées de combustion, gaz d'échappement, etc.).

D'un point de vue historique, le concept « nano » a émergé au milieu des années 1970 pour définir toute manipulation de la matière aux échelles atomique, moléculaire et macromoléculaire. C'est à partir des années 1980 que les nano-objets ont été développés en nombre en laboratoire, et que les premières applications ont vu le jour avec la fabrication de fullerènes et de nanotubes de carbone. Depuis, les nanoparticules sont en train d'envahir notre quotidien, leurs applications, leur toxicité, sont le sujet de nombreuses études et enquêtes. Ces nano-objets connaissent un engouement économique et technique considérable, mais également un questionnement scientifique fondamental quant aux risques pour la santé, la sécurité et l'environnement.

La raison pour laquelle nous nous sommes intéressés aux nanoparticules dans ce travail tient à leur aptitude à être dispersées en suspension colloïdale dans un certain nombre de cas. L'idée est en fait d'utiliser ces nanoparticules comme des instruments bien contrôlés et définis pour comprendre un certain nombre de phénomènes mettant en jeu des colloïdes. La mobilité, la dispersion des polluants dans l'environnement sont par exemple conditionnées par leur capacité à s'associer à des colloïdes naturels plus ou moins présents et mobiles. Il s'agit d'un domaine très vaste que nous avons restreint à celui des ions métalliques et à un type d'interaction, la complexation. Dans le cadre de mon travail, les nanoparticules sont considérées à la fois comme des outils pour la compréhension de mécanismes réactionnels interfaciaux et comme des objets permettant d'extraire des métaux lourds d'effluents aqueux. Les mécanismes réactionnels interfaciaux sont intéressants au point de vue fondamental. Leur description requiert d'étudier les cinétiques réactionnelles. C'est aussi une originalité de mon travail puisque la quasi-totalité des travaux est faite à l'équilibre ou dans des conditions qui ne permettent pas d'accéder aux cinétiques réactionnelles.

L'objectif principal des travaux présentés dans ce mémoire vise à contribuer à une meilleure connaissance des aspects cinétiques des phénomènes d'adsorption aux interfaces solide-liquide, d'un point de vue fondamental. A cette fin, nous avons utilisé la spectrophotométrie à écoulement bloqué (« Stopped Flow ») qui a permis de caractériser les mécanismes rapides de complexation entre cations métalliques et nanoparticules. La

formation du complexe a été suivie en mesurant la densité optique en fonction du temps, celle-ci étant reliée à ses propriétés optiques. L'accès à l'information cinétique a été opéré par la mesure des constantes de vitesse de complexation.

Une retombée appliquée de ce travail peut être de pouvoir proposer une alternative sans solvant organique à l'extraction liquide-liquide. L'aptitude de nanoparticules à base de silice à extraire des ions métalliques à l'équilibre a donc été étudiée ; ce qui nécessite le recours à la méthode d'ultrafiltration frontale, celle-ci permettant la séparation des nanoparticules solides de la phase aqueuse. En complément, la spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) a permis d'évaluer la quantité d'ions résiduels dans la phase aqueuse. L'extraction d'ions métalliques par des nanoparticules a pour but de trouver une alternative à l'extraction liquide-liquide à de très faibles niveaux de concentration (état de traces).

Nous avons focalisé nos travaux sur les nanoparticules de silice pour les raisons suivantes :

- une réactivité connue et relativement aisée à contrôler ;
- une sélectivité accrue possible par une fonctionnalisation des groupements de surface ;
- une grande variété accessible de nanoparticules de silice ;
- un impact limité sur l'environnement, la silice étant naturellement présente ;
- la toxicité des nanoparticules étant liée à leur taille et à leur aptitude à pénétrer et à s'accumuler dans l'organisme, toute exposition épisodique et/ou chronique est généralement dangereuse. Néanmoins, en cas d'exposition occasionnelle, la solubilité des nanoparticules de silice au pH physiologique n'entraînerait pas d'effet irréversible et par conséquent pas de toxicité à long terme.

Parmi ces silices, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux silices pyrogénées dont le prototype est l'Aerosil® car elles présentent des propriétés colloïdales, un pré-requis indispensable pour le suivi *in-situ* de la cinétique de fixation d'espèces métalliques en s'affranchissant de l'hydrodynamique du système considéré. Ces silices colloïdales ont été fonctionnalisées par la 5-phénylazo-8-hydroxyquinoline (5Ph8HQ) pour ses performances en termes de complexation, et le cyclame pour étudier la formation de complexes dont la stabilité peut être accrue par la présence d'un macrocycle. Par ailleurs, les cations métalliques modèles de métaux lourds considérés dans cette étude sont le cuivre et le nickel.

Ce manuscrit s'articule autour de 5 chapitres. Dans un premier temps, nous aborderons l'historique des procédés d'extraction sur phase solide ainsi que les aspects généraux relatifs aux colloïdes et à la fonctionnalisation des silices par la 5Ph8HQ et le cyclame. Nous dresserons un bilan d'études cinétiques qui ont déjà été effectuées avec ces deux extractants à la fin de cette première partie. Le chapitre suivant sera dédié à la description des protocoles de greffage des silices pyrogénées par la 5Ph8HQ et le cyclame. Nous analyserons qualitativement et quantitativement le greffage sur silice en combinant différentes techniques de caractérisation. La mise en suspension des silices sera également détaillée dans cette section. Enfin, les méthodes d'analyse pour l'étude cinétique et thermodynamique de l'extraction de cations métalliques sur phase solide seront présentées pour compléter cette partie. Au chapitre 3, nous étudierons les propriétés physico-chimiques des suspensions de silice organo-modifiée par la 5Ph8HQ et le cyclame. Nous discuterons de la stabilité chimique du greffage et de la stabilité colloïdale des nanoparticules dispersées. Le quatrième chapitre sera consacré à la quantification de l'extraction des cations Cu^{2+} et Ni^{2+} par la 5Ph8HQ greffée sur nos silices pyrogénées. Les constantes d'extraction des cations Cu^{2+} et Ni^{2+} seront déterminées sur phase solide pour cet extractant. Nous étudierons la stœchiométrie et la stabilité des différents complexes obtenus sur nanoparticules dispersées. Les résultats obtenus seront comparés à l'extraction micellaire et liquide-liquide pour ces mêmes cations métalliques. De plus, nous évaluerons l'extraction de Cu^{2+} par le cyclame greffé sur silice en suspension colloïdale, et discuterons de la stabilité du complexe formé. Dans le dernier chapitre de ce manuscrit, nous nous attacherons à l'étude des cinétiques de complexation de cuivre et de nickel par la 5Ph8HQ greffée sur silice en suspension colloïdale. Sur la base de nos résultats, nous dégagerons l'étape cinétiquement déterminante de la complexation. Ainsi, nous pourrions définir un modèle cinétique visant à expliquer la réactivité des extractants à l'interface solide-liquide. Nous commenterons également l'influence de paramètres tels que le pH, la force ionique, la nature du contre-ion, la quantité de ligand sur la cinétique de complexation. Après comparaison des différentes cinétiques de complexation des cations métalliques par la 5Ph8HQ greffée sur silice et solubilisée en solution micellaire, le modèle cinétique établi sera par la suite validé avec le cyclame greffé sur silice.

Une conclusion générale et des perspectives à ces travaux réalisés dans le cadre de cette thèse seront proposées. Nous ajouterons en annexe, les procédures d'ajustement qui permettent la détermination des différentes constantes thermodynamiques et cinétiques.

Chapitre I - Introduction

1. Extraction de cations métalliques sur phase solide

L'extraction sur phase solide est une technique de séparation basée sur des phénomènes d'adsorption entre une phase solide jouant le rôle d'adsorbant et une phase liquide contenant les espèces à extraire. Ces phénomènes de surface sont régis par un certain nombre d'interactions telles que la liaison covalente, l'attraction électrostatique, la liaison hydrogène, les interactions non polaires entre le soluté et la surface du solide mais aussi entre solutés adsorbés. La solvation des espèces à extraire dans la phase liquide joue, elle aussi, un rôle primordial [1]. L'adsorption est la résultante de tous ces phénomènes [2].

D'une manière générale, on distingue :

- la physisorption : elle résulte de liaisons faibles de surface entre l'adsorbant et le soluté adsorbé (liaison dipôle-ion, dipôle-dipôle ou liaison de Van Der Waals). La structure du soluté ne subit pas de modification majeure au cours de l'extraction ;

- la chimisorption, dont la complexation fait partie : elle est le fait de liaison chimique de coordination entre le soluté et l'extractant de la phase solide.

Dans le cas de cations métalliques, les échanges entre les phases solide et liquide peuvent aboutir à la formation de complexes à l'interface entre ces deux phases. Dans ce cas, les interactions mises en jeu sont des liaisons de coordination où l'adsorbant se comporte comme une base de Lewis en donnant sa ou ses paires d'électrons libres au cation métallique qui agit comme un acide de Lewis, et accepte par conséquent les électrons. Le mécanisme de complexation dépend de la nature de l'adsorbant et notamment des groupements fonctionnels présents. Les atomes les plus fréquents sont l'azote (présent dans les amines, les amides, les nitriles), l'oxygène (présent dans les groupes carboxyles, hydroxyles, phénols, carbonyles, phosphoryles) et le soufre (présent dans les thiols, les thiocarbamates, les thioéthers).

1.1. Description de l'interface solide/solution

Dans un système biphasé constitué par une suspension de nanoparticules solides dans un milieu aqueux, l'interface solide-solution représente la surface de contact entre les nanoparticules et la phase liquide. C'est dans cette zone qu'ont lieu les échanges entre les deux phases.

Le comportement des solutés en solution est différent au contact du solide et les réactions mises en jeu à l'interface ne sont ni celles du solide massif ni celles de l'ion en solution. Les ions situés en surface de la phase solide sont soumis aux contraintes liées à la structure du solide et peuvent être immobilisés.

Les interactions entre le soluté et la phase solide peuvent conduire à un changement de phase du soluté ou à la transformation de la surface par la présence de ce dernier.

L'échange d'ions et la complexation de surface sont les deux processus entrant principalement en jeu pour décrire les phénomènes intervenant aux interfaces solide-liquide.

Le concept d'échange d'ions permet d'interpréter le comportement de certaines phases solides (argiles et zéolithes). Dans ce cas, la charge de surface développée par la phase solide est compensée par les ions de charge opposée et la fixation d'un ion à la surface s'accompagne de la désorption d'un ou plusieurs ions initialement présents dans la phase solide.

Le concept de la complexation de surface permet de rendre compte plus précisément de la répartition des ions à l'interface. Elle repose sur deux notions principales :

- la surface du solide est constituée de sites réactionnels en nombre fini et bien localisés ;
- les sites de surface se comportent comme des acides et des bases de Lewis et peuvent ainsi être impliqués dans des réactions de complexation.

1.2. Matériaux adsorbants

L'adsorbant est caractérisé par des propriétés physiques et chimiques intrinsèques qui vont conditionner sa capacité de sorption et sa sélectivité. L'une de ces principales propriétés se rapporte à la porosité du matériau qui est directement liée à sa surface spécifique. Selon la classification IUPAC, une classification des matériaux poreux a été établie en fonction de la taille de leurs pores (Tableau I.1).

Tableau I.1 – Classification des matériaux poreux selon l'IUPAC.

Type de matériaux	Diamètre des pores
microporeux	0-2 nm
mésoporeux	2-50 nm
macroporeux	50-7500 nm
mégaporeux	> 7,5 μm

Les matériaux adsorbants sont ensuite divisés en deux grandes catégories selon qu'ils ont une charpente organique ou inorganique.

D'innombrables phases solides, organiques ou minérales, naturelles ou synthétiques, ont été considérées pour l'adsorption de métaux. Nous nous restreignons ici à trois exemples.

➤ Les phases carbonées

Les carbonés les plus utilisés sont les charbons actifs ou activés. Ce sont des adsorbants hydrophobes préparés par activation (oxydation à basse température) des charbons de végétaux. Ils se présentent souvent sous forme d'une poudre noire légère à structure microporeuse. En raison de leur grande surface spécifique ($300 - 1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), ces matériaux sont connus pour leur aptitude à fixer des composés organiques et des éléments-traces métalliques [3]. Les chélates métalliques peuvent également être retenus sur ces adsorbants après addition d'agent chélatant, c'est-à-dire, un agent complexant qui forme au moins deux liaisons de coordination avec un cation métallique. Cet agent peut présenter une sélectivité vis-à-vis du métal présent dans la solution à traiter [4] tel que les acides aminés [5], la dithizone [6], l'APDC [7-8], le PAN [9], la 8HQ [10], la cupferrone [10], le Bismuthiol II [11] ou le DDTP [12-13].

Les charbons actifs ont fait l'objet de nombreuses applications tant au niveau industriel qu'en laboratoire en vertu de leur capacité à adsorber des composés organiques et complexes organométalliques [14-15]. Depuis son introduction en chimie analytique, le charbon actif présent dans différentes matrices a permis la préconcentration et la séparation de divers métaux à l'état de trace [14,16-23].

Le charbon actif est quelques fois considéré comme l'adsorbant universel pour le traitement des effluents et l'élimination de divers polluants de l'eau [24]. Toutefois, son utilisation généralisée dans la purification des eaux usées est parfois limitée en raison de son coût élevé.

➤ Les gels de silice

Ces silices amorphes sont accessibles par voie synthétique, les silices naturelles étant principalement cristallines. Une voie de préparation consiste en l'hydrolyse de tétraalkoxysilanes en milieu hydroalcoolique qui conduit après condensation et polymérisation à des solides dont la porosité et la surface spécifique peuvent être contrôlées par le choix des paramètres de synthèse.



avec R = Me ou Et

Lorsque cette réaction est effectuée en présence d'ammoniac, des billes monodisperses de silice, appelées silices de Stöber, peuvent être obtenues [25].

Les gels de silice sont des adsorbants très hydrophiles qui présentent une bonne résistance mécanique et thermique [3]. Les groupes silanol présents à la surface de ces gels sont connus pour être de faibles échangeurs d'ions [26]. La rétention des ions est sensiblement liée au pH puisqu'en milieu acide les silanols sont protonés et la capacité d'échange est considérablement réduite, voir nulle pour de très faibles valeurs de pH. Ces adsorbants sont également peu sélectifs et sont sujets à l'hydrolyse pour des pH élevés. La modification de la surface des gels de silice permet d'obtenir des supports solides plus sélectifs. Deux approches sont utilisées pour « charger » la surface des silices avec des groupements fonctionnels :

- une liaison chimique est formée entre les groupes silanol et les composés organiques.

L'adsorbant est dans ce cas dit fonctionnalisé.

- le composé organique est directement adsorbé en surface et est retenu par interaction avec les groupes silanol. Ainsi, on peut soit faire passer une solution de complexant à travers une colonne remplie d'adsorbant soit faire « tremper » l'adsorbant dans cette solution. Dans ce cas, l'adsorbant est dit imprégné.

De nombreux réactifs, échangeurs d'ions ou chélatants, ont été envisagés pour l'imprégnation de gels de silice dans le but d'augmenter la capacité de rétention et la sélectivité du sorbant vis-à-vis de métaux à l'état de traces. Citons la dithizone [27], le thionalide [28-29], le MBT [30], le NN [31], la 8HQ [32-33], la MPSP [34], le salicylaldoxime [35], le diméthylglyoxime [36], l'Aliquat 336 ® et le Calcon ® [37].

Des applications ont été développées depuis plus de trente ans avec des groupements fonctionnels tels que les amines, dithiocarbamates, iminodithiocarbamates ou dithioacétals [36,38-41]. La rétention simultanée de différents éléments-traces métalliques est possible en choisissant un groupe chélatant non sélectif tel que la *N*-propylsalicylaldimine [42] ou le Bismuthiol I [43]. Les groupements acides sont également utilisés pour la chélation d'éléments-traces comme l'acide phosphonique [44] ou l'acide calixarène tétrahydroxamique [45].

En dépit des nombreuses applications vis-à-vis d'espèces métalliques, l'inconvénient majeur de ces gels de silice est leur domaine de stabilité en milieu aqueux. A bas pH (en dessous de pH 2) et à pH élevé (au-delà de pH 8), l'hydrolyse de la silice se produit en aboutissant à la dégradation par dissolution lente du matériau. C'est un problème que les sorbants polymériques tels que les résines ne présentent pas.

➤ Les résines

Plusieurs résines modifiées avec des agents complexants chélatants sont disponibles commercialement. Ces groupes complexants sont le dithiocarbamate, l'iminodiacétate, l'iminodiméthylphosphonate, etc ... On peut aussi considérer les résines polymériques en tant qu'adsorbants. Les résines Amberlite XAD (Rohm et Haas), polymères synthétiques à base de polystyrène-divinylbenzène (PS-DVB), ont été particulièrement étudiées et sont maintenant reconnues pour être de bons supports en ce qui concerne le développement de solides chélatants [46]. Ce sont des matériaux macroporeux à porosité variable qui se présentent sous forme de billes dures et insolubles.

En raison du caractère hydrophobe du PS-DVB, la rétention d'espèces métalliques sur ces résines du type XAD nécessite l'addition d'un complexant. Pour ce faire, les résines sont modifiées par imprégnation de l'agent complexant qui interagit avec le PS-DVB par hydrophobie. Citons par exemple la dithizone [47], la PDT [48], la tropolone [49-50], le PAN [51-52], le DDQ [53], l'APDC [54] ou le 5-BrPA-DAP [55].

Ces solides peuvent également être fonctionnalisés chimiquement en couplant l'agent complexant à un groupement intermédiaire (méthylène ou azo) préalablement greffé sur la matrice. Parmi les complexants greffés, nous pouvons citer l'Alizarin Red-S [56], l'acide salicylique [57], l'acide thiosalicylique [58], le violet de pyrocatechol [59], l'acide chromotrope [60], le pyrocatechol [61-62], le Tiron [63], la quinalizarine [64], la bicine [65], le poly(dithiocarbamate) [66] et le pyrogallol [67].

1.3. Complexation d'espèces métalliques sur phase solide

L'extraction d'espèces métalliques polluantes, et idéalement avant leur rejet dans l'environnement, est un sujet de préoccupation en raison de leur toxicité, même à très faibles concentrations, et de leur tendance à la bioaccumulation [68]. La méthode la plus couramment envisagée est la sorption sur les supports solides précédemment présentés parce que le sorbant peut être relativement facilement régénéré [69-71]. La désorption des espèces métalliques est réalisée en employant une solution acide qui déplace l'équilibre de complexation.

Un tout autre intérêt de ces phases solides complexantes est qu'elles peuvent être intégrées dans un système automatisé d'analyse pour la préconcentration et la détermination de traces d'ions métalliques [72].

1.4. Les métaux étudiés

Dans la théorie HSAB de Lewis, les cations inorganiques sont divisés en trois groupes :

- les cations *durs* : ce groupe inclut les métaux alcalins et alcalino-terreux (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{2+}) qui réagissent préférentiellement via des interactions électrostatiques avec des ligands durs (O) ;

- les cations *limites* : présentant un caractère intermédiaire, ils possèdent une affinité pour les ligands durs et mous. Cette catégorie est représentée par Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} ;

- les cations *mous* : ce groupe contient entre autres Cd^{2+} et Hg^{2+} qui possèdent une forte affinité pour les ligands intermédiaires (N) et mous (S) et tendent à former des liaisons covalentes.

Nous avons choisi le cuivre et le nickel comme modèles de métaux lourds. Pour ces deux métaux, les cinétiques d'extraction dans différents milieux liquides ou systèmes biphasés sont décrites. Cela constitue un point de comparaison pour aborder les cinétiques de complexation sur phase solide.

1.4.1. Le cuivre

Le cuivre est un oligo-élément essentiel pour le métabolisme de nombreux organismes vivants [73-74]. Il est d'une importance vitale pour le corps humain dont les organes produisant les concentrations les plus élevées sont les reins et le foie suivi du cerveau, du cœur et des os. Le cuivre favorise la production de l'hémoglobine et fonctionne comme co-facteur de plusieurs enzymes. Presque la totalité du cuivre dans l'organisme est liée à l'activité des protéines. Néanmoins, il devient toxique à des niveaux plus élevés (120 $\mu\text{g}/\text{kg}$) et peut conduire à une intoxication grave touchant principalement le sang et les reins. L'ion Cu(II) a une forte tendance à s'associer à la membrane cellulaire, ce qui entrave fortement le processus de transport à travers la paroi cellulaire [75]. Une quantité excessive de cet oligo-élément peut causer des anomalies du métabolisme humain [76]. Relativement abondant dans la croûte terrestre, l'homme est tous les jours en contact avec ce métal naturellement présent dans les aliments et dont la quantité est accentuée par la pollution. Il y a donc un besoin critique d'une évaluation rapide du niveau actuel du cuivre dans l'environnement.

La plupart des méthodes d'extraction sur phase solide sont basées sur la haute réactivité du Cu(II) . Le PAR a montré une forte sélectivité pour l'extraction de cet ion du milieu aqueux

[77-79]. Un grand nombre de travaux sur les polymères à empreinte d'ion et leurs applications concernant la préconcentration et la séparation du Cu(II) ont été reportés [80-83].

1.4.2. Le nickel

Le nickel est libéré dans l'atmosphère par de nombreux procédés industriels y compris les incinérateurs d'ordures et l'industrie métallurgique. Ce métal est également présent en milieu aquatique, résulte de la dissolution des roches composées de sulfures et d'oxydes. Ainsi, l'exposition au nickel peut avoir lieu par voie aérienne, par contact alimentaire (aliments et eau potable) et par contact cutané en raison de la contamination des sols et des alliages [84]. Bien qu'il joue un rôle important en agissant comme activateur de plusieurs enzymes, l'accumulation du nickel dans l'organisme peut s'avérer très toxique et se manifeste en affectant l'activité des cellules apoptotiques [85]. En outre, une exposition chronique à une concentration élevée peut s'avérer cancérigène [86] et provoquer une maladie de la peau connue sous le nom d'eczéma au nickel. Il s'agit d'un problème de santé majeur en particulier chez les femmes [87-88].

Au même titre que le cuivre, l'extraction sur phase solide est la méthode souvent envisagée pour la préconcentration et la séparation du Ni(II). La nécessité d'un système plus sélectif pour l'extraction de nickel incite au développement de nouveaux extractants et adsorbants [89-92].

1.5. Procédé d'extraction sur phase solide

Les premières illustrations expérimentales de l'extraction sur phase solide ont débuté il y a une cinquantaine d'années [93-94]. Ce n'est qu'au milieu des années 70 que cette technique s'est révélée être une alternative à l'extraction liquide-liquide. Elle a été largement utilisée ces quinze dernières années pour la préconcentration de micropolluants organiques, en particulier des pesticides, dans des échantillons d'eau [95].

Dans un protocole analytique d'extraction sur phase solide, on distingue trois à quatre étapes successives (Figure I.1) [70].

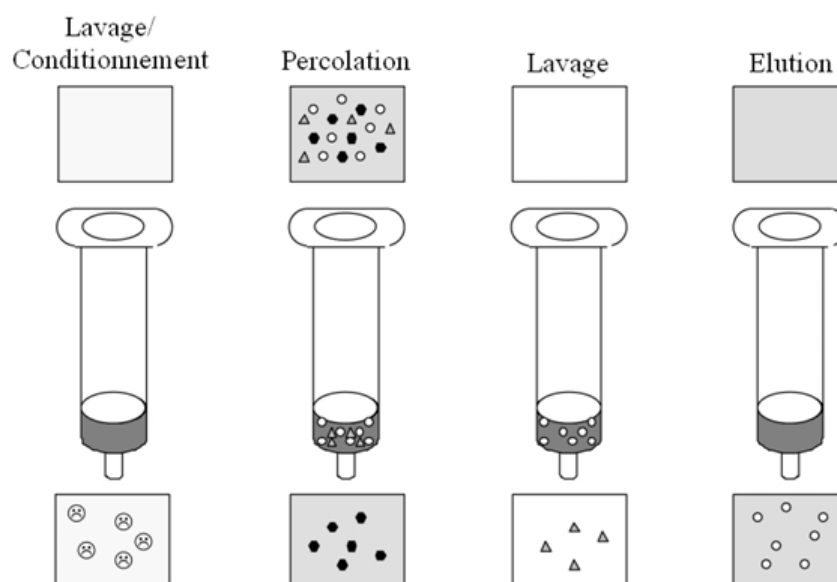


Figure I.1 : Procédure d'extraction sur phase solide [70].

Le sorbant est dans un premier temps conditionné en utilisant le même solvant que celui de l'échantillon. Cette première étape est cruciale car elle permet le mouillage des matériaux d'emballage et la solvatisation des groupements fonctionnels. La seconde étape est la percolation de l'échantillon à travers le sorbant solide. L'échantillon peut être additionné à la colonne par gravité, pompage, aspiration par le vide ou un système automatisé. Dans une troisième étape optionnelle, le sorbant peut être lavé avec un solvant judicieusement choisi afin d'éliminer les composants de la matrice qui ont été retenus sans déplacer les analytes. Une étape de séchage peut également être utile, surtout en ce qui concerne les matrices aqueuses, afin de supprimer les traces d'eau susceptibles d'entraver la concentration ultérieure de l'analyte extrait. La dernière étape consiste en l'éluion des analytes d'intérêt par un solvant approprié dont le volume doit être ajusté de sorte que la récupération des analytes soit réalisée en minimisant leur dilution.

Le sorbant peut être emballé dans d'autres formats tels que les cartouches, seringues et disques [94,96-97].

L'extraction solide-liquide appliquée aux métaux avec des phases solides commerciales est une méthode de séparation et de préconcentration. D'une mise en œuvre plus rapide et plus simple que l'extraction liquide-liquide, elle est utile lors d'une étape de prétraitement de l'échantillon pour l'analyse de traces dans les domaines biologiques et environnementaux. Elle est de plus en plus appréciée et voit son nombre d'applications augmenter [70,98].

Ses principaux avantages sont :

- la manipulation rapide de l'échantillon ;
- l'économie de solvant ;
- l'analyse de traces voire d'ultra-traces avec de grands volumes d'échantillon ;
- son automatisation possible (couplage en ligne avec séparation chromatographique).

Plus récemment, des nanoparticules ont été envisagées pour mener à bien l'extraction sur phase solide [69,99].

2. Les suspensions colloïdales

2.1. Généralités sur les suspensions colloïdales

En 1927, Gasnier définit une solution colloïdale comme une suspension de fines particules (micelles ou granules) [100].

Les colloïdes se présentent sous forme de liquides ou de gels contenant des particules finement divisées en suspension. D'un point de vue microscopique, les systèmes colloïdaux peuvent être décrits comme la mise en contact de deux phases immiscibles.

Il est possible d'obtenir, d'un point de vue macroscopique, une dispersion des nanoparticules ou objets colloïdaux via une action mécanique extérieure par exemple pour que le mélange soit métastable ou stable. De ce fait, ces systèmes sont qualifiés de milieux microhétérogènes, dans lesquels on distingue deux pseudophases, l'une étant la partie continue de la suspension et l'autre la somme des domaines dispersés [101].

Dans les suspensions colloïdales, la taille des particules typiques est comprise entre 2 et 200 nm [102].

Dans le cadre de ce travail, seules les suspensions de nanoparticules de silice et les solutions micellaires ont été considérées.

Les micelles résultent du regroupement de molécules de tensioactif, entités dynamiques qui s'organisent en agrégats de dimension colloïdale à partir d'une certaine concentration appelée *concentration micellaire critique* (cmc). L'autre condition pour former des micelles est d'être au-delà de la température de *Krafft* pour les surfactants ioniques et au-delà du point de trouble pour les surfactants non-ioniques.

Contrairement aux milieux micellaires, les nanoparticules de silice sont mises en suspension par action mécanique en utilisant des ultrasons.

2.2. Stabilité d'une suspension colloïdale

Les solutions micellaires sont thermodynamiquement stables. Dans la plupart des autres cas, les suspensions colloïdales ne sont que métastables. Ces systèmes ont alors tendance à minimiser leur surface par le regroupement des particules dispersées qui s'agrègent pour former une entité de moindre énergie qui peut précipiter, flocculer, décanter, sédimenter ou crémer [103].

La stabilité d'une suspension colloïdale dépend des interactions répulsives qui s'exercent sur les particules dispersées. Ces répulsions peuvent être de nature électrostatique ou stérique. Les forces répulsives sont assurées par des charges à la surface des particules (colloïde chargé). L'effet stérique est engendré par des molécules adsorbées à la surface de la particule (tensioactif ou polymère) [104-105].

Dans notre cas, la stabilisation des suspensions colloïdales met en jeu des interactions électrostatiques. Cette stabilité repose sur l'équilibre entre les interactions attractives et répulsives de la double couche électrique entourant les nanoparticules en suspension. Ces interactions dépendent également de la température et du pH de la solution.

2.2.1. Notion de charge de surface

La charge de surface des particules représente la charge électrique surfacique inhérente à la nature des groupements chimiques présents à leur surface. Cette charge se développe au contact de la solution et donne lieu à une interface chargée. Les particules chargées sont alors caractérisées par une atmosphère ionique qui sous l'influence du champ électrique interfacial forme une couche électrique protectrice autour des nanoparticules.

Le pH de la solution joue un rôle essentiel quant à l'organisation de cette couche électrique puisqu'il régit le degré d'ionisation des groupes chimiques de surface. Dans le cas des suspensions de silice, la charge de surface des nanoparticules dépend de l'état d'ionisation des groupes silanol résiduels et des groupements fonctionnels éventuellement incorporés à la surface de la silice.

2.2.2. Le potentiel zêta

La charge de surface d'un colloïde n'est pas celle qui intervient réellement en solution, ou tout du moins ce n'est pas celle que l'on observe.

La charge globale acquise par une particule en solution résulte de l'ionisation des groupes de surface ou de l'adsorption d'espèces chargées. Ces charges de surface modifient la distribution des ions au voisinage de la surface de la particule formant une première couche très dense appelée couche de Stern. Cette dernière est recouverte par une seconde couche plus diffuse, la couche de Gouy-Chapman (Figure I.2). Le potentiel zêta représente le potentiel électrostatique à la surface de la couche de Stern souvent appelé potentiel au plan de cisaillement.

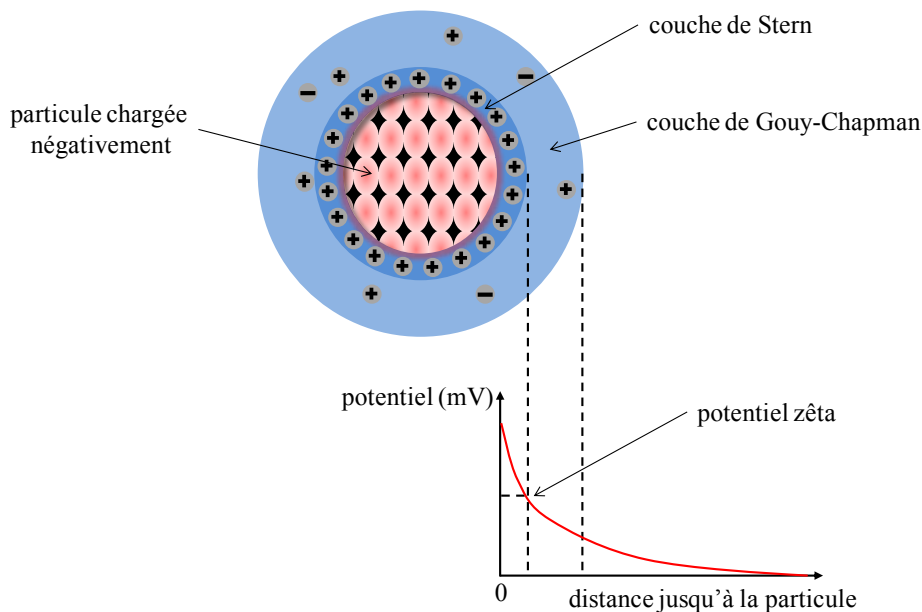


Figure I.2 : Représentation schématique du potentiel zêta.

Le potentiel zêta donne une indication quant à la stabilité potentielle du système colloïdal. Si le potentiel des particules (négatives ou positives) est en valeur absolue élevé, ces dernières se repoussent suffisamment pour conduire à une stabilité de la suspension. Dans le cas contraire, le potentiel zêta est trop faible pour éviter le rapprochement de ces particules qui vont donc s'agréger et flocculer.

Le potentiel zêta est considéré comme la charge effective observable.

2.2.3. Notion de rayon hydrodynamique

Les particules en solution sont animées de mouvements aléatoires et indépendants les uns des autres appelés mouvements *browniens*. Ces phénomènes sont dus à l'agitation thermique des particules qui, en entrant en collision, engendrent des perturbations hydrodynamiques en raison des fluctuations de leur environnement moléculaire.

Le mouvement brownien est caractérisé en termes de coefficient de diffusion et de distance atteinte par les particules en tenant compte de la traînée visqueuse qui s'exerce sur ces

dernières et de la force fluctuante résultant des chocs moléculaires [106]. On parle ainsi de diffusion *brownienne* représentant le déplacement des particules en suspension dans un fluide qui tendent à s'éloigner de leur position initiale quel que soit l'écoulement macroscopique imposé à la suspension.

Le rayon hydrodynamique est celui de la sphère équivalente à la particule si l'on se réfère au mouvement brownien. Dans le cas de particules chargées, ce rayon prend donc en compte la couche diffuse qui les entoure.

Le rayon hydrodynamique est considéré comme un bon indicateur de la taille des particules en suspension et permet de mettre en évidence la formation d'agrégats en solution.

2.3. Silices colloïdales

Dans cette partie, les caractéristiques de différentes silices colloïdales synthétiques sont présentées à savoir leur structure et leur morphologie (taille des particules, structure poreuse et aire spécifique, quantité de silanol). Les silices considérées sont des silices pures qui se distinguent :

- soit par leur dispersion directe obtenue au cours de la synthèse. Dans cette catégorie, on retrouve les silices Ludox ® et les silices de Stöber ;
- soit par leur mise en suspension post-synthèse. Les silices Aerosil ® sont les plus représentées dans cette seconde catégorie.

2.3.1. Silices colloïdales courantes

➤ Les silices Ludox

Les silices Ludox sont des silices colloïdales commerciales. Elles sont obtenues par acidification partielle d'une solution aqueuse de silicate de sodium (Na_2SiO_3) et échange d'ions [107-108]. Il en résulte une dispersion aqueuse alcaline de particules sphériques et relativement monodisperses de taille nanométrique. Selon la théorie DLVO, la stabilisation du sol ainsi généré est assurée par la présence de charges ioniques à la surface des particules. Il s'agit dans ces conditions de trouver le meilleur compromis entre le pH, la teneur en sel et la concentration en silice.

Les propriétés physiques de ce type de silice sont exposées dans le tableau I.2 à titre de comparaison :

Tableau I.2 – Caractéristiques physiques de quelques silices Ludox annoncées par Sigma-Aldrich.

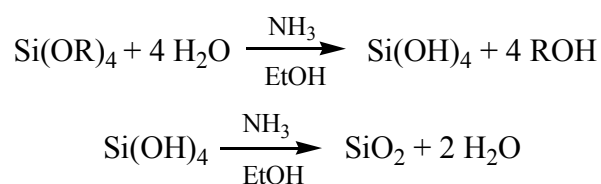
Ludox	Teneur en silice (% en masse)	pH	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
AS-30	30	9,1	230
AS-40	40	9,1	135
CL-X	45	9,8	220
HS-40	40	9,8	220
TM-40	40	9,0	140

D'après Iler [107], la dispersion de Ludox HS-40, concentrée à 40% en masse de silice, est constituée de nanoparticules de 12 nm de diamètre et stabilisée à pH 9,7 par 0,41 % de Na₂O (rapport SiO₂ : Na₂O de 95). Elle est caractérisée par une densité élevée de 2,2 g.cm⁻³ avec des particules présentant une aire spécifique de 230 m².g⁻¹. En outre, les travaux de Van Blaaderen *et al.* [109] ont permis de calculer une concentration en silanol d'environ 6,3 OH.nm⁻².

➤ Les silices de Stöber

A la fin des années 60, Stöber *et al.* [25] ont rapporté une méthode simple de synthèse sol-gel pour la préparation de particules monodisperses sphériques avec des tailles couvrant presque toute la gamme colloïdale.

Ces silices sont élaborées par hydrolyse puis par condensation de tétraalkoxysilanes en milieu hydroalcoolique basifié par l'ammoniac. Les équations bilans des réactions d'hydrolyse et de condensation peuvent être écrites comme suit :



Ce procédé donne accès à une large gamme de nanoparticules dont la taille varie de 20 à 1000 nm. Cette dernière va dépendre des concentrations initiales en eau et ammoniac mais également de la nature du groupe alkyle.

Ces silices ont fait l'objet de nombreuses études portant essentiellement sur les mécanismes de croissance des particules et leur morphologie [109-121]. Il en ressort un mode de croissance par agrégation de subparticules conduisant à des billes microporeuses ou ultramicroporeuses. Les densités ainsi mesurées pour ce type de silice sont comprises entre

1,98 et 2,10 g.cm⁻³ [109-110,122-123] et la concentration moyenne en silanol correspond à une quantité de 5,4 mmol OH.g⁻¹ [109,124].

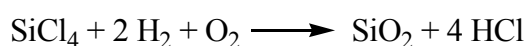
2.3.2. Dispersions colloïdales d'Aerosil

Contrairement aux silices décrites précédemment, les silices Aerosil, de taille colloïdale, sont préalablement formées avant leur mise en suspension en solution aqueuse. Ces silices, disponibles commercialement, sont les matériaux de référence pour notre travail.

2.3.2.1. Historique et présentation

Les premières particules ultrafines de silice pyrogénique ont été développées à partir de 1941 par le groupe Degussa (maintenant devenu Evonik Industries). Ces matériaux blancs de remplissage ont été initialement utilisés pour l'industrie du pneumatique. Ce n'est qu'en 1943 que l'appellation Aerosil est devenue une marque déposée de silice pyrogénée par Degussa. Dès lors, ces silices ont connu un véritable essor notamment avec l'implantation de deux usines de production dont l'une à Yokkaichi au Japon en 1966 et l'autre en Alabama aux Etats-Unis en 1976.

Les silices Aerosil sont préparées par pyrolyse du tétrachlorure de silicium [125-127] dans une flamme à oxygène-hydrogène à haute température 1000°C selon la réaction suivante :



Cette procédure de synthèse fait de ces silices des produits relativement purs dont la surface spécifique varie de 50 à 400 m².g⁻¹. Présentant une structure amorphe et un caractère hydrophile généré par la présence de groupes silanol résiduels de surface, elles ont la particularité de former des agrégats de particules primaires sphériques, assez homogènes en taille (de 7 à 40 nm) et liées entre elles par liaison covalente [125-127]. Des silices Aerosil hydrophobes ont été également obtenues en modifiant leur surface par des groupes fonctionnels. A titre d'exemple, trois types d'Aerosil sont décrites dans le Tableau I.3.

Tableau I.3 – Exemples de silices Aerosil et leurs propriétés physico-chimiques [125].

Aerosil	Représentation schématique des groupes de surface	Densité (g.cm ⁻³)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Caractère
A200		2,2	200 ± 25	hydrophile
R974		2	170 ± 20	hydrophobe
R805		2	150 ± 25	hydrophobe

2.3.2.2. Propriétés de surface

La réactivité des silices Aerosil est comme pour toute silice liée à leurs propriétés de surface qui dépendent directement de la nature des groupements présents à leur surface à savoir les groupements siloxanes (Si-O-Si) et les groupements silanol (Si-OH).

Les groupements siloxanes représentent l'essentiel des groupements de surface des silices pyrogéniques. En raison de leur caractère hydrophobe et de leur faible réactivité, ils n'interagissent que peu avec la solution aqueuse environnante.

Dans le cas de silices préparées en phase liquide, des irrégularités ont été révélées par les propriétés optiques de nanoparticules de silice organo-modifiée [128].

La réactivité de surface des silices est principalement régie par les groupements silanol découverts en 1936 par Kiselev [129]. De par leurs propriétés acides, ces groupements sont impliqués dans les procédés de fonctionnalisation et d'imprégnation des silices. Il en existe différents types (Figure I.3) parmi lesquels les silanols libres sont considérés comme étant les plus réactifs :

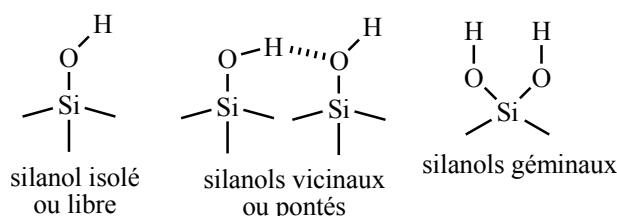


Figure I.3 : Différents types de groupements silanol.

Bien que les groupements silanol aient un caractère amphotère, les études indiquent qu'ils présentent un pKa aux alentours de 7. Ces groupes se comportent comme des acides faibles qui peuvent être déprotonés par l'ammoniaque ou des amines organiques [130-132].

De nombreuses études ont porté sur la distribution des groupements silanol à la surface des silices visant à évaluer leur nombre par nm^2 . L'Aerosil A200 a beaucoup été étudiée par Legrand *et al.* [133] et Humbert [134-135]. Les premiers ont estimé par thermogravimétrie la densité moyenne de cette silice à $3,8 \pm 0,2$ Si-OH par nm^2 tandis que Humbert a déterminé une concentration en silanol de $4,4 \pm 0,4$ OH. nm^{-2} en ayant recours à la spectroscopie Raman et la RMN.

En 1976, les travaux de Tschapek [136] ont mis en évidence l'aptitude de ces silices préformées à être dispersées par action mécanique (ultrasons). Le recours aux ultrasons a aussi été exploité dans les années suivantes pour la dispersion d'agrégats de silices Aerosil [137-138]. Il est montré qu'une sonication prolongée et intense conduit à la destruction des agrégats pourtant formés avec des liaisons covalentes et peut aboutir à des hydrosols de haute stabilité colloïdale. La taille finale des agrégats dépend des paramètres spécifiques du procédé de sonication (géométrie de la sonde, intensité des ultrasons, temps, fraction volumique de silice) [138].

3. Fonctionnalisation des silices

Dans cette thèse, deux extractants ont été envisagés pour fonctionnaliser les silices pyrogénées SP200 et SP390, la 5Ph8HQ pour son fort pouvoir complexant et le cyclame qui a déjà fait l'objet d'études y compris dans notre équipe [139-142].

3.1. Fonctionnalisation par la 5Ph8HQ

3.1.1. Présentation de la 5Ph8HQ

La 5Ph8HQ représentée dans la Figure I.4 appartient à la famille des composés aryl azoïques. Ce composé est caractérisé par une « π -délocalisation » de part et d'autre du groupe azo. Ces colorants azoïques vont essentiellement du rouge au jaune.

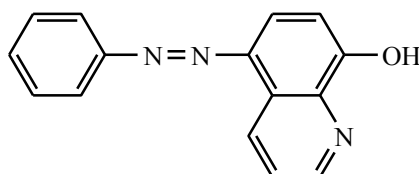


Figure I.4 : Formule chimique de la 5Ph8HQ.

La synthèse de la 5Ph8HQ est connue depuis la fin du 19^{ème} siècle d'après les travaux de Mathëus [143] qui reposent sur le couplage de la 8HQ avec le chlorure de diazobenzène en

milieu alcalin. Ces premiers résultats sont repris quelques années plus tard par Fox, qui en 1910, se réfère aux expériences de Mathëus pour accéder à la 5Ph8HQ et ses dérivés [144]. En 1930, Matsumura [145] a montré, qu'en modifiant les conditions expérimentales établies par Mathëus, il est possible d'obtenir un autre dérivé de la 5Ph8HQ nommé la 5,7-benzène-disazo-8HQ.

Une procédure commune sur la base d'un couplage diazoïque est reprise par la suite en utilisant l'aniline ou un dérivé de l'aniline comme réactif de départ [146-150]. Cette amine conduit par nitrosation à un sel de diazonium qui est ensuite couplé à la 8HQ par une réaction de substitution électrophile aromatique. Les différentes étapes de cette synthèse sont résumées Figure I.5.

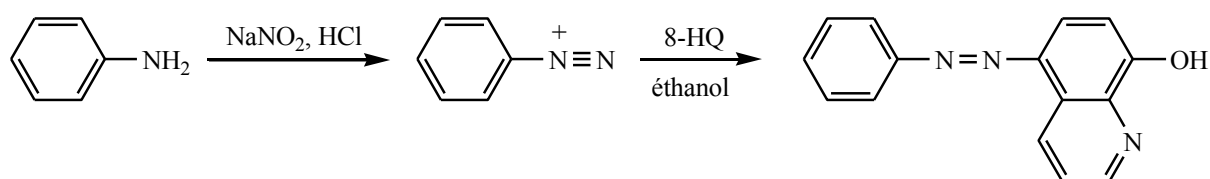


Figure I.5 : Procédure générale de synthèse de la 5Ph8HQ.

La substitution électrophile aromatique s'effectue en para du noyau phénol de la 8HQ, l'attaque du nucléophile se produisant sur l'atome terminal du sel du diazonium formé. Des travaux portant sur le couplage diazoïque du fluoroborate de benzènediazonium avec le phénol ont révélé que la substitution électrophile aromatique a lieu préférentiellement en para du phénol en milieu polaire [151].

Cette molécule présente une structure cristalline stable, elle se trouve dans le cristal sous l'isomère *trans* représenté Figure I.6 [149].

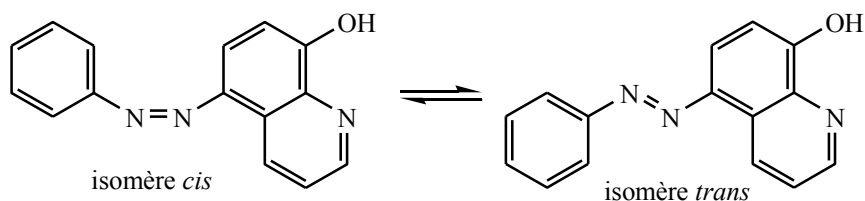


Figure I.6 : Isomérisation *cis/trans* de la 5Ph8HQ.

Outre cette configuration *cis/trans*, la 5Ph8HQ existe sous deux formes tautomériques l'énol-azo et la céto-hydrazone [152-153], comme décrit Figure I.7.

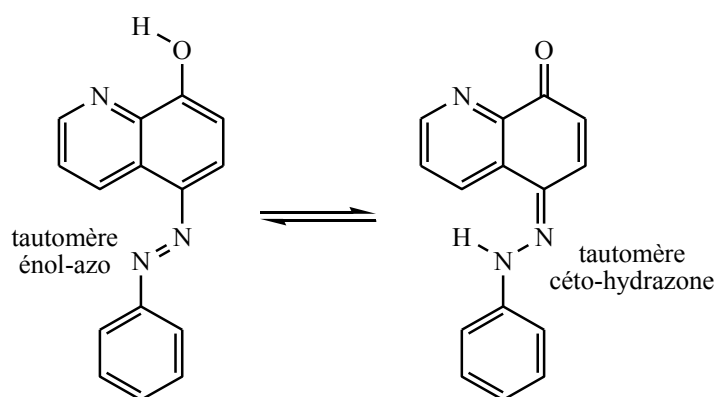


Figure I.7 : Tautomérie de la 5Ph8HQ.

La 5Ph8HQ possède deux fonctions ionisables, comme la 8HQ dont elle est dérivée, la pyridine et le phénol dont les constantes d'ionisation sont rassemblées dans le Tableau I.4. La substitution d'un groupement aryl azo à la 8HQ engendre un effet sur ses propriétés acido-basiques. A titre comparatif, les valeurs des constantes d'ionisation de la 8HQ sont également reportées Tableau I.4.

Tableau I.4 – Valeurs des pKa de la 8HQ et de la 5Ph8HQ.

Conditions expérimentales	8HQ			5PH8HQ		
	pKa ₁	pKa ₂	Références	pKa ₁	pKa ₂	Références
Milieu aqueux 20°C	5,13	9,89	[154]	3,23	8,60	[155]
H ₂ O/dioxane 50/50 v/v 25°C, FI = 0,1 M	3,97	11,54	[152]	3,07	8,84	[152]

Le substituant aryl azo est électro-attracteur, il entraîne une diminution des pKa lorsque l'on passe de la 5Ph8HQ à la 8HQ [152]. Du fait de l'équilibre tautomérique énol-azo/céto-hydrazone, les valeurs des constantes mesurées doivent être considérées comme des valeurs moyennes apparentes.

La 5Ph8HQ étant extrêmement peu soluble dans l'eau, Uibel et Harris [153] ont utilisé un dérivé sulfoné de la 5Ph8HQ initialement proposé par Khater [155], comme modèle en solution aqueuse. Les constantes de protonation de ce dérivé sont comparables à celles trouvées pour la 5Ph8HQ en phase aqueuse, comme l'illustre le Tableau I.5.

Tableau I.5 – Valeurs des pKa de la 5Ph8HQ et de la 5-*p*-sulfoPh8HQ en phase aqueuse.

	pKa ₁	pKa ₂	Références
5Ph8HQ	3,23	8,60	[155]
5- <i>p</i> -sulfoPh8HQ	3,73		[155]
	3,78 ± 0,3	7,94 ± 0,4	[153]

La 5Ph8HQ est obtenue à partir de la 8HQ qui est elle-même reconnue pour être l'un des plus puissants agents chélatants après l'EDTA [156]. Plus d'une soixantaine de métaux de transitions réagissent avec cette dernière pour former des complexes avec des constantes en solution allant de 10^4 pour le Ba^{2+} à 10^{49} pour le Ga^{3+} [157]. Au cours de la complexation par la 8HQ en milieu homogène, la coordination des ions métalliques avec un excès de ligand a lieu avec une stœchiométrie identique à celle de la charge de l'ion. A titre d'exemple, Cu^{2+} forme un complexe binaire avec la 8HQ caractérisé par des constantes de complexation de 10^{12} et 10^{11} pour la liaison du premier et du deuxième ligand respectivement [157].

Contrairement à son homologue et vraisemblablement à cause de son insolubilité dans l'eau, la littérature fournit peu de renseignements en ce qui concerne les propriétés de complexation de la 5Ph8HQ. Le Tableau I.6 regroupe les valeurs des constantes de complexation de quelques métaux de transition par la 5Ph8HQ dans un mélange eau-dioxane.

Tableau I.6 – Constantes de formation de chélates métalliques par la 5Ph8HQ (mélange 50 % v/v H₂O/dioxane, T = 25°C, I = 0,1 M) [152].

Ions métalliques	Lob β ₁	Log β ₂
Ni ²⁺	9,69	18,33
Co ²⁺	8,81	16,74
Pb ²⁺	8,57	15,09
Zn ²⁺	8,57	16,44
Cd ²⁺	7,50	14,35
Mn ²⁺	6,20	12,57

El-Sonbati *et al.* ont mis en évidence que la coordination des métaux terres rares par la 5Ph8HQ s'effectue par les atomes d'azote et d'oxygène de la quinoline et non par les atomes d'azote du groupement azo [158].

3.1.2. Silices fonctionnalisées par la 5Ph8HQ

Les premières silices porteuses de groupements 8HQ ont été préparées en suivant deux procédures similaires décrites par Hill [159] et Sugawara *et al.* [160]. Celles-ci impliquent une synthèse très longue (3 à 4 jours) en plusieurs étapes qui commence par la silylation du gel de silice avec l'aminopropylalcoxysilane, puis l'introduction d'un groupe nitro aromatique via une liaison amide, la réduction du groupe nitro en amine, la formation du sel de diazonium, et enfin le couplage avec la 8HQ. Afin d'optimiser la synthèse précédente, Marshall et Mottola [161] ont proposé une nouvelle voie plus directe qui reste basée sur un couplage diazoïque mais en faisant intervenir un aminoalcoxysilane aromatique.

La fonctionnalisation des silices par la 5Ph8HQ a été relatée pour la première fois par Marshall et Mottola en 1983 [161]. Cette approche, décrite Figure I.8, se déroule en deux grandes étapes. Elle débute par un greffage (1) par condensation de groupements silanol de la silice avec l'aminophényltriméthoxysilane et se poursuit par un couplage diazoïque (2) avec la 8HQ (après formation d'un diazonium par nitrosation de l'amine aromatique).

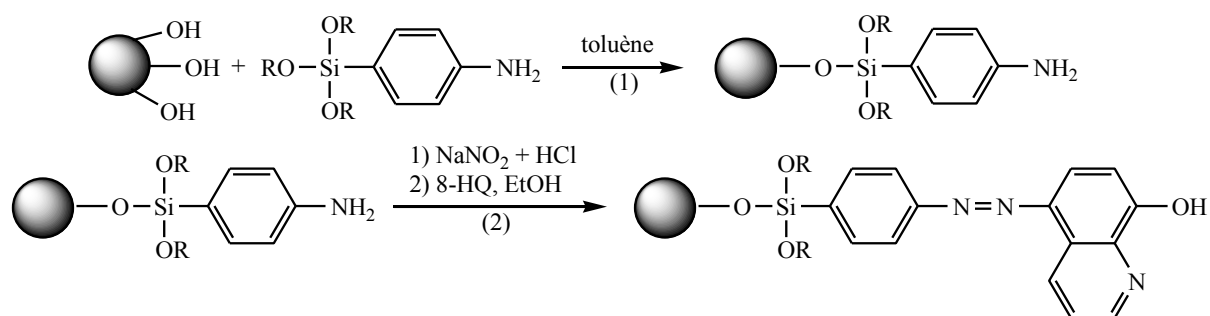


Figure I.8 : Fonctionnalisation des silices par la 5Ph8HQ.

3.1.2.1. Greffage du précurseur silylé APhS à la surface des silices

Le greffage (étape (1) de la Figure I.8) de l'APhS proposé par Marshall et Mottola [161] repose sur un procédé impliquant trois étapes [162] :

- un pré-traitement thermique de la silice afin d'éliminer l'eau sorbée à sa surface ;
- la mise en solution sous agitation de la silice et de l'organosilane dans un solvant organique anhydre, en général le toluène sous atmosphère inerte ;
- un traitement thermique post-réaction, appelé *curing*, qui finalise le processus de greffage en forçant la co-condensation de l'organosilane qui n'aurait pas réagi mais qui serait adsorbé.

Contrairement aux auteurs précédents, Banet *et al.* [163] préconisent l'ajout d'eau à raison de 7,5 molécules d'H₂O par nm² de surface dans le toluène après avoir mis une heure l'organosilane en contact avec la silice. Dans ces conditions, le greffage de l'APhS sur le gel de silice (G5H, 513 m².g⁻¹) aboutit à un recouvrement total si l'on considère qu'il y a initialement 5 greffons par nm².

Le greffage de l'APhS a été employé à plusieurs reprises pour fixer des composés organiques à la surface de silices et de quartz [164-167]. Ce précurseur a par exemple été utilisé afin d'immobiliser l'ADN sur une lame de verre.

3.1.2.2. Immobilisation de la 8-HQ sur silice greffée par l'APhS

Avec le protocole de Marshall et Mottola, le recours au couplage diazoïque (étape (2) de la Figure I.8) pose un certain nombre de problèmes. Les principaux sont l'instabilité du sel de diazonium formé, la perte de réactivité de ce dernier pendant les étapes de filtration et de lavage, et le couplage potentiellement incomplet de la 8HQ avec le sel de diazonium formé sur silice à cause de l'encombrement stérique [168]. C'est ainsi que Goswami a proposé une autre voie sans recours au couplage diazoïque. La procédure de synthèse se déroule alors en deux étapes, le greffage d'une amine aliphatique l'APTES sur un gel de silice puis la formation d'une base de Schiff en faisant réagir l'amine immobilisée sur silice avec la 5-formyl-8-HQ [168]. Cette synthèse aboutit à un taux de greffage de 0,83 mmol de FHOQ_x par gramme de silice fonctionnalisée.

Tertykh propose aussi une autre voie en utilisant la réaction de Mannich avec l'aminopropyltrialcoxysilane et le formaldéhyde [169], le protocole opératoire étant réduit à une seule étape de synthèse. Dans ce cas, la 8HQ n'est pas greffée en position 5 mais en position 7.

Ces deux voies de synthèse, bien que relativement simples et permettant d'accéder à des taux de greffage satisfaisants, font intervenir l'APTES. Dans le paragraphe suivant, nous discutons des problèmes posés par ce greffon intermédiaire de par sa flexibilité. C'est pourquoi nous nous sommes restreints à la voie de greffage proposée par Marshall et Mottola.

Avec l'aminophényltrialcoxysilane retenu ici, il a été montré qu'il était possible de réduire des interactions indésirables entre la fonction amine greffée et les silanols résiduels à la surface de la silice [170]. Lorsqu'une propylamine est greffée, on observe au contraire une instabilité intrinsèque qui se manifeste par le relargage de l'aminopropylsilane greffé évalué

par la libération d'une quantité de silicium non négligeable en solution au cours du temps [171]. Le mécanisme de libération mis en jeu est une réaction d'hydrolyse via la liaison siloxane. Il impliquerait une assistance nucléophile de l'atome d'azote à l'hydrolyse de la liaison siloxane maintenant l'aminosilane à la surface de la silice [172]. Plusieurs auteurs (Figure I.9) discutent du mécanisme d'hydrolyse de la silice aminopropylée [171,173-174]. L'un suggère une attaque nucléophile intramoléculaire du silicium par l'atome d'azote tandis que les autres envisagent une réaction générale de catalyse basique (mécanismes résumés Figure I.9).

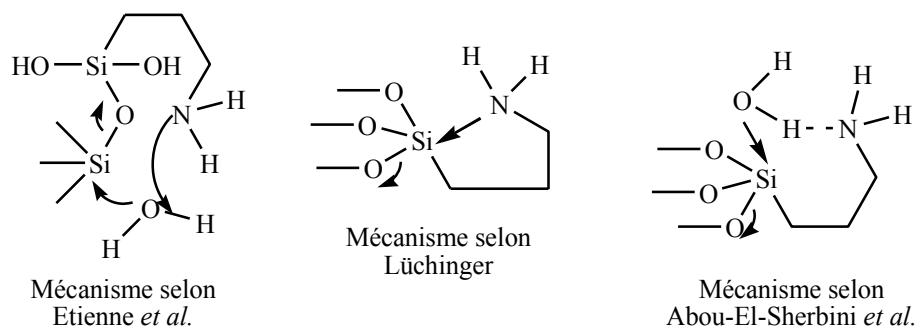


Figure I.9 : Représentation schématique des différents mécanismes d'hydrolyse des silices aminopropylées [174].

3.1.3. Propriétés acido-basiques de la 5Ph8HQ greffée

L'état d'ionisation de la 5Ph8HQ greffée sur silice a été mis en évidence par dosages acido-basiques qui ont permis d'accéder à la constante de protonation du noyau pyridinique [161]. D'autres mesures, spectrophotométriques cette fois, avec 5Ph8HQ greffée sur verre à porosité contrôlée ont permis la détermination de la constante d'acidité du noyau phénolique [175]. Les pKa observés de ces différents groupes sont relativement proches des valeurs obtenues en milieu aqueux [155]. La spéciation et plus particulièrement l'isomérisation de la 5Ph8HQ en fonction du pH ont été étudiées plus récemment en détail et de manière plus précise par Uibel et Harris [176]. Les pKa qu'ils ont obtenus sont rassemblés Tableau I.7.

Pour comparaison le Tableau I.7 donne aussi les valeurs de pKa déterminées par ces mêmes auteurs pour une silice co-condensée avec le complexe 2:1 5Ph8HQ:Cu et le TEOS [177].

Tableau I.7 – Valeurs des pKa de la 5Ph8HQ en milieux hétérogènes.

Solide considéré	pKa ₁	pKa ₂
Silice	3,3 – 3,8 [161] 2,7 ± 0,1 [176]	8,6 ± 0,25 [176]
Verre à porosité contrôlée	×	8,6 [175]
Polymère à empreinte moléculaire	2,6 ± 0,25 [177]	8,75 ± 0,2 [177]

Uibel et Harris ont également décrit les absorbances relatives des formes tautomères [176-178]. Le ligand protoné est majoritairement sous forme céto-hydrazone, les formes anionique et complexée sous forme énol-azo et la forme neutre est quant à elle présente sous les deux formes tautomères (Figure I.10). Il en ressort également que la coordination de l'ion métallique par les atomes d'azote et d'oxygène du noyau quinoline est conservée après greffage sur silice.

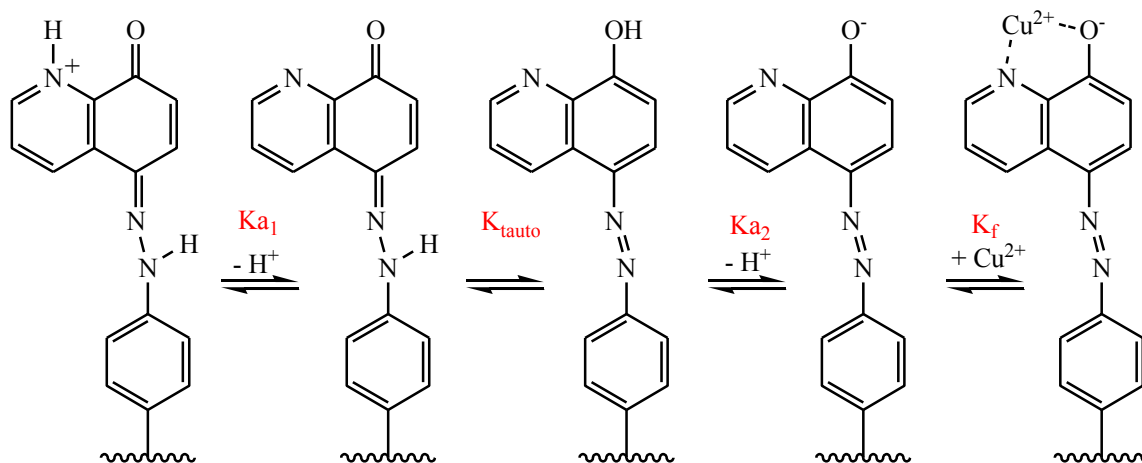


Figure I.10 : Tautomérisation de la 5Ph8HQ en fonction du pH.

Ces observations ont été vérifiées, que la 5Ph8HQ soit solubilisée ou greffée (sur silice ou électrode d'argent), ou co-condensée [153,176-179]. Le pH gouvernant l'état d'ionisation du ligand et le potentiel de surface soit imposé soit généré par l'ionisation de la surface du support doivent être considérés lors de la complexation d'espèces métalliques.

3.1.4. Réactivité de la 5Ph8HQ greffée vis-à-vis d'espèces métalliques

Contrairement à ce qui se passe en milieux homogènes, la formation d'un complexe 1 :1 est exclusive pour des ligands immobilisés sur silice. Pour de faibles taux de greffage, ces derniers seraient trop espacés pour former des complexes d'ordre supérieur, si bien que le ratio métal/ligand dans le complexe serait limité à 1 [178,180]. La complexation d'ions métalliques à l'interface a lieu dans un environnement chimique différent de celui de la

solution à cause du potentiel de surface de la silice. La concentration des ions au voisinage de la surface de la silice est altérée [175,181-185]. La loi de Poisson-Boltzmann (Equation I.1) permet de prendre en compte les variations locales de concentration d'ions au voisinage de la surface électrique chargée pour les cas les plus simples (surface plane, infinie, charge homogène...) :

$$[i]_x = [i]\exp(-zF\varphi_x/RT) \quad \text{(Equation I.1)}$$

où φ_x est le potentiel à une distance x de la surface chargée, z la charge de l'ion, F la constante de Faraday, R la constante des gaz parfaits et T la température.

La silice présente une charge de surface qui résulte de l'adsorption de ces ions à sa surface [186] mais également de la protonation et déprotonation des groupes silanol résiduels [187].

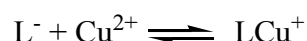
La modulation contrôlée du potentiel de surface a été permise par le greffage de la 5Ph8HQ sur une électrode d'argent [179]. Il apparaît que le contrôle du potentiel électrique sur l'équilibre tautomérique de la 5Ph8HQ immobilisée gouverne la réactivité du ligand vis-à-vis d'espèces métalliques. Ainsi, une petite variation de potentiel peut être considérée pour changer de forme tautomère et inhiber l'aptitude de la 5Ph8HQ immobilisée sur silice à complexer Cu^{2+} .

Les silices fonctionnalisées par la 5Ph8HQ ont été essentiellement mises en œuvre en chimie analytique pour la préconcentration de traces de métaux en solution. La littérature décrit l'affinité de la 5Ph8HQ greffée envers de multiples ions métalliques, notamment Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} ...

Les propriétés de fixation d'ions métalliques par la 5Ph8HQ immobilisée sur silice trouvent de nombreuses applications dans la détection d'analytes en solution et leur séparation sur colonne chromatographique [161,181-184,188-189].

A notre connaissance, il n'existe aucune publication d'extraction solide-liquide par la 5Ph8HQ greffée en suspension colloïdale.

Uibel et Harris ont principalement étudié la complexation de Cu(II) par la 5Ph8HQ greffée. Ces derniers ont ainsi mis en évidence l'équilibre de complexation suivant :



Ils ont ainsi déterminé la constante de formation du complexe 5Ph8HQ:Cu(II) immobilisé sur gel de silice. Pour une concentration initiale en Cu(II) de 30 μM , la valeur de cette constante est $K^\circ = (4,8 \pm 0,2) \cdot 10^8$ dont l'expression correspond à :

$$K^{\circ} = \frac{[LCu^{+}]}{[L^{-}][Cu^{2+}] \exp(-2F\phi_x/RT)} \quad (\text{Equation I.2})$$

Cette constante tient compte de l'activité des ions Cu^{2+} dans la double couche électrique des particules colloïdales c'est-à-dire du potentiel de surface de la silice modifiée. Pour ce faire, le potentiel zêta des nanoparticules de silice greffée par la 5Ph8HQ en présence du Cu^{2+} a été mesuré et la concentration des ions Cu^{2+} a été corrigée d'après la loi de Poisson-Boltzmann.

3.2. Fonctionnalisation par le cyclame

3.2.1. Présentation du cyclame

Le cyclame ou 1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane (Figure I.11) est le plus étudié des macrocycles azotés dont les propriétés vis-à-vis d'espèces métalliques ont motivé leur développement sur le plan académique et appliqué.

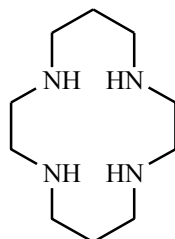


Figure I.11 : Formule chimique du cyclame.

Cette tétraamine cyclique a été synthétisée pour la première fois en 1936 par Van Alphen [190]. Après la découverte d'un complexe polyazamacrocyclique de nickel(II) en 1960 par Curtis, une synthèse efficace de cette molécule est proposée en 1972 par Barefield [191] impliquant une réaction de cyclisation assistée par la complexation d'un cation métallique. Cependant cette méthode par effet « template » est problématique à l'échelle industrielle car elle fait intervenir des ions cyanures. En 1974, Richman et Atkins [192] mettent au point une procédure qui repose sur l'emploi de groupements protecteurs. Toutefois, cette stratégie implique des étapes fastidieuses de protection/déprotection des polyamines ainsi qu'une étape de cyclisation sous haute dilution. Au cours des quinze dernières années, d'autres stratégies de synthèse ont été développées sur la base d'une fonction amine terminal jouant le rôle de groupement protecteur et/ou permettant la préorganisation des synthons aminés (Figure I.12) [193-196].

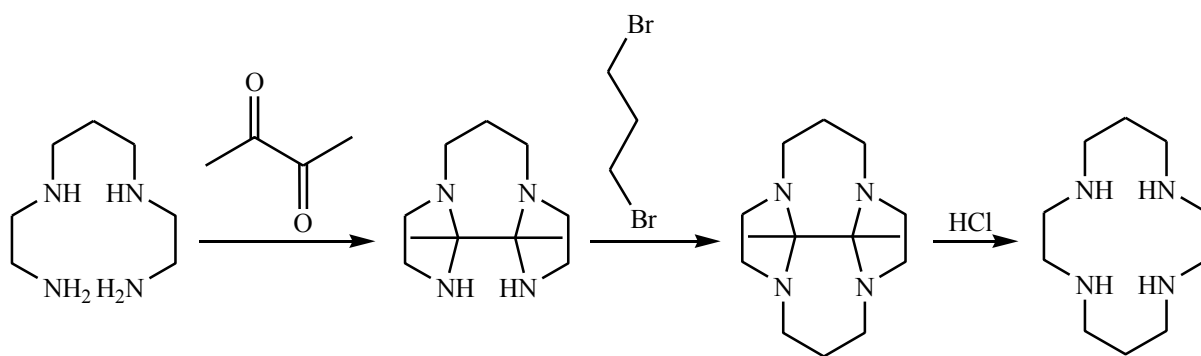


Figure I.12 : Synthèse du cyclame via la formation de groupes amine terminaux [194].

Le ligand cyclame constitue une plateforme moléculaire sur laquelle différentes *N*- ou *C*-substitutions vont moduler ses propriétés physico-chimiques et ainsi donner accès à toute une déclinaison de dérivés cyclamiques [197-198], dont quelques exemples sont présentés Figure I.13.

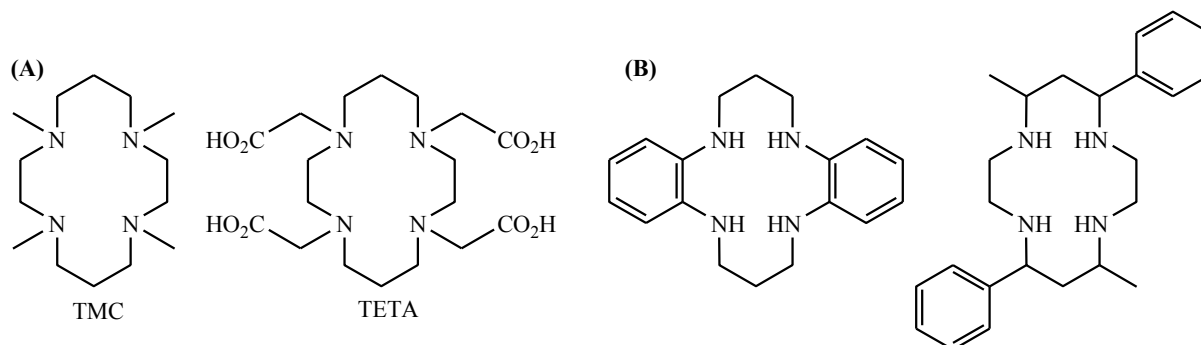


Figure I.13 : Exemples de dérivés du cyclame : (A) *N*-substitués et (B) *C*-substitués.

Le cyclame se révèle être un excellent agent chélatant de nombreux métaux de transition avec lesquels il forme des complexes organométalliques thermodynamiquement stables [199-200]. L'effet macrocyclique est responsable de la stabilité supérieure des complexes macrocycliques par rapport à leurs homologues linéaires [201-203].

L'introduction d'un ou plusieurs sites complexants supplémentaires pourra compléter la sphère de coordination d'un ion métallique afin de complexer les métaux lourds, les lanthanides, les actinides [204]. L'ajustement de la taille de la cavité du cycle, le nombre, la position et la nature des substituants fixés sur les atomes d'azote conduisent à des molécules pouvant être sélectives vis-à-vis d'une espèce cible [205-207]. Les propriétés de ces dérivés ont d'ailleurs été exploitées dans les domaines de la catalyse [208], de la médecine [209-210] et de la dépollution des eaux [211-212].

Malgré la présence des quatre sites de protonation du macrocycle, le cyclame et ses dérivés ne se comportent que comme des dibases faibles [205,213]. L'accumulation des charges

positives au sein du cycle lors de la protonation ne permet en effet pas la formation significative des espèces tri- et tétraprotonées en dehors de conditions extrêmes. Afin de minimiser les répulsions électrostatiques, les deux fonctions amine qui se protonent sont diamétralement opposées.

La fonctionnalisation du macrocycle n'est pas sans effet sur les propriétés acido-basiques du cyclame. La substitution des atomes d'azote engendre des variations des constantes de protonation, comme l'illustre le Tableau I.8, dans lequel sont consignées les valeurs des constantes de protonation du cyclame et du tétraméthylcyclame (TMC) représenté Figure I.13.

Tableau I.8 - Valeurs des constantes de protonation successives du cyclame et du TMC (T = 25°C, FI = 0,1 M) [213].

pKa	Cyclame	TMC
pKa ₁	~ 2,1	2,25
pKa ₂	~ 1,6	2,54
pKa ₃	10,3	9,02
pKa ₄	11,4	9,36

La substitution des quatre atomes d'azote par le groupement méthyle entraîne une diminution de la basicité du macrocycle. Cette substitution agit également sur les propriétés de complexation de ce ligand vis-à-vis d'espèces métalliques. Ces propriétés ont été particulièrement étudiées pour Cu(II) [206,210,214-220], mais aussi Co(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Ag(I), Mn(II) ou encore Au(III) [201,205,207,221-226].

Quelques constantes de métallation par le cyclame et son dérivé tétraméthylé sont inscrites dans le Tableau I.9.

D'une manière générale, le dérivé TMC forme des complexes beaucoup moins stables que le cyclame. Cette tendance est particulièrement marquée pour Cu²⁺ et Ni²⁺. Le greffage sur silice discuté dans la suite de ce chapitre fait systématiquement intervenir un bras espaceur entre le cyclame et la silice porté par un ou plusieurs atomes d'azote. Le TMC indique bien que nous devons attendre des constantes de complexation plus faibles.

Tableau I.9 - Constantes de formation de complexes métalliques avec le cyclame et le TMC (T = 25°C, FI = 0,1 M) [209].

Ion métallique	Log K	
	Cyclame	TMC
Cu ²⁺	28,1	18,3
Hg ²⁺	23,0	20,3
Ni ²⁺	22,2	8,6
Zn ²⁺	15,5	10,4
Co ²⁺	12,7	7,6
Cd ²⁺	11,3	9,0
Pb ²⁺	10,9	7,5

Les complexes cyclamiques présentent à l'état solide des caractéristiques structurales particulières. Bosnich [227] a proposé de les classer selon la nomenclature Type I – Type V (Figure I.14), types qui diffèrent par la position relative des liaisons N-H par rapport au plan moyen du macrocycle. Le complexe formé est d'autant plus stable que la taille de la cavité du cycle est adaptée au rayon ionique du cation métallique qui se retrouve dans le plan moyen du macrocycle (*trans*-III) [228-230]. Dans le cas où le ligand se resserre autour d'un métal trop petit, le complexe macrocyclique adopte la conformation *trans*-V et, à l'inverse, un ion métallique trop volumineux sera situé à l'extérieur de la cavité du macrocycle (*trans*-I).

Récemment, Tamanini *et al.* [231] ont déterminé les conformations pour un dérivé cyclamique disubstitué en 1 et 8 complexé à des métaux alcalins ou de transition. Ainsi, pour Zn(II), Mg(II), et Li(I), les ligands adoptent une géométrie octaédrique avec une configuration *trans*-III de l'anneau cyclame. En revanche, pour le Ni(II), le ligand adopte la configuration rare *trans*-V, tandis que pour le Cu(II), le macrocycle affiche une nette préférence pour la configuration *trans*-I.

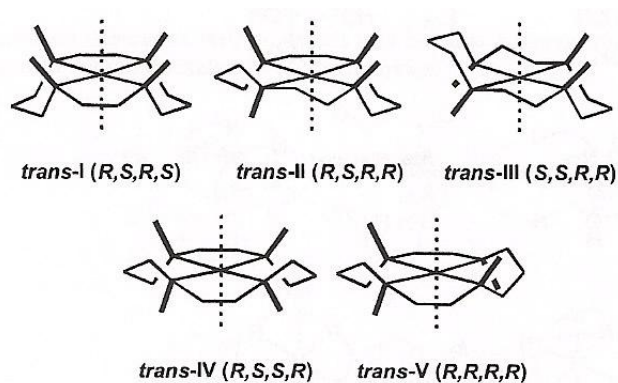


Figure I.14 : Représentation des conformations *trans*-I à *trans*-V des complexes métal/cyclame.

L'ajout d'un « bras » coordinant sur le macrocycle (carboxylate, phosphinate, acétate ou hydroxyle) permet d'augmenter la stabilité du complexe formé [201]. Cette fonction de coordination pendante peut se comporter telle une main facilitant l'accrochage préalable du cation métallique en l'attirant à proximité de la cage cyclamique et il peut également participer à sa coordination [232-234]. Ainsi, dans le cas de complexes de type scorpionate, Fabbrizzi *et al.* [235] ont mis en évidence que ce type de ligand peut être pentacoordinant tandis que les travaux de Cuenot *et al.* [205] indiquent que l'atome Pb(II) est octacoordiné par les dérivés cyclamiques décrits Figure I.15.

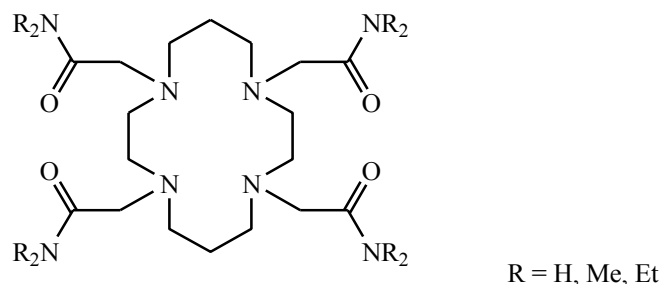


Figure I.15 : Dérivé cyclamique étudié dans la complexation de Pb(II) par Cuenot *et al.* [205].

3.2.2. Immobilisation du cyclame à la surface des silices

La fonctionnalisation des silices par le groupement cyclame se décline en trois grandes voies de réaction [236].

3.2.2.1. Post-modification d'une silice chloropropylée : voie indirecte

La post-modification d'une silice chloropropylée est la voie la plus répandue pour fonctionnaliser une silice par le cyclame et ses dérivés. Elle consiste en une réaction de substitution nucléophile des atomes de chlore de la silice chloropropylée par les atomes d'azote du ligand (Figure I.16).

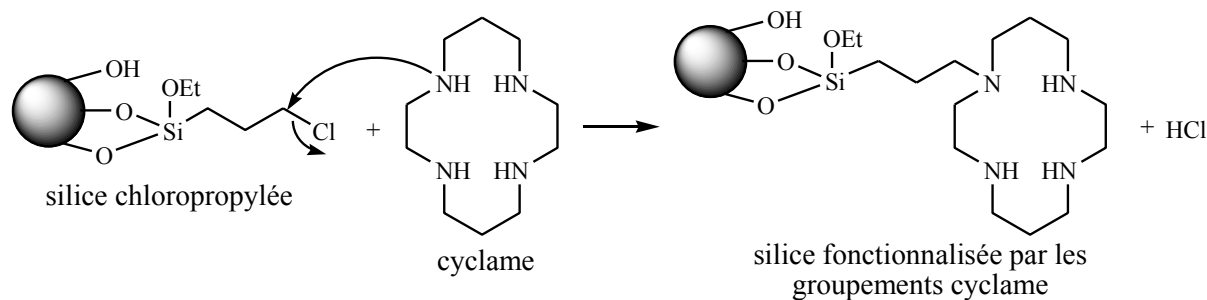


Figure I.16 : Fonctionnalisation des silices par post-modification des silices chloropropyloées.

Cette procédure nécessite une étape préalable de synthèse des silices chloropropylées qui sont obtenues par un greffage du chloropropyltriéthoxysilane [211,237-241] ou co-condensation de ce précurseur silylé par procédé sol-gel [242-243].

Toutefois, cette modification est limitée par deux inconvénients majeurs :

- une substitution incomplète qui est marquée par la présence de chlore résiduel dans la silice ;

- une polysubstitution du cyclame qui se retrouve potentiellement lié à la silice par plus d'un atome d'azote [244]. Cette polysubstitution présente un effet néfaste sur les propriétés de complexation, comme semblent l'indiquer les constantes de métallation du TMC comparées à celle du cyclame (Tableau I.9).

Une autre méthode indirecte, peu courante, est également employée pour préparer ces silices fonctionnalisées par les groupements cyclame. Il s'agit toujours d'une substitution nucléophile mais appliquée cette fois sur une silice modifiée par un groupement époxyde [245]. Très récemment, cette procédure a été mise en œuvre afin d'obtenir des nanomatériaux magnétiques carbonés revêtus de silice [246].

3.2.2.2. Modification par voie directe : utilisation d'un cyclame silylé

La fonctionnalisation directe des silices par un dérivé *N*-monosilylé du cyclame a été exploitée comme alternative à l'emploi d'une silice chloropropylée. Ce dérivé n'étant pas disponible commercialement, une étape de synthèse est donc requise avant son greffage sur silice ou une co-condensation par procédé sol-gel [205,211,244].

Ainsi, Goubert-Renaudin *et al.* [139-141] ont réalisé le greffage post-synthèse de dérivés mono-, bi-, et tétrasilylé du cyclame (Figure I.17) sur silices ordonnées (SBA-15) et amorphes (gel de silice K60).

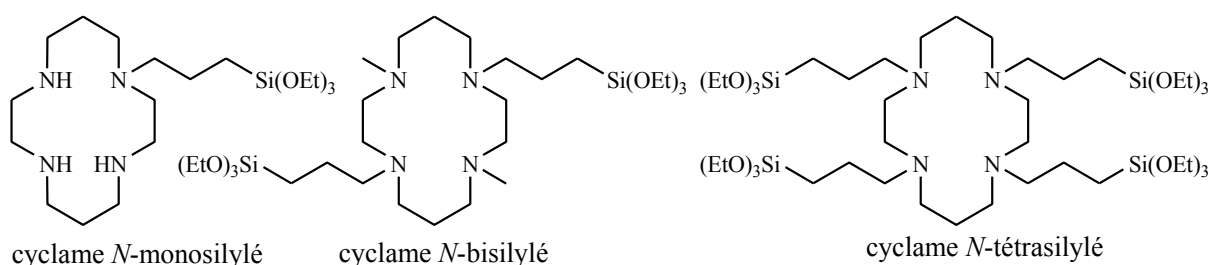


Figure I.17 : Structure des dérivés silylés du cyclame.

3.2.2.3. Emploi de cyclames N-tétrasilylés

En 1999, Dubois *et al.* [247] ont développé, sur la base du procédé sol-gel, une nouvelle voie de préparation de silices fonctionnalisées par des groupements cyclame. Cette méthode implique l'hydrolyse et la co-condensation d'un dérivé N-tétrasilylé du cyclame (Figure I.17) en présence de TEOS.

L'originalité de cette réaction repose sur la présence des quatre bras silylés du cyclame qui permet durant l'étape de condensation la construction de la matrice silicatée autour du groupement organique. Contrairement au procédé sol-gel employant un dérivé monosilylé du cyclame, les groupements cyclame ne sont pas ici introduits à la surface des pores mais sont totalement incorporés dans les murs de silice du matériau.

En s'appuyant sur cette procédure de synthèse, Alauzun *et al.* ont ainsi obtenu un matériau hybride bifonctionnel en une seule étape : les unités cyclamiques sont présentes à l'intérieur des murs du matériau tandis que les fonctions Z (Z = -CN, SH ou Cl) sont situées à sa surface [248].

3.2.3. Réactivité du cyclame greffé vis-à-vis d'espèces métalliques

Les propriétés complexantes des groupements cyclame sur silice ont été exploitées pour évaluer l'aptitude des silices modifiées à fixer des ions métalliques et ainsi sonder l'accessibilité de ces groupements dans les silices préparées.

Gros *et al.* [237] ont obtenu différents gels de silice greffée par le cyclame afin d'en étudier la métallation par Cu^{2+} . Après avoir fait réagir la silice fonctionnalisée avec CuCl_2 présent à hauteur de 1 équivalent par rapport aux groupements cyclame dans un reflux de méthanol pendant 30 minutes, ils ont déterminé que Cu^{2+} est complexé au maximum à 77 % par le cyclame greffé.

Dubois *et al.* ont observé que des silices modifiées non organisées peuvent fixer jusqu'à 90 % les ions Cu(II), la métallation est dans ce cas opérée dans le méthanol sous argon avec une quantité de ligand 2 fois supérieure à celle de cuivre. Cette valeur atteindrait 100 % dans le cas d'un xérogel co-condensé avec un dérivé silylé du cyclame [244].

Corriu *et al.* [242] ont montré que des silices mésostructurées fonctionnalisées par le cyclame peuvent fixer fortement les ions Co(II) et Cu(II) en raison de l'accessibilité de tous les groupements cyclame. L'excellente accessibilité de ces groupements a également été relatée par Alauzun *et al.* après métallation par Cu(II) de PMO bifonctionnels [248].

Il a aussi été montré l'incapacité du cyclame non greffé à complexer Eu^{3+} en solution tandis que la complexation peut avoir lieu dans le cas du cyclame *N*-tétrasilylé immobilisé par co-condensation [249].

Très récemment, il a été reporté l'intérêt des silices fonctionnalisées par le cyclame et incorporées dans des matériaux carbonés pour l'extraction de cations métalliques divalents tels que Cu^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} et Ni^{2+} de solutions aqueuses [246].

Les silices fonctionnalisées par les groupements cyclame sont essentiellement utilisées en tant que phase solide en chromatographie après métallation du cyclame par des métaux de transition.

Bagnoud *et al.* [245] ont étudié le comportement chromatographique d'une telle phase stationnaire. Ils expliquent que les silices greffées par les groupements cyclame chargés en Cu(II) sont en mesure d'échanger des composés dans la couche de solvation du métal en réalisant la séparation d'isomères d'acide amino-benzoïque et de dérivés acides indoliques. De la même façon, des phases stationnaires de complexes métalliques de cyclame greffé sur gel de silice ont été testées en chromatographie gazeuse pour la rétention d'oléfines, d'hydrocarbures aromatiques et d'éthers [239].

Denat *et al.* [250] ont évalué l'efficacité du complexe Co(II) -cyclame greffé sur silice à fixer du dioxygène pour la détection de gaz.

Les complexes métalliques du cyclame ont été également mis à profit dans le domaine de la catalyse. Ainsi, Sujandi *et al.* ont employé des complexes métal-cyclame immobilisés sur silice mésostructurée pour l'oxydation aérienne d'éthylbenzène [241] ou encore la catalyse de réactions conduisant à des oléfines [208,251-252].

Malgré leur forte affinité vis-à-vis d'espèces métalliques, peu d'études portent sur l'extraction de cations par les cyclames greffés. Ces derniers ont toutefois été évalués pour l'élimination de Pb^{2+} dans l'eau potable [212] ou encore pour la décontamination d'effluents pollués par des éléments radioactifs comme l'uranium, le plutonium et l'américium [211].

4. Cinétiques de complexation d'espèces métalliques

Les cinétiques de complexation d'espèces métalliques sur phase solide peuvent être limitées par trois phénomènes :

- le transfert de masse de la solution vers le matériau adsorbant ;
- la diffusion à l'intérieur du matériau vers les sites actifs ;

- la réaction de complexation proprement dite.

Trois modèles théoriques sont principalement utilisés pour approcher les données expérimentales et ainsi identifier les mécanismes contrôlant la vitesse de réaction :

- le modèle de pseudo-1^{er} ordre (en présence d'une concentration importante de soluté relativement aux sites disponibles) : c'est le plus ancien des modèles cinétiques proposé par Lagergren en 1898 [253]. Largement appliqué dans de nombreux travaux, ce modèle irréversible considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif. La loi de vitesse peut être écrite comme suit :

$$\ln(Q_{eq} - Q_t) = \ln(Q_{eq}) - k_1 t \quad (\text{Equation I.3})$$

Q_{eq} et Q_t sont les capacités d'adsorption à l'équilibre et à un temps t respectivement et k_1 la constante de vitesse de pseudo-1^{er} ordre.

- le modèle de pseudo-2nd ordre : il a été développé en 1998 par Ho et McKay [254] pour traiter le cas où deux sites d'adsorption doivent réagir sur un adsorbant en gros excès. Il tient compte d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée suivant l'équation :

$$\frac{1}{Q_{eq} - Q_t} = \frac{1}{Q_t} + k_2 t \quad (\text{Equation I.4})$$

Q_{eq} et Q_t sont les capacités d'adsorption à l'équilibre et à un temps t respectivement et k_2 la constante de vitesse de pseudo-2nd ordre.

- le modèle de la diffusion intraparticulaire : lorsque l'adsorption n'est pas limitée par la réaction entre soluté et sites actifs mais par la diffusion du soluté à l'intérieur du matériau, Allen *et al.* [255] ont montré que la quantité de soluté adsorbé varie en fonction de la racine carrée du temps :

$$Q_t = k_d t^{1/2} \quad (\text{Equation I.5})$$

La constante de diffusion k_d dépend du coefficient de diffusion de l'espèce considérée, ainsi que de la largeur des pores empruntés à l'intérieur du matériau adsorbant.

Hébrant a étudié des cinétiques d'adsorption d'acides et d'échange d'ions par des particules de résine en suspension colloïdale en utilisant la spectrophotométrie à écoulement bloqué à détection conductimétrique [256]. Les solutions considérées étant diluées, les modèles précités ne peuvent plus être valables et l'étape cinétiquement déterminante de ces réactions d'adsorption est la diffusion du soluté en solution au voisinage des particules. Les réactions observées sont très rapides et sont achevées en une dizaine de secondes. Les courbes cinétiques représentant la conductivité de la solution en fonction du temps ont été modélisées sur la base d'un modèle simple de diffusion non-stationnaire :

$$\chi(t) = (\chi_0 - \chi_{eq}) \exp(-AD^{1/2}t^{1/2}) + \chi_{eq} \quad (\text{Equation I.6})$$

où χ_0 et χ_{eq} sont les conductivités initiale et à l'équilibre respectivement, A l'aire de surface des particules par unité de volume de la suspension et D le coefficient de diffusion des espèces concernées.

4.1. Cinétique de complexation d'espèces métalliques par la 5Ph8HQ

A notre connaissance, la littérature ne fait état d'aucune étude cinétique de complexation par la 5Ph8HQ. Toutefois, la cinétique de complexation par la 8HQ a été largement étudiée dans des conditions très différentes.

Bugnon *et al.* [257] ont étudié la formation du complexe Mg^{2+} -8HQ en milieu tamponné à pH 8. La réaction de complexation en solution aqueuse atteint l'équilibre en quelques dixièmes de seconde (0,15 s à 15 mM en Mg^{2+}). Les courbes $DO = f(t)$ obtenues sont mono-exponentielles dans des conditions de pseudo-1^{er} ordre ($[M^{2+}]_0 \gg [HQ]_0$) et les constantes de vitesse résultantes dépendent de manière linéaire de la concentration de l'ion métallique.

De même, la formation du complexe Ga^{3+} -8HQ en solution aqueuse a révélé une dépendance linéaire de la constante de vitesse vis-à-vis de la concentration du métal mais également une forte augmentation de la vitesse de complexation en présence de micelles anioniques (SDS) par rapport à celle observée en phase aqueuse [258].

Shioya *et al.* [259] ont comparé la constante de vitesse du système nickel/8HQ déterminée par Dietz et Freiser en phase aqueuse [260] à celle obtenue pour le système nickel/5-octyloxyméthyl-8HQ à l'interface heptane/eau. Ils ont trouvé que la vitesse de réaction est 43 fois plus rapide à l'interface à cause de l'orientation de l'agent complexant et de la constante diélectrique interfaciale.

Des cinétiques d'extraction de Cu^{2+} par le Kelex-100, un mélange industriel complexe contenant la 7-(4-éthyl-1-méthyl-octyl)-8HQ, à l'interface heptane/ H_2O ont révélé que le procédé d'extraction est limité par la diffusion pour de faibles concentrations en extractant et/ou en cuivre. Cette cinétique est, au contraire, limitée par la réaction chimique elle-même pour des concentrations élevées en réactifs [261].

Tondre *et al.* [262], en étudiant la complexation de Cu^{2+} par le Kelex-100 en milieu micellaire, ont observé une diminution de la constante apparente de vitesse en fonction de la nature du surfactant comme suit : $SDS > C_{12}EO_6 > CTAB$. Cette tendance est expliquée par les interactions électrostatiques du métal avec les micelles.

Les cinétiques d'extraction de Ni^{2+} par le Kelex-100 ont fait l'objet de nombreuses études [260,263-268]. Notamment, le groupe de Tondre [263-265] a déterminé les constantes de

vitesse des cinétiques d'extraction de Ni^{2+} en milieux micellaire et hydroalcoolique (méthanol). Tondre *et al.* [264] ont reporté un schéma réactionnel suivant deux réactions impliquant les formes protonée et anionique du ligand dans les conditions expérimentales considérées.

Le groupe de Freiser [260,266-267] a choisi d'étudier les cinétiques d'extraction liquide-liquide de ce système sous fortes conditions d'agitation pour augmenter l'aire interfaciale. Ils ont également rapporté que les réactions entre Ni^{2+} et le ligand neutre ou sa forme anionique sont responsables de la première étape d'addition dans l'extraction de Ni^{2+} par le Kelex-100.

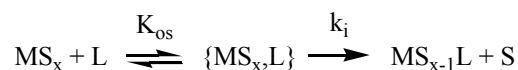
Hokura *et al.* [268], ont approfondi les études de McCulloch [261] en étudiant l'extraction de Ni^{2+} à l'interface heptane/ H_2O . Ils ont constaté qu'il est possible de relier les paramètres cinétiques obtenus par le système micellaire neutre à celle d'une interface liquide-liquide. Ils notent l'importance de l'environnement à l'interface qui peut influencer comme, par exemple, le choix du diluant ou l'addition de surfactants chargés.

Ismael *et al.* [269] ont constaté que l'augmentation de la quantité de solvant engendre une diminution de la vitesse de complexation de Co^{2+} par le Kelex 100 dans des microémulsions CTAB/BuOH/solvant/NaCl.

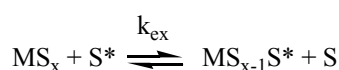
4.2. Cinétique de complexation par le cyclame

4.2.1. Complexation en milieu homogène

La réaction de complexation d'un cation métallique par un ligand peut être interprétée selon le mécanisme d'Eigen-Wilkins qui rend compte de la formation transitoire d'un complexe à sphère externe métal-ligand MS_x,L . Il s'agit d'un équilibre rapide entre le métal solvaté MS et le ligand L . Ce dernier entre ensuite dans la sphère interne de coordination du métal en se substituant à une molécule de solvant.



Cet interéchange gouverne la vitesse de formation du complexe. Le point fondamental est que la constante de vitesse résultante (k_i) est proche de celle de l'échange de solvant. Ce dernier consiste en un mécanisme dissociatif comme suit :



La grandeur de K_{os} , dépendant principalement des charges du métal et du ligand, est déterminée par les interactions électrostatiques du ligand avec le métal.

Dans le cas du cyclame, les quatre atomes d'azote sont contraints de rester dans un environnement assez proche les uns des autres. De ce fait, la formation de la seconde liaison ligand-métal (Figure I.18) peut s'effectuer avec un autre atome d'azote vicinal (a) ou diamétralement opposé (b). Les deux autres atomes donneurs étant attirés près du métal, leur coordination est favorisée et est très rapide comparée à la formation de la seconde liaison.

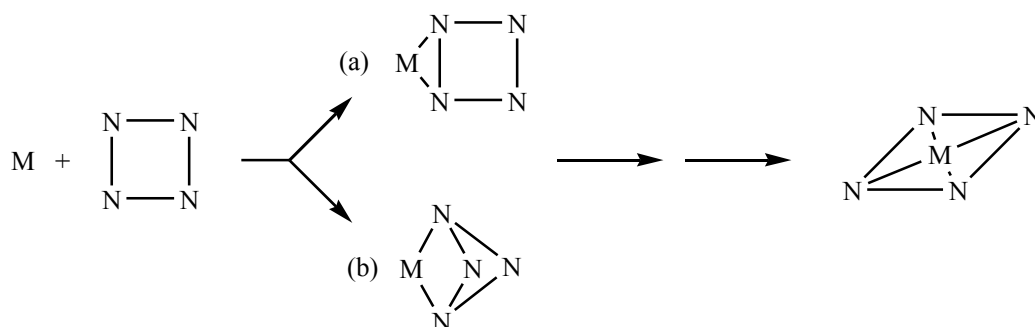


Figure I.18 : Représentation schématique de la complexation d'un ion métallique par le cyclame selon Elias [201].

En 1970, Kaden [270] fut le premier à s'intéresser aux cinétiques de formation de complexes avec des tétraazamacrocyces en milieu aqueux. En comparant les complexants cyclame et trien, il montre que la complexation de Ni^{2+} hydraté par les macrocycles azotés est beaucoup plus lente qu'avec leurs homologues linéaires. Il conclut que l'étape limitante de la réaction est la formation de la seconde liaison Ni-N. Plus tard, Kaden *et al.* [271-272] soulignent que les vitesses de complexation observées pour différents métaux de transition par le cyclame et le TMC suivent l'ordre $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Cet ordre est similaire à celui des vitesses d'échange de molécules d'eau de la sphère d'hydratation de ces mêmes cations divalents [273].

Les cinétiques de complexation de Cu(II) par le cyclame et leurs homologues linéaires en milieu particulièrement basique ($\text{pH} \approx 13$) ont été opérées initialement par Margerum *et al.* [214-215]. Dans ces conditions, le cuivre est présent sous forme $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ et $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$, l'espèce $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ étant la plus réactive. Contrairement à ce qui a été montré par Kaden avec Ni^{2+} , la diminution de la vitesse de complexation entre le cyclame et son homologue linéaire est relativement faible pour le cuivre. Ces auteurs ont également conclu que la formation de la seconde liaison N-Cu est l'étape limitante de la réaction de complexation. Les cinétiques de complexation de Cu^{2+} par le dérivé *N*-tétraméthylé du cyclame dans ces conditions extrêmes mènent à la même conclusion [274].

Dans les travaux de Kasprzyk et Wilkins [275], le dérivé cyclamique TETA (représenté figure I.13), complexe beaucoup plus vite les ions métalliques que le cyclame. En effet, par

interactions électrostatiques favorables, les groupes acétate du TETA accélèrent la complexation en attirant rapidement l'ion à proximité de la cavité du macrocycle.

Le rôle des fonctions hydroxyles portées par des bras éthyl ou propyl et qui semblent aussi faciliter la coordination du métal en initiant la formation du complexe est moins facile à identifier [232-233].

Néanmoins, plus récemment, il a été reporté que les constantes de vitesse de complexation de Cu^{2+} par les espèces mono- et diprotonées du TCEC (représenté Figure I.15 pour $R = H$) sont plus faibles d'au moins d'un facteur 10^2 que celles observées pour le cyclame [276]. Dans ce cas, l'étape limitante de la réaction serait la formation de la première liaison métal-azote. Ce dérivé a déjà fait l'objet d'études cinétiques antérieures par Cuenot *et al.* [205] qui ont notifié la dépendance particulière de la vitesse de formation de complexe vis-à-vis du pH.

La vitesse de complexation de cations métalliques par le cyclame et ses dérivés a également été étudiée en phase organique. Hay et Norman [277], dont les travaux ont porté sur la complexation de Ni^{2+} par le cyclame et ses dérivés C-alkylés dans l'acétonitrile, ont mis en évidence des constantes de vitesse dans des conditions où la loi de vitesse est d'ordre 2. D'autres études ont considéré cet ion métallique, le cyclame et le TMC dans le DMF et le DMSO. Selon Hertli et Kaden, la substitution de la première molécule de solvant, en d'autres termes, la formation de la première liaison Ni-N serait l'étape cinétiquement déterminante pour la formation du complexe Ni^{2+} /cyclame dans le DMF et le DMSO contrairement à ce qui est observé dans l'eau [278].

Röper et Elias interprètent, sur la base du même mécanisme réactionnel, les cinétiques de complexation de Cu^{2+} et de Ni^{2+} par des dérivés C-alkylés et N-méthylés du cyclame dans le DMF [197-198].

4.2.2. Complexation sur particules de silice greffée

L'extraction de Cu^{2+} par des silices amorphes (K60) greffées par les trois dérivés mono-, bi-, et tétrasilylé du cyclame (Figure I.17) a été évaluée en fonction du temps par Stéphanie Goubert-Renaudin dans le cadre de sa thèse [140,236]. Elle démontre que le degré de silylation du cyclame greffé sur silice et le pH de la solution sont les principaux facteurs qui affectent la cinétique d'extraction. La vitesse d'adsorption de Cu^{2+} en milieu aqueux est d'autant plus grande que le degré de silylation diminue et que le pH augmente. Cependant, après deux jours de réaction, elle ne constate qu'une extraction partielle du Cu^{2+} quel que soit le dérivé cyclame greffé. Cette adsorption limitée s'expliquerait par le fait que les sites non

complexés, en particulier ceux greffés par un seul bras (cyclame mono-silylé), sont susceptibles d'être relargués en solution en raison de leurs propriétés basiques. Cette dégradation chimique entraînerait une désorption significative de Cu^{2+} en solution par déplacement de l'équilibre. Le dérivé bisilylé du cyclame greffé sur silice offrirait le meilleur compromis entre stabilité chimique en solution et adsorption.

Chapitre II – Synthèses, matériels et méthodes

Ce chapitre présente les protocoles de synthèse des greffons (l'APhS et la 5Ph8HQ) et des silices organo-modifiées par le greffage de la 5Ph8HQ et du cyclame ainsi que leurs caractérisations. Pour des raisons de commodités d'exposé, les techniques physico-chimiques mises en œuvre pour la caractérisation des silices greffées sont rassemblées dans la deuxième partie de ce chapitre. Nous décrivons ensuite la préparation des suspensions colloïdales de silice et leurs techniques de caractérisation. Pour clore ce chapitre, nous abordons les méthodes d'analyse en solution choisies pour les études thermodynamiques et cinétiques d'extraction de cations métalliques sur phase solide en milieu colloïdale.

1. Synthèses et caractérisations

1.1. Synthèse des greffons

1.1.1. Synthèse de l'APhS

Les alcoxsilylanilines ou aminophényltrialcoxysilanes sont les précurseurs silylés que nous avons utilisés pour permettre le greffage de la 5Ph8HQ à la surface des nanoparticules des silices pyrogénées. Ces composés dont la structure est présentée Figure II.1, sont commercialement disponibles. Avant toute tentative de greffage s'est imposée la nécessité de s'assurer de la pureté de ces précurseurs silylés.

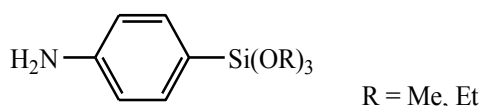


Figure II.1 : Formule chimique des alcoxsilylanilines.

Afin d'apprécier la pureté du précurseur silylé utilisé (*p*-aminophényltriméthoxysilane commercialisé par ABCR), nous l'avons analysé par RMN ^1H .

Le spectre obtenu est rapporté Figure II.2.

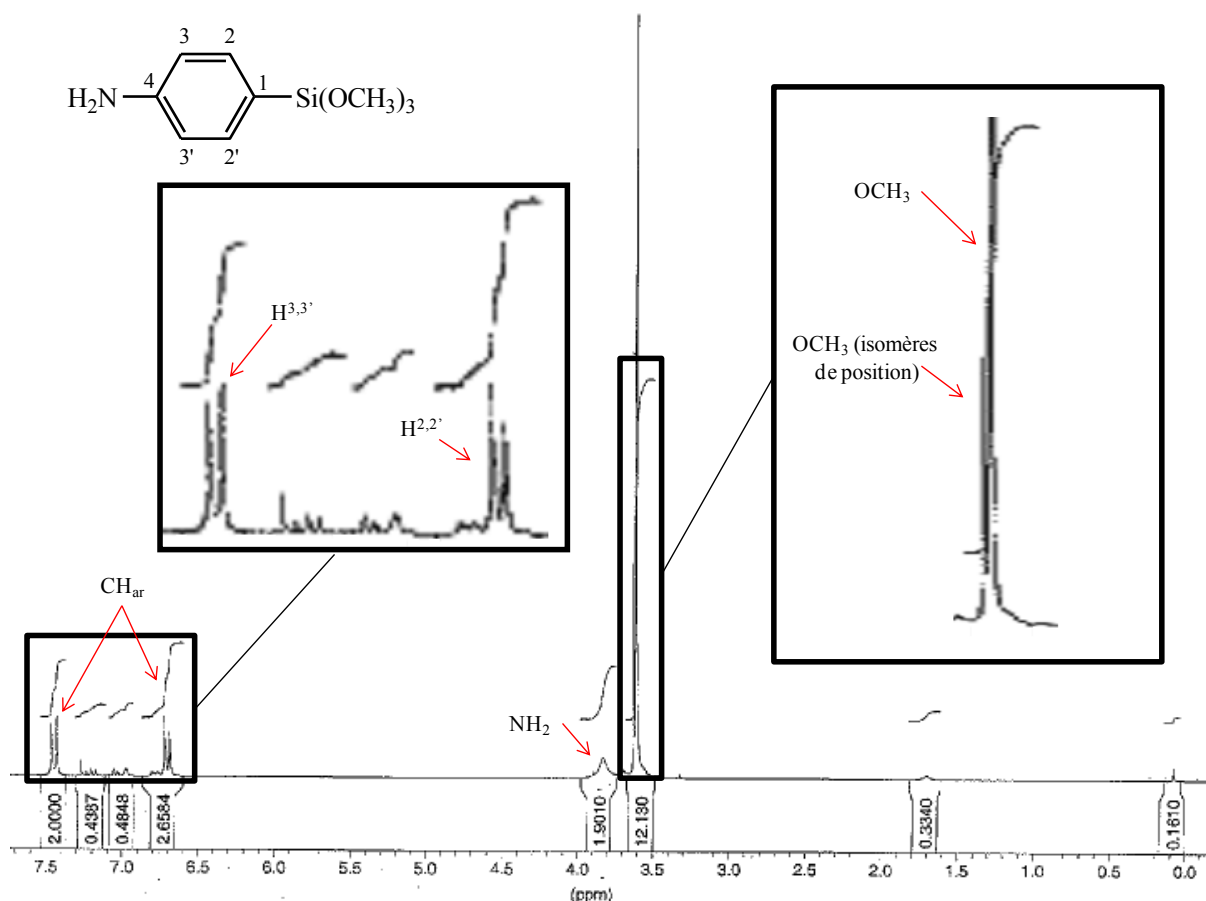


Figure II.2 : Spectre RMN ¹H (Bruker AC, 250 MHz, CDCl₃) de l'APhS commercial.

L'agrandissement du spectre dans la zone des protons aliphatiques révèle la présence d'impuretés. Le singulet à 3,60 ppm intégrant pour 9 H correspond aux protons des 3 groupements méthoxy du *p*-aminophényltriméthoxysilane. Le pic à 3,61 ppm peut être attribué aux groupements méthoxy des isomères (ortho et méta) qui sont déblindés par leur proximité avec le groupement amine. Ce pic représente environ 25 % de la hauteur du signal assigné aux groupements méthoxy de la molécule. Par ailleurs, nous retrouvons des signaux aromatiques intégrant à hauteur de 25-28% entre les doublets vers 6,70 ppm (H^{2,2'}) et 7,45 ppm (H^{3,3'}) qui confirment que le produit commercial (du moins sur notre lot) n'est pur qu'à 75 % au lieu des 95 % annoncés par le fournisseur.

La synthèse de ce précurseur s'est donc avérée nécessaire afin de minimiser la présence d'impuretés qui pourraient perturber la réaction de greffage ou rendre celui-ci hétérogène.

La littérature [279-280] montre que la synthèse de l'APhS repose sur la réaction de silylation catalysée au palladium entre l'aniline et le trialcoxysilane.

Les conditions expérimentales sont résumées Figure II.3.

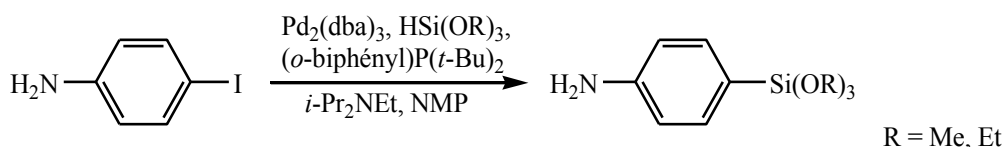


Figure II.3 : Synthèse de l'APhS.

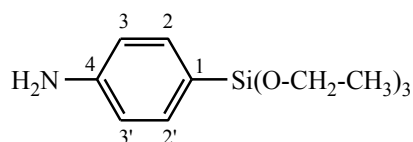
Des premiers essais de synthèse du *p*-aminophényltriméthoxysilane se sont avérés infructueux en raison de la prise en masse du produit lors du « work-up ». Nous avons donc envisagé la synthèse de son homologue, le *p*-aminophényltriéthoxysilane.

➤ Protocole de synthèse de l'APhS

Dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'une entrée d'argon, la 4-iodoaniline (6,27 g ; 28 mmol) est dissoute dans 100 mL de *N*-méthylpyrrolidone anhydre. A cette solution sont ajoutés le 2-(di-*tert*-butylphosphino)biphényle (0,52 g ; 0,06 éq), le *bis*(dibenzylidèneacétone)palladium(0) (0,39 g ; 0,02 éq) et la *N*-éthyl-diisopropylamine (15 mL ; ~ 3 éq) à température ambiante. Le triéthoxysilane (8,1 mL ; ~1,5 éq) est ensuite additionné goutte à goutte au mélange précédent. Après une demi-heure, sous agitation toujours à température ambiante, le milieu réactionnel est porté à reflux (vers 60°C) pendant 20 heures. Après complet refroidissement, le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite pour éliminer le solvant et les excès d'amine et de triéthoxysilane. Après dissolution dans l'éther du résidu, la phase organique obtenue est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de magnésium, filtrée puis concentrée sous pression réduite. Le produit brut est purifié par distillation en utilisant le montage de Schlenk ($T_{\text{éb}} \sim 130^{\circ}\text{C}$, 5.10^{-2} Torr) sous la forme d'une huile jaune pâle visqueuse (5,08 g ; 71 %).

➤ Caractérisation de l'APhS

L'APhS synthétisée a été caractérisée par RMN ^1H dont les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AC 250 dans le CDCl_3 et traités avec le logiciel Topspin 2.1. Les déplacements chimiques ont été référencés par rapport au TMS ($\delta_{\text{H}} = 0$ ppm) et les signaux RMN attribués avec la nomenclature suivante : s singulet, d doublet, t triplet, q quadruplet et m multiplet.



^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ 1,24 (9H, t, $J = 7,1$ Hz, $3(\text{CH}_3)$) ; 3,85 (6H, q, $J = 7,1$ Hz, $3(\text{CH}_2)$) ; 6,69 (2H, d, $J = 8,4$ Hz, $\text{H}^{3,3'}$) ; 7,47 (2H, d, $J = 8,4$ Hz, $\text{H}^{2,2'}$).

D'après le spectre RMN ^1H du produit distillé (Annexe 1), la pureté de l'APhS synthétisé est estimée supérieure à 99 %.

1.1.2. Synthèse de la 5Ph8HQ

Contrairement à l'APhS, la 5Ph8HQ est un produit indisponible commercialement. Cette molécule a donc dû être synthétisée.

La 5Ph8HQ résulte de la copulation diazoïque entre l'aniline et la 8HQ. Ce couplage ne peut avoir lieu sans une première étape de nitrosation de l'aniline qui conduit à la formation d'un sel de diazonium. S'ensuit une réaction de substitution aromatique où ce sel réagit comme électrophile vis-à-vis de la 8HQ.

Le protocole de synthèse de la 5Ph8HQ a été adapté des travaux de Basu Baul *et al.* [149] dont les différentes étapes sont représentées Figure II.4.

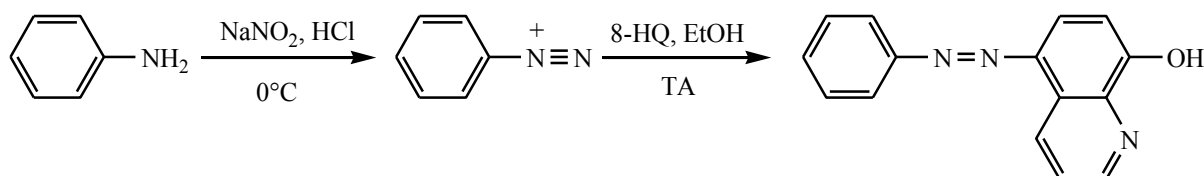


Figure II.4 : Synthèse de la 5Ph8HQ (couplage diazoïque de l'aniline et de la 8HQ).

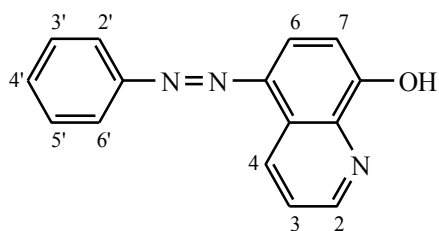
➤ Protocole de synthèse de la 5Ph8HQ

10 mL d'acide chlorhydrique à 37% sont additionnés lentement à l'aniline (5,00 g ; 54 mmol) préalablement dispersée dans 15 mL d'eau dans un ballon. Le mélange précédent est refroidi à 0°C avant d'y ajouter goutte à goutte 25 mL de nitrite de sodium aqueux (4,07 g ; 1,1 éq). Le diazonium généré en solution est ensuite couplé à la 8-HQ (7,79 g ; 1 éq) préalablement dissoute dans 50 mL d'hydroxyde de sodium 1,2 N entre 0 et 4°C . Ce couplage s'accompagne immédiatement d'une coloration jaune-orangé du mélange réactionnel. Après une heure sous agitation à 0°C suivi d'une remontée progressive à température ambiante, la suspension

obtenue est acidifiée avec une solution diluée d'acide chlorhydrique et le précipité formé est collecté par filtration, lavé à l'eau et au CH_2Cl_2 . Le produit brut obtenu est recristallisé dans un mélange $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$, 50:50. Après séchage, le produit final se présente sous la forme d'une poudre de couleur jaune-orangé (5,25 g ; 39 %).

➤ Caractérisation de la 5Ph8HQ

La synthèse de 5Ph8HQ synthétisée a été caractérisée par RMN ^1H dans les mêmes conditions que celles appliquées pour l'APhS. Le spectre du produit purifié est référencé Annexe 2.



^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ 7,29 (1H, d, $J = 8,4$ Hz, H^7) ; 7,55 (3H, m, $\text{H}^{3',4',5'}$) ; 7,64 (1H, dd, $J = 4,0$ Hz et 8,4 Hz, H^3) ; 8,00 (2H, m, $\text{H}^{2',6'}$) ; 8,07 (1H, d, $J = 8,4$ Hz, H^6) ; 8,89 (1H, dd, $J = 1,2$ Hz et 4 Hz, H^2) ; 9,33 (1H, dd, $J = 1,2$ Hz et 8,4 Hz, H^4). $T_F = 198^\circ\text{C}$. Anal. élém. calculée pour $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$: C, 72,28 ; H, 4,45 ; N, 16,86 ; trouvée : C, 72,36 ; H, 4,42 ; N, 16,82.

1.2. Greffage des silices pyrogénées par la 5Ph8HQ et le cyclame

1.2.1. Silices étudiées

➤ Caractéristiques granulométriques

Les silices fonctionnalisées dans le cadre de ce travail sont les silices pyrogénées (SP200 et SP390) commercialisées par Sigma-Aldrich.

Les différentes caractéristiques granulométriques de ces poudres sont présentées dans le Tableau II.1 suivant :

Tableau II.1 – Caractéristiques granulométriques des silices SP200 et SP390.

Silice	Caractéristiques granulométriques	
	Surface spécifique (m ² /g)	Taille moyenne des particules (nm)
SP200	200 ± 25*	14*
SP390	390 ± 40*	7*

* Valeurs données par Sigma-Aldrich

➤ Caractéristiques morphologiques

La silice pyrogénée est constituée d'agrégats de chaînes courtes très ramifiées (de 0,1 à 0,2 µm de long) formées de sphères submicroniques uniformes qui sont à 40-60 % fusionnées.

Les images de la silice SP200 fournies par microscopie électronique en transmission (Figure II.5) confirment la présence d'agrégats de particules nanométriques.

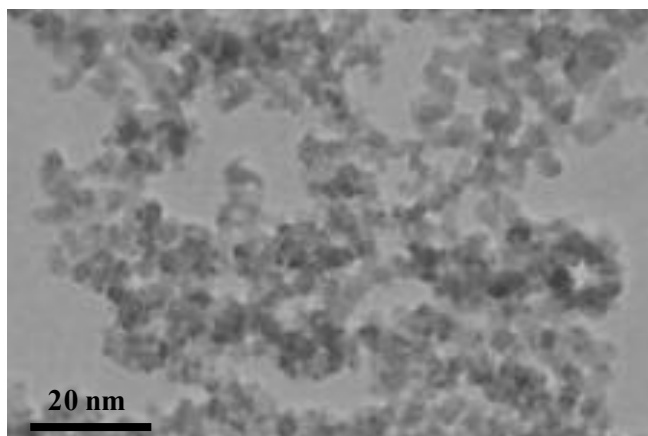


Figure II.5 : Image MET de nanoparticules de SP200.

D'après la micrographie, la silice SP200 est formée de particules unitaires d'environ 15 nm qui se regroupent sous forme d'amas d'une dizaine de micromètres.

➤ Traitement des silices

Avant toute fonctionnalisation, les silices SP200 et SP390 ont été calcinées à 500°C pendant 6 heures après une rampe en température de 1°C/min. Les échantillons ont ensuite été placés dans une enceinte à 70 % d'humidité contenant une solution saturée de sulfate de potassium.

1.2.2. Fonctionnalisation des silices pyrogénées par la 5Ph8HQ

Les silices SP200 et SP390 ont été fonctionnalisées par la 5Ph8HQ suivant une procédure en deux étapes décrites Figure II.6 : les silices sont greffées par le dérivé silylé de l'aniline (l'APhS) avant d'immobiliser à leur surface la 8HQ par couplage diazoïque.

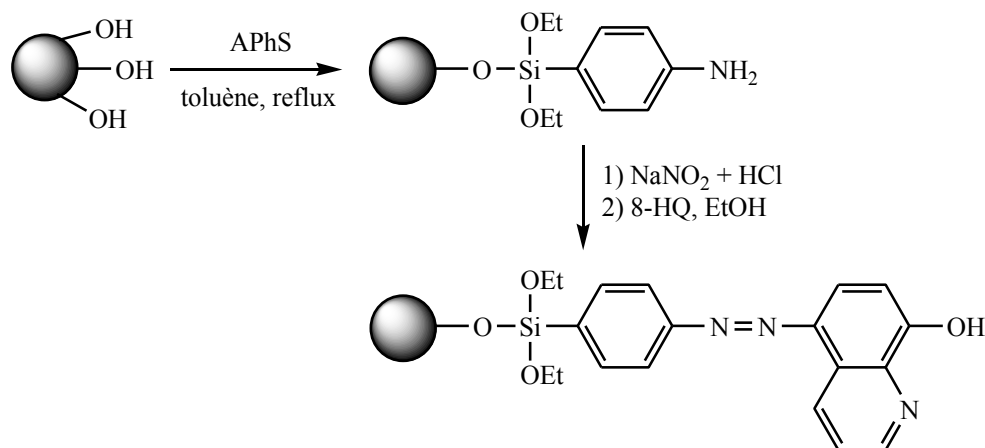


Figure II.6 : Fonctionnalisation des silices pyrogénées par la 5Ph8HQ.

Le greffage de l'aniline à la surface des nanoparticules de silice a été envisagé sous deux approches : l'approche de Marshall *et al.* [161] qui décrivent un greffage en l'absence d'eau et celle de Banet *et al.* [163] dans laquelle une faible quantité d'eau (7,5 molécules par nm² de surface de SiO₂) est ajoutée dans le milieu contenant la silice en suspension et l'APhS.

La suite de la procédure de fonctionnalisation par la 5Ph8HQ, à savoir l'immobilisation de la 8HQ à la surface des silices, reste basée sur le protocole de Marshall *et al.* [161].

1.2.2.1. Voies de greffage de l'aniline à la surface des silices pyrogénées

- Réaction en l'absence d'eau

Dans un bicol muni d'un réfrigérant, la silice (1,00 g) est additionnée sous argon à l'APhS (0,51 g ; 2 mmol) préalablement dissous dans 20 mL de toluène anhydre. Après 4 heures de reflux, le mélange réactionnel est filtré sur membrane (Millipore 0,22 µm, type GVWP). Le matériau est lavé au toluène puis séché dans un four sous vide (5.10⁻² Torr) à 130°C pendant 4 heures.

- Réaction en présence d'eau

L'AphS (5 molécules par nm^2 de surface de SiO_2) est additionné sous argon à une suspension de silice (1,00 g) dispersée dans 30 mL de toluène anhydre. La suspension précédente est placée sous agitation une heure à température ambiante. L'eau, le fluorure d'ammonium et l'acide *p*-toluène sulfonique (7,5 : 0,25 : 0,25 molécules. nm^{-2} SiO_2) sont ensuite ajoutés toujours sous atmosphère inerte. Après une heure sous agitation à température ambiante, le mélange réactionnel est porté à reflux pendant six heures puis une heure à 80°C avec un Dean Stark. La poudre est collectée par filtration sur membrane (Millipore 0,22 μm , type GVWP), puis rincée successivement avec du toluène, du méthanol et un mélange méthanol/eau, 1:1 et enfin séchée dans un four sous vide (5.10^{-2} Torr) à 130°C pendant 4 heures.

1.2.2.2. Immobilisation de la 8HQ à la surface des silices pyrogénées

25 mL d'acide nitreux, préalablement préparé en solubilisant le nitrite de sodium (0,51 g ; 7,4 mmol) dans l'acide chlorhydrique 1,2 N, sont refroidis à 0°C avant d'y ajouter la silice greffée par l'AphS (1,00 g). Cette addition s'accompagne d'un dégagement gazeux d'acide nitreux et conduit à la formation d'un sel diazonium sur silice. Après une demi-heure d'agitation, ce sel est rapidement filtré sur Büchner, lavé à l'eau distillée et couplé à la 8-HQ (0,51 g ; 3,5 mmol) préalablement dissoute dans 25 mL d'éthanol. L'apparition d'une couleur rouge intense atteste de la formation du groupe azo. Après une demi-heure d'agitation, le matériau est essoré sur membrane (Millipore 0,22 μm , type GVWP) puis lavé successivement à l'éthanol, à l'acide chlorhydrique 0,1 M et enfin à l'eau. La silice fonctionnalisée par la 5Ph8HQ ainsi obtenue est séchée sous vide (5.10^{-2} Torr) pendant 4 heures à température ambiante.

1.2.2.3. Caractérisation des silices pyrogénées greffées par la 5Ph8HQ

Ce premier volet de résultats présente les différentes caractérisations des nanoparticules des silices SP200 et SP390 greffées par la 5Ph8HQ. Ces études ont révélé la présence des différents greffons à la surface des nanoparticules qualitativement et quantitativement. Des techniques de caractérisation de surface et de composition chimique ont également permis de mettre en évidence les modifications induites par le greffage.

➤ Taux de greffage

Le taux de fonctionnalisation (ou taux de greffage) des silices est établi à partir du pourcentage massique de l'azote des silices modifiées déterminé par analyse élémentaire. Ce taux de greffage représente le nombre de millimoles de greffons par gramme de silice fonctionnalisée. Il est calculé en tenant compte du nombre d'atomes d'azote constituant le greffon. La 5Ph8HQ contenant trois atomes d'azote, trois millimoles d'azote sont donc apportées par le greffage d'une millimole de 5Ph8HQ.

Chaque étape de la fonctionnalisation a été suivie par analyse élémentaire. Dans un premier temps, le greffage des nanoparticules d'une silice SP200 par l'APhS d'après les deux voies de synthèse (anhydre et quantité d'eau calculée) a été analysé afin de montrer une éventuelle limitation d'ordre réactionnel dans les procédures proposées par la littérature.

Les résultats des analyses élémentaires sont répertoriés dans le Tableau II.2.

Tableau II.2 - Taux de fonctionnalisation moyen à partir de n échantillons de SP200 et SP390 greffées par l'APhS (résultats basés sur la quantité d'azote trouvée par analyse élémentaire).

Conditions réactionnelles	Taux de fonctionnalisation SP200-APhS (mmol/g)			Taux de fonctionnalisation SP390-APhS (mmol/g)		
	Moyenne	Ecart-type	n	Moyenne	Ecart-type	n
Sans H ₂ O	0,15	0,03	4	×		×
Avec H ₂ O	0,26	0,04	3	0,30	0,01	3

Quelle que soit la voie de synthèse envisagée, la présence de l'azote atteste du greffage effectif de l'APhS à la surface des nanoparticules de silice. Les résultats obtenus révèlent que le taux moyen de fonctionnalisation des silices résultant du protocole exempt d'eau est inférieur d'environ 40 % à celui obtenu par un greffage impliquant l'ajout d'une petite quantité d'eau. Il semblerait que l'eau présente dans le milieu réactionnel facilite l'incorporation de l'APhS au sein des silices. Le rôle de l'eau, dans ce cas, serait d'activer les groupements silanol de surface de la silice après sa mise en commun avec le greffon. L'analyse élémentaire publiée par Banet *et al.* [163] révèle un taux de recouvrement total dans des conditions réactionnelles similaires sur un gel de silice G5H, ce qui est loin d'être notre cas.

Les taux de greffage en APhS plus importants d'une part, et la stabilité de ce greffage (voir chapitre III section 2.1.2.) d'autre part, nous ont conduits à ne considérer que les silices modifiées par l'APhS suivant le protocole de Banet *et al.* dans la suite de ce travail. Ce même greffage a également été réalisé sur des nanoparticules de SP390.

Les quantités de greffons immobilisés sont présentées dans le Tableau II.2 précédent.

Le Tableau II.3 regroupe les taux de fonctionnalisation obtenus après immobilisation de la 8HQ à la surface des silices greffées par l'APhS.

Tableau II.3 - Taux de fonctionnalisation moyen à partir de n échantillons de SP200 et SP390 greffées par la 5Ph8HQ (résultats basés sur la quantité d'azote trouvée par analyse élémentaire).

Silice	Taux de fonctionnalisation (mmol/g)		
	Moyenne	Ecart-type	n
SP200-5Ph8HQ	0,12	0,02	4
SP390-5Ph8HQ	0,15	0,03	5

Les quantités de greffons fixés reflètent un taux de conversion seulement partiel de l'APhS en 5Ph8HQ lors du couplage diazoïque de la 8HQ. Les taux de fonctionnalisation des silices modifiées par la 5Ph8HQ devraient être trois et deux fois plus grands sur SP200 et SP390 respectivement. Ce phénomène s'expliquerait par la perte d'une partie de l'APhS due à la formation du sel diazonium, composé assez instable en solution.

La comparaison des résultats entre les deux types de silice pyrogénée révèle des taux de fonctionnalisation en moyenne 20 % plus élevés de SP390 par rapport à SP200, alors que la surface spécifique est pratiquement doublée.

Vu les faibles quantités greffées et les problèmes de reproductibilité que nous avons rencontrés, nous avons douté de la sensibilité de l'analyse élémentaire dans la gamme 0,1 mmol de greffon/g de silice fonctionnalisée. Afin de s'assurer du taux de fonctionnalisation des silices modifiées préparées, nous avons eu recours à la spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse.

La silice SP200 fonctionnalisée par la 5Ph8HQ a ainsi été analysée et le spectre UV-visible typique obtenu est présenté Figure II.7.

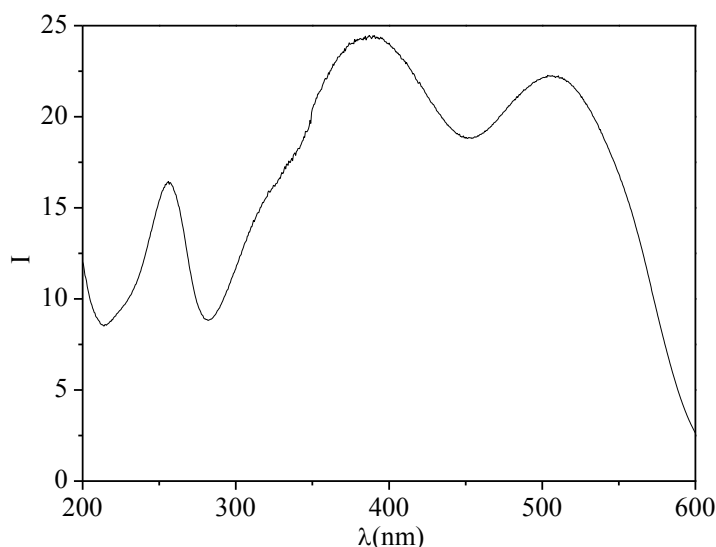


Figure II.7 : Spectre UV-visible en réflexion diffuse d'une silice SP200-5Ph8HQ.

Ce spectre atteste de la présence de la 5Ph8HQ par ces trois bandes d'absorption intense caractéristiques d'un groupement quinoline. Une première bande est située dans la région 500-550 nm, une autre entre 360 et 400 nm et une dans les courtes longueurs d'onde 250-280 nm.

Afin de déterminer le taux de fonctionnalisation des silices, un étalonnage a été réalisé pour la silice SP200. Les différents étalons ont été préparés en adsorbant la 5Ph8HQ sur silice. Pour ce faire, la 5Ph8HQ est ajoutée à une suspension de silice dispersée dans l'éthanol (volume échantillon = 20 mL). Après évaporation du solvant sous pression réduite, les étalons préparés ont permis d'obtenir une bonne corrélation de l'intensité de la réflectance mesurée en fonction de la quantité de 5Ph8HQ adsorbée sur silice, comme le montre la droite d'étalonnage Figure II.8.

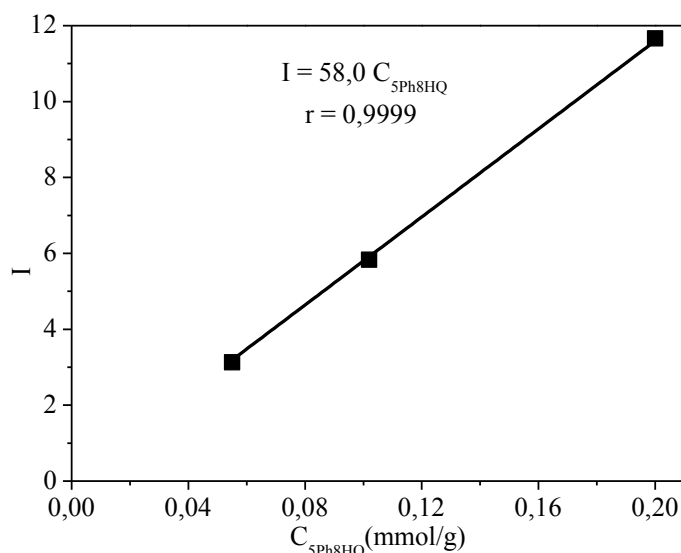


Figure II.8 : Droite d'étalonnage représentant l'intensité de la réflectance, mesurée par spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse, des étalons préparés en fonction de la quantité de 5Ph8HQ adsorbée sur SP200 à 380 nm.

Les taux de fonctionnalisation, déduits en reportant pour chacune des silices préparées l'intensité sur la droite d'étalonnage, sont inscrits Tableau II.4.

Tableau II.4 - Taux de fonctionnalisation de la silice SP200 greffée par la 5Ph8HQ obtenus à partir de l'étalonnage établi par spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse. Les taux déterminés par analyse élémentaire sont également mentionnés dans ce tableau à titre comparatif.

N° essai de synthèse	Spectroscopie UV-visible		Analyse élémentaire
	Intensité à 380 nm	Taux de fonctionnalisation extrapolé (mmol/g)	Taux de fonctionnalisation (mmol/g)
1	24,70	0,42	0,14
2	13,39	0,23	0,09
3	19,98	0,34	0,13
4	19,11	0,33	0,12

Les intensités observées en réflexion diffuse sont bien supérieures à celles attendues sur la base des taux de greffage obtenus par analyse élémentaire comme en témoignent les taux calculés en extrapolant la droite d'étalonnage de la Figure II.8. Nous n'avons aucune explication définitive. Peut-être le spectre de la 5Ph8HQ adsorbée sur silice diffère-t-il de celui de la 5Ph8HQ greffée. Nous retenons donc les valeurs obtenues par analyse élémentaire.

➤ Surface spécifique et porosité

Les surfaces spécifiques et volumes poreux des silices SP200 et SP390 ont été déterminés par volumétrie d'adsorption de diazote avant et après fonctionnalisation par la 5Ph8HQ.

Les résultats sont rassemblés Tableau II.5.

Tableau II.5 - Surfaces spécifiques et volumes poreux des silices SP200 et SP390 non modifiées et greffées par la 5Ph8HQ.

Silice	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)
SP200	184	0,48
SP200-5Ph8HQ	165	1,27
SP390	343	0,78
SP390-5Ph8HQ	254	1,37

Les valeurs des surfaces spécifiques des silices SP200 et SP390 respectivement de 184 et 343 m².g⁻¹ sont en accord avec celles annoncées par le fournisseur Sigma-Aldrich (valeurs répertoriées Tableau II.1). Ces surfaces diminuent après fonctionnalisation par la 5Ph8HQ.

Le greffage au contraire induit une hausse du volume poreux. On peut imaginer que les volumes poreux des silices pyrogénées soient constitués de pores interparticulaires et non intraparticulaires, ces derniers entraînant ainsi une baisse du volume poreux après greffage. En outre, les résultats indiquent que le volume poreux de la silice SP200 est inférieur à celui de la silice SP390. Cette différence s'expliquerait par le fait que, pour une masse donnée de silice, des petites particules permettent de délimiter un espace plus grand que des particules plus grosses et de ce fait moins nombreuses.

Après avoir déterminé la surface spécifique (S_p) des silices organo-modifiées et connaissant leur taux de fonctionnalisation (n_N), la quantité de greffon (q) par unité de surface (ici le nm²) peut être calculée comme suit :

$$q = n_N \times N / S_p \quad \text{(Equation II.1)}$$

avec N le nombre d'Avogadro ($N = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Les silices SP200 et SP390 présentent en moyenne 0,4 greffons par nm^2 pour une densité d'environ 4,2 silanols par nm^2 .

➤ Suivi du greffage de la 5Ph8HQ sur silice

Afin de rendre compte du greffage des silices pyrogénées par l'APhS avant immobilisation de la 8HQ ainsi que de sa multiplicité, des analyses RMN ^{29}Si à l'état solide ont été opérées sur des nanoparticules de SP200 greffées par l'APhS. Le spectre RMN ^{29}Si RMN CP MAS obtenu permet de remonter à trois composantes dont la classification repose sur la multiplicité du site : les ponts siloxanes $[\text{Si}(\text{OSi})_4]$, les silanols simples $[\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})]$ et les silanols géminés $[\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2]$ notés respectivement Q^4 , Q^3 et Q^2 . Les déplacements chimiques respectifs sont usuellement autour de -110, -100 et -90 ppm pour Q^4 , Q^3 et Q^2 [281]. D'autres informations sont également visibles sur ce spectre à savoir d'autres composantes classées en fonction du nombre d'attaches du greffon à la surface de la silice et témoignent de la liaison directe Si-C. Ces dernières sont communément nommées T^1 si le greffon est attaché par un branchement $[\text{RSi}(\text{OSi})(\text{OEt})_2]$, T^2 par deux branchements $[\text{RSi}(\text{OSi})_2(\text{OEt})]$ et T^3 par trois branchements $[\text{RSi}(\text{OSi})_3]$, avec $\text{R} = p\text{-aminophényl}$.

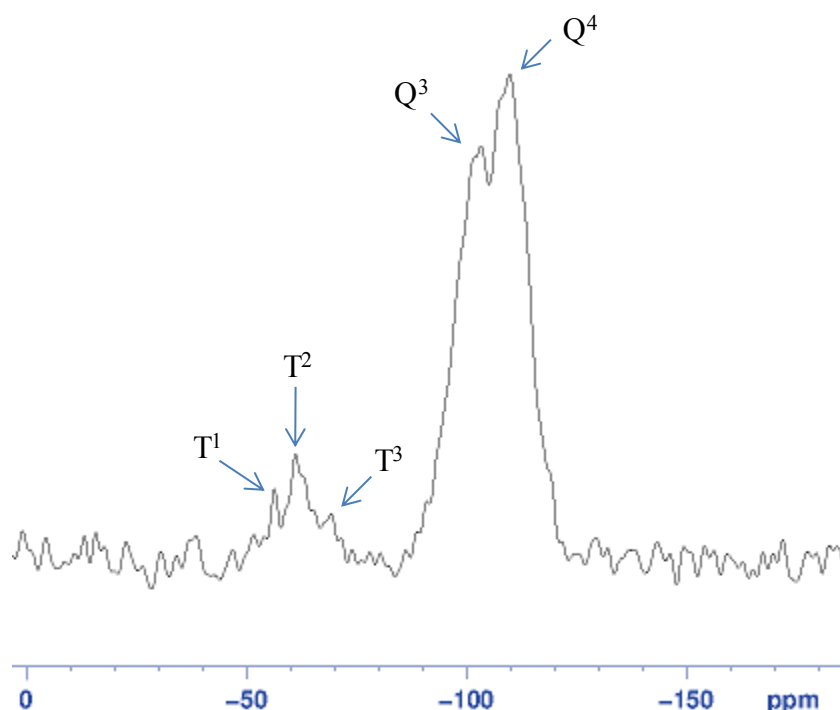


Figure II.9 : Spectre RMN ^{29}Si CP MAS en phase solide de la silice SP200 greffée par l'APhS.

Dans le spectre (figure II.9), les deux populations sont représentées. Les signaux à -103 et -110 ppm sont attribués à Q^3 et Q^4 tandis que ceux à -56, -61 et -69 ppm sont assignés à T^1 , T^2 et T^3 respectivement.

La présence des trois composantes T^1 , T^2 et T^3 atteste du greffage effectif de l'APhS sur silice. De plus, le signal prédominant de T^2 indique que l'APhS est majoritairement attaché par deux branchements à la silice.

L'étude quantitative de la fonctionnalisation des silices par la 5Ph8HQ a montré que l'on ne couple pas 1 HQ par APhS. Afin de confirmer la nature des greffons (APhS et 5Ph8HQ) au sein des silices, nous avons eu recours à la spectroscopie XPS. Les silices pyrogénées non modifiées, greffées par l'APhS et la 5Ph8HQ, ont été caractérisées par cette technique afin de rendre compte qualitativement des changements induits au cours de la fonctionnalisation.

Les analyses XPS n'ont été pratiquées que sur la silice SP200 (Annexe 3).

L'immobilisation de greffons à la surface des nanoparticules est prouvée par l'élément azote présent après greffage de l'APhS et de la 5Ph8HQ. Nous tentons ici de différencier la nature des greffons par une éventuelle variation de l'énergie de liaison du signal N 1s.

Les signaux N 1s d'une SP200 greffée par l'APhS et la 5Ph8HQ sont présentés Figure II.10.

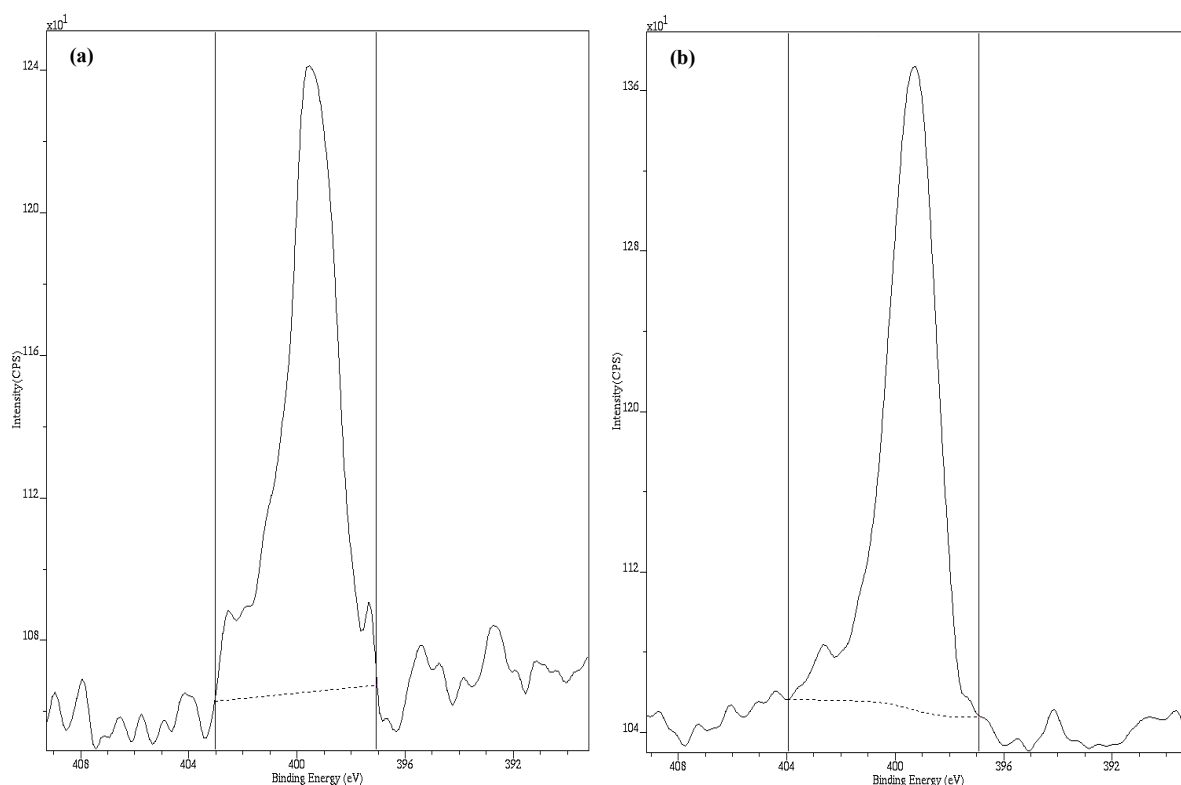


Figure II.10 : Signaux XPS N 1s de la silice SP200 au cours du greffage : (a) après greffage par l'APhS et (b) après greffage par la 5Ph8HQ.

D'après le spectre N 1s de la silice SP200 greffée par l'APhS, un pic symétrique est visible à 399,55 eV et peut être attribué à la forme libre de l'amine d'après des travaux portant sur l'APhS déposé sur des lames de verre et de quartz [166]. Ces études montrent que la déconvolution des raies de l'azote N 1s révèle la présence d'un signal symétrique à environ 400 eV correspondant à la présence de l'azote après déposition de l'APhS. En outre, ce signal ne se décale pas malgré le remplacement de l'amine libre par un amide résultant de la réaction entre l'APhS et le PMDA. Tel est le cas après immobilisation de la 8HQ qui aboutit à la 5Ph8HQ greffée sur silice dont le signal N 1s affiche également une énergie de liaison de 399,25 eV. La littérature fait état des mêmes observations vis-à-vis de groupements « diazo » caractérisés par un signal N 1s à 400 eV [282-283]. Il semble n'y avoir aucune différence significative en termes d'énergie de liaison entre le signal de l'APhS et celui de la 5Ph8HQ. La spectroscopie XPS ne semble pas être une méthode efficace pour différencier l'APhS de la 5Ph8HQ. Des caractérisations supplémentaires s'imposent afin d'identifier ces deux greffons au cours de la fonctionnalisation sur silice.

La spectroscopie d'absorption proche IR en réflexion diffuse a également été exploitée afin d'authentifier qualitativement les greffons incorporés au sein des silices fonctionnalisées. Les spectres IR ont été enregistrés pour la silice SP200 après chaque étape du greffage (Figure II.11).

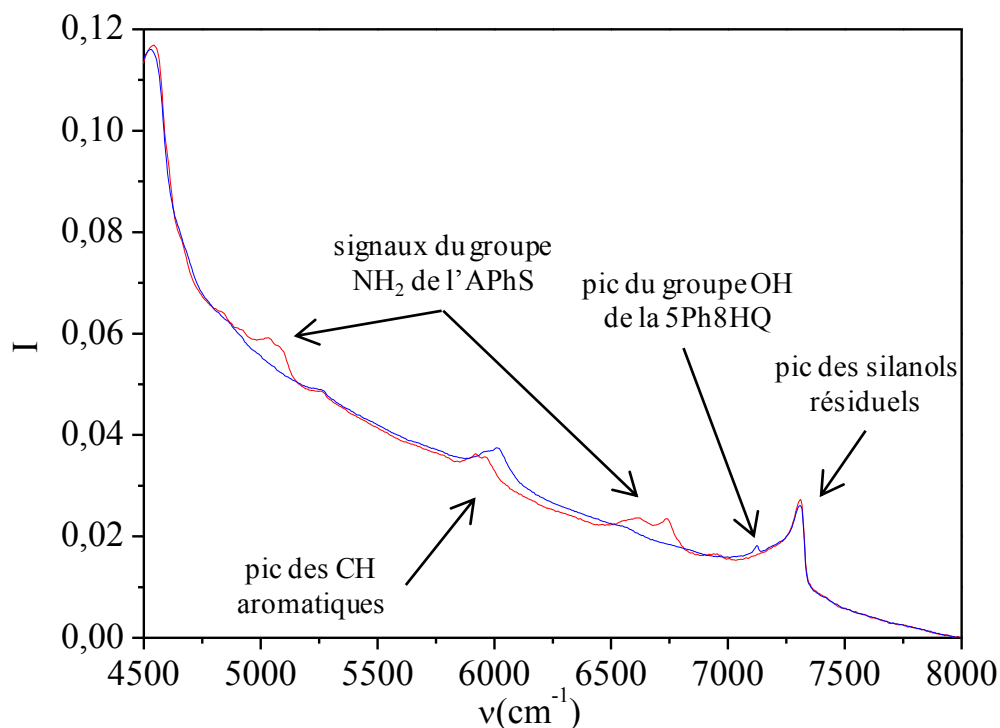


Figure II.11 : Spectre d'absorption proche IR de SP200 greffée par l'APhS (avant couplage) et greffée par la 5Ph8HQ (après couplage). (-) SP200-APhS ; (-) SP200-5Ph8HQ.

Après greffage de l'APhS, les résultats montrent que nous retrouvons les bandes caractéristiques du groupement NH_2 . La bande à 5000 cm^{-1} représente la déformation angulaire de NH_2 et celle à 6600 cm^{-1} son élongation. Après couplage diazoïque, ces bandes disparaissent complètement mettant ainsi en évidence l'absence de toute trace de précurseur silylé à la surface des nanoparticules de silice avant immobilisation de la 8HQ.

Après greffage de la 5Ph8HQ, l'apparition du signal à 7130 cm^{-1} correspondant au groupement OH aromatique atteste de l'incorporation du noyau phénolique de la quinoléine au sein des matériaux.

De plus, en comparant les deux techniques spectroscopiques, le proche IR se révèle être une bonne méthode pour suivre la fonctionnalisation de nanoparticules de silice par la 5Ph8HQ contrairement à l'XPS.

L'identification des différents groupements introduits au cours de la fonctionnalisation des silices pyrogénées a été mise en évidence par cette technique spectroscopique. Les résultats observés valident la présence exclusive de la 5Ph8HQ en fin de greffage.

Cette authentification démontre que le faible taux de greffage par la 5Ph8HQ par rapport au greffage initial par l'APhS n'est pas attribuable à des greffons APhS qui resteraient dans la silice finale mais bien à une perte de greffon APhS au cours de l'étape de couplage.

1.2.3. Fonctionnalisation des silices pyrogénées par le cyclame

La fonctionnalisation des silices pyrogénées par le dérivé *bi*-silylé du cyclame (Figure II.12) a été réalisée par le Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire pour la REconnaissance et la Séparation des métaux et molécules (LIMRES) de Dijon.

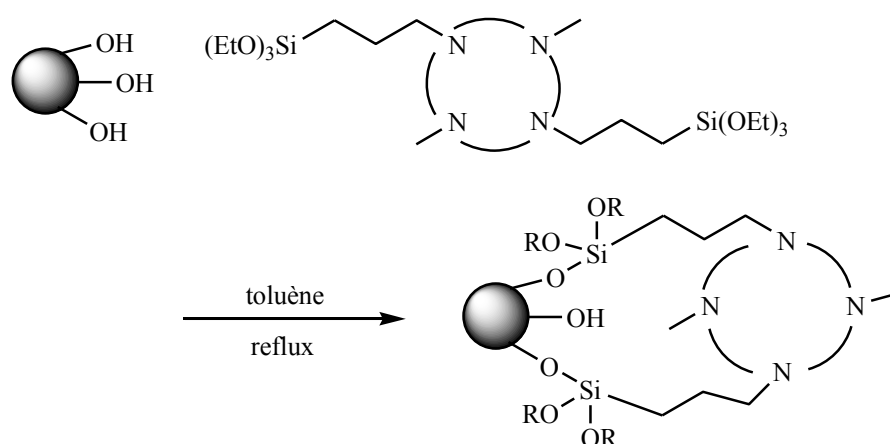


Figure II.12 : Fonctionnalisation des silices pyrogénées par le dérivé *N*-bisilylé du cyclame.

1.2.3.1. Protocole opératoire

Dans un ballon muni d'un réfrigérant, le dérivé *N*-bisilylé du cyclame est ajouté à une suspension de silice (1,00 g) dispersée dans 50 mL de toluène anhydre et préalablement placée à l'étuve à 130°C toute une nuit. Après deux heures au reflux, le solide est essoré, rincé avec du toluène et séché deux heures à l'étuve 130°C.

1.2.3.2. Caractérisation des silices pyrogénées greffées par le cyclame

Les silices pyrogénées greffées par le cyclame ont été en premier lieu caractérisées par analyse élémentaire. L'analyse par adsorption de N₂ à 77K a également permis d'accéder aux surface spécifique et volume poreux de ces silices.

➤ Taux de fonctionnalisation

Le taux de fonctionnalisation a été déterminé par le même laboratoire qui a réalisé le greffage des silices (laboratoire LIMRES de Dijon).

Les valeurs sont consignées dans le Tableau II.6.

Tableau II.6 – Résultats des analyses élémentaires des silices SP200 et SP390 greffées par le cyclame.

Silice	Taux de fonctionnalisation (mmol/g)
SP200-cyclame	0,40
SP390-cyclame	0,45

Ce taux de fonctionnalisation est relativement proche de ceux observés pour le greffage de ce même dérivé du cyclame à la surface de silices amorphes (gel de silice K60) ou mésostructurées (SBA-15) [236].

➤ Surface spécifique et porosité

La surface spécifique et le volume poreux des silices pyrogénées greffées par le cyclame ont été quantifiés par adsorption de N₂ à 77K.

Le Tableau II.7 présente les caractérisations de ces silices.

Tableau II.7 - Surfaces spécifiques et volumes poreux des silices SP200 et SP390 greffées par le cyclame. Les résultats obtenus pour les silices non modifiées sont rappelés dans ce tableau.

Silice	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)
SP200	184	0,48
SP200-cyclame	143	0,79
SP390	343	0,78
SP390-cyclame	189	1,11

Le greffage du cyclame entraîne une baisse de la surface spécifique et une hausse du volume poreux au même titre que la 5Ph8HQ greffée. D'une part, le volume occupé par le cyclame explique cette perte. D'autre part, la structure des silices, formées de pores interparticulaires, justifie l'augmentation du volume poreux.

Néanmoins, la diminution de la surface spécifique est plus marquée après greffage du cyclame par rapport à celui de la 5Ph8HQ en raison d'un effet stérique plus important en ce qui concerne le cyclame. Ce dernier occupe un espace plus volumineux que la 5Ph8HQ à la surface des nanoparticules de silice.

D'après l'Equation II.1, le nombre de greffons par nm² est 1,7 et 1,4 pour SP200 et SP390 respectivement.

2. Méthodes physico-chimiques de caractérisation des silices fonctionnalisées

2.1. Analyse élémentaire

Cette technique a été employée afin de déterminer le taux de fonctionnalisation des silices modifiées préparées.

L'analyse élémentaire conduit aux pourcentages massiques des éléments C, H, N, O et S présents dans l'échantillon. Le principe consiste en la combustion rapide de petites quantités d'échantillon à très haute température dans un environnement d'oxygène pur suivie du dosage des produits de combustion par chromatographie en phase gazeuse.

L'échantillon est brûlé à 940°C dans une capsule d'étain en présence d'anhydride tungstique (WO_3) et sous un courant d'oxygène pendant un temps court (15 s). Les gaz générés lors de cette combustion sont le CO_2 , H_2O , SO_2 et des oxydes d'azote NO_x réduits en N_2 par du cuivre, tandis que le montage est balayé par un courant d'hélium. Ces produits de combustion sont ensuite dosés par chromatographie gazeuse.

Les analyses ont été réalisées sur un analyseur élémentaire FTA / Thermofinnigan Flash 1112 au Service d'Analyse Élémentaire du laboratoire de Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes (SRSMC) de Nancy.

2.2. Volumétrie d'adsorption de N_2 à 77 K (isothermes BET)

La volumétrie d'adsorption de diazote a été utilisée dans ce travail pour caractériser la structure poreuse des matériaux en mesurant deux grandeurs spécifiques :

- la surface spécifique : exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, c'est la surface totale développée par un matériau, c'est-à-dire la somme de sa surface extérieure et de la surface délimitant ses pores ouverts ;

- le volume poreux : exprimé en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ou $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$, c'est le volume disponible à l'intérieur des pores ouverts du matériau.

Ces deux grandeurs sont calculées à partir des isothermes d'adsorption et de désorption du diazote à 77 K qui reportent le volume de gaz adsorbé ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) en fonction de sa pression relative (P/P_0) représentant le rapport de la pression d'équilibre du gaz P sur sa pression de vapeur saturante P_0 .

Les différents types d'isothermes pouvant être obtenus sont présentés Figure II.13 :

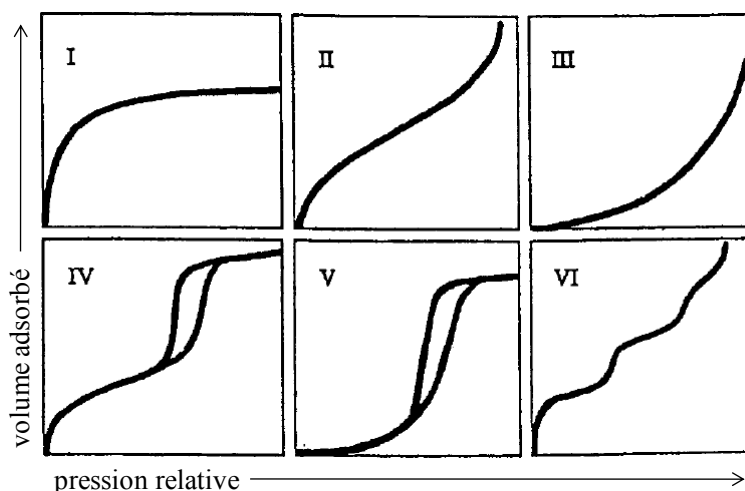


Figure II.13 : Classification des isothermes d'adsorption définie par l'IUPAC [284-285].

Chaque isotherme d'adsorption reflète les interactions entre un solide et un adsorbat caractérisant ainsi la structure poreuse de ce solide :

- type I : isotherme caractéristique d'adsorbants microporeux, l'adsorption est essentiellement monocouche ;
- type II : isotherme très répandu pour des solides non poreux ou macroporeux, l'adsorption pouvant être monocouche ou multicouche avec des interactions favorables entre le gaz et la surface du matériau ;
- type III : isotherme correspondant à des solides non poreux ou macroporeux pour lesquels l'adsorption est multicouche avec des interactions entre le gaz et la surface défavorables ;
- type IV et V : isothermes caractéristiques de solides mésoporeux présentant une adsorption multicouche avec une condensation capillaire dans les mésopores ;
- type VI : isotherme en « marche » très rare, il ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes.

Les silices pyrogénées se caractérisent par des isothermes de type II. L'apparition d'une hystérèse (Figure II.14) entre les courbes d'adsorption et de désorption, montre que les matériaux présentent un caractère poreux. Les nanoparticules de silice liées entre elles par covalence génèrent une structure comprenant des pores interparticulaires. Ce type d'hystérèse, sans palier aux fortes pressions relatives, ne correspond pas à une porosité rigide et est souvent obtenu dans le cas d'agrégats [285].

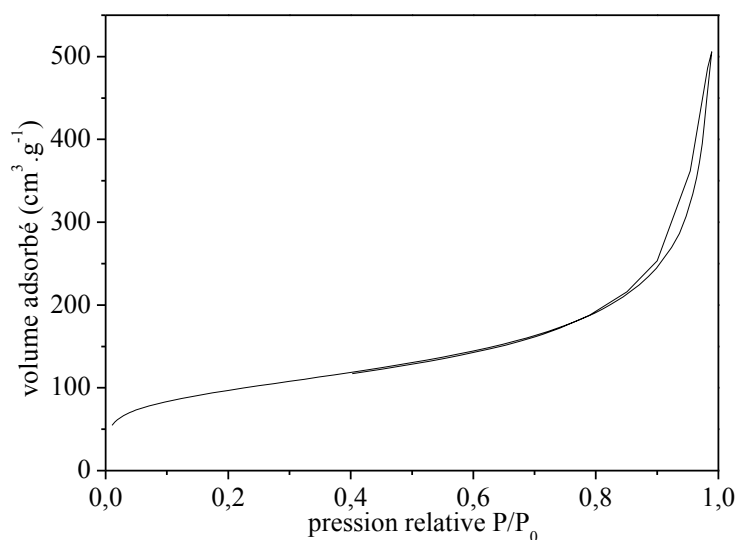


Figure II.14 : Isotherme d'adsorption d'une silice SP390 non fonctionnalisée.

Ces analyses ont été effectuées sur un appareil Micromeritics Tristar 3000 au laboratoire SRSMC dans l'Equipe de Physico-Chimie des Colloïdes à Nancy.

2.3. Spectroscopie IR en réflexion diffuse

Cette technique a été appliquée pour confirmer la présence de groupements fonctionnels à la surface de la silice permettant ainsi le suivi de la fonctionnalisation des particules de silice étape par étape.

La spectroscopie IR est basée sur l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par le matériau analysé. Dans des conditions normales de température et de pression, les molécules sont animées de mouvements vibratoires pour une fréquence bien déterminée qui dépend de la nature de cette liaison mais également de son environnement électronique. Lorsque la fréquence du rayonnement électromagnétique, auquel sont exposées ces molécules, est proche de celle de leurs vibrations, ces dernières entrent en résonance : il y a alors absorption d'énergie qui s'accompagne d'une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Chaque groupement fonctionnel est ainsi caractérisé par des fréquences d'élongation et de déformation.

Les principaux modes de vibrations des molécules sont: l'étirement (*stretching*) symétrique ou antisymétrique, le cisaillement (*scissoring*), le basculement (*rocking*), l'agitation hors du plan (*wagging*) et la torsion (*twisting*). Le domaine IR correspondant au domaine d'énergie de vibration des molécules est divisé en trois régions :

- le proche IR de 14000 à 4000 cm^{-1} ;
- le moyen IR de 4000 à 400 cm^{-1} ;
- le lointain IR de 400 à 200 cm^{-1} .

Les mesures ont été opérées en réflexion diffuse à l'aide d'un accessoire de réflexion diffuse Smart Collector de Thermo Scientific. Les spectres ont été enregistrés dans le domaine du proche IR (4000 et 8000 cm^{-1}) sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Nicolet 8700 de Thermo Scientific) équipé d'un interféromètre Vectra-Piezo. Les analyses ont été effectuées sous argon en pastillant les poudres de silices. Les signaux spectrophotométriques ont été référencés par rapport au KBr. La réflectance (R) ainsi mesurée est donnée par la relation suivante :

$$\text{Intensité} = -\log R \quad (\text{Equation II.2})$$

2.4. Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse

La spectroscopie UV-visible a été utilisée dans la caractérisation des silices fonctionnalisées en complément de l'analyse élémentaire.

Tout comme la spectroscopie infrarouge, cette technique reste basée sur l'absorption de lumière par la matière. Dans ce cas, les radiations absorbées correspondent à des transitions entre niveaux d'énergie électroniques.

Cette spectroscopie exploite la capacité des molécules à absorber des photons dans la gamme des longueurs d'onde comprises entre 200 – 400 nm (UV) et 400 – 800 nm (visible).

Les analyses ont été réalisées en réflexion diffuse entre 200 et 600 nm en utilisant un spectromètre Cary 5 G équipé d'une sphère d'intégration. Les poudres de silices ont été placées directement dans un porte-échantillon et les lignes de base effectuées avec les silices non fonctionnalisées. La transformée de Kubelka – Munk ci-dessous a permis de corrélérer la réflectance (R) ainsi mesurée à la concentration des espèces absorbées :

$$Intensité_{(R)} = (1 - R^2)/2R \quad \text{(Equation II.3)}$$

2.5. Spectroscopie des photoélectrons X

La spectroscopie des photoélectrons X a été utilisée pour l'analyse de la composition chimique de surface des silices fonctionnalisées par des groupements 5Ph8HQ et cyclame. Cette spectroscopie est une technique d'analyse de surface, quantitative et non destructive, qui témoigne de l'état chimique des premières monocouches atomiques des matériaux.

Le principe de cette spectrométrie est fondé sur l'effet photoélectrique. La surface d'un échantillon, une profondeur de 5 nm en moyenne, est bombardée par un faisceau de rayons X monochromatiques d'énergie $h\nu$. Les photons absorbés entraînent l'excitation des électrons de valence des atomes composant la surface du matériau. Ces derniers peuvent ainsi être éjectés hors du matériau avec une énergie cinétique (E_c). L'énergie de liaison (E_l) du photoélectron dans le matériau est alors accessible par la simple relation de conservation de l'énergie :

$$E_l = h\nu - E_c \quad \text{(Equation II.4)}$$

L'appareillage permet la mesure précise de l'énergie cinétique des photoélectrons issus des couches superficielles du matériau. La mise en œuvre de la spectroscopie XPS nécessite de travailler sous un vide poussé (environ 10^{-8} Torr) pour éviter une variation de l'énergie

cinétique des photoélectrons éjectés et limiter également l'adsorption de molécules polluantes (H_2O , CO_2 , O_2 , ...) sur la surface à analyser.

Le spectre XPS comporte les pics photoélectriques représentatifs des seuils énergétiques des différentes orbitales atomiques de cœur. Il rend ainsi compte de la nature des différents éléments présents à la surface des matériaux car l'énergie de liaison résultante est caractéristique de l'élément et de son environnement chimique. Le déplacement chimique, induit par des variations d'énergie de liaison, apporte des informations concernant les états électroniques, la nature des liaisons chimiques et la variation des degrés d'oxydation.

Cette spectroscopie détecte tous les éléments chimiques possédant un numéro atomique (Z) supérieur ou égal à 3 et n'est donc pas adaptée pour analyser l'hydrogène et l'hélium.

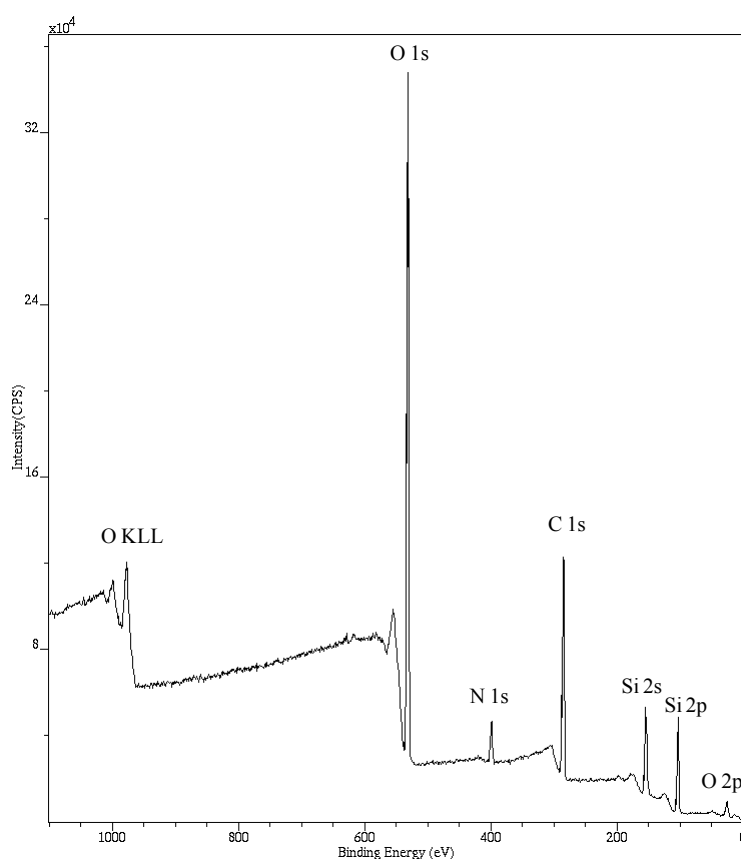


Figure II.15 : Spectre XPS d'une silice SP200 fonctionnalisée par le cyclame

L'analyse XPS des surfaces a été conduite en utilisant le spectromètre Kratos Axis Ultra DLD. Les échantillons ont été préalablement placés une nuit dans la chambre d'introduction dont la pression résiduelle était de 10^{-8} Torr. Leur surface, une ellipse de 300 par 700 μm , a été bombardée dans la chambre d'analyse par une source de rayons X produite par une anode à feuille d'aluminium générant une énergie monochromatisée de 1486,6 eV. Les photoélectrons émis ont été triés en énergie via un analyseur hémisphérique. Le détecteur DLD (Delay Ligne

Detector) a permis le comptage des photoélectrons en fonction de leur énergie cinétique, comprise entre 0 et 1500 eV, avec une résolution atteignant 0,70 eV. Toutes les énergies de liaison ont été référencées à celle du carbone C1s (284,6 eV).

2.6. Microscopie Electronique en Transmission

Cette technique a été utilisée dans la caractérisation des nanoparticules de silice afin d'observer leur morphologie.

Le microscope électronique en transmission repose sur le principe de diffraction des électrons. Un faisceau d'électrons générés par un canon à électrons est concentré sur un échantillon extrêmement mince (10 à 100 nm). Ces électrons, accélérés par une forte tension au niveau du canon, interagissent fortement avec la matière. Un système de lentilles magnétiques permet de reconstruire l'image de l'échantillon à partir des rayons diffractés sur un écran fluorescent en transformant l'image électronique en image optique. La résolution de cette microscopie peut atteindre quelques angströms grâce à la longueur d'onde associée à l'électron accéléré qui est de l'ordre du picomètre.

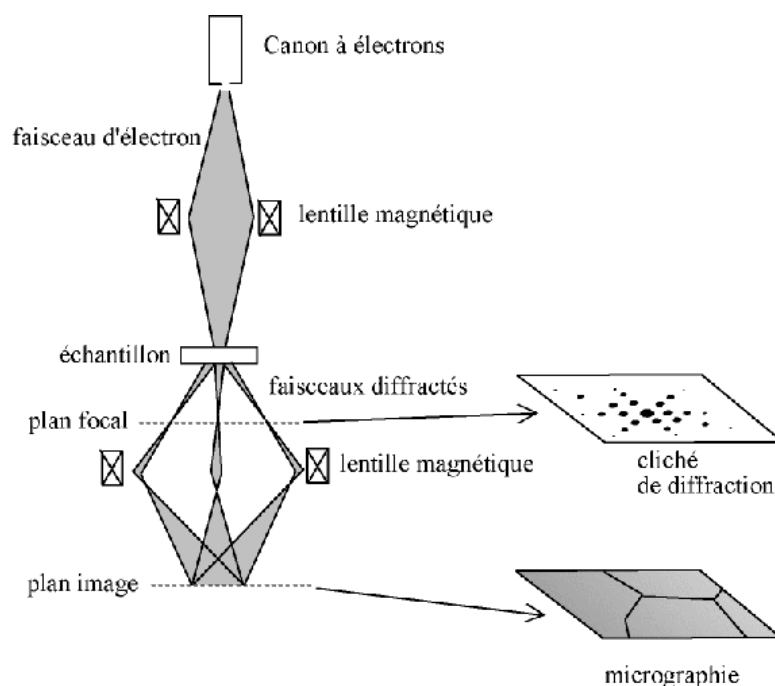


Figure II.16 : Représentation schématique du fonctionnement de la microscopie électronique en transmission.

Les micrographies ont été réalisées par le Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses de l'Université Henri Poincaré de Nancy.

2.7. RMN du solide

La RMN est une technique très employée dans l'analyse structurale des molécules. Son principe est fondé sur la propriété qu'ont certains noyaux atomiques, caractérisés par un spin nucléaire S non nul, de pouvoir s'orienter sous l'effet d'un champ magnétique statique. En pratique, les noyaux avec un nombre de spin $S = \frac{1}{2}$ sont essentiellement étudiés dans cette technique d'analyse. Les spins de ces noyaux s'alignent soit parallèlement au champ soit antiparallèlement générant ainsi deux niveaux d'énergie distincts (un niveau de basse énergie et un niveau de haute énergie). L'application d'un champ de radiofréquence ν peut entraîner une transition d'énergie entre ces deux niveaux. Cette transition a lieu à la fréquence de résonance des noyaux. Il en résulte deux phases :

- la phase d'excitation durant laquelle l'onde est émise ;
- la phase de relaxation pendant laquelle le système retourne à son état d'équilibre en restituant l'énergie sous la forme d'un signal radiofréquence.

On définit ainsi le déplacement chimique, exprimé en partie par million, comme étant la position relative des fréquences de résonance des noyaux par rapport au signal d'un composé de référence qui est généralement le TMS. Ce déplacement dépend de l'environnement électronique du noyau considéré et donne ainsi une indication sur la nature des liaisons chimiques présentes.

Pour réaliser des mesures de RMN, un champ magnétique homogène est nécessaire ainsi qu'un émetteur haute fréquence pour irradier l'échantillon et une unité de mesure pour enregistrer le signal émis par l'échantillon.

Trois atomes (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) sont intéressants dans la détermination structurale des systèmes à charpente silicique donnant l'accès à certaines informations comme le type et la quantité de sites silicium (sites Q^2 , Q^3 et Q^4), la présence de toute molécule organique (^{13}C et ^1H) et la présence de protons comme les silanols de surface ou l'eau.

En plus du déplacement chimique, une autre information se révèle importante concernant la RMN du ^1H , le couplage. Chaque proton est couplé avec ses voisins immédiats non équivalents dans la molécule. Différents signaux dont la multiplicité dépend du nombre de voisins ($n+1$ raies pour n voisins) sont observés et l'écartement de ces raies, mesuré en Hz, est appelé constante de couplage J . Avec une constante gyromagnétique beaucoup plus petite que

celle du proton et une abondance isotopique naturelle de 1,11%, l'intensité du signal de résonance du ^{13}C représente 1:6000 du signal du proton. Cette faible abondance permet de négliger tout couplage carbone-carbone. Des expériences dites « ^1H -découplées », au moyen de séquences d'impulsions particulières, augmentent la sensibilité et permettent de simplifier les spectres en s'affranchissant des couplages ^1H - ^{13}C .

Les interactions en RMN, normalement moyennées en solution par le mouvement brownien, sont anisotropes dans les solides, ce qui peut conduire à des spectres extrêmement larges. Des mesures haute résolution en phase solide permettent de minimiser et même de s'affranchir en partie de l'élargissement inhomogène des spectres, comme la rotation à l'angle magique. Les performances de cette technique peuvent être améliorées par polarisation croisée c'est-à-dire en transférant la polarisation des noyaux abondants vers les noyaux rares.

La RMN du ^{29}Si CP MAS implique un transfert de polarisation des protons (noyaux abondants) vers les siliciums (noyaux rares) et un découplage pendant l'acquisition du signal du silicium éliminant les interactions dipolaires ces deux noyaux. Dans la séquence de polarisation croisée (Figure II.17), le noyau abondant est irradié puis une longue impulsion de blocage (« spin lock ») est appliquée simultanément aux deux noyaux. Intervient alors le phénomène de transfert de polarisation d'un spin à l'autre qui est d'autant plus efficace que les distances sont courtes et la liaison rigide entre les deux noyaux. Le temps de contact est donc un paramètre clé qui permet de sonder qualitativement les distances entre sites.

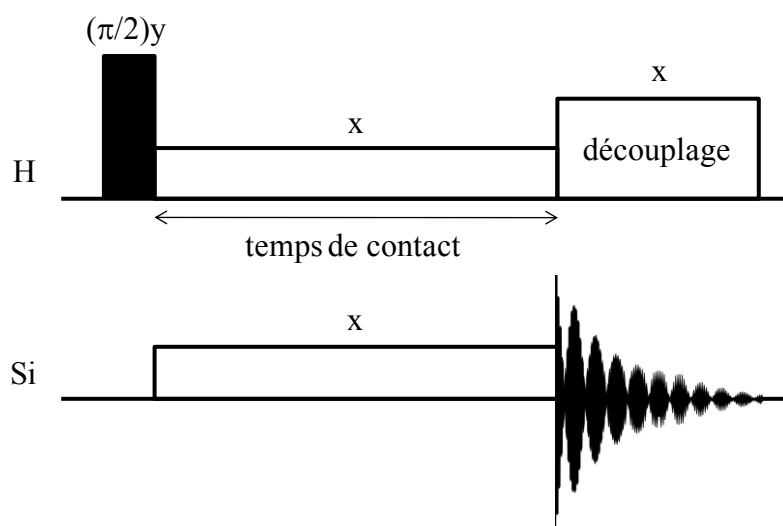


Figure II.17 : Séquence de polarisation croisée.

Les mesures de RMN en phase solide ont été opérées au Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations à Nancy. Les spectres RMN du ^{29}Si CP MAS ont été

enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance DSX 300 et traités avec le logiciel XWIN-NMR.

3. Préparation et caractérisation des suspensions colloïdales

3.1. Préparation des suspensions colloïdales

3.1.1. Démarche expérimentale

Les nanoparticules de silices pyrogénées ont été dispersées par ultrasons en utilisant l'appareil Vibracell d'une puissance maximale de 250 W et de fréquence 20 kHz équipé d'une microsonde de 12 mm de diamètre (CV26), d'un thermomètre de précision 0,1°C et d'un chronomètre. Un flacon cylindrique à col large de 20 mm de diamètre interne, de 62 mm de haut et d'une capacité de 30 mL, en verre blanc, a été adopté pour la mise en suspension des silices.

Dans ce travail, les études cinétiques et thermodynamiques ont été menées en préparant initialement des suspensions de silices fonctionnalisées par la 5Ph8HQ à 2 g.L⁻¹ et des suspensions de silices non modifiées et fonctionnalisées par le cyclame à 1 g.L⁻¹. Les différentes suspensions colloïdales ont été obtenues en préparant un volume de 10 mL d'échantillon soumis à deux minutes d'ultrasons.

3.1.2. Description du protocole d'ultrasons

Le flacon contenant les nanoparticules de silice à disperser est préalablement plongé dans un bain de glace. La sonde à ultrasons placée à environ 1 cm du fond du flacon est immergée dans un volume de 10 mL de solution. La température de travail de la sonde est fixée à 30°C pour éviter que la solution n'excède celle-ci lors de la sonication. On laisse agir pendant deux minutes les ultrasons à 10 % du cycle actif représentant une puissance de sonication d'environ 25 W.

3.2. Caractérisations des suspensions colloïdales

3.2.1. Diffusion dynamique de la lumière

La diffusion dynamique de la lumière a été employée pour mesurer la taille des nanoparticules en suspension colloïdale. C'est une technique non invasive qui repose sur la diffusion de la lumière par des particules en suspension soumises au mouvement brownien. Lorsque ces dernières sont irradiées, l'intensité de la lumière diffusée varie avec le temps. L'analyse de ces fluctuations d'intensité permet de quantifier la vitesse de diffusion des particules et d'en déduire leur rayon hydrodynamique d'après l'équation de Stokes-Einstein suivante :

$$D = (k_B T) / (6 \pi \eta R_h) \quad \text{(Equation II.5)}$$

où D est le coefficient de diffusion, k_B la constante de Boltzman, T la température, η la viscosité et R_h le rayon hydrodynamique.

Les mesures ont été effectuées au laboratoire SRSMC dans l'Equipe de Physico-Chimie des Colloïdes à Nancy sur un appareil Malvern Zetasizer 300HsA constitué d'une source laser à He-Ne de puissance 5 mW opérant à une longueur d'onde de 633 nm. La lumière diffusée a été collectée par un détecteur de type photodiode à avalanche sous un angle de 90°C.

3.2.2. Zétamétrie laser

La zétamétrie a servi dans la caractérisation des particules en suspension. La mesure du potentiel zêta a permis d'évaluer la charge de surface des particules colloïdales dispersées et de prédire ainsi leur comportement en solution (stabilité, floculation, ...).

Le potentiel zêta est déterminé à partir de la mobilité électrophorétique des particules en suspension en utilisant une technique non invasive l'Anémométrie Laser Doppler. L'effet Doppler est le décalage en fréquence de la lumière diffusée par les particules par rapport à celle émise par la source laser induit par le mouvement des particules soumises à un champ électrique. Cette mobilité est convertie en potentiel zêta en tenant compte de la viscosité de la solution électrolytique et en appliquant les théories de Smoluchowski et de Huckel.

Pour des matériaux sphériques de granulométrie inférieure à 2 μm (cas des nanoparticules de silices pyrogénées), le potentiel zêta (ξ) est donné par l'équation de Helmholtz-Smoluchowski suivante :

$$\xi = \mu \eta / \varepsilon \quad (\text{Equation II.6})$$

où μ est la mobilité électrophorétique, ε la permittivité du milieu et η la viscosité.

Les analyses ont été réalisées au laboratoire SRSMC dans l'Equipe de Physico-Chimie des Colloïdes à Nancy sur l'appareil mentionné précédemment (le Zetasizer 300HsA) en utilisant une cellule en quartz de section rectangulaire.

4. Techniques d'analyse en solution

4.1. Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES)

La spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif a été mise en œuvre pour apprécier l'aptitude des silices greffées à complexer des cations métalliques. La stabilité chimique des complexes formés sur silice en suspension colloïdale a également été évaluée en déterminant la quantité de silicium en solution.

Le principe de cette spectrométrie repose sur l'émission atomique qui consiste en la libération d'énergie sous la forme d'un rayonnement électromagnétique par des atomes et ions au cours d'une transition électronique.

L'excitation des atomes et ions, à l'origine des transitions des niveaux électroniques, est générée par un plasma (gaz ionisé). Ce plasma prend naissance dans une torche constituée d'une bobine d'induction parcourue par un courant alternatif de haute fréquence (entre 5 et 100 MHz) qui va chauffer un flux de gaz. La température atteinte est de l'ordre de 7000 à 8000 K. Le gaz le plus utilisé pour créer ce plasma est l'argon en raison de son fort potentiel d'ionisation (15,76 eV). Au contact du plasma, l'échantillon, préalablement nébulisé, est pulvérisé et se décompose en atomes et ions libres. Ces atomes et ions excités tendent à revenir à leur état fondamental en réémettant l'énergie qu'ils ont acquise sous la forme de photons dont la longueur d'onde se situe dans le domaine de l'ultraviolet et du visible. Les photons émis donnent lieu à un spectre de raies qui est caractéristique de l'élément. Un monochromateur permet de sélectionner une longueur d'onde correspondant à la raie d'émission la plus sensible de l'élément à doser. L'intensité du signal enregistré est proportionnelle à la concentration de l'élément.

L'ICP-AES est une technique d'analyse très utilisée pour la quantification de métaux à l'état de trace. La majorité des métaux peuvent être dosés par cette technique très sensible et rapide

dont la limite de détection est inférieure à 10 ppm. De plus, il est possible d'analyser plusieurs métaux au cours d'une même expérience en choisissant les longueurs d'onde appropriées.

Les échantillons ont été préalablement filtrés par le procédé d'ultrafiltration décrit dans la section suivante. La concentration résiduelle du cuivre, du nickel et du silicium en solution après filtration a été déterminée par analyse ICP-AES sur l'appareil Jobin & Yvon Ultima. Les longueurs d'onde choisies pour ces trois éléments sont $\lambda_{\text{Cu}} = 324,754$ nm, $\lambda_{\text{Ni}} = 217,516$ nm et $\lambda_{\text{Si}} = 250,69$ nm. Avant tout dosage, des solutions étalons ont été analysées aboutissant au tracé d'une droite de calibration. La concentration de l'élément dosé est déduite en reportant sur cette droite l'intensité du signal mesuré.

4.2. Ultrafiltration

L'ultrafiltration a été utilisée pour séparer les silices en suspension de la solution. Ce procédé de séparation de phases est basé sur le transfert partiel d'un mélange en phase liquide à travers une membrane semi-perméable qui s'oppose au passage des molécules ou des particules dont la taille est supérieure au diamètre des pores de la membrane. En amont de cette membrane, se situe le concentrat ou rétentat et en aval le filtrat ou encore appelé perméat.

Les différents échantillons préparés ont été traités par ultrafiltration frontale. Dans cette technique, le flux de liquide arrive perpendiculairement la membrane (Figure II.18). C'est la méthode la plus pratique au laboratoire. A plus grande échelle, on met en œuvre l'ultrafiltration tangentielle, le flux arrivant alors parallèlement à la membrane et empêchant son colmatage.

Le diazote est le gaz utilisé pour fournir la pression nécessaire et permettre ainsi l'écoulement du fluide à travers la membrane.

Les ultrafiltres peuvent être d'origine organique (polymères organiques) ou minérale (ZrO_2 , TiO_2).

Les expériences d'ultrafiltration ont été mises en œuvre à l'aide d'une cellule de 10 mL (Amicon 8010 Millipore). Le système représenté par la Figure II.18 est constitué d'une membrane Millipore en cellulose (type PLGC) dont le seuil de coupure est de 10 kDa c'est-à-dire la rétention de toute particule ayant une masse d'au moins 10 kDa. Les échantillons

introduits dans la cellule d'ultrafiltration sont agités par un barreau magnétique à une vitesse de 400 tours/minute sous une pression de 4 bars de diazote à température ambiante.

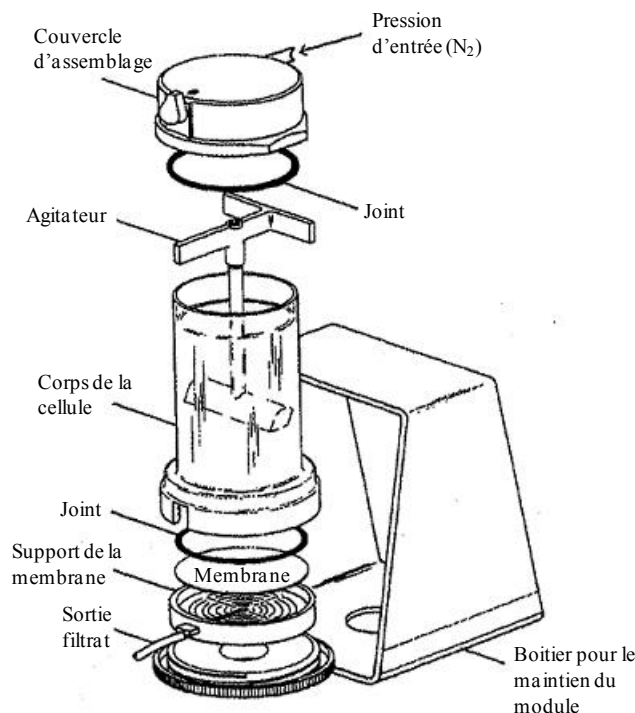


Figure II.18 : Module d'ultrafiltration frontale (d'après une documentation Amicon).

4.3. Spectrophotométrie à écoulement bloqué

La spectrophotométrie à écoulement bloqué a été utilisée pour mesurer les cinétiques rapides de complexation de cations métalliques par les nanoparticules de silice organo-modifiée en suspension colloïdale.

C'est une technique qui permet de suivre les changements d'absorption en fonction du temps de réactions chimiques très rapides de l'ordre de la milliseconde. Le principe de cette spectrophotométrie consiste à mélanger intimement et promptement deux flux de réactifs puis à arrêter brutalement l'écoulement du mélange. L'évolution de la réaction est alors suivie juste en aval de la zone de mélange. Pour ce faire, deux seringues coordonnées, dont le système de commande est activé de sorte que leurs pistons avancent rapidement, permettent d'injecter simultanément les deux réactifs dans un mélangeur où ils sont mis en contact intime. Le mélange réactionnel se retrouve ensuite immédiatement dans une cellule de mesure munie d'une électrovanne qui va stopper le flux réactionnel après remplissage de cette cellule et déclencher l'activation d'acquisition de données.

Dans cette technique, il est important que le temps mort, c'est-à-dire le temps entre le mélange des réactifs et l'arrivée du mélange n'ayant pas encore réagi dans la cellule de

mesure, soit aussi court que possible par rapport au temps requis pour que la réaction soit complète.

Bien que le volume de la cellule de mesure soit de $15\mu\text{L}$, une injection de chaque seringue d'un volume minimal de $45\mu\text{L}$ est nécessaire pour conduire à un mélange optimal des deux réactifs.

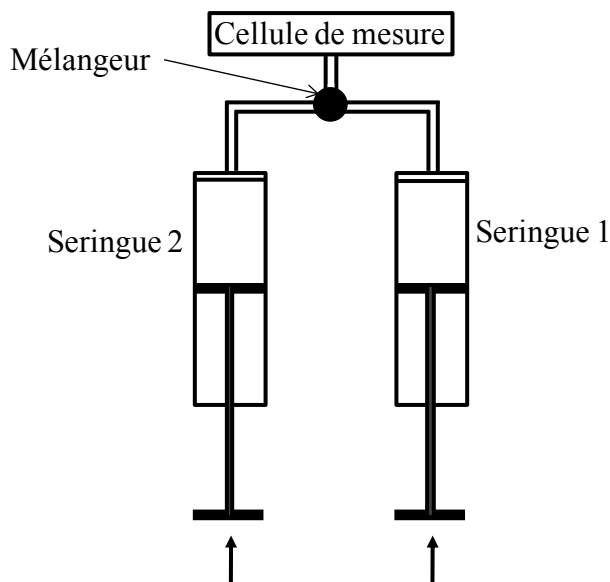


Figure II.19 : Représentation schématique du principe de la spectrophotométrie à écoulement bloqué.

L'absorption de lumière par le mélange en fonction du temps est mesurée à une longueur d'onde (λ) en fonction du temps définie préalablement. Dans le cas des cations métalliques complexés par les nanoparticules de silices pyrogénées fonctionnalisées, cette dernière est choisie pour avoir une différence maximale d'absorbance entre le ligand libre et sa forme complexée. A titre d'exemple, les spectres UV-visible d'une suspension de silice SP200 greffée par la 5Ph8HQ avant et après complexation de Cu(II) sont présentés Figure II.20.

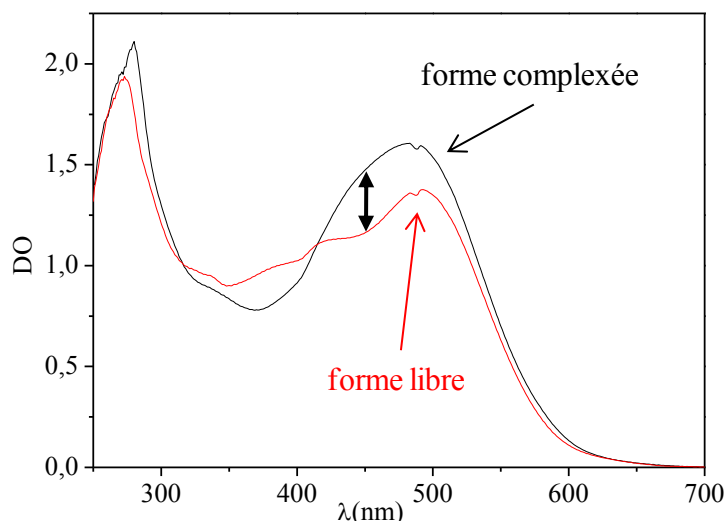


Figure II.20 : Spectres UV-visible d'une suspension de nanoparticules de SP200 greffées par la 5Ph8HQ et d'une suspension du complexe 5Ph8HQ/Cu(II) formé sur SP200.

Les longueurs d'onde déterminées pour les deux ions métalliques étudiés sont $\lambda = 450$ et 475 nm pour Cu^{2+} et $\lambda = 430$ nm pour Ni^{2+} . Dans le cas du cyclame, la complexation de Cu^{2+} a été étudiée à 306 nm.

Les analyses cinétiques ont été effectuées sur l'appareil Bio-Logic (Figure II.21). Les deux seringues ont été remplies respectivement par une solution d'ions métalliques et une suspension colloïdale de nanoparticules de silice pyrogénée modifiée.



Figure II.21 : Spectromètre BioLogic UV-visible à écoulement bloqué.

Dans ce montage, le spectrophotomètre UV-visible est composé d'une source constituée de deux lampes à décharge l'une au xénon et l'autre au xénon-mercure (nous n'avons utilisé que la lampe au xénon) générant une lumière blanche puissante focalisée sur un monochromateur. Le faisceau lumineux monochromatisé parvient au moyen d'une fibre optique à la cellule de

mesure. Le signal lumineux obtenu est transformé en signal électrique par un photomultiplicateur. Le spectrophotomètre est géré par le logiciel Bio Kine.

**Chapitre III – Propriétés physico-chimiques et
stabilité des silices modifiées par la 5Ph8HQ et le
cyclame en suspension colloïdale**

1. Introduction

Après fonctionnalisation des silices par des groupements organiques (dans notre cas la 5Ph8HQ et le cyclame) susceptibles de réagir avec des cations métalliques, l'obtention de suspensions stables de silice est un pré-requis nécessaire dans notre travail.

La première partie est consacrée aux suspensions colloïdales de silice organo-modifiée par la 5Ph8HQ. Nous discuterons de la stabilité chimique du greffage par le dérivé silylé de l'aniline (l'APhS), première étape de l'immobilisation de la 5Ph8HQ sur silice qui a été opérée suivant deux voies de synthèse. Les propriétés acido-basiques de ce groupement aniline greffé seront également présentées avant d'aborder la caractérisation des propriétés des silices fonctionnalisées par la 5Ph8HQ. Les données et informations relatives à la stabilité colloïdale des suspensions obtenues seront également commentées.

Dans une seconde partie, nous décrirons la stabilité colloïdale des suspensions de silice fonctionnalisée par le cyclame en présentant les conditions utilisées pour la dispersion des nanoparticules.

2. Suspensions colloïdales de silices pyrogénées greffées par la 5Ph8HQ

2.1. Propriétés de l'aniline greffée sur silice en suspension

2.1.1. Propriétés acido-basiques

Le greffage de l'APhS conduisant à une amine primaire aromatique sur silice, l'aniline, la basicité de cette fonction greffée sur un tel support solide a été évaluée en suspension aqueuse. Outre cette fonction, il faut tenir compte des silanols résiduels, autres groupements ionisables présents à la surface des silices.

Afin d'étudier la protonation de l'aniline greffée sur nanoparticules de silice dispersées, ses propriétés optiques ont été exploitées en mesurant la densité optique d'une suspension colloïdale d'une SP200-APhS en fonction du pH par spectroscopie UV-visible (Figure III.1).

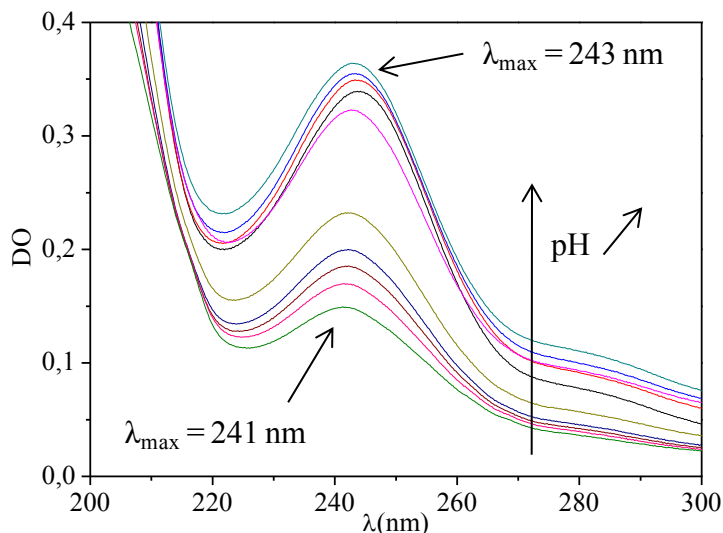


Figure III.1 : Spectres d'absorption UV-visible d'une suspension de SP200-ApHS. Cellule de mesure de 1 cm ; concentration (SP200-ApHS) = 2 g.L⁻¹ ; gamme de pH 2,48 – 5,90.

La densité optique de la suspension de SP200-ApHS est caractérisée par un effet hyperchrome à 230-260 nm à mesure que le pH augmente dans la gamme considérée, ce qui met en évidence le changement de l'état de protonation du ligand.

L'absorbance maximale est observée à 241 nm pour la forme protonée de l'aniline. Lorsque le pH augmente, on observe un petit effet bathochrome qui traduit l'apparition de la forme neutre.

La constante apparente d'acidité de l'anilinium a été déterminée en lissant la courbe de la densité optique de la suspension en fonction du pH à une longueur d'onde donnée.

Suivant la loi de Beer-Lambert, l'expression de la densité optique de la suspension de SP200-ApHS s'exprime comme suit:

$$DO = \varepsilon_{LH_2^+} l [LH_2^+] + \varepsilon_{LH} l [LH] \quad (\text{Equation III.1})$$

La relation de la conservation de la matière :

$$[L]_{totale} = [LH_2^+] + [LH] \quad (\text{Equation III.2})$$

et la constante apparente d'acidité :

$$Ka^{app} = \frac{[LH][H^+]}{[LH_2^+]} \quad (\text{Equation III.3})$$

permettent d'exprimer la dépendance de la densité optique vis-à-vis du pH (Figure III.2) :

$$DO = \left(\varepsilon_{LH_2^+} \frac{\alpha-1}{\alpha} + \frac{\varepsilon_{LH}}{\alpha} \right) [L]_{totale} l \quad (\text{Equation III.4})$$

$$\text{avec } \alpha = 1 + \frac{[H^+]}{Ka^{app}}$$

Dans ces équations, les concentrations des différentes espèces sont rapportées au volume total de la suspension en dépit du fait que les espèces (aniline et anilinium) mises en jeu sont uniquement à l'interface solide/liquide.

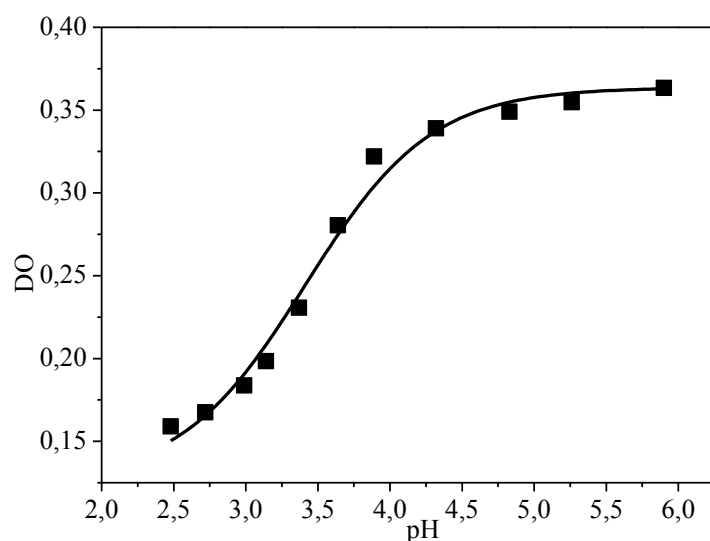


Figure III.2 : Evolution de la densité optique d'une suspension de SP200-ApHS en fonction du pH.
 $\lambda = 243 \text{ nm}$; concentration (SP200-ApHS) = 2 g.L^{-1} .

Le meilleur ajustement de la densité optique de la suspension de SP200-ApHS en fonction du pH permet de déterminer une valeur de pK_a^{app} à $3,5 \pm 0,1$. Cette valeur est plus faible que celle observée pour l'aniline en solution qui présente un pK_a de 4,62 dans l'eau [286]. L'amine aromatique immobilisée sur nanoparticules de silice en suspension colloïdale se révèle être moins basique qu'en solution aqueuse.

L'aniline greffée résultant de la substitution en para d'un atome d'hydrogène par un atome de silicium, nous avons comparé le pK_a^{app} de l'homologue immobilisé sur silice aux pK_a de différents groupements para-substitués en solution aqueuse (Tableau III.1).

Tableau III.1 : pK_a de quelques dérivés para-substitués de l'aniline en solution aqueuse ($T = 25^\circ\text{C}$).

Dérivés para-substitués de l'aniline	pK_a
<i>p</i> -nitroaniline	1,02
<i>p</i> -iodoaniline	3,81
<i>p</i> -bromoaniline	3,89
<i>p</i> -chloroaniline	3,98
<i>p</i> -fluoroaniline	4,65
<i>p</i> -méthylaniline	5,08

Les pKa des différents dérivés de l'aniline sont affectés par la nature du groupement en para. Un effet électro-attracteur diminue la basicité de l'amine alors qu'un effet électro-donneur l'augmente. Comme attendu, le remplacement d'un hydrogène par un groupe méthyle donneur d'électrons diminue l'acidité. On devrait observer un ordre inverse pour les pKa des dérivés halogénés puisque l'atome de fluor est l'élément le plus électronégatif. Dans ce cas, l'effet mésomère donneur vient se superposer à l'effet inductif attracteur pour aboutir aux résultats listés Tableau III.1.

Dans notre cas, l'électronégativité du silicium est plus faible que celle du carbone mais le silicium est lié à trois atomes d'oxygène. La substitution opérée engendre un effet inductif électro-attracteur et par conséquent augmente l'acidité de l'amine. On ne peut donc pas attribuer la variation de pKa à la localisation du ligand sur une surface.

Les effets inductifs ne sont pas les seuls à prendre en compte, les propriétés de l'eau au voisinage de l'interface sont perturbées entre autres par la présence de groupements silanol à la surface de la silice. Cela induit vraisemblablement des variations indirectes de pKa.

2.1.2. Stabilité du greffage de l'aniline sur silice

Il était nécessaire de s'assurer de la stabilité de ce greffon en suspension colloïdale avant de fixer la 8HQ par copulation diazoïque qui s'effectue en milieu hydroalcoolique. Pour ce faire, la silice SP200-APhS, préparée suivant les deux voies de synthèse (anhydre [161] et quantité d'eau contrôlée [163]) décrites Chapitre II § 1.2.2.1, a été mise en suspension dans l'eau, filtrée et séchée. Les analyses élémentaires ainsi obtenues pour différents échantillons avant et après dispersion dans l'eau sont reportées Tableau III.2.

Tableau III.2 - Taux de fonctionnalisation de SP200 greffée par l'APhS (résultats basés sur la quantité d'azote trouvée par analyse élémentaire).

Conditions de synthèse	Taux de fonctionnalisation (mmol/g)	
	Avant dispersion	Après dispersion
Conditions anhydres	0,17	0,09
	0,15	0,08
Quantité contrôlée d'eau	0,27	0,27
	0,21	0,20

Pour un greffage réalisé dans des conditions anhydres, le taux de fonctionnalisation diminue presque de moitié après dispersion des silices modifiées dans l'eau. En présence d'une quantité d'eau contrôlée, ce taux reste quasi identique en dispersion colloïdale.

Lorsqu'il y a perte de greffon, nous pouvons également le vérifier par analyse UV-visible de différents filtrats d'une suspension de SP200-APhS. Ces filtrats ont été obtenus par ultrafiltration de la même suspension qui a d'abord été filtrée puis redispersée par l'ajout d'eau et agitation mécanique douce, l'opération étant répétée plusieurs fois.

La Figure III.3 rassemble l'ensemble des spectres caractérisant la suspension initiale et les filtrats successifs.

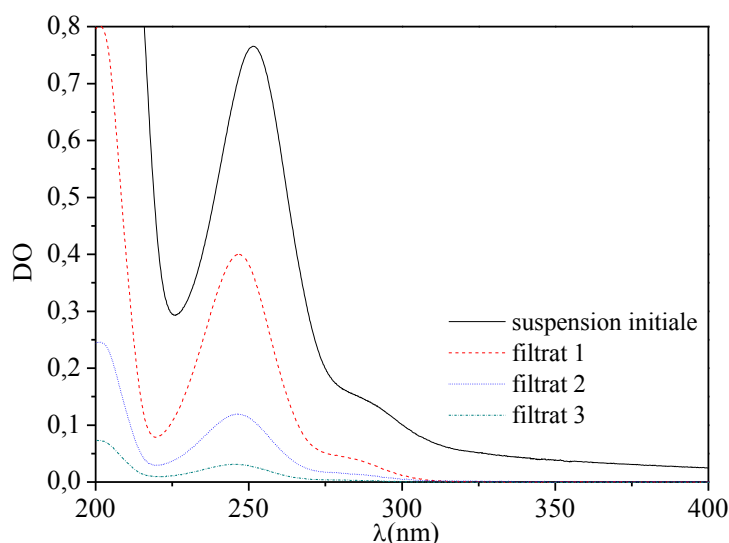


Figure III.3 : Analyse UV-visible de la perte de l'APhS greffé sur SP200 dans des conditions anhydres. pH = 4,5 ; concentration (SP200-APhS) = 2 g.L⁻¹.

L'analyse des filtrats met en évidence la présence de l'APhS en solution. Le premier filtrat contient environ 50 % du greffon. De plus, le relargage de ce greffon continue au cours des deux autres ultrafiltrations pour lesquelles, les densités optiques des filtrats permettent d'estimer une perte supplémentaire à au moins 20 %.

En raison du relargage important et continu de l'APhS en solution, nous avons choisi de ne considérer que la deuxième voie de greffage (synthèse en présence d'une quantité contrôlée d'eau). L'intégrité chimique de l'APhS greffé dans ces conditions est nettement supérieure à celle obtenue dans des conditions anhydres.

2.2. Propriétés de surface des nanoparticules greffées par la 5Ph8HQ

L'état d'ionisation des groupements silanol et des greffons à la surface des silices va conditionner le potentiel de surface de ces dernières. Afin de savoir si les groupements silanol résiduels ionisés vont interférer dans la réaction de complexation que nous étudierons par la suite, il est nécessaire de connaître ce potentiel de surface. C'est pourquoi le potentiel zêta (ξ), manifestation mesurable du potentiel de surface, a donc été mesuré en fonction du pH avant et après greffage des silices SP200 et SP390 par la 5Ph8HQ (Figure III.4).

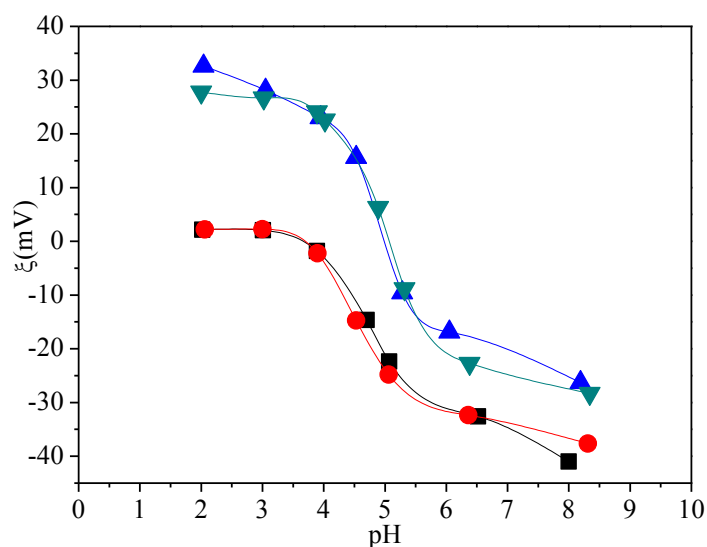


Figure III.4 : Variation du potentiel zêta (ξ) des silices non-modifiées et greffées par la 5Ph8HQ en fonction du pH. (■) SP200 ; (●) SP390 ; (▲) SP200-5Ph8HQ ; (▼) SP390-5Ph8HQ. Concentration (silice) = 2 g.L⁻¹ ; taux de greffage (SP200-5Ph8HQ) = 0,14 mmol/g ; taux de greffage (SP390-5Ph8HQ) = 0,13 mmol/g.

L'analyse des courbes de potentiel zêta mesuré sur les dispersions de silices non modifiées montre que leur potentiel de surface est positif pour de faibles valeurs de pH car les groupes silanol sont protonés pour former des groupes SiOH_2^+ . Ce potentiel se rapproche ensuite de zéro à pH 4 et devient négatif lorsque le pH augmente, les groupes neutres SiOH diminuant au profit des groupes ionisés SiO^- . Avec les silices fonctionnalisées, le potentiel atteint des valeurs plus hautes à bas pH parce que la 5Ph8HQ est protonée. Pour de hautes valeurs de pH, le potentiel zêta devient négatif à cause des silanolate, la 5Ph8HQ ne s'ionisant sensiblement qu'à partir d'un pH supérieur à 9. Dans ce cas, le point de charge nulle (PCZ) est déterminé à pH 5. Le PCZ de nos silices est nettement supérieur à celui d'un gel de silice classique, ce dernier étant établi aux alentours de pH 2 [287].

L'évolution du potentiel zêta de la silice SP200 en fonction du pH est similaire à celle observée pour la silice SP390 avant et après modification par la 5Ph8HQ, en dépit de surfaces spécifiques distinctes.

Afin de limiter les interactions électrostatiques lors des études de la complexation d'ions métalliques, le choix du pH s'impose. Il faut une charge de surface aussi petite que possible en valeur absolue. Dans le cas des silices greffées par la 5Ph8HQ, nous avons considéré que le pH idéal se situe entre 3,8 et 4,2 où (Figure III.4) la surface des silices non modifiées est quasiment neutre. Ainsi, les interactions dues aux silanols résiduels après greffage sont minimisées. La surface des silices greffées positive dans cet intervalle de pH témoigne du caractère cationique de la 5Ph8HQ greffée.

2.3. Stabilité des suspensions colloïdales

Les interactions électrostatiques entre nanoparticules de silice, résultant de la charge de surface de ces dernières, conditionnent la stabilité colloïdale de la suspension. Outre ces interactions, les silices pyrogénées utilisées ont la particularité d'exister sous forme de « chapelets » dans lesquels les nanoparticules sont reliées entre elles par covalence. En prenant en compte les propriétés de surface et structurales des silices avant et après greffage par la 5Ph8HQ, il était nécessaire d'étudier la stabilité des suspensions préparées. Ainsi, le rayon hydrodynamique des « chapelets » de nanoparticules dispersées au cours du temps a été mesuré par diffusion dynamique de la lumière dans la gamme de pH considérée (Figure III.5).

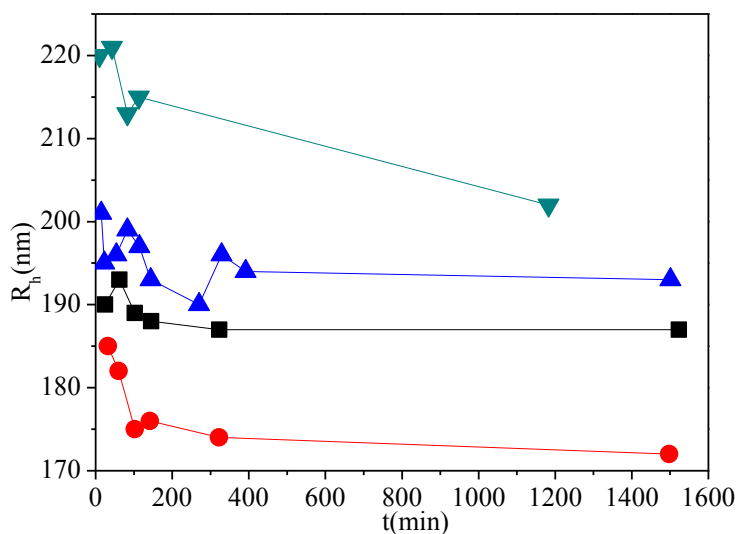


Figure III.5 : Evolution au cours du temps du rayon hydrodynamique (R_h) des silices non modifiées et greffées par la 5Ph8HQ. (■) SP200 ; (●) SP390 ; (▲) SP200-5Ph8HQ ; (▼) SP390-5Ph8HQ. Concentration (silice) = 2 g.L⁻¹ ; taux de greffage (SP200-5Ph8HQ) = 0,14 mmol/g ; taux de greffage (SP390-5Ph8HQ) = 0,13 mmol/g ; pH = 3,95 ± 0,03.

Les courbes observées ne révèlent aucune variation significative du rayon hydrodynamique des silices au cours du temps. Les suspensions obtenues présentent une bonne stabilité colloïdale pendant au moins 24 heures. Les interactions électrostatiques mises en jeu et notamment les répulsions entre nanoparticules sont donc favorables pour réaliser une dispersion stable de SP200 et SP390, modifiées ou non, en fonction des conditions choisies.

Les rayons hydrodynamiques (Tableau III.3) indiquent que la structure des silices SP200 et SP390, qui se présentent sous forme d'agrégats de particules élémentaires liées entre elles par covalence, est préservée après greffage mais également après dispersion par sonication.

Tableau III.3 – Rayons hydrodynamiques moyens des silices non modifiées et greffées par la 5Ph8HQ.

Silice	Rayon hydrodynamique (nm)
SP200	189,0
SP390	177,3
SP200-5Ph8HQ	195,4
SP390-5Ph8HQ	214,2

L'emploi d'ultrasons pour la mise en suspension de silices a fait l'objet de discussions [137-138,288] où il a déjà été montré la présence d'agrégats de silices pyrogénées (Aerosil) après sonication de courte durée [137].

En outre, les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur avant et après greffage et quel que soit le type de silice. Le greffage et la nature de la silice ne semblent donc pas influencer sur les propriétés structurales des silices.

Les rayons hydrodynamiques moyens des silices SP200 et SP390 sont plus grands comparés à l'Aerosil A200 de départ qui présente un rayon hydrodynamique moyen de 123 nm [138]. Notre détermination par DDL est basée sur l'intensité lumineuse diffusée donnant ainsi un poids important aux grosses particules dans le calcul du rayon hydrodynamique moyen.

2.4. Propriétés acido-basiques

La 5Ph8HQ possédant deux fonctions ionisables, la pyridine et le phénol, existe de ce fait, sous forme protonée, neutre et anionique en solution. Les constantes d'acidité

correspondantes ont été établies en suspension colloïdale après greffage sur silice. Les propriétés optiques de ce greffon ont été mises à profit afin de déterminer ces constantes. Une suspension de SP200 greffée par la 5Ph8HQ a été analysée par spectroscopie UV-visible à différents pH (Figure III.6).

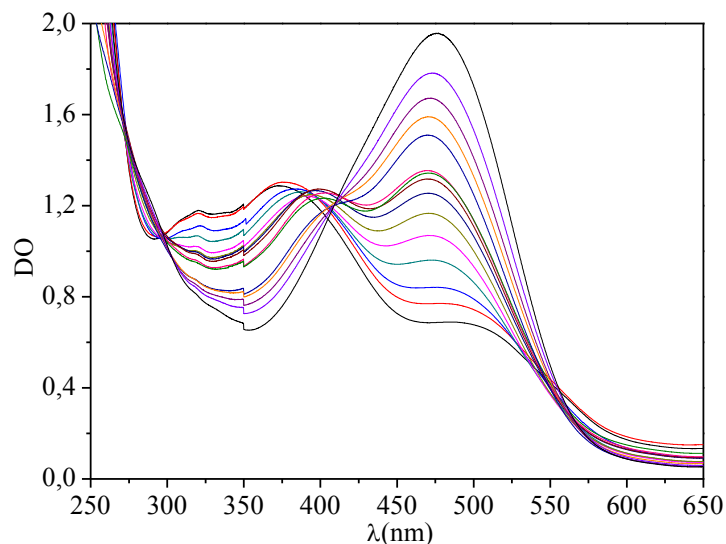


Figure III.6 : Spectres d'absorption UV-visible d'une suspension de SP200-5Ph8HQ. Cellule de mesure de 1 cm ; concentration (SP200-5Ph8HQ) = 2 g.L⁻¹ ; gamme de pH 1,46 – 10,91.

La forme protonée de la 5Ph8HQ greffée est caractérisée par une bande à 375 nm et par un large épaulement vers 475 nm. Avec l'augmentation du pH, le signal de cette bande fait l'objet d'un effet bathochrome avant de disparaître tandis que celui à 475 nm connaît un effet hyperchrome au profit de la forme neutre qui présente un petit épaulement vers 400 nm et une bande à 475 nm. Pour des valeurs de pH élevées, cet épaulement disparaît et on peut observer la bande unique à 475 nm correspondant à la forme anionique du ligand.

Les résultats obtenus sont conformes aux études spectroscopiques du transfert de proton du dérivé sulfoné de la 5Ph8HQ réalisées en phase aqueuse [153].

Comme pour l'AphS greffé, les constantes de protonation de la 5Ph8HQ greffée sur silice ont été déterminées en modélisant, à une longueur d'onde donnée et sur la base de la loi de Beer-Lambert, la densité optique de la suspension en fonction du pH.

En tenant compte de la conservation de la matière :

$$[L]_{totale} = [LH_2^+] + [LH] + [L^-] \quad (\text{Equation III.5})$$

et des constantes apparentes d'acidité :

$$Ka_1^{app} = \frac{[LH][H^+]}{[LH_2^+]} \quad Ka_2^{app} = \frac{[L^-][H^+]}{[LH]} \quad (\text{Equation III.6 et 7})$$

la relation de la densité optique en fonction du pH (Figure III.7) peut s'exprimer comme suit :

$$DO = \left(\varepsilon_{LH_2^+} \frac{[H^+]}{Ka_1^{app}} + \frac{\varepsilon_{LH}}{\alpha} + \varepsilon_{L^-} \frac{Ka_2^{app}}{[H^+] \alpha} \right) [L]_{totale} l \quad (\text{Equation III.8})$$

$$\text{avec } \alpha = 1 + \frac{[H^+]}{Ka_1^{app}} + \frac{Ka_2^{app}}{[H^+]}$$

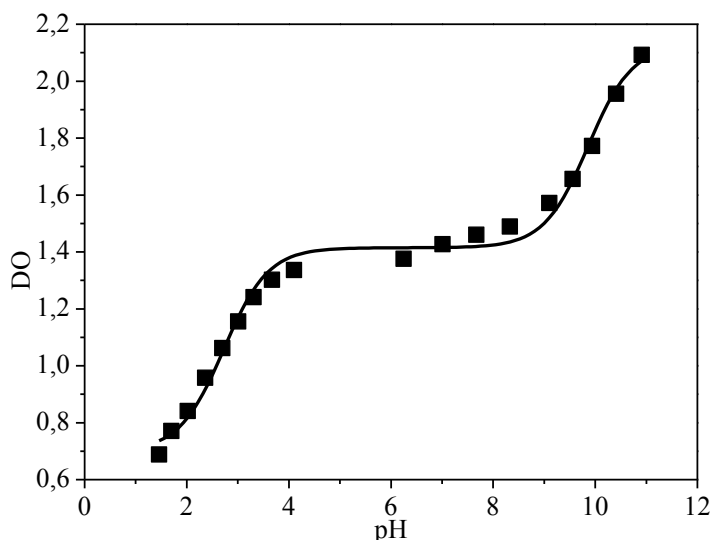


Figure III.7 : Evolution de la densité optique d’une suspension SP200-5Ph8HQ en fonction du pH.
 $\lambda = 478 \text{ nm}$; concentration (SP200-5Ph8HQ) = 2 g.L^{-1} .

La courbe $DO = f(\text{pH})$ d’une suspension de SP200-5Ph8HQ ajustée selon l’Equation III.8 (en calculant les concentrations des espèces par rapport au volume total) donne accès aux valeurs de pKa_1^{app} et pKa_2^{app} . Elles sont respectivement de $2,85 \pm 0,1$ et $9,8 \pm 0,3$.

Ces valeurs sont considérées comme étant apparentes car les concentrations ont été rapportées au volume total de la suspension sans tenir compte du potentiel chimique des ions pouvant être altéré par la charge surfacique de la silice.

Les différentes formes de la 5Ph8HQ n’existant qu’à l’interface nanoparticule-solution, la concentration des protons peut être corrigée selon l’Equation III.9. Cette dernière relie l’activité des protons situés à une distance x de la charge de surface à celle observée en solution comme suit :

$$[H^+]_x = [H^+] \exp(-F\varphi_x/RT) \quad (\text{Equation III.9})$$

où φ_x est le potentiel à une distance x de la surface chargée, F la constante de Faraday, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue de la solution.

Des travaux portant sur la 5Ph8HQ greffée sur gel de silice ont permis d’accéder aux pKa_1 et pKa_2 de la 5Ph8HQ pour lesquels la correction de la concentration locale des protons a été faite. Dans ce cas, les valeurs trouvées sont respectivement $2,7 \pm 0,1$ et $8,6 \pm 0,25$ [176].

Afin de comparer ces valeurs à celles de la 5Ph8HQ immobilisée sur les silices SP200 et SP390, nous avons corrigé la concentration des protons selon l'Equation III.9 connaissant l'état d'ionisation des silices qui a été étudié dans la section III 2.2. Le potentiel zêta établi pour chacun des pK_a^{app} a été choisi à $pH = pK_a^{app}$. Ainsi les valeurs de potentiel sont respectivement de +30 et -25 mV pour pK_{a1}^{app} et pK_{a2}^{app} .

Après correction, les pK_{a1} et pK_{a2} de la 5Ph8HQ greffée sur silice pyrogénée en suspension colloïdale sont 3,4 et 9,4 respectivement. Ces valeurs diffèrent de celles observées sur gel de silice. Cela illustre l'effet que peut avoir la nature de la silice sur le greffon.

3. Suspensions colloïdales de silices pyrogénées greffées par le cyclame

3.1. Stabilité du cyclame greffé sur silice

La stabilité chimique des silices fonctionnalisées par le cyclame a été évaluée en mesurant au cours du temps le pH d'une suspension de SP200 et SP300 modifiées initialement dispersées dans une solution aqueuse non tamponnée.

Les courbes obtenues sont présentées Figure III.8.

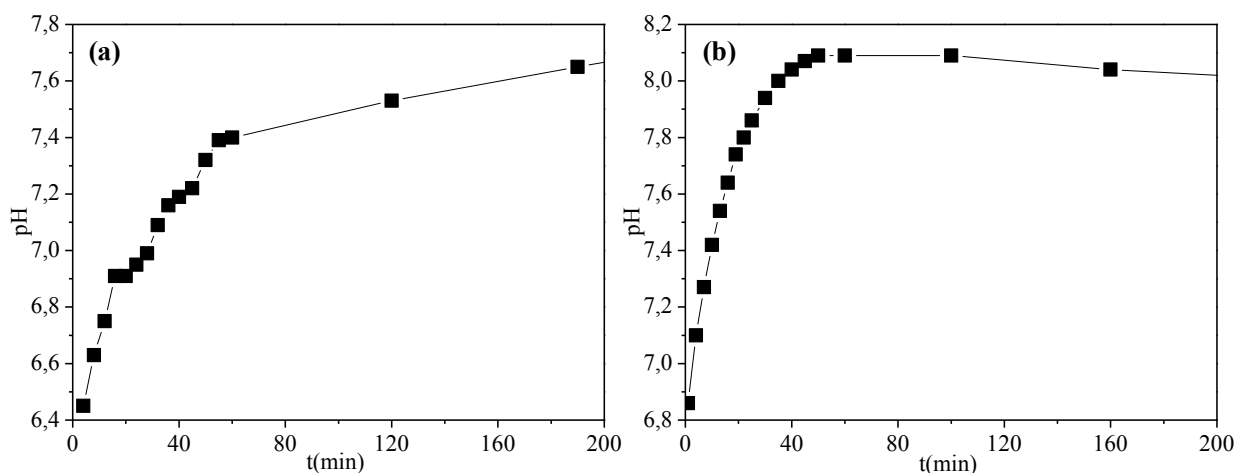


Figure III.8 : Variation au cours du temps du pH d'une suspension de SP200 (a) et SP390 (b) greffées par le cyclame. Concentration (silice) = 0,5 g.L⁻¹.

La mise en suspension de la silice provoque une augmentation du pH du milieu qui traduit le relargage d'espèces basiques en solution. Une libération des groupements cyclame est mise en cause puisque les silices non modifiées dispersées dans l'eau n'ont pas engendré cette augmentation de pH.

Par ailleurs, il a été montré un comportement similaire pour le cyclame greffé sur gel de silice (K60) et silices mésostructurées (SBA15) qui a été attribué au relargage du cyclame en solution [140].

Cette simple mesure par pH-métrie met en évidence une instabilité chimique du cyclame greffé sur silice en suspension colloïdale, des éléments de quantification de ce phénomène sont donnés dans le chapitre suivant.

3.2. Propriétés de surface des nanoparticules greffées par le cyclame

L'espèce prédominante du cyclame en solution de pH ~2 à pH ~ 10 est sa forme diprotonée. Le potentiel zêta (ξ) des silices SP200 et SP390 greffées par un tel groupement a été mesuré en fonction du pH (Figure III.9). Les potentiels obtenus pour les silices non modifiées sont également reportés Figure III.9.

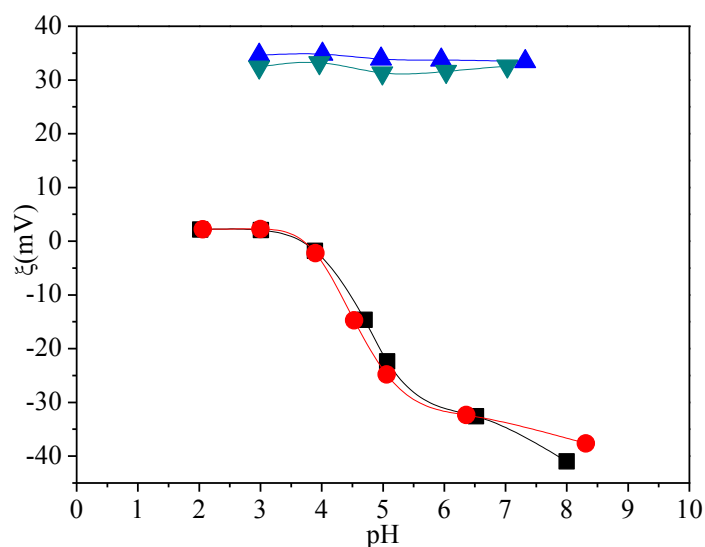


Figure III.9 : Variation du potentiel zêta (ξ) des silices non-modifiées et greffées par le cyclame en fonction du pH. (■) SP200 ; (●) SP390 ; (▲) SP200-cyclame ; (▼) SP390-cyclame. Concentration (silice) = 2 g.L⁻¹ ; taux de greffage (SP200-cyclame) = 0,40 mmol/g ; taux de greffage (SP390-cyclame) = 0,45 mmol/g.

Le potentiel zêta des silices SP200 et SP390 greffées par le cyclame est positif et constant dans le domaine de stabilité des suspensions de silice. Ce potentiel confirme la nature cationique du cyclame greffé.

Les valeurs de potentiel zêta sont semblables entre les deux types de silice comme nous l'avons déjà constaté dans le cas des silices non modifiées et greffées par la 5Ph8HQ.

3.3. Stabilité des suspensions colloïdales

Etant donné les propriétés basiques du cyclame, la stabilité des suspensions colloïdales de silice greffée par le cyclame a été étudiée en milieu tamponné à pH 5,9. Prenant en compte les cinétiques lentes de complexation de Cu^{2+} par le cyclame, le pH a été choisi le plus haut possible. Il se révèle être le pH optimum pour les études thermodynamiques et cinétiques de complexation de Cu^{2+} par le cyclame greffé afin d'éviter la formation des hydroxydes de cuivre en solution. Ce n'était pas la stratégie adoptée pour la 5Ph8HQ.

Ainsi, la stabilité colloïdale des suspensions de SP200 et SP390 greffées par le cyclame en tampon acétique à pH 5,9 a été évaluée en mesurant le rayon hydrodynamique de ces dernières au cours du temps par diffusion dynamique de la lumière (Figure III.10). A titre comparatif, les résultats observés pour les silices non modifiées sont également présentés Figure III.10.

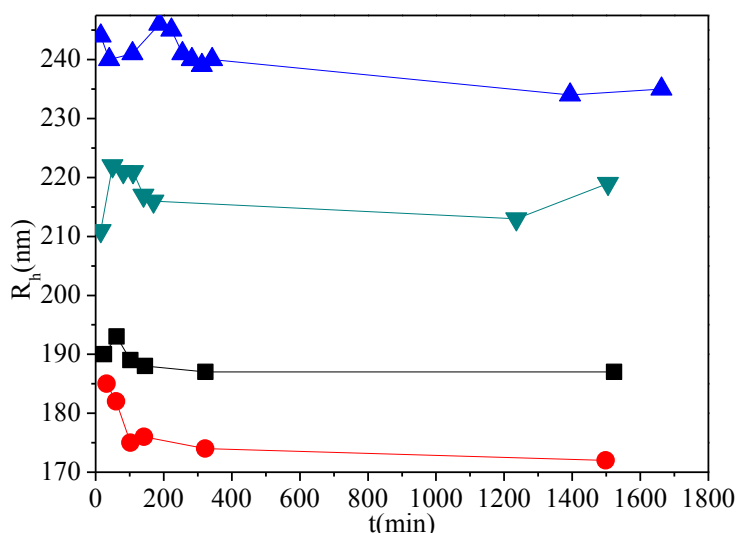


Figure III.10 : Evolution du rayon hydrodynamique (R_h) des silices non modifiées et greffées par la cyclame au cours du temps. (■) SP200 ; (●) SP390 ; (▲) SP200-cyclame ; (▼) SP390-cyclame. Concentration (silice) = 2 g.L^{-1} ; taux de greffage (SP200-cyclame) = $0,40 \text{ mmol/g}$; taux de greffage (SP390-cyclame) = $0,45 \text{ mmol/g}$; pH = $6,03 \pm 0,05$; tampon acétate $0,1 \text{ M}$.

Les courbes témoignent de la bonne stabilité des suspensions préparées avec un rayon hydrodynamique quasiment inchangé au bout de 24 heures.

Toutefois, les rayons hydrodynamiques des silices greffées sont supérieures à celles des silices non fonctionnalisées notamment pour SP200-cyclame, comme l'indique le Tableau III.4.

Tableau III.4 – Rayons hydrodynamiques moyens des silices non modifiées et greffées par le cyclame.

Silice	Rayon hydrodynamique (nm)
SP200	189,0
SP390	177,3
SP200-cyclame	240,5
SP390-cyclame	217,5

La présence d'agrégats est également confirmée par ces valeurs qui montrent que la structure en « chapelet » des silices est conservée après greffage et dispersion par sonication.

4. Conclusion

Après fonctionnalisation par la 5Ph8HQ ou le cyclame, nos résultats mettent en évidence l'aptitude des silices pyrogénées SP200 et SP390 à être dispersées par sonication. Des suspensions colloïdales stables de nanoparticules de silice organo-modifiée ont ainsi été obtenues.

L'étude de stabilité colloïdale montre que ces suspensions sont constituées d'agrégats de nanoparticules qui peuvent être maintenus en suspension au-delà de 24 heures. La structure en « chapelet » des silices est confirmée après fonctionnalisation et également après sonication, cette dernière se révélant être une méthode efficace pour la mise en suspension des silices.

Outre la stabilité, la connaissance du potentiel de surface des silices a permis de définir, pour chacun des ligands greffés, les conditions expérimentales optimales pour étudier la complexation de cations métalliques à l'interface solide-liquide.

Les propriétés de surface indiquent que la nature cationique des silices modifiées devra ainsi être considérée dans la suite de ce travail pour la compréhension de la réactivité d'interface lors de la réaction de complexation.

**Chapitre IV – Application des suspensions
colloïdales de silices organo-modifiées pour
l'extraction d'espèces métalliques**

1. Introduction

Les suspensions de silices fonctionnalisées ont été mises à profit dans ce travail afin de rendre compte et d'évaluer l'aptitude de ces matériaux à fixer des espèces métalliques. C'est dans ce but que nous avons étudié l'extraction de Cu^{2+} et de Ni^{2+} par les silices SP200 et SP390 organo-modifiées par la 5Ph8HQ et le cyclame en suspension colloïdale.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'extraction de Cu^{2+} et de Ni^{2+} par la 5Ph8HQ greffée sur silice en suspension colloïdale. L'extraction de Cu^{2+} par ce même extractant solubilisé en milieu micellaire sera également détaillée dans cette partie. La stœchiométrie du complexe formé et la stabilité des différents complexes obtenus sur nanoparticules dispersées (notamment les constantes d'équilibre d'extraction correspondantes) seront discutées.

Dans une seconde partie, nous avons décrit l'extraction de Cu^{2+} par le cyclame greffé sur silice en suspension colloïdale. Par la suite, nous avons évalué la stabilité du complexe Cu^{2+} -cyclame greffé.

1.1. Principe et mise en œuvre de l'extraction d'ions métalliques sur nanoparticules en suspension colloïdale

Lors d'une première étape, les ions métalliques initialement dissous en phase aqueuse sont complexés par les extractants (dans notre cas la 5Ph8HQ et le cyclame) immobilisés de façon covalente sur nanoparticules de silice dispersées dans une phase aqueuse continue.

Afin de quantifier les ions extraits, nous avons ensuite eu recours à l'ultrafiltration qui a permis de séparer les nanoparticules de la solution. Les filtrats ainsi obtenus, susceptibles de contenir des ions non extraits, ont été analysés par ICP-AES.

1.1.1. Ultrafiltration frontale

L'ultrafiltration frontale (Figure IV.1) a été mise en œuvre dans ce travail pour retenir les nanoparticules de silice qui permettent la capture des cations métalliques.

L'un des inconvénients majeurs de ce type d'ultrafiltration est le colmatage de la membrane qui peut être dû à trois facteurs :

- le blocage des pores : les particules de taille voisine du diamètre des pores peuvent se retrouver piégées à l'intérieur de ces derniers ;
- l'adsorption : les solutés peuvent se fixer à la surface de la membrane ou à l'intérieur des pores ;
- la couche gel : les molécules peuvent s'accumuler à la surface de la membrane pour former un « gâteau ».

Ces trois facteurs conduisent tous au même résultat, c'est-à-dire une baisse progressive du flux au cours de l'ultrafiltration pouvant aller jusqu'à un flux nul.

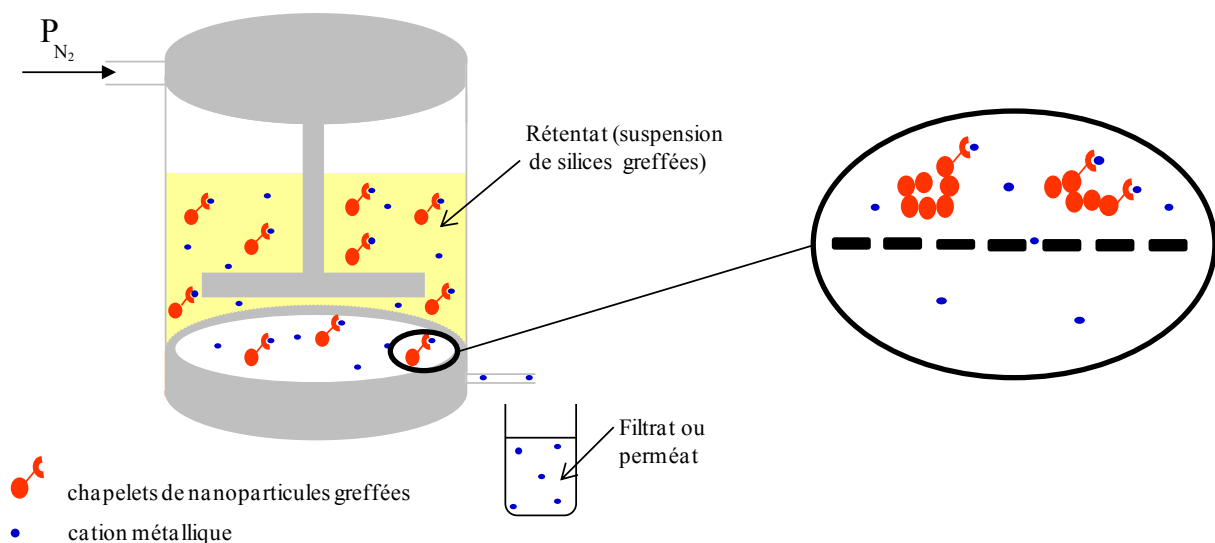


Figure IV.1 : Représentation schématique de l'extraction d'ions métalliques sur nanoparticules de silice pyrogénée en suspension colloïdale.

Les membranes utilisées ont été traitées avant toute ultrafiltration par une solution d'éthanol pour s'assurer de leur efficacité. Un débit de contrôle pour lequel 5 mL d'éthanol sont filtrés pendant 10 min a ainsi été déterminé. Nous avons ainsi vérifié l'intégrité de la membrane en mesurant régulièrement le débit à l'éthanol. Ce débit test a montré que la membrane d'ultrafiltration n'est plus effective après environ 200 utilisations.

Afin de limiter la formation du « gâteau » sur la membrane, nous avons choisi de jouer sur les conditions opératoires en se mettant à une pression minimale sous agitation modérée et en ne filtrant que 50 % du volume maximum de la cellule d'ultrafiltration.

1.1.2. Effet Donnan

L'effet Donnan [289-290] est la répartition d'équilibre d'ions diffusibles de part et d'autre d'une membrane en présence d'une espèce ionique non diffusible (dans notre cas les nanoparticules colloïdales chargées). Ce phénomène est causé par les répulsions électrostatiques qui peuvent exister entre le colloïde chargé et les ions non complexés de même charge que ce dernier, provoquant ainsi l'expulsion de ces ions qui se concentrent dans le perméat. Il en résulte une répartition inégale des ions diffusibles de part et d'autre de la membrane puisque durant l'ultrafiltration nous concentrons le rétentat et par conséquent augmentons l'effet Donnan.

Dans le cas d'extraction en milieu micellaire [291], les rendements obtenus ont abouti à des valeurs négatives. Dans ces expériences, la filtration a également été arrêtée après 50 % du volume initial filtré. Ces valeurs de rendement, reflétant une concentration en cation métallique dans le perméat supérieure à la concentration initiale, ont été interprétées sur la base de l'expulsion de Donnan.

Bien que les nanoparticules de silice organo-modifiée par la 5Ph8HQ et le cyclame aient la même charge que les cations métalliques, l'effet Donnan n'a pas été observé lors de l'extraction sur silice en suspension colloïdale dans les conditions expérimentales choisies.

1.1.3. Conditions expérimentales

L'extraction de Cu^{2+} et de Ni^{2+} par les silices SP200 et SP390 organo-modifiées par la 5Ph8HQ et le cyclame a été étudiée pour différents rapports $[\text{LH}]_0/[\text{M}^{2+}]_0$ déterminés selon deux approches :

- à $[\text{LH}]_0$ constante et $[\text{M}^{2+}]_0$ variable ;
- à $[\text{LH}]_0$ variable et $[\text{M}^{2+}]_0$ constante.

Quelle que soit l'approche envisagée, les silices modifiées ont été mises en suspension dans l'eau par sonication pour aboutir à une suspension initiale à 2 g.L^{-1} .

Les suspensions, correspondant aux différents rapports $[\text{LH}]_0/[\text{M}^{2+}]_0$ et représentant un volume final de 10 mL, ont été préparées par mélange et dilution de la suspension initiale de silice à 2 g.L^{-1} et d'une solution de cations métalliques.

Le pH des suspensions a été ajusté par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique.

Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante ($T \sim 21-22^\circ\text{C}$).

1.2. Influence de l'état d'ionisation de la surface solide

La complexation d'ions métalliques sur phase solide dépend du potentiel électrique de la surface solide car elle a lieu dans un environnement différent de la solution. Le potentiel chimique des ions au voisinage des nanoparticules doit donc être pris en compte lors de l'extraction de cations métalliques par un extractant greffé sur silice en suspension colloïdale. Le lien entre la fonction complexante et la silice est suffisamment long pour pouvoir considérer que la réaction de complexation s'opère au-delà de la couche de Stern (où les ions sont fortement adsorbés) dans la couche diffuse. L'activité des ions est alors sujette à variation suivant la théorie de Gouy-Chapman [292].

Ainsi, la relation entre l'activité des ions à une distance x de la surface chargée ($a_{i,x}$) et en solution (a_i) est donnée par l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$a_{i,x} = a_i \exp(-zF\varphi_x/RT) \quad (\text{Equation IV.1})$$

où φ_x est le potentiel à une distance x de la surface chargée, z la charge de l'ion, F la constante de Faraday, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Les études préliminaires sur l'état d'ionisation de surface des silices fonctionnalisées par la 5Ph8HQ nous ont amenés à considérer l'intervalle de pH 3,8-4,2 pour empêcher la complexation des cations métalliques par les silanols résiduels de surface. Dans le cas du cyclame greffé, nous avons choisi de travailler à pH 5,9 en raison d'une cinétique lente de complexation.

Nous rappelons également que, dans les gammes de pH choisies, les silices modifiées par ces deux extractants présentent toutes un caractère ionique. La première étape de notre travail expérimental sera donc d'évaluer l'impact de l'ionisation de surface des silices sur l'extraction.

1.3. Paramètres de l'extraction sur nanoparticules de silice en suspension colloïdale

Lors de l'extraction sur nanoparticules en suspension colloïdale, un équilibre s'établit au cours duquel le cation métallique à extraire (M) se partage entre la phase aqueuse et l'interface nanoparticule-solution :



Le coefficient de distribution du métal (D_M) est défini dans ce cas comme suit :

$$D_M = \frac{[M]_{int}}{[M]_{aq}} \quad \text{(Equation IV.2)}$$

On ne peut pas calculer $[M]_{int}$ en mol.L⁻¹. Dans ce cas, il est plus courant de calculer ce terme en mol.kg⁻¹. Le coefficient de distribution s'exprime alors en L.kg⁻¹ :

$$D_M = \frac{n_{M_{int}}}{n_{M_{aq}}} \times \frac{V}{m} \quad \text{(Equation IV.3)}$$

$n_{M_{int}}$ et $n_{M_{aq}}$ sont respectivement les nombres de moles de l'élément métallique à l'interface nanoparticule-solution et dans la phase aqueuse à l'équilibre ;

$\frac{V}{m}$ (en L.kg⁻¹) est le rapport du volume de la phase aqueuse et de la masse de silice.

Le coefficient de distribution dépend de l'affinité du métal vis-à-vis du groupe extractant porté par la surface de la phase solide mais également de la quantité de groupes par unité de masse de solide.

Le rendement d'extraction d'ions métalliques s'exprime par :

$$R(\%) = \frac{n_{M_{int}}}{n_{M_{int}} + n_{M_{aq}}} \times 100 \quad \text{(Equation IV.4)}$$

La quantité initiale de métal (n_{M_0}) et celle présente dans le filtrat (n_{M_f}) mesurée après ultrafiltration de la suspension colloïdale de silice complexée permettent de calculer le rendement d'extraction :

$$R(\%) = \frac{n_{M_0} - n_{M_f}}{n_{M_0}} \times 100 \quad \text{(Equation IV.5)}$$

Aussi, en tenant compte des volumes respectifs de silice et de phase aqueuse, le facteur de concentration, nombre sans dimension, peut être calculé à partir de la relation suivante :

$$f = \frac{R\%}{100} \times \frac{V_{aq}}{V_{silice}} \quad \text{(Equation IV.6)}$$

Le descripteur de l'extraction le plus concret nous a paru être le rendement. C'est pourquoi cette variable sera principalement utilisée dans cette étude.

2. Extraction de Cu²⁺ et de Ni²⁺ par la 5Ph8HQ greffée sur silice en suspension colloïdale

2.1. Equilibre d'extraction

Compte tenu des valeurs des pKa de la 5Ph8HQ greffée déterminés précédemment (Chapitre III section 2.4.), l'espèce majoritaire de l'extractant est sa forme neutre dans l'intervalle de pH 3,8–4,2 que nous avons choisi pour étudier la complexation de cations métalliques.

Sur la base d'un complexe ligand-métal 1:1 et en considérant la forme neutre comme espèce principalement active, l'équilibre de complexation d'un cation métallique par la 5Ph8HQ à l'interface peut s'écrire :



La constante apparente d'équilibre de formation de complexe s'exprime par :

$$K_{eq} = \frac{[LM^+_{int}][H^+]}{[LH_{int}][M^{2+}]} \quad (\text{Equation IV.7})$$

Dans cette relation, la concentration des différentes espèces est rapportée au volume total de la suspension malgré le fait que la fonction extractante et le complexe formé n'existent qu'à l'interface solide/liquide. Cette constante conditionnelle n'est valable que si le potentiel de surface des silices est unique et constant lors de l'extraction puisque l'activité des ions peut varier suivant l'Equation IV.1.

Sur la base d'un complexe ligand-métal 2:1, l'équilibre de complexation devient :



Dans ces conditions, la constante apparente de formation de complexe s'écrit :

$$K_{eq} = \frac{[L_2M_{int}][H^+]^2}{[LH_{int}]^2[M^{2+}]} \quad (\text{Equation IV.8})$$

2.2. Mesures d'extraction

2.2.1. Silices non modifiées

Avant d'étudier l'extraction de Cu²⁺ et de Ni²⁺ par la 5Ph8HQ greffée sur les silices SP200 et SP390, il a été important de s'assurer que la complexation par la 5Ph8QH ne soit pas perturbée par la présence des silanols résiduels après greffage. Nous avons donc évalué

l'affinité des silices non modifiées vis-à-vis de ces cations métalliques en mesurant la quantité de métal extraite en fonction du pH.

Les silices ont été mises en suspension dans une solution de cation métallique de concentration initiale connue. Après un temps de mélange de 1 et 4 heures respectivement pour Cu^{2+} et Ni^{2+} , les suspensions ont été filtrées, la concentration résiduelle du métal mesurée et le rendement d'extraction calculé d'après l'Equation IV.5.

Les résultats expérimentaux $R\% = f(\text{pH})$ relatifs à l'extraction de Cu^{2+} et de Ni^{2+} par les silices non modifiées sont représentés Figure IV.2.

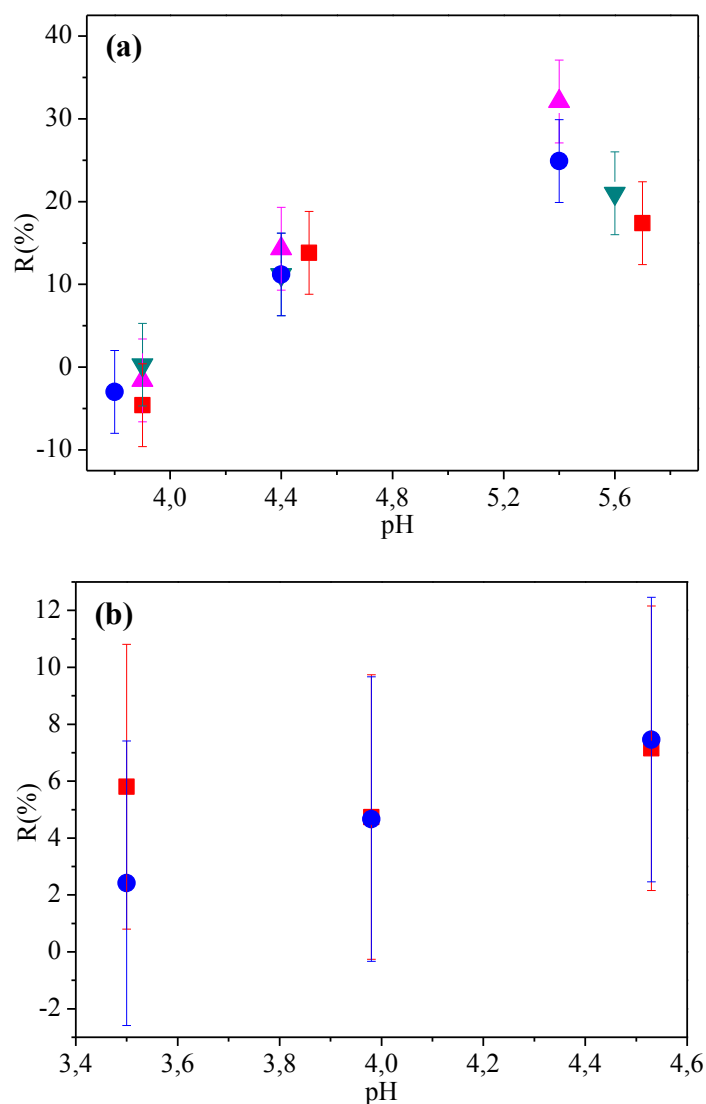


Figure IV.2 : Extraction de Cu^{2+} (a) et de Ni^{2+} (b) par les silices SP200 et SP390 non modifiées en suspension colloïdale en fonction du pH. (■) SP200 à 0,5 g.L⁻¹ ; (●) SP390 à 0,5 g.L⁻¹ ; (▲) SP200 à 0,05 g.L⁻¹ ; (▼) SP390 à 0,05 g.L⁻¹ ; [métal]₀ = 50 μM ; contre-ion acétate.

Les rendements d'extraction obtenus dans l'intervalle de pH 3,8-4,2 sont quasiment nuls. Ces mesures montrent que l'adsorption de Cu^{2+} et de Ni^{2+} par les silices non modifiées est non significative dans l'intervalle au pH retenu pour l'extraction par la 5Ph8HQ greffée.

Dans le cas du cuivre, les rendements commencent à être négatifs à partir de pH 3,8 mettant en évidence l'effet Donnan dû à la nature cationique des silices non modifiées, et augmentent au-delà de ce pH. Nous avons constaté que la quantité de cuivre extraite atteint presque 15 % à pH 4,4. Nous obtenons les mêmes pourcentages de Cu^{2+} extrait aux erreurs expérimentales près en considérant une concentration différente en silice.

L'augmentation du rendement avec le pH est beaucoup moins prononcée dans le cas du nickel. Ce dernier reste limité au maximum à 5 % à pH 4,4.

Les résultats sont concordants avec les propriétés de surface des silices non modifiées que nous avons étudiées dans le chapitre précédent. Lorsque la surface des silices SP200 et SP390 est neutre, l'extraction de Cu^{2+} et de Ni^{2+} n'est pas effective. Pour des valeurs de pH inférieures à 3,8-4,2, ces silices sont cationiques. Au-delà de cet intervalle, ces dernières deviennent anioniques et peuvent, dans ce cas, fixer des cations métalliques par leurs groupements silanolate de surface.

2.2.2. Silices modifiées

L'extraction de Cu^{2+} et de Ni^{2+} par la 5Ph8HQ greffée sur les silices SP200 et SP390 a été étudiée pour différents rapports $[\text{LH}]_0/[\text{M}^{2+}]_0$ soit obtenus en ne faisant varier que $[\text{LH}]_0$, soit obtenus par la seule variation de $[\text{M}^{2+}]_0$.

Après des temps de mélange de 1 et 4 heures pour Cu^{2+} et Ni^{2+} respectivement, les suspensions préparées ont été filtrées et le rendement d'extraction déterminé après avoir mesuré la concentration résiduelle en métal dans le perméat.

Les courbes expérimentales $R \% = f([\text{LH}]_0/[\text{M}^{2+}]_0)$ à $[\text{LH}]_0$ constante et $[\text{M}^{2+}]_0$ variable sont regroupées Figure IV.3 et celles à $[\text{LH}]_0$ variable et $[\text{M}^{2+}]_0$ constante Figures IV.4 et 5. Le contre-ion acétate a été considéré dans le premier cas (Figure IV.3) et les contre-ions acétate et chlorure dans le second cas (Figures IV.4 et 5).

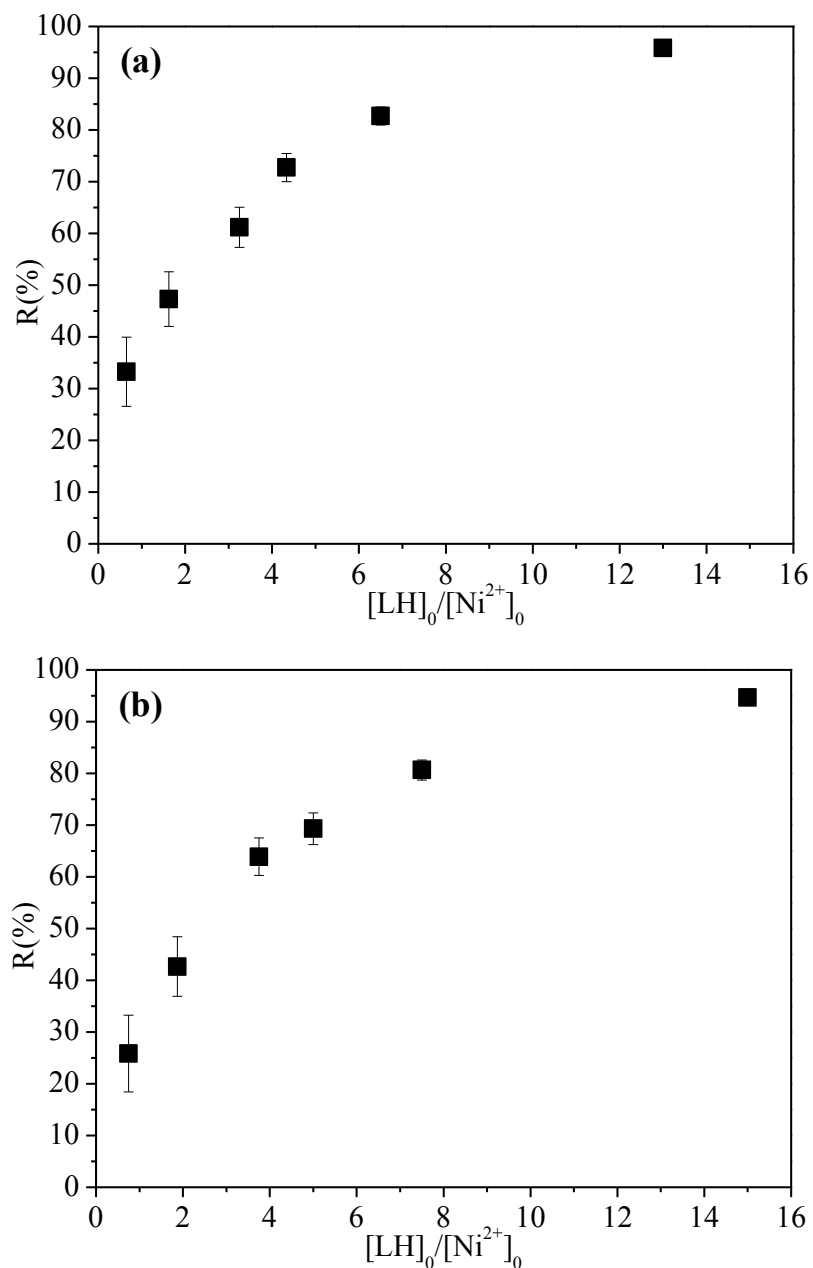


Figure IV.3 : Extraction de Ni²⁺ par les silices SP200 et SP390 fonctionnalisées par la 5Ph8HQ en suspension colloïdale à [LH]₀ constante et [Ni²⁺]₀ variable. (a) SP200-5Ph8HQ ([LH]₀ = 1,3.10⁻⁴ M) ; (b) SP390-5Ph8HQ ([LH]₀ = 1,5.10⁻⁴ M) ; pH = 3,92 ± 0,12) ; contre-ion acétate.

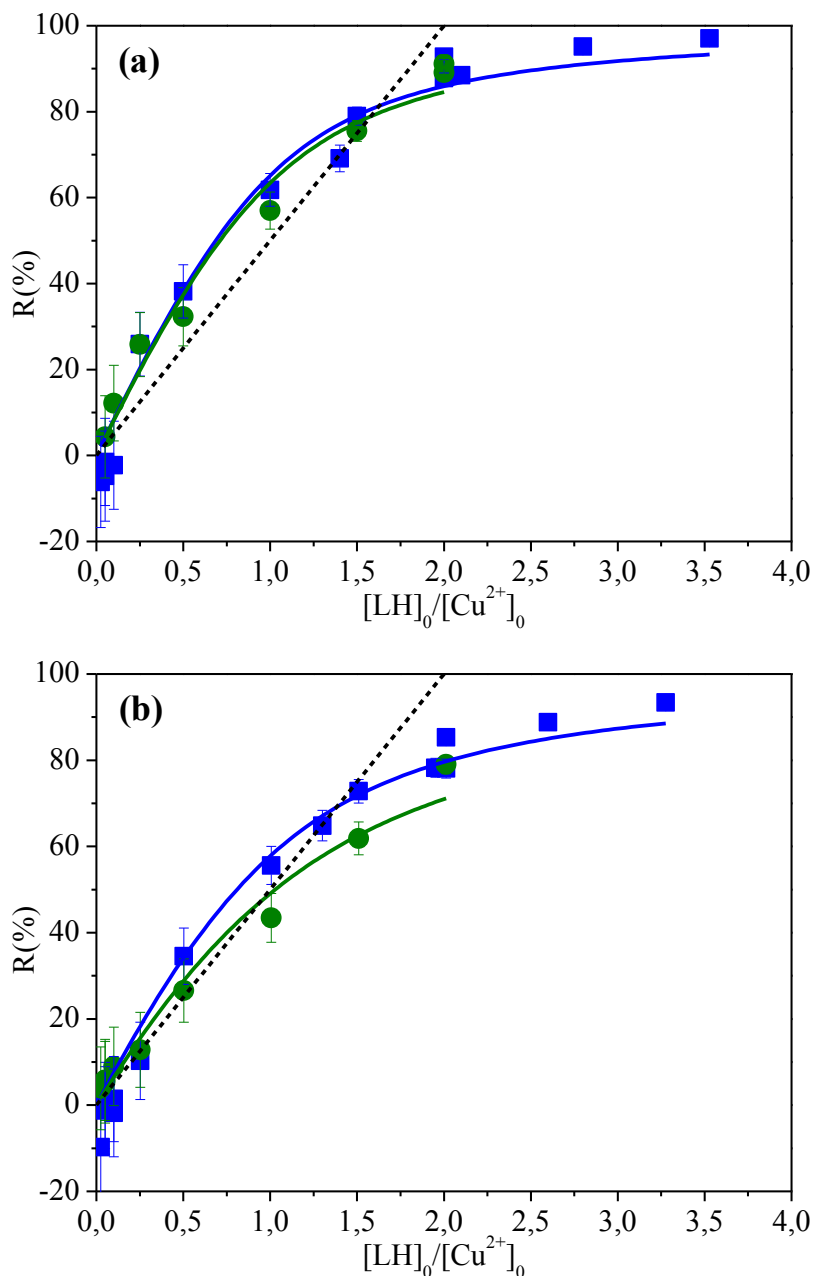


Figure IV.4 : Extraction de Cu²⁺ par les silices SP200 et SP390 fonctionnalisées par la 5Ph8HQ en suspension colloïdale à [LH]₀ variable et [Cu²⁺]₀ constante. (a) SP200-5Ph8HQ ; (b) SP390-5Ph8HQ ; (■) contre-ion acétate ; (●) contre-ion chlorure ; (---) courbe théorique représentant la limite d'extraction maximale pour un complexe ligand/métal 2:1. [Cu²⁺]₀ = 50 μM ; pH = 3,83 ± 0,07.

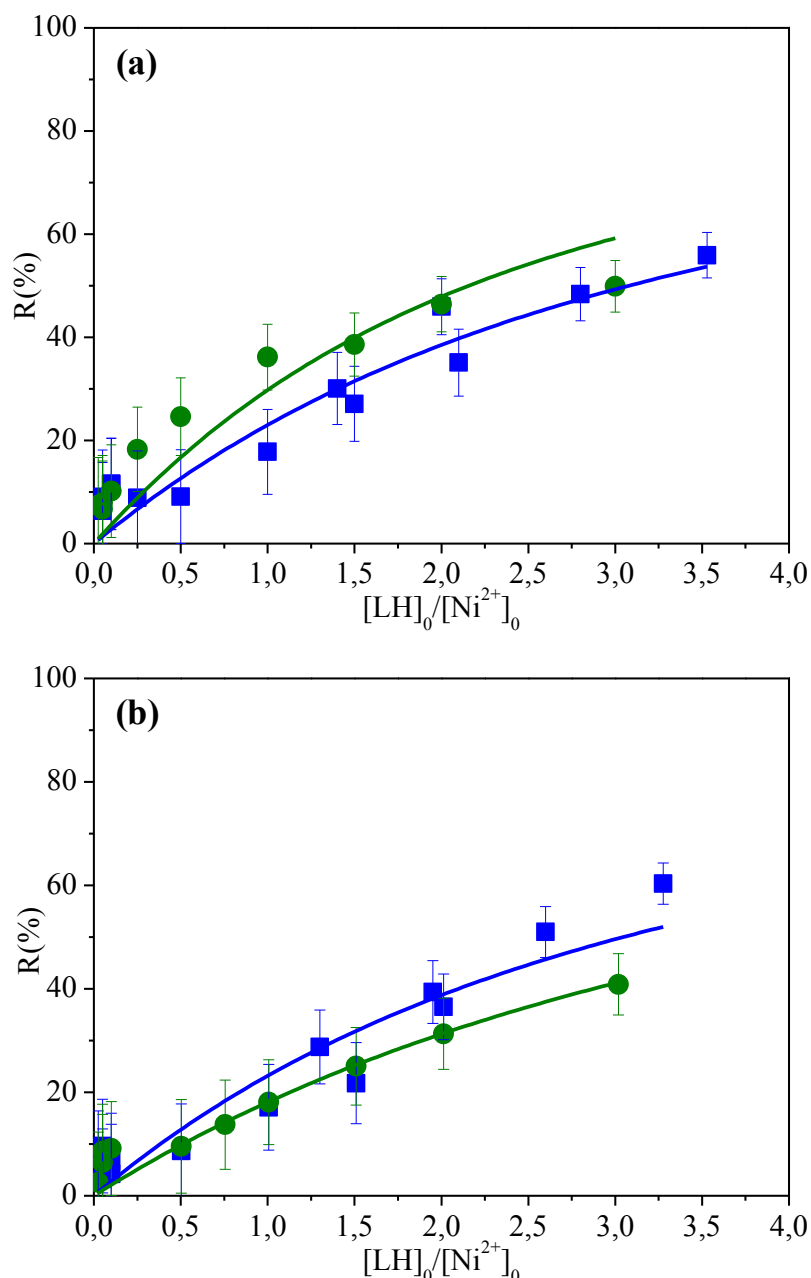


Figure IV.5 : Extraction de Ni²⁺ par les silices SP200 et SP390 fonctionnalisées par la 5Ph8HQ en suspension colloïdale à $[LH]_0$ variable et $[Ni^{2+}]_0$ constante. (a) SP200-5Ph8HQ ; (b) SP390-5Ph8HQ ; (■) contre-ion acétate ; (●) contre-ion chlorure. $[Ni^{2+}]_0 = 50 \mu M$; $pH = 3,85 \pm 0,05$.

Les courbes en trait plein sont les meilleurs ajustements théoriques obtenus suivant la démarche détaillée dans la section 2.3.3.

Dans les travaux de Uibel et Harris [176], il est montré qu'à chaque concentration en cuivre correspond une valeur de potentiel de surface qu'il faudrait prendre en compte pour déterminer la constante de formation du complexe.

Dans notre cas, l'ajustement théorique sur les courbes expérimentales d'extraction $R(\%) = f([LH]_0/[M^{2+}]_0)$ permettant d'accéder à la constante apparente d'extraction pour un complexe 1:1 (Equation IV.7) n'est donc pas possible puisqu'un potentiel de surface doit être attribué à chaque valeur de $[M^{2+}]_0$. C'est pourquoi, nous n'avons calculé de constante que sur la base des résultats à $[LH]_0$ variable et $[M^{2+}]_0$ constante.

Les résultats attestent des bonnes propriétés complexantes de nos silices greffées en suspension colloïdale. Ces différentes déterminations ont permis d'évaluer l'aptitude des silices modifiées à fixer des cations métalliques à des niveaux de concentration de l'ordre du micromolaire. On peut constater que des rendements d'extraction supérieurs à 90 % peuvent être atteints dans le cas du cuivre pour une solution contenant 50 μM de cation métallique. Ce rendement atteint 60 % environ dans le cas du nickel.

En utilisant une oxine greffée sur verre à porosité contrôlée pour réaliser des extractions en batch, Sugawara *et al.* [160] avaient déjà établi que l'extraction quantitative du nickel nécessitait un pH plus élevé que celle du cuivre.

La comparaison des valeurs des rendements d'extraction selon le contre-ion considéré (acétate ou chlorure) ne fait pas apparaître de différence significative par rapport aux incertitudes de mesure pour le cuivre. Cette comparaison faite pour le nickel ne permet pas de dégager une tendance puisque l'effet semblerait inverse sur SP200 et SP390.

Quel que soit le ligand, la vitesse de complexation d'un métal étant conditionnée par le départ d'une molécule d'eau de la sphère de solvatation de l'ion, la réaction du Ni^{2+} est beaucoup moins rapide que celle du Cu^{2+} [273]. Nous avons donc suspecté un temps de mélange trop court laissé pour la fixation du Ni^{2+} sur les silices greffées en suspension colloïdale pendant nos expériences d'ultrafiltration-extraction. Cependant, un temps de mélange de 24 heures n'a pas amélioré l'extraction de Ni^{2+} comme l'illustre le Tableau IV.1.

Tableau IV.1 – Valeurs des rendements d'extraction de Ni²⁺ par les silices SP200 et SP390 greffées par la 5Ph8HQ à [LH]₀ variable et [Ni²⁺]₀ constante après 4 et 24 heures de mélange. Contre-ion acétate ; [Ni²⁺]₀ = 50 μM ; pH = 3,85 ± 0,05.

Silice	[LH] ₀ /[Ni ²⁺] ₀	R(%)	
		4 h de mélange	24 h de mélange
SP200-5Ph8HQ	0,05	6,4	9,1
	0,1	11,6	11,6
	2	42,7	45,9
SP390-5Ph8HQ	0,05	6,6	9,6
	0,1	4,2	6,6
	2	34,1	36,5

Pour un même rapport [LH]₀/[M²⁺]₀, les quantités extraites au bout de 24 heures sont pratiquement égales à celles obtenues après 4 heures de mélange. La limitation de la fixation de Ni²⁺ résulterait donc bien d'une faible affinité de la 5Ph8HQ greffée vis-à-vis du Ni²⁺ à ce pH.

Ces essais permettent tout de même de montrer que l'extractant 5Ph8HQ reste greffé à la surface des silices au bout de 24 heures après complexation.

2.3. Détermination des constantes d'extraction

2.3.1. Nature du complexe formé

En traçant la courbe théorique représentant le rendement maximum d'extraction pour un complexe 5Ph8HQ/Cu(II) 2:1 (Figure IV.4), nous pouvons remarquer que les rendements expérimentaux d'extraction de Cu²⁺ sont supérieurs aux rendements maximums théoriques. La stœchiométrie 2:1 étant donc exclue, la stœchiométrie 1:1 pour le complexe 5Ph8HQ/Cu(II) est la plus probable.

L'équilibre de complexation de Cu²⁺ et la constante qui en découle peuvent donc être décrits de façon simple sur silice en suspension colloïdale selon les Equilibre IV.2 et Equation IV.7.

La stœchiométrie du complexe 5Ph8HQ/Ni(II) est déterminée dans la suite de ce chapitre par lissage des courbes d'extraction de Ni²⁺ par la 5Ph8HQ greffée.

Les rendements d'extraction des ions Cu^{2+} et Ni^{2+} étant clairement indépendants de l'anion considéré, nous n'avons pas écrit de façon formelle l'anion dans l'équilibre d'extraction.

2.3.2. Concentration des cations métalliques à l'interface solide/solution

La réaction de complexation ayant lieu à l'interface nanoparticules-solution, l'état de surface des silices organo-modifiées par la 5Ph8HQ est un paramètre à considérer lors de l'extraction des cations métalliques. De plus, ici, le complexe est lui-même chargé et sa formation peut changer la charge de surface des silices. Nous avons donc mesuré le potentiel zêta (ξ) après extraction de Cu^{2+} par les silices SP200 et SP390 greffées.

La Figure IV.6 présente les données $\xi = f(R\%)$ obtenues.

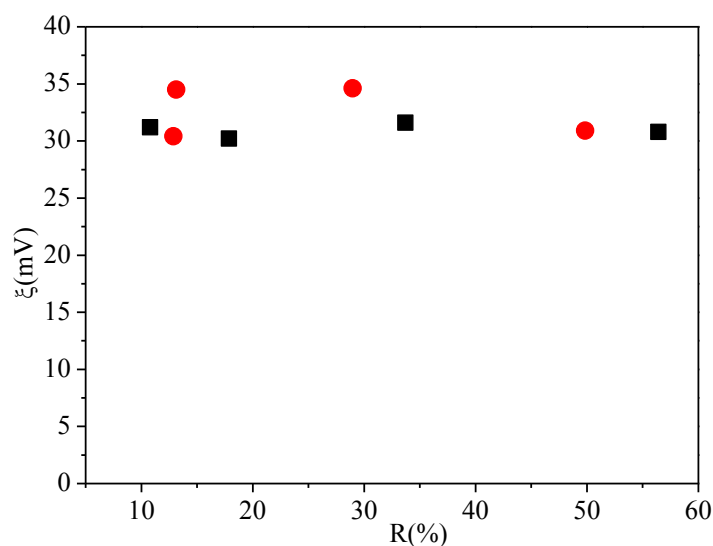


Figure IV.6 : Potentiel zêta (ξ) au cours de l'extraction de Cu^{2+} par les silices SP200 et SP390 greffées par la 5Ph8HQ. (■) SP200-5Ph8HQ ; (●) SP390-5Ph8HQ ; pH = $3,90 \pm 0,04$; $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 50 \mu\text{M}$; contre-ion acétate.

Aucune variation significative du potentiel zêta n'est observée pendant l'extraction de Cu^{2+} par les silices modifiées même pour de faibles valeurs de rendement. Ce potentiel reste constant et positif proche de 30 mV. Par ailleurs, cette valeur diffère peu de celle observée avant extraction.

Visiblement, la surface des silices subit peu de variation de charge lors de l'extraction. La répulsion des ions cuivre par la surface chargée n'augmente donc vraisemblablement pas avec le rendement d'extraction.

Nous n'avons pas tenté de corriger les concentrations des ions à l'interface nanoparticules-solution. Les constantes calculées sont donc des constantes apparentes (conditionnelles) autour de 30 mV de potentiel zêta.

Le potentiel de surface n'étant pas perturbé par l'extraction, la stabilité colloïdale des suspensions de silice a été étudiée en présence de Cu^{2+} . Nous avons mesuré le rayon hydrodynamique (R_h) des chapelets des silices SP200 et SP390 modifiées en suspension après extraction de Cu^{2+} .

Les valeurs expérimentales $R_h = f(R\%)$ sont rapportées Figure IV.7.

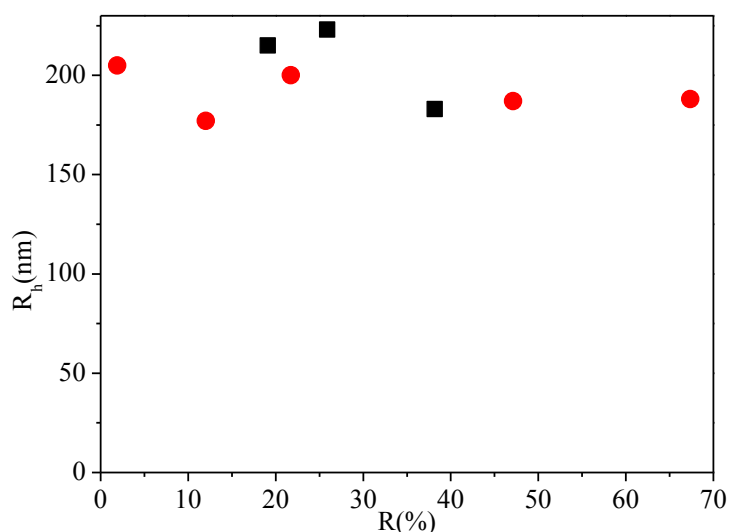


Figure IV.7 : Evolution du rayon hydrodynamique (R_h) des silices SP200 et SP390 greffées par la 5Ph8HQ au cours de l'extraction de Cu^{2+} . (■) SP200-5Ph8HQ ; (●) SP390-5Ph8HQ ; $\text{pH} = 3,92 \pm 0,03$; $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 50 \mu\text{M}$; contre-ion acétate.

Le rayon hydrodynamique des chapelets de silice ne varie pas de manière significative à mesure que la quantité de Cu^{2+} extraite augmente. La complexation du cation sur nanoparticules dispersées n'induit donc pas d'expansion ou de contraction de ces chapelets.

2.3.3. Constantes d'extraction de Cu^{2+} et de Ni^{2+} par la 5Ph8HQ greffée

Les constantes d'extraction de Cu^{2+} et de Ni^{2+} ont été déterminées en lissant les courbes $R\% = f([\text{LH}]_0/[\text{M}^{2+}]_0)$ des Figures IV.4 et 5.

En considérant les concentrations des espèces rapportées au volume total de la suspension, la conservation de la matière, la valeur de $[\text{H}^+]$ à l'interface calculée sur la base du pH dans la phase aqueuse :

$$[\text{LM}^+] = [\text{M}^{2+}]_0 - [\text{M}^{2+}]_f \quad (\text{Equation IV.9})$$

$$[LH]_0 = [LM^+] + [LH] \quad (\text{Equation IV.10})$$

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad (\text{Equation IV.11})$$

on obtient la relation suivante :

$$K_{eq}[LM^+]^2 - (K_{eq}([LH]_0 + [M^{2+}]_0) + [H^+])[LM^+] + K_{eq}[LH]_0[M^{2+}]_0 = 0 \quad (\text{Equation IV.12})$$

Le meilleur ajustement des courbes Figures IV.4 et 5 permet d'accéder aux constantes d'extraction respectives de Cu^{2+} et de Ni^{2+} sur silice en suspension colloïdale. Pour chacun des cations métalliques, deux contre-ions ont été considérés, l'acétate et le chlorure.

Pour ajuster les courbes d'extraction, on calcule la moyenne des constantes d'extraction sur tous les points de la courbe, la valeur obtenue est utilisée comme première estimation dans la procédure itérative qui permet d'aboutir au meilleur ajustement.

Les valeurs des constantes obtenues et les $\Sigma\chi^2 = \Sigma (R_{exp}-R_{théor})^2$ sont consignées dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2 – Constantes d'équilibre d'extraction de Cu^{2+} et de Ni^{2+} par la 5Ph8HQ greffée sur silice SP200 et SP390 en suspension colloïdale.

Nature du complexe	Ion métallique	Contre-ion	SP200-5Ph8HQ		SP390-5Ph8HQ	
			K_{eq}	$\Sigma\chi^2$	K_{eq}	$\Sigma\chi^2$
Complexe 1:1	Cu^{2+}	AcO ⁻	10,7 ± 2,0	485	6,5 ± 0,9	450
		Cl ⁻	9,5 ± 1,8	187	3,8 ± 0,5	132
	Ni^{2+}	AcO ⁻	0,8 ± 0,1	393	0,8 ± 0,1	393
		Cl ⁻	1,2 ± 0,2	426	0,5 ± 0,1	139
Complexe 2:1	Ni^{2+}	AcO ⁻	1,83	645	2,05	317
		Cl ⁻	4,34	1234	1,2	343

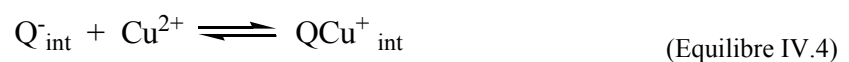
Pour l'ion Ni^{2+} , le lissage des courbes (Figure IV.5) en postulant un complexe 2:1 a également été possible. Cependant, les $\Sigma\chi^2 = \Sigma (R_{exp}-R_{théor})^2$ sont relativement moindres pour un complexe 1:1 que pour un complexe 2:1. Nous avons donc retenu la stœchiométrie 1:1 comme la plus probable sur silice en suspension colloïdale.

Quelles que soient la taille de la silice et la nature du contre-ion, les constantes d'équilibre d'extraction de Cu^{2+} sont plus grandes que celles de Ni^{2+} . Ces dernières confirment que les silices greffées par la 5Ph8HQ forment des complexes plus stables avec Cu^{2+} qu'avec Ni^{2+} .

Logiquement les données expérimentales étant très proches, les valeurs des constantes d'extraction indiquent qu'il n'existe pas de différence significative entre les deux contre-ions considérés. La nature du contre-ion n'a donc pas d'influence sur l'extraction de cations métalliques.

La comparaison des constantes d'extraction de cuivre en considérant la taille de la silice fait apparaître un comportement distinct entre les silices SP200 et SP390 greffées par la 5Ph8HQ. Nous constatons que les constantes d'équilibre de SP200 sont plus grandes que celles de SP390. Les constantes d'extraction de nickel étant plus faibles, il est plus difficile de dégager une tendance. Nous pouvons tout de même affirmer que la taille de la silice influe sur l'extraction des cations métalliques.

La seule valeur de constante de complexation reportée à ce jour et à notre connaissance avec la 5Ph8HQ greffée sur silice est celle du cuivre [176]. Dans cette publication, elle a été obtenue par spectroscopie Raman, la phase solide étant un gel de silice, donc pas en suspension colloïdale. La valeur K° est ramenée à potentiel nul en appliquant la loi de Poisson-Boltzmann (Equation IV.1) sur l'ion cuivre. A un potentiel de 30 mV, ce qui est notre cas, cette correction représente un facteur $f = 10,4$ sur la constante. D'autre part, les auteurs ont écrit la réaction mettant en jeu le ligand sous forme anionique :



et sa constante (à un potentiel) :

$$K^\circ = \frac{[\text{QCu}^+_{\text{int}}]}{[\text{Q}^-_{\text{int}}][\text{Cu}^{2+}]} \quad (\text{Equation IV.13})$$

on voit que :

$$K^\circ = \frac{K_{eq}}{f K a_2} \quad (\text{Equation IV.14})$$

Les valeurs de K° que l'on peut calculer avec nos résultats sont inscrites dans le tableau suivant :

Tableau IV.3 – Tableau comparatif de la constante K° calculée pour les silices pyrogénées et déterminée sur gel de silice.

SP200-5Ph8HQ	SP390-5Ph8HQ	Gel de silice [176]
$2,3 \cdot 10^9$	$9,2 \cdot 10^8$	$4,8 \cdot 10^8$

Nous n'avons conservé que les valeurs en présence d'ions chlorure puisque c'est dans ce milieu (à 0,1 M) que Uibel et Harris ont effectué leurs mesures.

Deux constantes ne peuvent être dissociées : le pK_{a2} (9,4) est plus élevé dans notre cas que sur gel de silice (8,6) et la constante K° calculée utilisant cette valeur de pK_{a2} est plus grande que celle d'Uibel et Harris.

Sans doute, cela signifie que les constantes des équilibres mettant en jeu les espèces prédominantes LH_{int} sont très proches pour les deux systèmes.

2.4. Etude de sélectivité

La sélectivité Cu^{2+}/Ni^{2+} des silices modifiées a été testée avec les deux ions en mélange. L'extraction de ces deux cations a été mesurée pour différents rapports $[Ni^{2+}]_0/[Cu^{2+}]_0$ avec $[Cu^{2+}]_0$ constante et égale à $[LH]_0$.

Les suspensions obtenues ont été filtrées après un temps de mélange de 4 heures. Les résultats des expériences sont rassemblés Figure IV.8.

En se plaçant à $[LH]_0/[Cu^{2+}]_0 = 1$ et en augmentant au fur et à mesure $[Ni^{2+}]_0$ pour excéder $[Cu^{2+}]_0$, le cuivre extrait diminue en faveur du nickel. L'excès de nickel a pour effet de déplacer les équilibres d'extraction de Cu^{2+} et de Ni^{2+} respectivement. Ceci montre que l'ordre de grandeur de la constante de stabilité d'un cation par rapport à l'autre n'est pas assez grand pour empêcher le déplacement de l'équilibre.

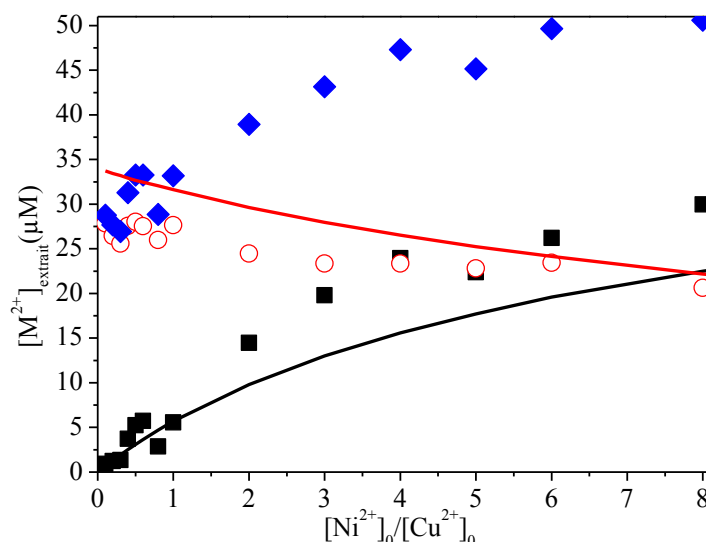


Figure IV.8 : Extraction de Cu^{2+} et de Ni^{2+} par la 5Ph8HQ greffée sur silice SP200 : Etude de sélectivité. (○) Cu^{2+} ; (■) Ni^{2+} ; (◆) $Cu^{2+} + Ni^{2+}$; pH = $3,91 \pm 0,4$; $[Cu^{2+}]_0 = [LH]_0 = 50 \mu M$; contre-ion acétate.

A titre indicatif, nous avons représenté Figure IV.8 les courbes d'extraction théoriques du cuivre et du nickel respectivement (obtenues sur la base des valeurs des constantes Tableau IV.2 pour la silice SP200 en milieu acétate). Les concentrations expérimentales du cuivre extrait sont assez proches de la courbe théorique. Pour $[Ni^{2+}]_0/[Cu^{2+}]_0 \leq 1$, les valeurs expérimentales sont comparables aux valeurs théoriques puis divergent à mesure que ce rapport augmente. Les constantes utilisées pour représenter les courbes théoriques ayant été déterminées pour une concentration en métal constante et égale à $50 \mu M$, cette différence s'explique par le fait que nous travaillons à $[Ni^{2+}]_0$ variable et qu'à chaque concentration en ion métallique correspond une valeur de constante.

Dans les conditions utilisées pour l'extraction de Cu^{2+} et de Ni^{2+} respectivement, le métal était présent majoritairement en défaut par rapport à la 5Ph8HQ de la silice. Cette étude de sélectivité permet d'évaluer la quantité de sites engagés dans la complexation des cations métalliques. En effet, l'excès de métal permet de saturer tous les sites complexants du matériau puisque que la concentration totale de métal extrait atteint $50 \mu M$, la concentration initiale du ligand. 100 % des sites sont donc accessibles pour l'extraction d'ions métalliques mais il faut un excès de métal pour les rendre tous réactifs.

2.5. Stabilité des complexes formés sur silice en suspension colloïdale

2.5.1. Stabilité chimique de la 5Ph8HQ greffée sur silice colloïdale

Bien que la stabilité colloïdale des silices fonctionnalisées permettant l'extraction des cations métalliques soit conservée (voir section 2.3.2), cela ne nous renseigne pas sur la stabilité chimique des complexes formés sur silice en suspension. Afin de savoir si ces complexes ne se dégradent pas en solution, nous avons analysé, par spectroscopie UV-visible, les filtrats résultant de l'ultrafiltration des suspensions de silices SP200 et SP390 greffées par la 5Ph8HQ permettant l'extraction de Cu^{2+} et de Ni^{2+} .

Les spectres obtenus avant et après ultrafiltration sont regroupés Figures IV.9 et 10.

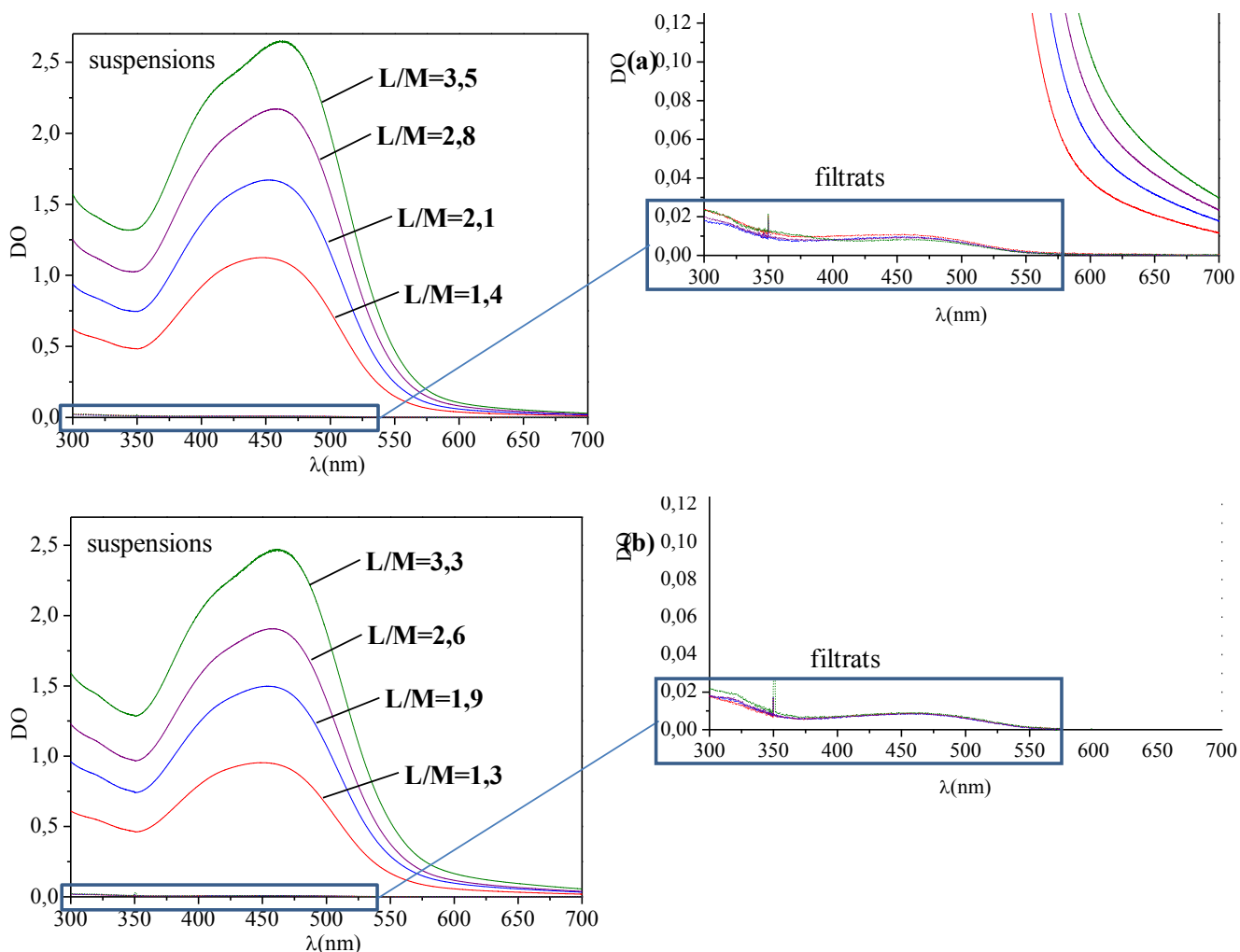


Figure IV.9 : Spectres UV-visible des suspensions des silices SP200 et SP390 greffées par la 5Ph8HQ extrayant Cu^{2+} et des filtrats correspondants. (a) SP200-5Ph8HQ ; (b) SP390-5Ph8HQ. $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 50 \mu\text{M}$; $\text{pH} = 3,83 \pm 0,07$; contre-ion acétate.

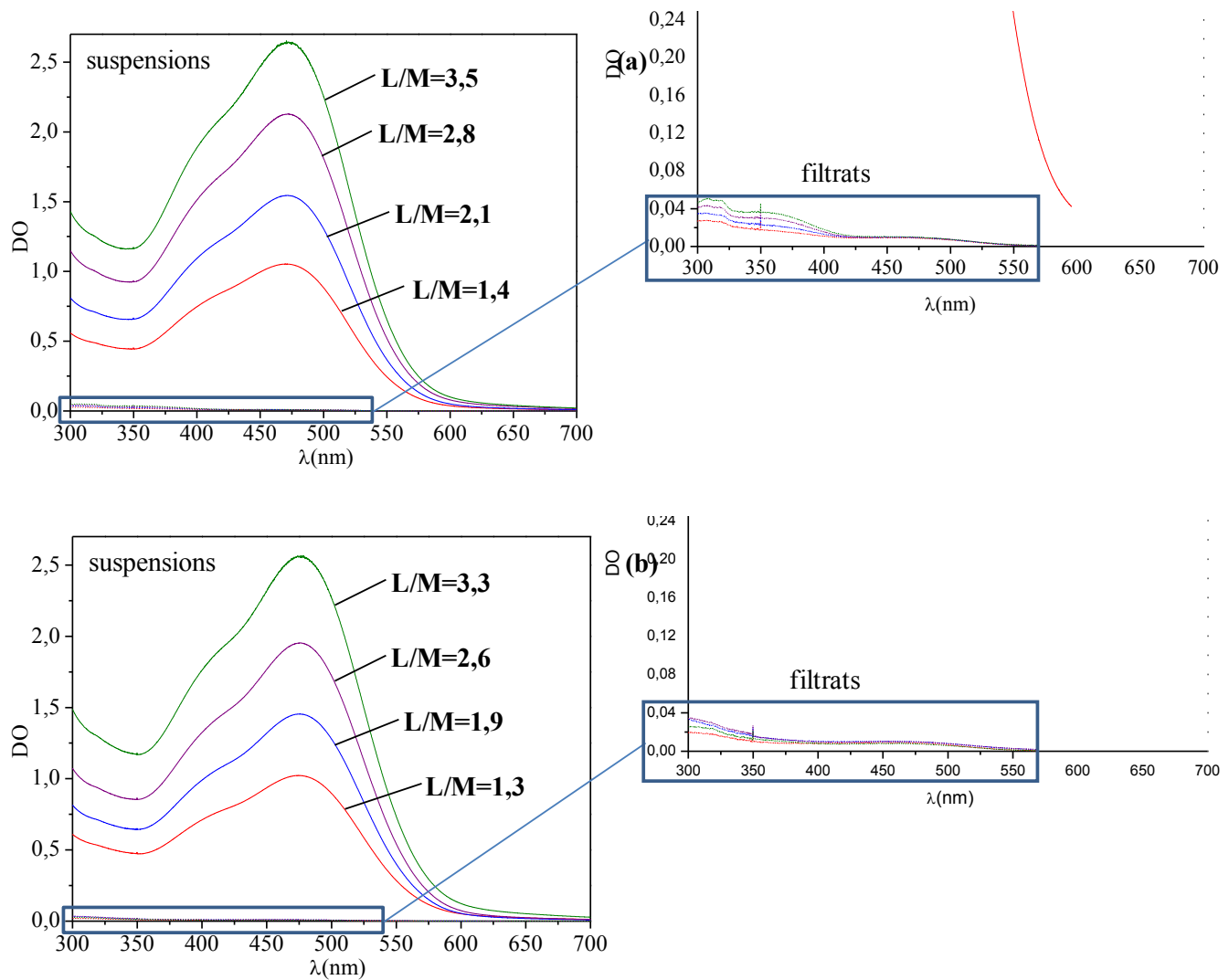


Figure IV.10 : Spectres UV-visible des suspensions des silices SP200 et SP390 greffées par la 5Ph8HQ extrayant Ni^{2+} et des filtrats correspondants. (a) SP200-5Ph8HQ ; (b) SP390-5Ph8HQ. $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 50 \mu\text{M}$; $\text{pH} = 3,85 \pm 0,05$; contre-ion acétate.

La comparaison des résultats avant et après ultrafiltration témoigne de l'absence de complexe et de ligand dans les filtrats. L'analyse des filtrats atteste de la bonne stabilité chimique du greffage effectif et durable de la 5Ph8HQ sur SP200 et SP390.

Nous tenons à préciser que les données présentées ici sont relatives aux plus grands rapports ligand/métal étudiés lors de l'extraction de Cu^{2+} et de Ni^{2+} en milieu acétate. L'analyse des filtrats obtenus pour les autres rapports ligand/métal ainsi que celle réalisée en milieu chlorure mènent à la même conclusion.

2.5.2. Stabilité chimique des nanoparticules de silice

2.5.2.1. Silices non modifiées

Bien que les nanoparticules de silice soient liées entre elles par covalence, il n'est pas exclu qu'une quantité de silicium puisse être libérée en solution. Afin d'étudier le domaine de stabilité des silices pyrogénées en suspension colloïdale, nous avons quantifié en fonction du pH le silicium présent dans les filtrats obtenus après ultrafiltration des suspensions des silices SP200 et SP390 non modifiées.

La concentration initiale de silicium $[Si]_0$ et celle dans le filtrat $[Si]_f$ mesurée après ultrafiltration de la suspension colloïdale de silice permettent de calculer le pourcentage de silicium en solution comme suit :

$$\% Si_{sol} = 100 \frac{[Si]_f}{[Si]_0} \quad (\text{Equation IV.15})$$

Les résultats des mesures sont représentés Figure IV.11.

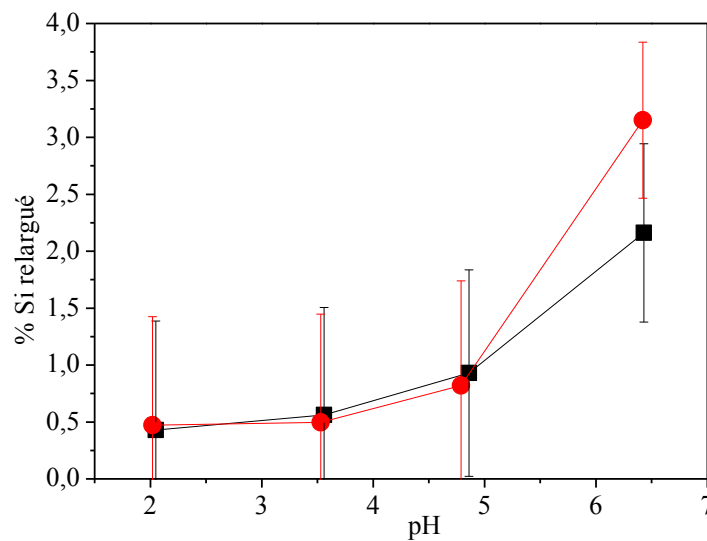


Figure IV.11 : Evolution de la quantité de silicium relargué en solution par les silices SP200 et SP390 non modifiées. (■) SP200 ; (●) SP390 ; concentration silice = 0,5 g.L⁻¹.

Entre pH 2 et 5, les silices SP200 et SP390 libèrent une quantité similaire de silicium en solution. Cette quantité, inférieure à 1 %, commence à s'intensifier lorsque le pH augmente notamment dans le cas de la silice SP390.

Toutefois, les valeurs indiquent que la libération du silicium reste modérée dans le domaine de pH étudié. A pH 6,5, le silicium est relargué à 2,2 et 3,2 % par les silices SP200 et SP390 respectivement. Cette différence est potentiellement liée à la taille des nanoparticules de silice. La dissolution de la silice, provoquée par l'augmentation du pH du milieu, serait

favorisée dans le cas de la silice SP390 qui, étant deux fois plus petite que la silice SP200, serait plus sensible aux attaques basiques et à la dégradation.

Toute libération de silicium en solution traduisant la dégradation de la silice, la silice SP200 présente donc une stabilité chimique en solution aqueuse plus grande que la silice SP390. Dans tous les cas, les quantités perdues au travers du filtre sont faibles et ne remettent pas en cause la faisabilité d'un procédé mettant en jeu l'ultrafiltration et les nanoparticules de silice.

2.5.2.2. Silices fonctionnalisées

La stabilité chimique des silices fonctionnalisées a été évaluée en présence de cations métalliques afin de rendre compte d'une dégradation éventuelle des nanoparticules. Ainsi la quantité de silicium libéré en solution a été mesurée pendant l'extraction de Cu^{2+} et de Ni^{2+} par les silices SP200 et SP390 greffées par la 5Ph8HQ. Les différentes mesures ont été réalisées pour une concentration croissante en silice modifiée et une concentration constante en ion métallique. C'est pourquoi nous avons choisi de reporter Figure IV.12 la concentration de silicium relargué en solution en fonction de la concentration initiale de silice.

La quantité de silicium relargué en solution est proportionnelle à la quantité initiale de silice. Cette dépendance se vérifie quelles que soient la nature du cation métallique et la taille des silices. La comparaison des résultats ne permet pas d'établir de différence de comportement des matériaux liée à leur taille en raison d'un relargage similaire entre les deux types de silice.

Cette proportionnalité montre que le pourcentage de silicium relargué en solution demeure constant et dépend uniquement de la quantité de silice initiale, dans nos conditions expérimentales. La perte de silicium est inférieure à 1 % dans tous les cas à $\text{pH} = 4$ mais est légèrement supérieure à celle observée dans le cas des silices non modifiées comme l'illustre la droite en pointillé obtenue sur la base du pourcentage calculé à $\text{pH} = 4$.

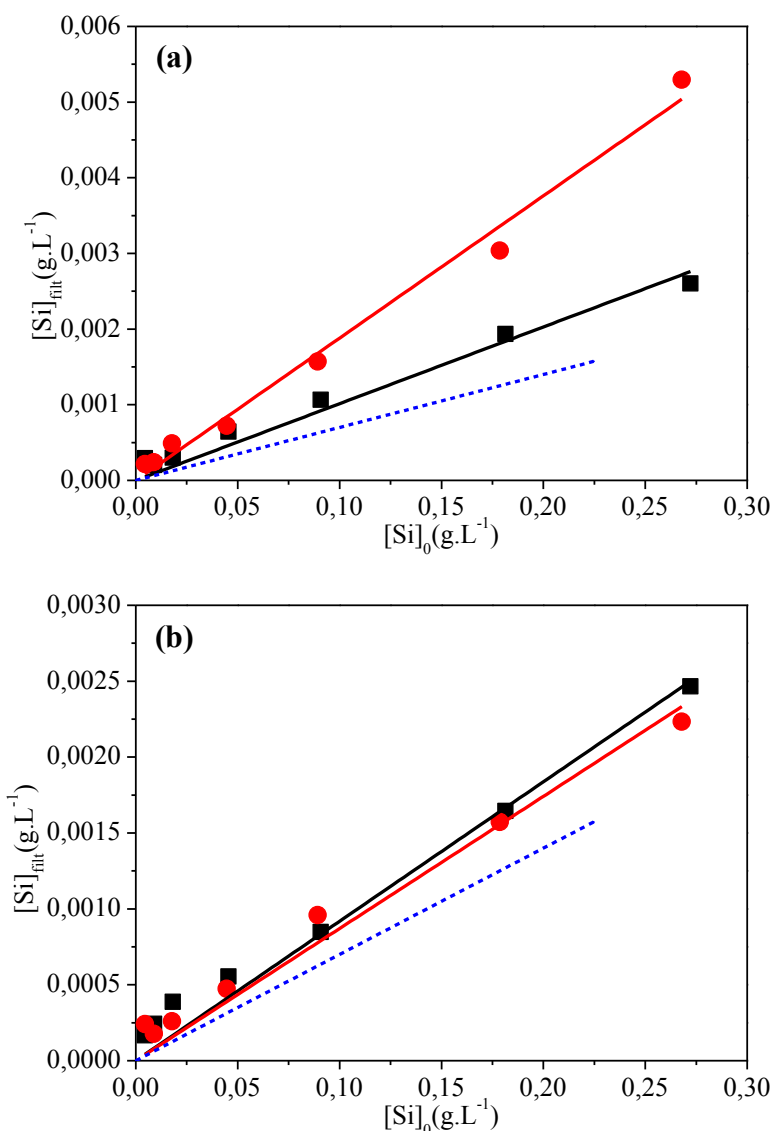


Figure IV.12 : Evolution de la quantité de silicium libéré en solution au cours de l'extraction de Cu^{2+} (a) et de Ni^{2+} (b) en fonction de la quantité initiale de silicium. (■) SP200-5Ph8HQ ; (●) SP390-5Ph8HQ ; (---) courbe obtenue pour les silices non modifiées à partir du pourcentage (Figure IV.11). $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 50 \mu\text{M}$; $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 50 \mu\text{M}$; $\text{pH} = 3,91 \pm 0,11$.

L'analyse de filtrats n'ayant pas révélé la présence de greffon 5Ph8HQ, la quantité de silicium ne peut provenir que de la dissolution des nanoparticules de silice. Nous pouvons tout de même considérer que cette perte de silicium en solution est minime et reste tout à fait acceptable pour l'extraction de cations métalliques.

La stabilité du greffage, la faible perte de silicium au travers de la membrane lors de l'ultrafiltration et la stabilité colloïdale permettent d'envisager des procédés cycliques d'utilisation de ces silices.

2.6. Extraction de Cu^{2+} et de Ni^{2+} par la 5Ph8HQ solubilisée en milieu micellaire

A titre de comparaison, les données sur la 5Ph8HQ étant rares, l'extraction micellaire qui consiste à solubiliser l'extractant, substance hydrophobe, dans des micelles résultant de l'agrégation du surfactant, a été étudiée. Les particules colloïdales ainsi formées permettent l'élimination d'ions métalliques normalement trop petits pour être retenus par une membrane d'ultrafiltration.

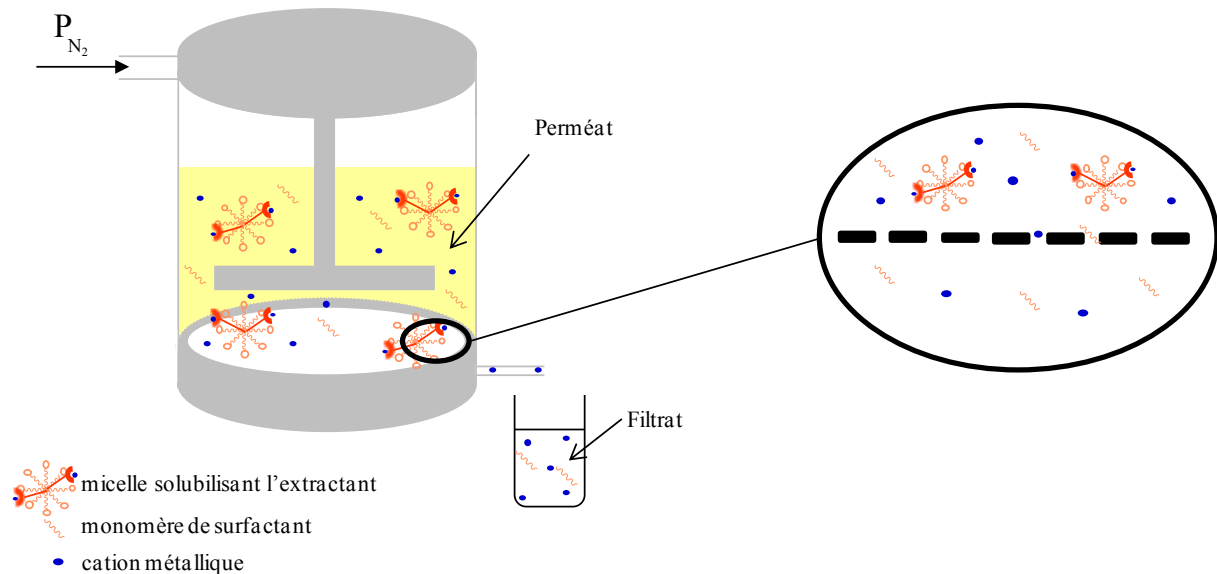


Figure IV.13 : Représentation schématique de l'extraction micellaire.

L'extraction micellaire de Cu^{2+} et de Ni^{2+} par la 5Ph8HQ a donc été évaluée. La 5Ph8HQ a été solubilisée dans des micelles neutres pour minimiser les interactions électrostatiques entre les molécules de surfactant (ici le Triton X-100) et le cation métallique.

Les rendements d'extraction ont été déterminés pour différents rapports $[\text{LH}]_0/[\text{M}^{2+}]_0$ pour lesquels $[\text{M}^{2+}]_0$ est maintenue constante et égale à $20 \mu\text{M}$. Les solutions ont été filtrées après un temps de mélange de 1 et 4 heures pour Cu^{2+} et Ni^{2+} respectivement.

Les résultats des expériences sont regroupés Figure IV.14.

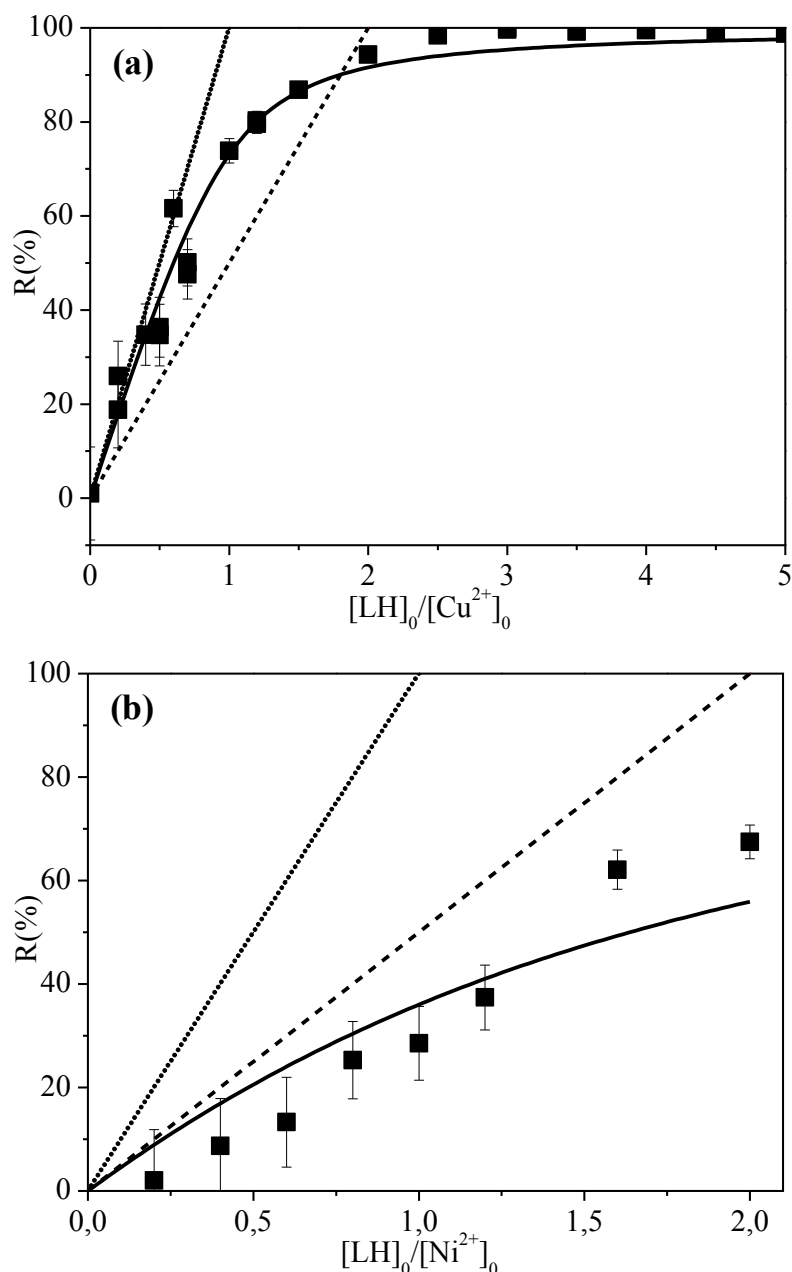


Figure IV.14 : Extraction de Cu^{2+} (a) et de Ni^{2+} (b) par la 5Ph8HQ solubilisée dans des micelles de Triton X-100. (···) courbe théorique représentant la limite d'extraction maximale pour un complexe ligand/métal 1:1 ; (---) courbe théorique représentant la limite d'extraction maximale pour un complexe ligand/métal 2:1. $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 10 \mu\text{M}$; $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 20 \mu\text{M}$; $[\text{TX-100}] = 2.10^{-2} \text{ M}$; $\text{pH} = 3,99 \pm 0,04$; contre-ion acétate.

Les mesures témoignent de l'efficacité de la méthode pour extraire des cations métalliques à des niveaux de concentration de l'ordre de la dizaine de micromolaires.

La quantité de Cu^{2+} extrait excède 90 % pour $[\text{LH}]_0/[\text{Cu}^{2+}]_0 = 2$. Les résultats sont moins satisfaisants dans le cas du Ni^{2+} pour lequel le rendement d'extraction atteint environ 65% pour le même rapport ligand/métal.

Les droites théoriques représentant la limite d'extraction maximale pour un complexe 1:1 et 2:1 (ayant une constante de stabilité infinie) permettent d'éliminer la stœchiométrie 2:1 du complexe en milieu micellaire. En effet, les rendements d'extraction de Cu^{2+} sont supérieurs aux rendements théoriques établis pour un complexe 2:1 comme l'illustre la droite représentant la limite d'extraction maximale pour un tel complexe. Ces résultats expérimentaux indiquent que le complexe de stœchiométrie 1:1 est formé exclusivement en solution micellaire comme cela a été le cas sur nanoparticules dispersées.

L'ajustement de la courbe d'extraction de Cu^{2+} sur la base d'une stœchiométrie 1:1 confirme la formation du complexe correspondant en milieu micellaire.

Dans le cas du Ni^{2+} , bien que les rendements d'extraction soient inférieurs à la droite limite d'extraction maximale pour le complexe 2:1, l'ajustement de la courbe sur la base d'une stœchiométrie 2:1 n'a pas été possible.

Quelle que soit la nature du cation métallique, l'extraction micellaire conduit à la formation d'un complexe 1:1 qui n'est donc pas propre au greffage sur silice. Cette similitude pourrait se justifier par le fait que les micelles ou les nanoparticules en suspension colloïdale sont toutes deux des milieux microhétérogènes.

L'équilibre d'extraction (Equilibre IV.2) et la constante correspondante (Equation IV.7) peuvent être appliqués en solution micellaire. Dans ce cas, la complexation du cation métallique a lieu à l'interface micelle-solution.

L'ajustement des courbes (Figure IV.14) sur la base d'un complexe 1:1 (Equation IV.12) en rapportant les concentrations des différentes espèces au volume total de la solution, a permis de déterminer les constantes d'extraction de Cu^{2+} et de Ni^{2+} en phase micellaire.

Les valeurs des constantes obtenues en minimisant $\Sigma\chi^2 = \Sigma (R_{\text{exp}} - R_{\text{théor}})^2$ sont reportées Tableau IV.4.

Tableau IV.4 – Constantes d'équilibre d'extraction de Cu^{2+} et de Ni^{2+} par la 5Ph8HQ solubilisée en solution micellaire.

	K_{eq}	$\Sigma\chi^2$
Cu^{2+}	100,5	522
Ni^{2+}	4,4	628

Les constantes d'extraction micellaire de Cu^{2+} et de Ni^{2+} par la 5Ph8HQ sont supérieures à celles observées sur nanoparticules en suspension colloïdale. La comparaison des résultats entre milieu micellaire et phase solide dispersée montre que la stabilité apparente des complexes formés sur silice est moindre notamment en ce qui concerne le cuivre. Dans ce cas, la constante d'équilibre d'extraction est dix fois plus grande en solution micellaire qu'en suspension colloïdale de silice. Dans le cas du nickel, cette constante est quatre fois plus grande.

Rappelons que nous avons des micelles neutres caractérisées par une surface spécifique plus grande que celle des silices. La densité de charge superficielle est donc beaucoup plus grande. La différence de comportement entre micelles et silices pyrogénées indique que la nature du milieu microhétérogène affecte les propriétés complexantes de la 5Ph8HQ.

La stœchiométrie 1:1 pour le Cu^{2+} semble être une spécificité de la 5Ph8HQ. Il a été prouvé par ailleurs que la $\text{C}_{11}\text{-HQ}$ forme des complexes 2:1 en milieu micellaire [291].

Le principal inconvénient dans l'application des systèmes micellaires est la présence de monomères de surfactant, à des niveaux de concentration proches de la concentration micellaire critique, qui ne sont pas retenus par les membranes d'ultrafiltration [293].

En dépit d'une meilleure extraction en phase micellaire, le silicium présent dans le filtrat se révèle être beaucoup moins nocif que le tensio-actif.

2.7. Extraction liquide-liquide de Cu^{2+} par la 5Ph8HQ

En milieu homogène, la complexation de cations métalliques par la 5Ph8HQ aboutit à la formation d'un complexe 5Ph8HQ-métal 2:1 [152]. Dans les sections précédentes, les études d'extraction en milieu microhétérogène (micelles et nanoparticules de silice dispersées) font apparaître des complexes d'ordre inférieur dans ce cas.

Nous avons également étudié l'extraction liquide-liquide de Cu^{2+} par la 5Ph8HQ en milieu dilué. Après agitation, décantation par centrifugation et séparation, la phase aqueuse a été analysée par ICP-AES pour mesurer la quantité de Cu^{2+} non extrait.

Les rendements d'extraction calculés pour différents $[\text{LH}]_0/[\text{Cu}^{2+}]_0$ sont rassemblés Figure IV.15.

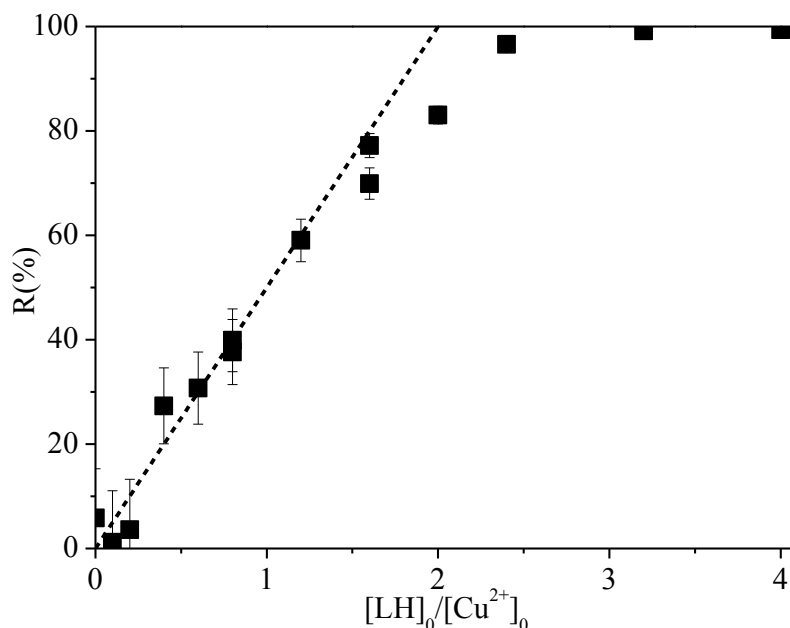


Figure IV.15 : Extraction liquide-liquide de Cu^{2+} par la 5Ph8HQ dans le chloroforme. (---) courbe théorique représentant la limite d'extraction maximale pour un complexe ligand/métal 2:1. $[Cu^{2+}]_0 = 50 \mu M$; $pH = 3,90 \pm 0,03$; contre-ion acétate.

Les rendements obtenus se trouvent sur la droite limite d'extraction maximum pour un complexe 5Ph8HQ- Cu^{2+} 2:1 et confirment donc la formation de ce dernier lors de l'extraction liquide-liquide. Les complexes formés sont caractérisés par une stœchiométrie autre que celle observée en milieux microhétérogènes (suspension de silice et solution micellaire).

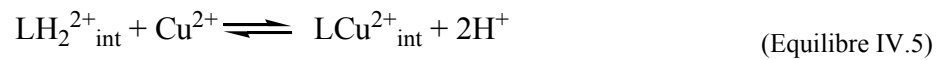
La coordination du cation métallique lors de l'extraction en système biphasé liquide-liquide est comparable à ce qui se passe en milieu homogène. Sur phase solide dispersée et en milieu micellaire, la formation du complexe 5Ph8HQ- Cu^{2+} 1:1 est exclusive. Dans ce cas, la nature microhétérogène des silices et micelles est clairement à l'origine de la formation d'un complexe 1:1 en leur sein.

3. Extraction de Cu^{2+} par le cyclame greffé sur silice colloïdale

3.1. Equilibre d'extraction

En solution, la complexation de cations métalliques par le cyclame conduit exclusivement à la formation d'un complexe ligand/métal 1:1 [201,209]. Par ailleurs, bien que les 4 atomes d'azote du macrocycle soient des sites protonables, le cyclame se comporte comme une dibase.

En tenant compte des informations précédentes, l'équilibre d'extraction de Cu^{2+} à $\text{pH} = 5,9$ par le cyclame à l'interface solide-liquide peut être représenté comme suit :



et la constante d'équilibre :

$$K_{eq} = \frac{[\text{LCu}^{2+}_{\text{int}}][\text{H}^+]^2}{[\text{LH}_2^{2+}_{\text{int}}][\text{Cu}^{2+}]} \quad (\text{Equation IV.16})$$

Nous avons montré que la correction de la concentration du cation métallique n'est pas négligeable lors de l'extraction de Cu^{2+} par les silices fonctionnalisées par le cyclame à $\text{pH} = 5,9$ (voir Figure IV.2).

3.2. Mesures d'extraction

Le pH d'une suspension aqueuse de silice SP200 ou SP390 augmente spontanément au cours du temps. Les expériences ont donc été réalisées en tampon acétate 0,1 M à $\text{pH} 5,9$ afin de s'affranchir des variations du pH tant au cours du temps que de l'extraction. Par ailleurs, la littérature faisant état du relargage du cyclame greffé sur gel de silice (K60) ou sur silice mésostructurée (SBA15) au cours du temps [140,236], nous avons considéré le facteur temps pour l'étude de l'extraction par nos silices greffées par le cyclame.

Les suspensions de silices SP200 et SP300 fonctionnalisées ont été mélangées à une solution de Cu(II) pour obtenir différents rapports $[\text{LH}_2^{2+}]_0/[\text{Cu}^{2+}]_0$ à $[\text{Cu}^{2+}]_0$ constante. Les suspensions préparées ont été ultrafiltrées 1 h, 6 h et 24 h après mélange. Les filtrats obtenus ont été analysés par ICP-AES et les rendements correspondants déterminés.

Les résultats sont regroupés Figure IV.16.

La complexation de Cu^{2+} par le cyclame greffé ou non est visible à l'œil nu par la coloration rose de la suspension. Lorsque le cyclame est greffé, cette coloration ne se retrouve que dans le rétentat. Lorsque le cyclame est libéré par hydrolyse, la coloration rose se retrouve aussi dans le filtrat.

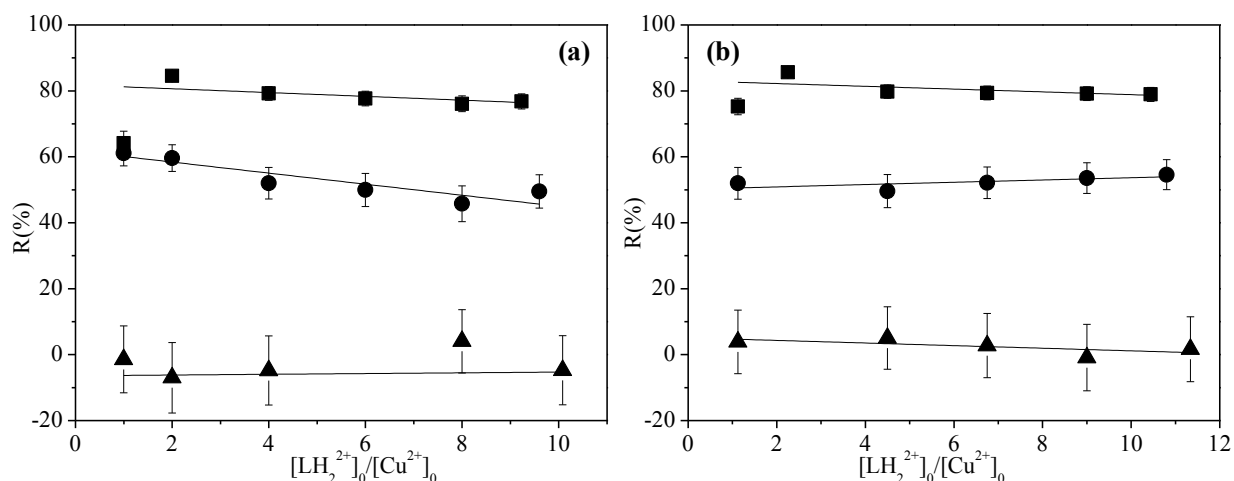


Figure IV.16 : Extraction de Cu²⁺ par les silices SP200 (a) et SP390 (b) greffées par le cyclame en suspension colloïdale. (■) 1 h ; (●) 6 h ; (▲) 24 h. pH = 5,90 ± 0,06 ; [Cu²⁺]₀ = 50 μM ; tampon acétate 0,1 M.

Pour un même rapport $[LH_2^{2+}]_0/[Cu^{2+}]_0$, les quantités extraites diminuent à mesure que le temps de mélange augmente. Ceci témoigne du relargage des complexes formés ou du ligand libre en solution. Nous avons déjà soupçonné une libération du cyclame greffé sur les silices SP200 et SP390 en raison de l'augmentation du pH de la suspension (chapitre III section 3.1).

La quantité de cuivre extrait diminue sensiblement au cours du temps. Lorsque le mélange dure 6 heures, elle n'est plus que de 60 % et après 24 heures, l'extraction de Cu²⁺ n'est plus effective. Ce phénomène, observé aussi bien pour SP200 que SP390, ne peut s'expliquer que par l'hydrolyse de la liaison siloxane maintenant le greffon à la surface de la charpente silicatée. Il est difficile de savoir si l'hydrolyse a lieu lorsque le cation métallique est complexé ou avant sa complexation.

Dans le cas du cyclame greffé, nous avons travaillé avec de plus grands rapports $[LH_2^{2+}]_0/[Cu^{2+}]_0$ (entre 0 et 12) que dans le cas de la 5Ph8HQ greffée (entre 0 et 3,5). Notre objectif était de favoriser l'extraction de Cu²⁺.

3.3. Stabilité des complexes formés en suspension colloïdale

3.3.1. Stabilité chimique du cyclame greffée sur silice colloïdale

Nous avons analysé par spectroscopie UV-visible les différents filtrats obtenus au cours de l'extraction de Cu²⁺ après 1h, 6h et 24 h de mélange.

La bande du complexe dans le visible est faible et son analyse rendue impossible par la turbidité des solutions. Nous nous basons donc dans ce qui suit sur la bande UV du complexe centrée vers 306 nm, le ligand libre n'absorbant pas à cette longueur d'onde.

A titre d'exemple, les spectres des suspensions et des filtrats correspondants après 24 heures de mélange sont illustrés Figure IV.17 pour une silice SP390 greffée extrayant Cu^{2+} .

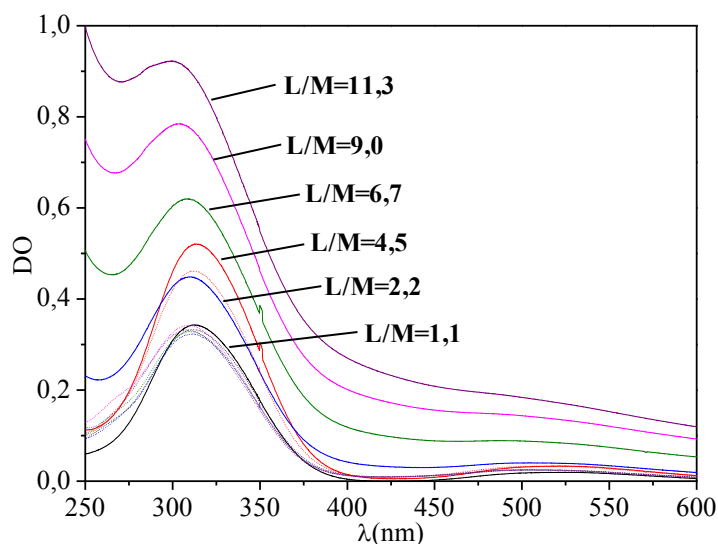


Figure IV.17 : Spectres UV-visible des suspensions de SP390 greffée par le cyclame extrayant Cu^{2+} et des filtrats correspondants 24 heures après mélange. Traits pleins = suspensions ; pointillés = filtrats ; $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 50 \mu\text{M}$; $\text{pH} = 5,90 \pm 0,06$; tampon acétate 0,1 M.

L'analyse des filtrats témoigne de la présence des complexes Cu^{2+} -cyclame en solution. Ceci montre que les complexes formés sur silice en suspension colloïdale ou le greffage du ligand ne sont pas chimiquement stables malgré l'utilisation du dérivé cyclame *N*-bisilylé. Les travaux de Goubert-Renaudin nous ont pourtant conduits à privilégier cet organosilane par rapport aux dérivés mono- et tétrasilylé car il offre sur gel de silice (K60) le meilleur compromis entre résistance chimique et extraction de cations métalliques [140].

La bande d'absorbance maximale du complexe dans l'eau à 310 nm ne varie pas contrairement à celle du complexe immobilisé sur silice qui varie avec le rapport $[\text{LH}_2^{2+}]_0/[\text{Cu}^{2+}]_0$. L'environnement du complexe est donc sensible au rapport ligand/métal.

Afin de simplifier la lecture des spectres UV-visible obtenus pour les trois temps de mélange étudiés, l'évolution au cours du temps de la densité optique des suspensions de silices SP200 et SP390 greffées extrayant Cu^{2+} et les filtrats correspondants est illustrée Figure IV.18. Les différentes densités optiques ont été relevées à 310 nm.

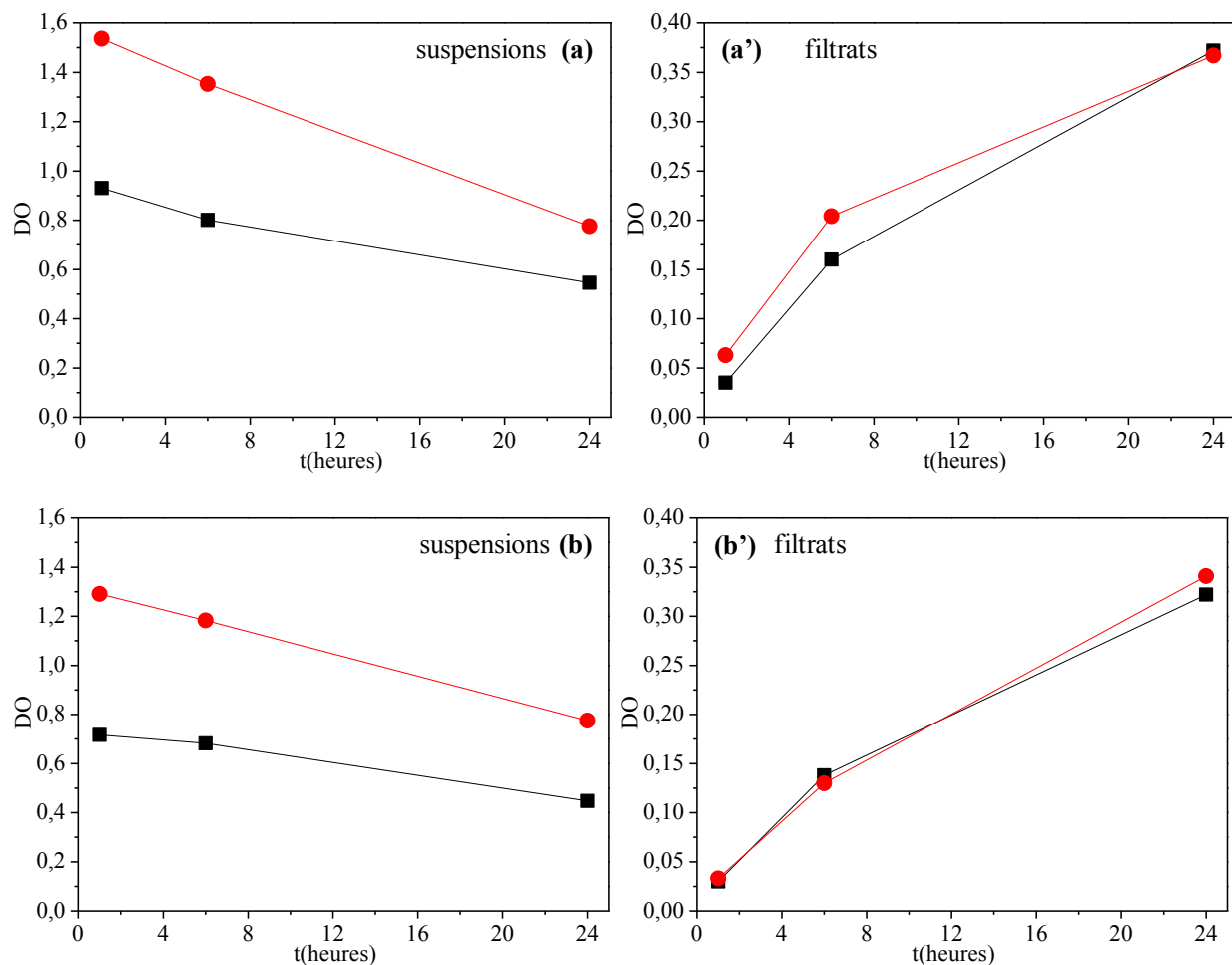


Figure IV.18 : Evolution de la densité optique des suspensions de SP200 et SP390 complexées avec Cu^{2+} et des filtrats correspondants au cours du temps pour différents rapports ligand/métal. (a) et (a') SP200-cyclame, (●) L/M = 8, (■) L/M = 4 ; (b) et (b') SP390-cyclame, (●) L/M = 9, (■) L/M = 4,5 ; $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 50 \mu\text{M}$; pH = 5,90 ± 0,06 ; tampon acétate 0,1 M ; $\lambda = 310 \text{ nm}$.

La variation de la densité optique coïncide avec la diminution de la quantité de Cu^{2+} extrait au cours du temps. A mesure que le temps de mélange augmente, la densité optique des filtrats s'intensifie pendant que celle des suspensions décroît.

La densité optique du complexe relargué en solution ne varie pas suivant le rapport ligand/métal au cours du temps. La vitesse de relargage du complexe est la même quel que soit le rapport $[\text{LH}_2^{2+}]_0/[\text{Cu}^{2+}]_0$ qui nous le rappelons a été obtenu à $[\text{Cu}^{2+}]_0$ constante. La quantité de ligand n'a donc vraisemblablement aucun effet sur la vitesse de relargage.

Plus le rapport ligand/métal est grand, plus la diminution de la densité optique de la suspension est importante à mesure que le temps augmente. A titre d'exemple, nous constatons une diminution de 0,5 unité DO à L/M = 9 et de 0,2 unité DO à L/M = 4,5 pour la

silice SP390 greffée par le cyclame (Figure IV.18). En revanche, les densités optiques des filtrats ne conduisent pas à cet écart de DO.

Différentes hypothèses peuvent expliquer cette différence :

- l'évolution de la densité optique a été observée à 310 nm alors que le déplacement de la bande d'absorbance maximale du complexe immobilisé sur silice en fonction du rapport ligand/métal justifie un environnement qui pourrait être perturbé par la présence du complexe relargué en solution ;

- le ligand n'absorbant pas à cette longueur d'onde, rien n'exclut qu'il ne se retrouve lui aussi en solution et il nous est difficile dans ce cas d'évaluer le rapport ligand libre/métal.

Afin de mieux décrire la cinétique de relargage du cyclame greffé, une suspension de silice fonctionnalisée complexant Cu^{2+} pour $[\text{LH}_2^{2+}]_0/[\text{Cu}^{2+}]_0 = 0,2$ ainsi que différents filtrats résultant d'ultrafiltrations successives ont été analysés par UV-visible en fonction du temps.

La variation au cours du temps de la densité optique d'une suspension de silice SP390 greffée extrayant du cuivre et des filtrats obtenus est représentée Figure IV.19.

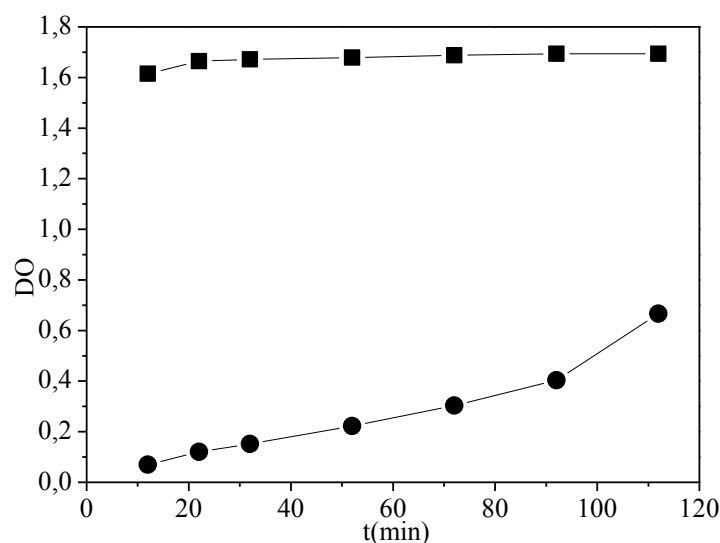


Figure IV.19 : Evolution au cours du temps de la densité optique d'une suspension de silice SP390 greffée par le cyclame extrayant Cu^{2+} et des filtrats correspondants. (■) suspension de silice complexée ; (●) complexe en solution ; suspension silice = $0,5 \text{ g.L}^{-1}$; SP390-cyclame à $0,45 \text{ mmol/g}$; $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 10^{-3} \text{ M}$; pH = 5,85 ; tampon acétate 0,1 M.

L'augmentation de la densité optique du filtrat au cours du temps indique que le relargage du complexe libre en solution est lent mais accentué avec un excès de cuivre. Après une heure de mélange, la densité optique est dans ce cas supérieure à celle observée pour des rapports $[\text{LH}_2^{2+}]_0/[\text{Cu}^{2+}]_0 = 4,5$ et 9.

La présence du cation métallique ne permet donc pas de stabiliser le complexe sur silice ce qui aurait pu limiter le relargage de ce dernier en phase aqueuse.

Le relargage prend donc des heures mais reste néanmoins nuisible à l'étude de l'extraction de cuivre à l'équilibre. La cinétique de complexation par le cyclame en solution aqueuse étant beaucoup plus rapide (quelques minutes), nous étudierons la cinétique de complexation de cuivre par le cyclame greffé sur silice sans prendre en compte cette dégradation.

3.3.2. Stabilité chimique des nanoparticules greffées par le cyclame

Outre le relargage des complexes Cu^{2+} -cyclame greffé en solution, nous avons étudié la stabilité chimique des silices fonctionnalisées en suspension colloïdale en mesurant la quantité de silicium libéré lors de l'extraction de Cu^{2+} .

La libération du silicium, qui rend compte de la dégradation de la silice, peut provenir de deux phénomènes :

- la libération de l'organosilane induite par l'hydrolyse de la liaison siloxane qui le relie à la charpente silicatée ;
- la dissolution de la silice.

Suivre la libération du silicium en solution va nous permettre de déterminer l'origine de la dégradation des silices greffées par le cyclame.

Ainsi le silicium a été quantifié dans les filtrats après 1 et 6 heures de mélange pour une quantité croissante en silice modifiée.

Les résultats représentant la concentration de silicium libéré en fonction de la concentration initiale de silice sont présentés Figure IV.20.

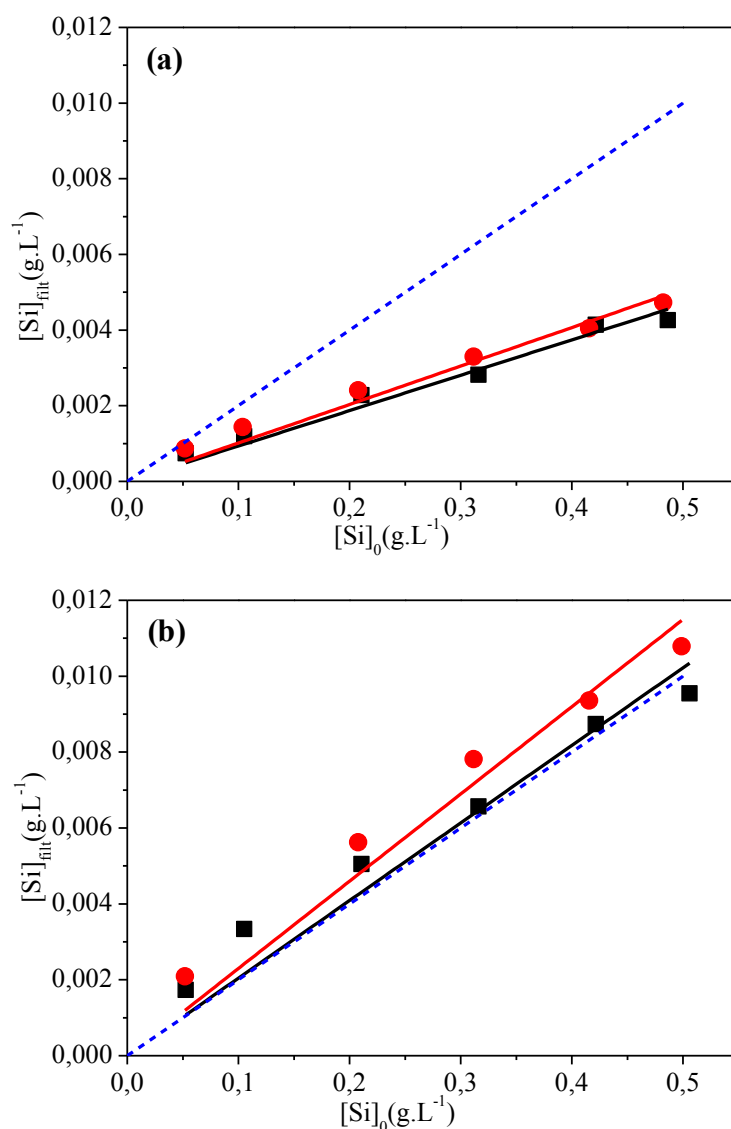


Figure IV.20 : Evolution de la quantité de silicium libéré en solution au cours de l'extraction de Cu^{2+} en fonction de la quantité initiale de silicium. (a) après 1 h de mélange ; (b) après 6 h de mélange. (■) SP200-cyclame ; (●) SP390-cyclame ; (---) courbe obtenue pour les silices non modifiées à partir du pourcentage (Figure IV.11). $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 50 \mu\text{M}$; $\text{pH} = 5,90 \pm 0,06$; tampon acétate 0,1 M.

La quantité de silicium libéré en solution est d'autant plus importante que la concentration initiale en silice est grande. Comme précédemment observé pour la 5Ph8HQ greffée, le relargage du silicium est proportionnel à la quantité de silice introduite.

Les silices SP200 et SP390 libèrent une quantité de silicium qui augmente au cours du temps comme l'illustrent les pentes des courbes après 1 et 6 heures de mélange.

Toutefois, après une heure de mélange, la perte de silicium est inférieure à celle observée dans le cas des silices non modifiées représentée par la droite en pointillé obtenue sur la base du

pourcentage calculé à pH = 5,9. Au bout de six heures, cette perte reste comparable à celle obtenue pour les silices non modifiées.

L'origine de la dégradation des silices ne peut pas être clairement identifiée dans le cas du cyclame. Elle est due non seulement à l'hydrolyse de la liaison siloxane qui lie le greffon à la silice mais également à une faible dissolution de la silice.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'extraction de Cu^{2+} et de Ni^{2+} par la 5Ph8HQ puis le cyclame immobilisés sur silice en suspension colloïdale. L'aptitude des silices organo-modifiées à extraire des espèces métalliques à des niveaux de concentration de l'ordre du micromolaire a été démontrée.

Les propriétés complexantes de la 5Ph8HQ greffée sur nanoparticules de silice dispersées en phase aqueuse se sont avérées très satisfaisantes notamment dans le cas du Cu^{2+} pour lequel il a été obtenu des rendements d'extraction supérieurs à 90 %.

Les résultats obtenus pour la 5Ph8HQ solubilisée dans des micelles neutres ont permis de mettre en évidence une capacité d'extraction comparable entre les deux milieux microhétérogènes. Pour nos silices, le volume de la phase dispersée reste très inférieur à celui des micelles.

Les simulations des courbes d'extraction et les déductions concernant le type et la stœchiométrie des complexes formés ont été possibles. La coordination du cation métallique par la 5Ph8HQ aboutit à un complexe 1:1 sur silice en suspension colloïdale mais également en solution micellaire. L'extraction par solvant pour laquelle nous avons observé une stœchiométrie comparable au milieu homogène montre que la formation du complexe 1:1 est propre aux milieux microhétérogènes étudiés.

Les valeurs des constantes d'extraction sur silice colloïdale ou en milieu micellaire indiquent que l'extraction augmente dans l'ordre $\text{Ni} < \text{Cu}$. Par ailleurs, la détermination de ces constantes a permis de définir, en fonction de la nature du milieu microhétérogène, l'ordre de stabilité suivant : silices greffées dispersées < micelles neutres.

L'étude de stabilité des complexes témoigne de l'intégrité chimique de la 5Ph8HQ après son greffage sur silice. Elle a également souligné l'intérêt d'une phase solide en lieu et place des micelles puisque la perte de tensio-actif en solution présente un caractère toxique contrairement au silicium relargué dans le filtrat.

En revanche, l'étude de l'extraction de Cu^{2+} par le cyclame greffé fait apparaître une limitation due au relargage continu du greffon en solution.

Les travaux réalisés dans le cadre du Doctorat de Stéphanie Goubert-Renaudin avaient déjà évoqué le relargage du cyclame en solution dans le cas de gels de silice (K60) et silices mésostructurées (SBA15) [236]. Il n'est donc surprenant d'observer la présence de complexes en solution même si l'on pouvait espérer une meilleure stabilité sur silice en suspension colloïdale en choisissant le greffon le plus stable.

Il est cependant intéressant de constater que la capacité d'extraction de Cu^{2+} demeure satisfaisante pour des temps courts.

Chapitre V – Cinétiques de complexation d'espèces métalliques sur silice greffée en suspension colloïdale

1. Introduction

Les techniques d'extraction sur phase solide sont gouvernées par les phénomènes d'adsorption au cours desquels l'adsorption de la solution vers la phase solide est limitée soit par la diffusion soit par la réaction chimique. Le principal objectif de ce chapitre est de déterminer l'étape limitante de la réaction et d'aboutir à un modèle cinétique visant à expliquer la réactivité des extractants greffés.

Pour atteindre cet objectif, les cinétiques de complexation de Cu^{2+} et de Ni^{2+} par la 5Ph8HQ et le cyclame greffés sur silice SP200 et SP390 en suspension colloïdale ont été étudiées et caractérisées.

Dans un premier temps, nous avons décrit la cinétique de complexation de Cu^{2+} et de Ni^{2+} par la 5Ph8HQ greffée sur nanoparticules de silice dispersées. L'influence de différents paramètres sur la cinétique tels que le pH, la force ionique, la nature du contre-ion, la quantité de ligand greffé a été également commentée. Sur la base du schéma réactionnel retenu, ainsi que des hypothèses qui ont été formulées au cours du travail expérimental, nous avons proposé le modèle cinétique le plus approprié à nos données expérimentales. Nous avons aussi comparé la cinétique sur phase solide à celle observée pour le même extractant solubilisé dans des micelles classiques.

La seconde partie de ce chapitre a été consacrée à la cinétique de complexation de Cu^{2+} par le cyclame greffé sur silice en suspension colloïdale. Le modèle cinétique proposé a été ensuite interprété et discuté pour le second extractant.

2. Cinétiques de complexation de Cu^{2+} et de Ni^{2+} par la 5Ph8HQ greffée sur silice

2.1. Conditions expérimentales retenues pour l'étude des cinétiques

La cinétique de complexation de Cu^{2+} et de Ni^{2+} par la 5Ph8HQ greffée a été étudiée par la spectrophotométrie à écoulement bloqué (« Stopped Flow »). Une suspension de silice organo-modifiée initialement à 2 g.L^{-1} est successivement mélangée à différentes solutions de cation métallique. Nous avons systématiquement considéré les concentrations en métal plus

de 10 fois plus grandes que la concentration de ligand calculée par rapport au volume total de la solution. L'objectif était de se placer dans des conditions de pseudo-1^{er} ordre du point de vue cinétique. La formation des complexes a été suivie à $\lambda = 430$ nm pour Cu^{2+} et $\lambda = 450$ et 475 nm pour Ni^{2+} en mesurant l'augmentation de la densité optique du mélange en fonction du temps.

Toutes les expériences ont été réalisées à 25°C . Pour chaque série d'expérience, trois à cinq acquisitions cinétiques ont été moyennées.

Des expériences témoins ont été menées afin de vérifier que la variation de densité optique n'est pas influencée par une perturbation de la suspension colloïdale induisant une variation de la densité optique. Deux cas ont été envisagés :

- en remplissant une seringue avec une suspension de silice modifiée et l'autre avec de l'eau. Dans ce cas, aucune variation significative de la densité optique n'a été observée après le temps de mélange et sur une gamme de temps de 50 ou 100 secondes ;
- en remplaçant l'eau de la deuxième seringue par une solution de NaCl ou CH_3COONa à 0,1 M. Nous avons constaté une légère déviation de la densité optique représentant moins de 10 % de l'amplitude de la variation de la densité optique accompagnant la complexation sur une durée de 1 à 5 secondes. De petites variations du pH, entraînant des réarrangements au niveau local et/ou à une perturbation de l'état colloïdal des chapelets de nanoparticules induisant une variation de l'environnement du complexant et par suite une variation du coefficient d'extinction molaire, peuvent être à l'origine de ce phénomène.

2.2. Analyses des courbes expérimentales de « Stopped Flow »

2.2.1. Réaction nickel-5Ph8HQ greffée

L'évolution dans le temps de la formation du complexe 5Ph8HQ/Ni(II) sur silice en suspension colloïdale aboutit à la courbe typique Figure V.1.

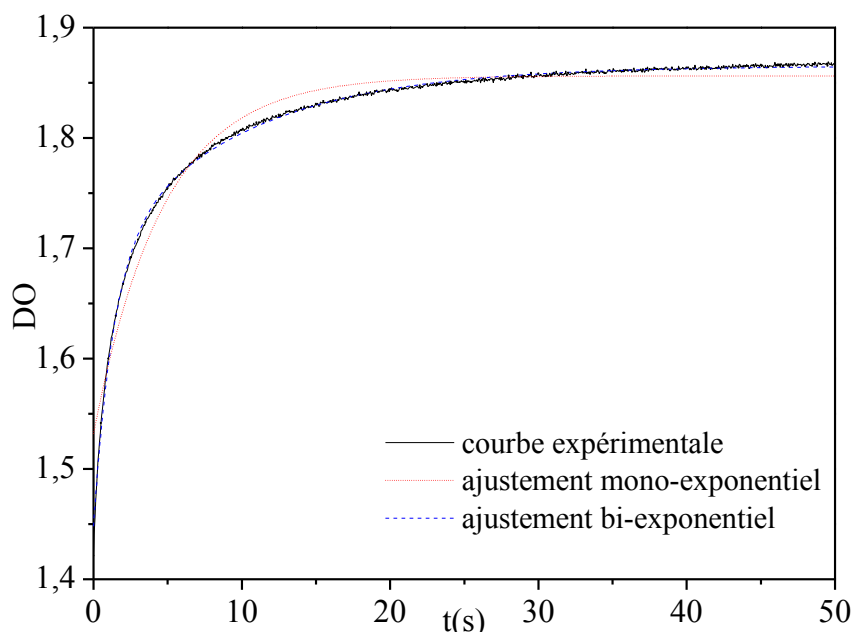


Figure V.1 : Courbe de « Stopped Flow » pour la réaction d'ions Ni^{2+} avec la 5Ph8HQ greffée sur silice SP200 en suspension colloïdale. $\text{pH} = 4,01$; concentration silice modifiée = 1 g.L^{-1} ; silice greffée à $0,13 \text{ mmol/g}$; $[\text{Ni}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\lambda = 450 \text{ nm}$.

La variation de la densité optique du complexe 5Ph8HQ/Ni(II) n'est pas celle escomptée dans des conditions de pseudo-1^{er} ordre ($[\text{Ni}^{2+}]_0 > 10 [\text{LH}]_0$). En effet, l'équation de vitesse intégrée s'écrivant :

$$[\text{LNi}_{int}^+]_t = [\text{LNi}_{int}^+]_{eq} (1 + \exp(-k_{obs}t)) \quad (\text{Equation V.1})$$

en prenant en compte le coefficient d'extinction molaire de l'extractant (ou la différence des coefficients molaires si le ligand absorbe à la longueur d'onde choisie), la complexation de Ni^{2+} par l'extractant devrait donner lieu à une variation mono-exponentielle de la densité optique en fonction du temps.

Le lissage des courbes expérimentales est très bon avec la courbe théorique représentative d'une fonction bi-exponentielle. Lisser avec une fonction bi-exponentielle sous-entend utiliser 5 paramètres ajustables, ce qui permet d'ajuster à peu près n'importe quelle courbe expérimentale. Nous nous sommes donc attachés à justifier cette manière de faire. Différentes hypothèses peuvent être évoquées :

- la formation d'un complexe 5Ph8HQ/Ni(II) 2:1 sur silice en suspension colloïdale. Cette possibilité a été écartée lors des études thermodynamiques. S'il existait deux types de site de réaction distincts à la surface des nanoparticules de silice, chacun des sites serait ici caractérisé par sa propre vitesse de complexation expliquant la variation bi-exponentielle de la densité optique ;

- l'étape limitante ne serait pas réactionnelle mais diffusionnelle. C'est aussi une autre hypothèse qu'on ne peut pas rejeter à ce stade ;

- le détecteur ne serait pas linéaire puisque l'on se trouve dans une zone où la densité optique est supérieure à 1,5, ou encore, nous avons un phénomène de diffusion de la lumière qui se superpose à celui de l'absorbance.

2.2.2. Réaction cuivre-5Ph8HQ greffée

La courbe typique représentant la formation au cours du temps du complexe 5Ph8HQ/Cu(II) sur silice en suspension colloïdale est présentée Figure V.2.

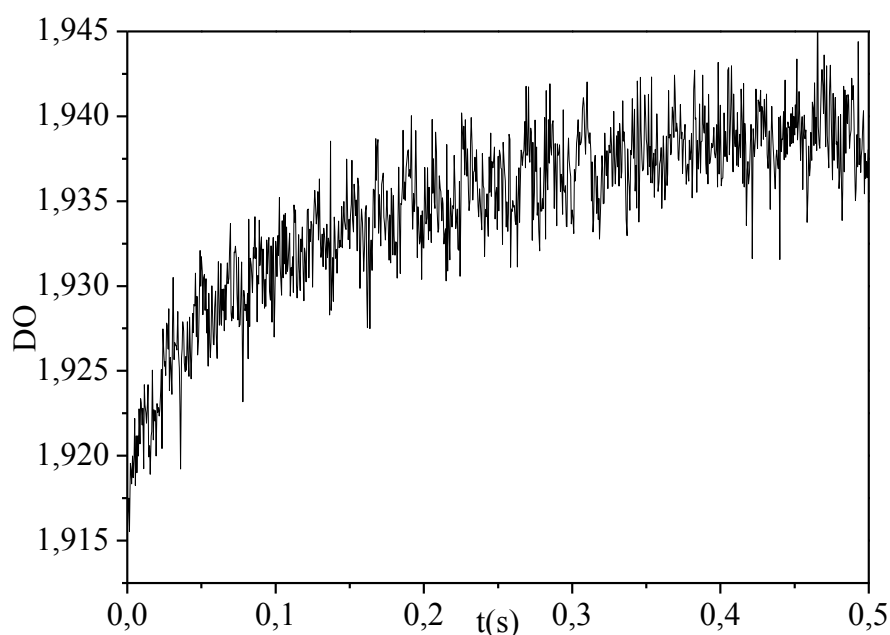


Figure V.2 : Courbe de « Stopped Flow » pour la réaction d'ions Cu^{2+} avec la 5Ph8HQ greffée sur silice SP200 en suspension colloïdale. $\text{pH} = 3,97$; concentration silice modifiée = 1 g.L^{-1} ; silice greffée à $0,13 \text{ mmol/g}$; $[\text{Cu}^{2+}] = 5.10^{-3} \text{ M}$; $\lambda = 430 \text{ nm}$.

Contrairement au nickel pour lequel on observe, dans les mêmes conditions, une différence de densité optique de 0,5 unité entre l'état initial et l'équilibre, la formation du complexe 5Ph8HQ/Cu(II) sur silice en suspension colloïdale conduit apparemment à une variation de densité optique de 0,02 unité. On peut remarquer que la valeur initiale de la densité optique est de 1,9 unité, ce qui est de l'ordre de la densité optique finale avec le nickel.

Ces résultats témoignent donc de l'extrême rapidité de la réaction de complexation de Cu^{2+} qui a lieu dans le temps de mélange du « Stopped Flow » ($< 5 \text{ ms}$) tout particulièrement parce que la courbe est non mono-exponentielle. La variation de la densité optique est non exploitable et l'équilibre est quasiment atteint lors du début de l'acquisition de données.

2.2.3. Effet de la nature de l'ion métallique

La complexation de Cu^{2+} par la 5Ph8HQ greffée n'a pas lieu à la même vitesse que celle de Ni^{2+} . La formation du complexe 5Ph8HQ/Cu(II) est manifestement plus de 100 fois plus rapide que celle du complexe 5Ph8HQ/Ni(II).

Cette analyse qualitative nous permet d'apporter les premiers éléments de réponse quant à la détermination de l'étape limitante de la réaction de complexation. Si cette dernière était limitée par la diffusion, on observerait la même vitesse quelle que soit la nature du cation métallique dès l'instant que ces cations auraient le même coefficient de diffusion. En revanche, dans le cas d'une limitation par la réaction chimique, la vitesse de complexation est directement liée à celle de l'échange d'une molécule d'eau dans la sphère de solvation de l'ion métallique et est par conséquent propre à celui-ci [273].

Dans notre cas, la vitesse de formation de complexe dépend de la nature du cation métallique et n'est donc pas limitée par la diffusion mais par la réaction chimique.

2.2.4. Linéarité du détecteur, loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert établit la proportionnalité entre l'absorbance A , la concentration C et l'épaisseur d'échantillon traversé l selon la relation suivante :

$$A = \varepsilon C l \quad \text{(Equation V.2)}$$

avec ε le coefficient d'extinction molaire de l'échantillon.

Le principal facteur qui modifie cette proportionnalité est la concentration. Si la solution est trop concentrée, il peut y avoir des interactions soluté-solvant voir soluté-soluté. La loi de Beer-Lambert n'est valable que dans un domaine limité d'absorbance.

D'autres cas tels que la formation de complexes dont la composition dépend de la concentration ainsi que les suspensions peuvent également engendrer une modification de la proportionnalité entre absorbance et concentration.

Nous nous sommes donc livrés à un certain nombre de vérifications d'essais visant initialement à éliminer les hypothèses pour l'explication de la forme inattendue de nos courbes de « Stopped Flow ». Dans un premier temps, la formation du complexe 5Ph8HQ/Ni(II) a été suivie à deux longueurs d'onde distinctes ($\lambda = 450$ et 475 nm).

Les courbes obtenues sont rassemblées Figure V.3.

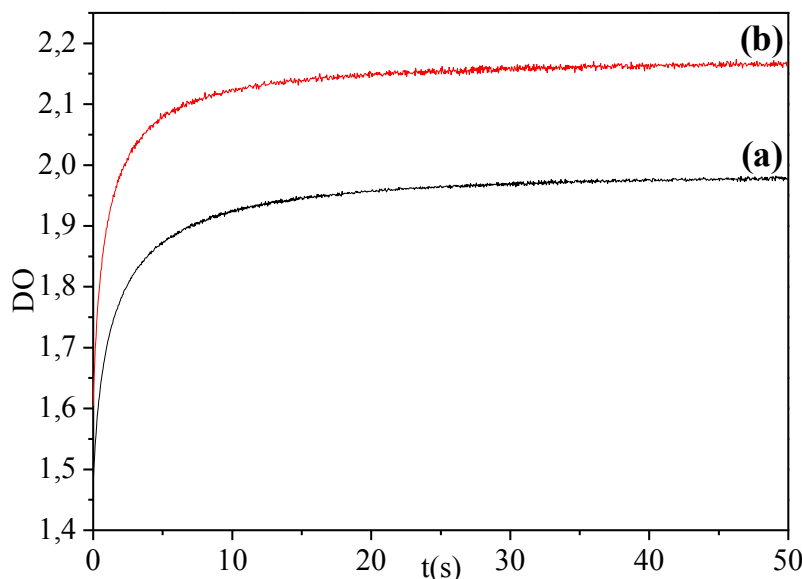


Figure V.3 : Courbes de « Stopped Flow » pour la réaction d'ions Ni^{2+} avec la 5Ph8HQ greffée sur silice en suspension colloïdale obtenues à $\lambda = 450$ (a) et 475 nm (b). $\text{pH} = 3,85$; concentration silice modifiée = 1 g.L^{-1} ; silice greffée à $0,13 \text{ mmol/g}$; $[\text{Ni}^{2+}] = 7.10^{-3} \text{ M}$.

L'allure des courbes de $\text{DO} = f(t)$ est identique à 450 et 475 nm. Par simple translation, les courbes se superposent assez l'une à l'autre pour être confondues. Cette superposition a été mise en évidence pour toutes les concentrations en ion métallique étudiées.

Au vu de ces résultats, la diffusion de lumière ne peut donc pas intervenir dans le signal de la complexation de cation métallique sur silice en suspension colloïdale puisque nous n'avons pas de différence de variation de densité optique entre les deux courbes.

Nous avons également fait quelques essais avec une cellule de mesure de 2 mm de pas optique. L'idée était ici aussi de montrer que l'allure « bi-exponentielle » des courbes n'était pas simplement un artefact.

Les courbes ont exactement la même allure avec un pas optique de 2 mm qu'avec un pas optique de 1 cm .

Nous avons tenté de nous assurer de la validité de la loi de Beer-Lambert dans notre cas. Pour ce faire, nous avons mesuré l'absorbance du complexe 5Ph8HQ/Ni(II) à différentes concentrations aux deux longueurs d'onde de travail ($\lambda = 450$ et 475 nm). La concentration du complexe (Figure V.4) a été déterminée après quantification par analyse ICP-AES des ions résiduels du filtrat résultant de l'ultrafiltration d'une suspension de nanoparticules complexant Ni^{2+} . La concentration de la silice est maintenue constante et égale à 1 g.L^{-1} tandis que celle des cations Ni^{2+} varie de 0 à $200 \text{ }\mu\text{M}$.

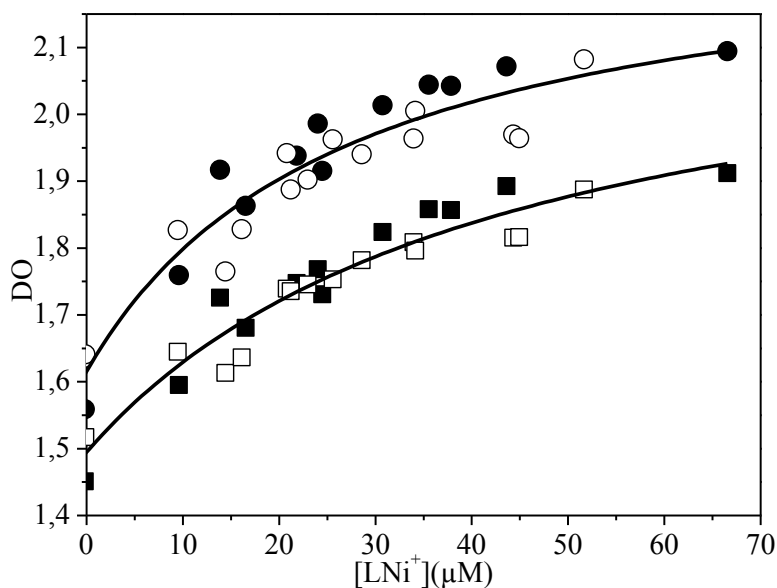


Figure V.4 : Evolution de la densité optique du complexe formé sur silice en suspension colloïdale en fonction de sa concentration déterminée à $[LH]_0$ constante et $[Ni^{2+}]_0$ variable. (■, □) $\lambda = 450$ nm ; (●, ○) $\lambda = 475$ nm ; (■, ●) SP200-5Ph8HQ ; (□, ○) SP390-5Ph8HQ ; pH = $3,89 \pm 0,09$.

Quelle que soit la longueur d'onde d'étude avec les deux silices organo-modifiées, l'absorbance du complexe 5Ph8HQ/Ni(II) formé sur silice en suspension colloïdale ne suit pas la loi de Beer-Lambert. Le comportement du complexe est étonnant puisque la loi de Beer Lambert est vérifiée pour une suspension de silice modifiée en l'absence de métal. Dans ce cas, l'absorbance est proportionnelle à une quantité de silice modifiée et dispersée par unité de volume.

Dans le cas de la réaction de complexation, il faut garder à l'esprit que la proportion de complexe est augmentée pour une quantité donnée de silice modifiée. L'écart à la loi de Beer-Lambert dans le cas d'une concentration de particules colloïdales dépendante du coefficient d'extinction molaire a été décrit dans la littérature [294-295] dans des conditions de concentrations très différentes des nôtres. Il a aussi été démontré que l'agrégation de particules de Fe_3O_4 induit des écarts à la loi de Beer-Lambert [296].

Néanmoins, à notre connaissance, la variation du coefficient d'extinction molaire pour des espèces dont l'agrégation et la quantité d'agrégats sont maintenues constantes, comme c'est le cas ici, n'a pas encore été décrite.

Pour prendre en compte ce phénomène, nous avons donc été contraints de procéder de manière empirique. L'équation suivante est la plus simple qui permette un lissage des points expérimentaux de la Figure V.4.

$$DO = A + \frac{B[LNi_{int}^+]}{1+C[LNi_{int}^+]} \quad \text{(Equation V.3)}$$

Les valeurs des paramètres A, B et C sont consignées dans le tableau suivant :

Tableau V.1 – Paramètres A, B et C de la loi de densité optique.

Paramètre	Longueur d'onde	
	450 nm	475 nm
A	1,62 ± 0,02	1,50 ± 0,02
B (10 ⁴ L.mol ⁻¹)	2,51 ± 0,50	1,66 ± 0,27
C (10 ⁴ L.mol ⁻¹)	3,73 ± 1,07	2,34 ± 0,65

2.3. Schéma réactionnel

Nous proposons le schéma réactionnel Figure V.5 pour décrire la réaction de complexation de cations métalliques par la 5Ph8HQ greffée à l'interface solide-solution sur la base de cas précédemment rencontrés en milieux homogènes et/ou micellaires [297-298].

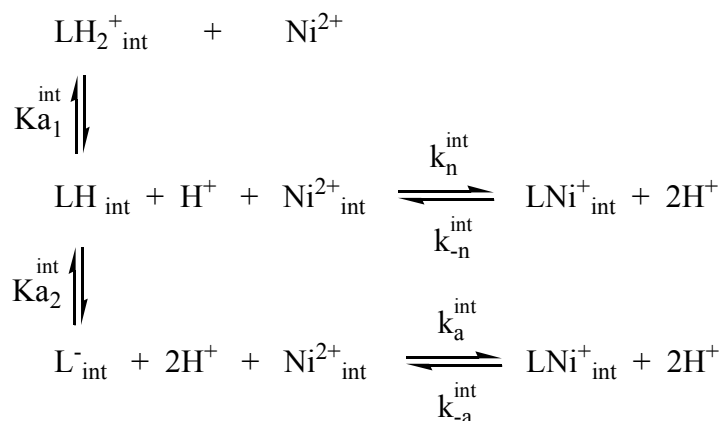


Figure V.5 : Schéma cinétique de la complexation de Ni²⁺ par la 5Ph8HQ greffée sur silice en suspension colloïdale.

Ka_1^{int} et Ka_2^{int} étant les constantes apparentes d'acidité de la 5Ph8HQ greffée, la protonation du ligand est supposée être très rapide par rapport à la complexation de cations métalliques. Contrairement à ce qui a été montré en solution micellaire [297], le ligand étant ici greffé de manière covalente à une particule solide, la réaction nécessite que l'ion métallique atteigne l'interface.

2.3.1. Ordre et vitesse de réaction

Toutes les expériences ont été menées à pH constant dans des conditions de pseudo-1^{er} ordre avec $[Ni^{2+}]_0 > 10 [LH]_0$ permettant ainsi de considérer que $[Ni^{2+}] = [Ni^{2+}]_0$. Dans ces conditions, la loi de vitesse peut être simplifiée puisqu'il y a dégénérescence de l'ordre global de la réaction (ici de 2) par rapport au réactif en excès.

D'après le mécanisme réactionnel Figure V.5 et sous conditions de pseudo-1^{er} ordre, la loi de vitesse peut s'écrire :

$$v = \left(k_n^{int} + k_a^{int} \frac{Ka_2^{int}}{[H^+]} \right) [LH_{int}][Ni^{2+}]_0 - \left(k_{-n}^{int}[H^+] + k_{-a}^{int} \right) [LNi_{int}^+] \quad (\text{Equation V.4})$$

2.3.2. Constantes de vitesse observée, apparente et réelle

Afin d'exprimer la constante de vitesse observée qui permet de rendre compte de la vitesse à laquelle la réaction se déroule réellement dans les conditions données, nous devons considérer à la fois les constantes thermodynamiques et cinétiques.

L'intégration de la loi de vitesse (Equation V.4) conduit à l'Equation V.1 avec :

$$k_{obs} = \left(k_n^{int} + k_a^{int} \frac{Ka_2^{int}}{[H^+]} \right) [Ni^{2+}]_0 + \left(k_{-n}^{int}[H^+] + k_{-a}^{int} \right) \quad (\text{Equation V.5})$$

Dans ces équations, en dépit du fait que la réaction ait lieu strictement à l'interface, nous calculons les concentrations des espèces mises en jeu par rapport au volume total de la solution. Ceci représente une simplification indispensable puisqu'il est difficile de définir le volume du domaine interfacial. En effet, les « vraies » concentrations des espèces présentes à l'interface, c'est-à-dire, les concentrations locales des différentes espèces, ne sont pas accessibles. Par conséquent, les constantes de vitesse sont elles-mêmes relatives au volume global.

A pH constant, la constante de vitesse observée peut être simplifiée et décrite par la relation suivante :

$$k_{obs} = k_f^{app} [Ni^{2+}]_0 + k_d^{app} \quad (\text{Equation V.6})$$

avec k_f^{app} la constante de formation apparente du complexe et k_d^{app} sa constante de dissociation apparente.

2.3.3. Validation du modèle cinétique

La fonction résultant de la combinaison de la loi de vitesse intégrée (Equation V.1) et de la variation de la densité optique en fonction de la concentration en complexe (Equation V.3) est :

$$DO = A + \frac{B[LNi_{int}^+]_{eq} (1+\exp(-k_{obs}t))}{1+C[LNi_{int}^+]_{eq} (1+\exp(-k_{obs}t))} \quad (\text{Equation V.7})$$

Les premiers essais de lissage ont mis en évidence des problèmes d'ajustement liés à la forme mathématique de la courbe théorique : quand les lissages obtenus sont parfaits, ceux-ci conduisent à des valeurs sans signification physique pour les paramètres ajustables étudiés ($A, B, C, k_{obs}, [LNi_{int}^+]$). Une autre stratégie consiste à imposer des valeurs A, B, C telles que celles du Tableau V.1. Cela aboutit à des courbes théoriques dont l'ajustement aux données expérimentales est visiblement moins bon (avec des résidus $\Sigma\chi^2$ plus élevés) mais qui permet de dégager des paramètres dont les valeurs ont une signification physique acceptable si l'on considère que l'on n'a qu'un seul paramètre ajustable.

La maîtrise des conditions expérimentales est difficile avec les suspensions de SP200 et SP390. Si l'on regarde la Figure V.4, on comprend que l'on doit admettre une incertitude sur les paramètres A, B et C d'un essai à l'autre. Une prise en compte de cette incertitude est compliquée à mettre en œuvre.

Finalement, nous avons retenu le protocole suivant : toutes les courbes expérimentales d'une silice donnée, c'est-à-dire aux deux longueurs d'onde et aux diverses concentrations en ion métallique, sont lissées en une fois avec pour seuls paramètres ajustables $[LNi_{int}^+]$ et k_{obs} pour chaque $[Ni^{2+}]_0$. Les valeurs des paramètres A, B et C sont celles du Tableau V.1 pour chacune des longueurs d'onde.

Dix courbes expérimentales indépendantes sont donc lissées simultanément avec dix paramètres ajustés (5 $[LNi_{int}^+]$ et 5 k_{obs}). Les courbes théoriques sont évidemment moins bien ajustées aux données expérimentales contrairement au cas où plusieurs paramètres sont ajustés au coup par coup. Par ailleurs, cette manière de faire apporte une plus grande cohérence dans le traitement de données et permet d'étudier les variations d'une donnée à l'autre de façon fiable.

Dans la Figure V.6, sont rassemblées des courbes de « Stopped Flow » ainsi que les ajustements résultant de cette procédure de lissage.

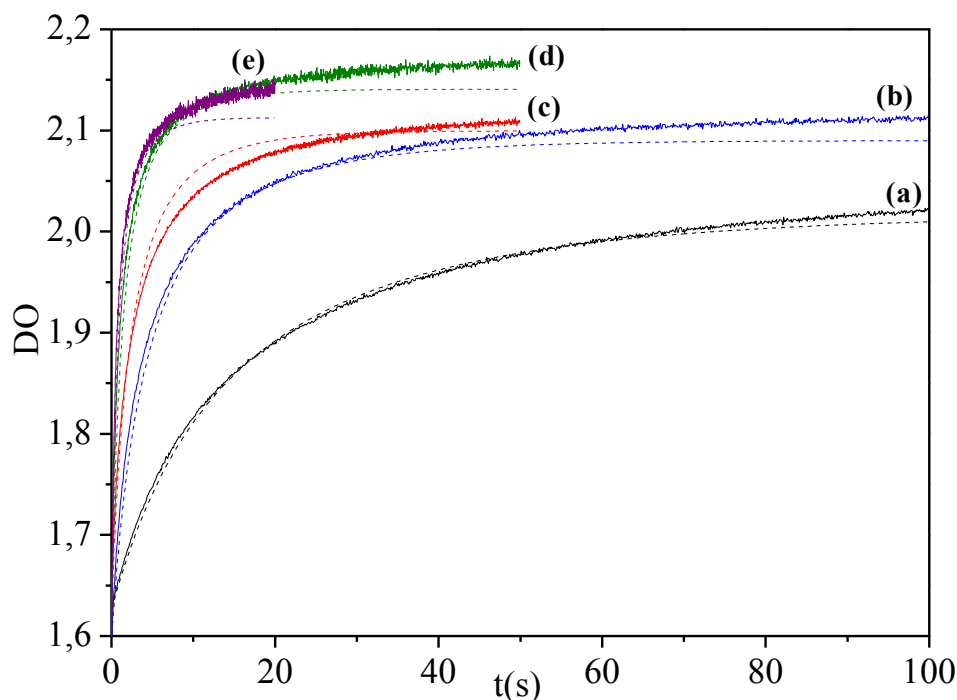


Figure V.6 : Courbes de « Stopped Flow » ajustées pour la réaction d'ions Ni^{2+} avec la 5Ph8HQ greffée sur silice en suspension colloïdale. $\text{pH} = 3,87 \pm 0,09$; concentration silice modifiée = 1 g.L^{-1} ; silice greffée à $0,13 \text{ mmol/g}$; $[\text{Ni}^{2+}] = 1.10^{-3} \text{ M}$ (a), 3.10^{-3} M (b), 5.10^{-3} M (c), 7.10^{-3} M (d), 1.10^{-2} M (e).

2.4. Influence de la concentration en réactifs sur les constantes observées

2.4.1. Concentration de la 5Ph8HQ greffée

D'après l'expression de la constante de vitesse observée (Equation V.4) à pH constant, cette dernière ne dépend que de la concentration initiale en ion métallique lorsque ce dernier est en grand excès. Dans notre étude, le ligand est très localisé, en dépit d'une concentration faible par rapport au volume total.

Nous nous sommes assurés de l'indépendance de la constante de vitesse vis-à-vis de la concentration initiale en ligand. Nous avons ainsi déterminé la constante de vitesse observée en ne faisant varier que la concentration initiale de la 5Ph8HQ greffée.

Les valeurs des constantes sont regroupées dans le Tableau V.2.

Tableau V.2 – Influence de la concentration de la 5Ph8HQ greffée sur la vitesse de formation de complexe. pH = 3,90 ± 0,04 ; concentration silice modifiée= 1 g.L⁻¹ ; λ = 450 nm.

[Ni ²⁺](M)	SP200-5Ph8HQ		SP390-5Ph8HQ	
	Taux de greffage (mmol/g)	k _{obs} (s ⁻¹)	Taux de greffage (mmol/g)	k _{obs} (s ⁻¹)
10 ⁻²	0,07	0,35	0,13	0,41
	0,13	0,32	0,04	0,46

Quelle que soit la taille de la silice, les constantes de vitesse observées ne diffèrent pas significativement avec le taux de greffage. Par conséquent, nous pouvons affirmer, sur la base de ces résultats, que la vitesse de complexation ne dépend pas de la concentration initiale en ligand dans les conditions expérimentales choisies.

2.4.2. Concentration de l'ion métallique

D'après l'Equation V.6, une variation linéaire de la constante de vitesse observée devrait être observée à pH constant en faisant varier la concentration en ion métallique, la pente étant la constante de formation apparente du complexe et l'ordonnée à l'origine sa constante de dissociation apparente.

Afin d'étudier l'influence de la concentration en ion métallique sur la vitesse de complexation, deux approches ont été envisagées :

- dans un premier cas, l'augmentation de la force ionique engendrée par celle de la concentration en ion métallique n'a pas été compensée ;
- dans une seconde approche, toutes les expériences ont été réalisées à force ionique imposée et constante.

2.4.2.1. A force ionique non contrôlée

La concentration en cation métallique variant d'une expérience à l'autre, la force ionique est de ce fait modifiée. Dans ces conditions, la variation de la constante de vitesse observée en fonction de la concentration en métal (Figure V.7) est la suivante :

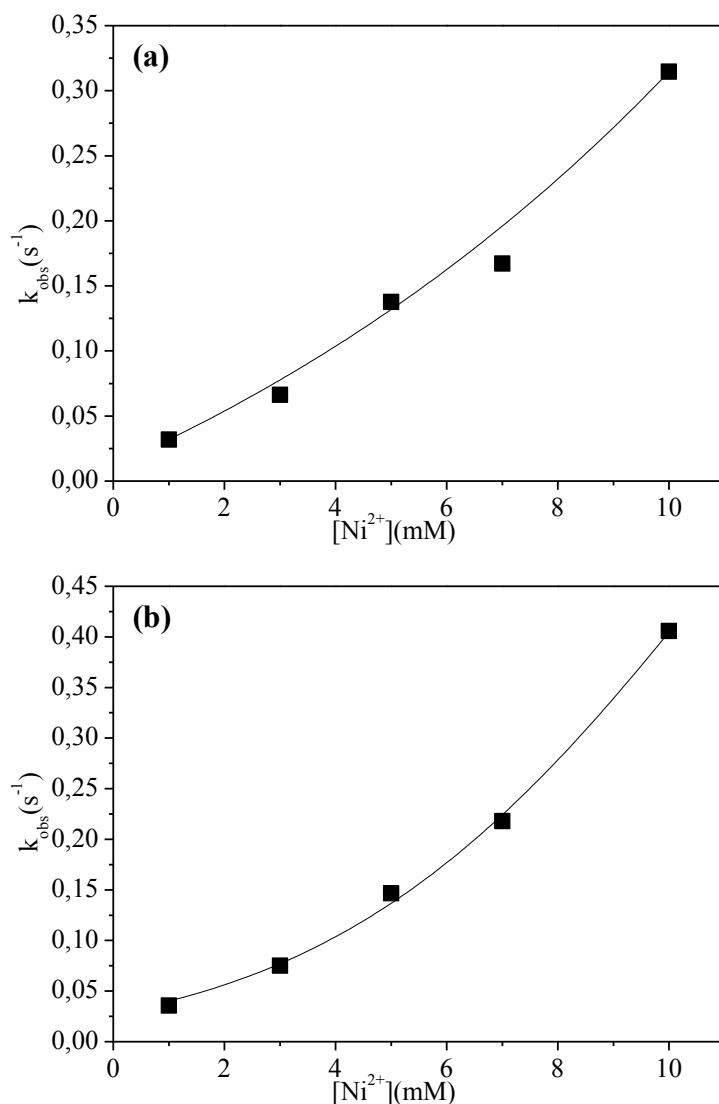


Figure V.7 : Constantes de vitesse observée de complexation de Ni^{2+} par les silices fonctionnalisées par la 5Ph8HQ en fonction de la concentration en nickel. (a) SP200-5Ph8HQ ; (b) SP390-5Ph8HQ ; concentration silice modifiée = 1 g.L⁻¹ ; silice greffée à 0,13 mmol/g ; pH = 3,89 ± 0,07.

L'évolution de la constante de vitesse observée n'est pas celle escomptée. Cette dernière ne varie pas linéairement en fonction de la concentration initiale en ion métallique.

Un tel comportement a déjà été décrit pour des extractants hydrophobes dans des micelles de CTA⁺ [299]. Ceci avait alors été attribué à un effet électrostatique sur la concentration locale des ions métalliques qui ne varierait pas proportionnellement avec la concentration globale pour de faibles forces ioniques.

2.4.2.2. A force ionique contrôlée

Nous avons également étudié l'influence de la concentration en ion métallique sur la vitesse de complexation à force ionique constante afin de minimiser les perturbations qui pourraient altérer la concentration locale des ions. La force ionique a été ajustée en ajoutant des quantités variables de CaCl_2 pour que $[\text{Ni}^{2+}]_0 + [\text{Ca}^{2+}]_0 = 10^{-2} \text{ M}$.

La sorption de calcium par la 5Ph8HQ greffée a été mise en évidence sur verre à porosité contrôlée à pH supérieur à 6 [181]. Néanmoins, nous avons pu vérifier qu'il n'y avait pas de complexation significative de calcium à l'équilibre dans nos conditions expérimentales.

La variation de la constante de vitesse observée en fonction de la concentration en nickel à force ionique contrôlée est ainsi illustrée Figure V.8.

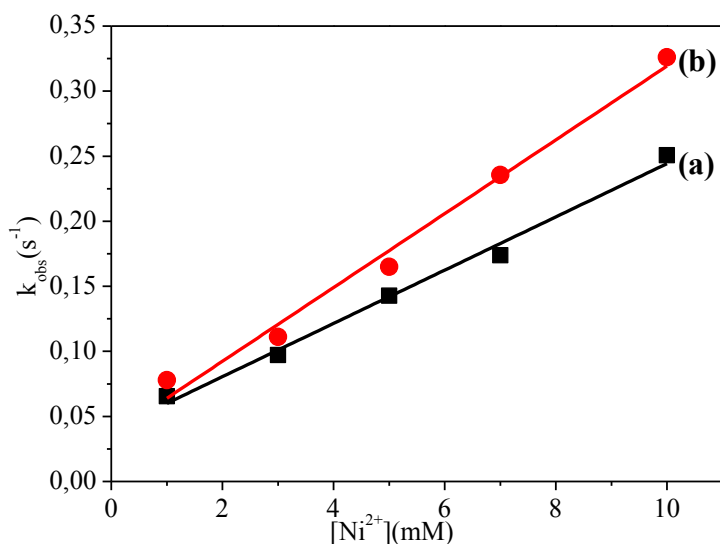


Figure V.8 : Constantes de vitesse observée de complexation de Ni^{2+} par les silices fonctionnalisées par la 5Ph8HQ en fonction de la concentration en nickel à force ionique constante. (a) SP200-5Ph8HQ ; (b) SP390-5Ph8HQ ; concentration silice modifiée = 1 g.L^{-1} ; silice greffée à $0,13 \text{ mmol/g}$; $\text{pH} = 3,91 \pm 0,08$.

Maintenir la force ionique constante en faisant varier la concentration en ion métallique conduit à une variation linéaire de la constante de vitesse observée. L'Equation V.6 peut donc être validée sur silice en suspension colloïdale.

Notre objectif étant de décrire les propriétés cinétiques de l'extractant greffé à des fins de dépollution dans des milieux dilués, nous n'avons pas fait de détermination systématique à force ionique contrôlée. D'autre part, l'augmentation de la force ionique entraîne une déstabilisation plus rapide de la suspension colloïdale.

Les valeurs des constantes de formation et de dissociation apparentes du complexe formé sur silice, pente et ordonnée à l'origine respectives des courbes obtenues, sont consignées dans le tableau suivant :

Tableau V.3 – Constantes de formation et de dissociation apparentes du complexe 5Ph8HQ/Ni(II) formé sur les silices SP200 et SP390 en suspension colloïdale.

Silice	k_f^{app} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k_d^{app} (s ⁻¹)	Coefficient de corrélation
SP200-5Ph8HQ	20,5 ± 1,1	0,04 ± 0,01	0,99
SP390-5Ph8HQ	28,4 ± 1,8	0,04 ± 0,01	0,98

2.5. Influence de la nature du contre-ion sur les constantes observées

Les constantes de vitesse observées de formation du complexe 5Ph8HQ/Ni(II) sur silice en suspension colloïdale ont été déterminées en présence de deux contre-anions, l'acétate et le chlorure, afin d'évaluer l'impact de la nature chimique du contre-ion sur la vitesse de complexation.

Les différentes courbes (Figure V.9) représentant la variation de la constante de vitesse observée en fonction de la concentration en nickel pour chaque anion considéré permettent d'apprécier l'effet du contre-ion.

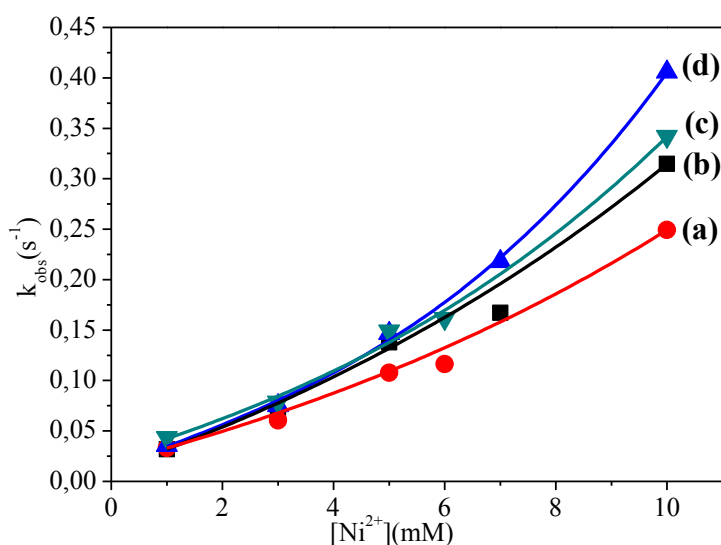


Figure V.9 : Constantes de vitesse observée de complexation de Ni²⁺ par les silices fonctionnalisées par la 5Ph8HQ en fonction de la concentration en nickel. Influence de la nature du contre-ion. SP200-5Ph8HQ avec NiCl₂ (a) et avec Ni(OAc)₂ (b) ; SP390-5Ph8HQ avec NiCl₂ (c) et avec Ni(OAc)₂ (d) ; concentration silice modifiée = 1 g.L⁻¹ ; silice greffée à 0,13 mmol/g ; pH = 3,87 ± 0,09.

Avec les deux types de silice, la réaction est légèrement plus rapide en présence de l'anion acétate qu'en présence de l'anion chlorure. Cette différence peut s'expliquer par le fait que l'acétate est un agent complexant faible mais plus puissant que le chlorure. Aussi, il n'est pas impensable de suspecter une pré-complexation partielle induisant une distorsion de la sphère de solvation du cation métallique qui peut être à l'origine d'une plus grande labilité des molécules d'eau autour de l'ion métallique [273]. Puisque le départ de la première molécule d'eau de la sphère interne de solvation est l'étape limitante de la complexation, il n'est pas surprenant d'observer une légère augmentation de la vitesse de réaction en considérant l'acétate au lieu du chlorure.

2.6. Influence du pH sur les constantes observées

L'expression de la constante de vitesse observée (Equation V.5) prenant en compte les constantes thermodynamiques, nous avons évalué l'influence du pH sur la vitesse de complexation de Ni^{2+} par la 5Ph8HQ greffée sur silice en suspension colloïdale.

Le domaine de pH considéré se situe entre 3 et 5.

La variation de la constante observée en fonction du pH est présentée Figure V.10.

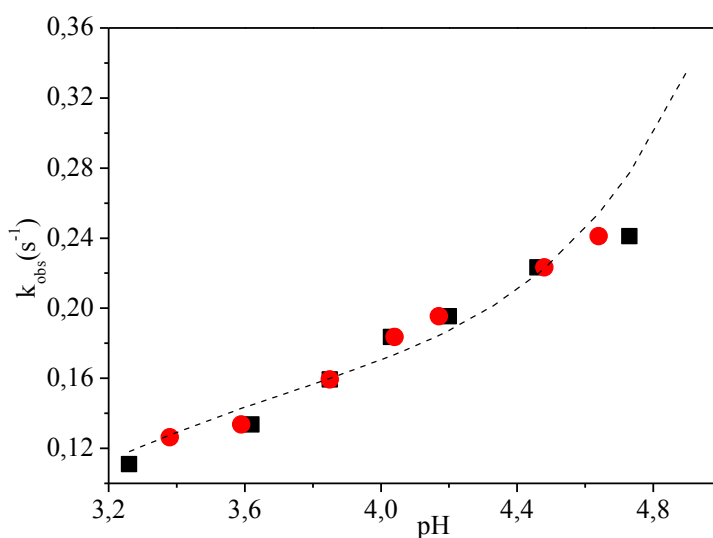


Figure V.10 : Constantes de vitesse observée de complexation de Ni^{2+} par les silices fonctionnalisées par la 5Ph8HQ en fonction du pH. (■) SP200-5Ph8HQ ; (●) SP390-5Ph8HQ ; concentration silice modifiée = 1 g.L^{-1} ; silice greffée à $0,13 \text{ mmol/g}$; $[\text{Ni}^{2+}] = 5.10^{-3} \text{ M}$; contre-ion acétate.

Dans le domaine de pH étudié, la formation du complexe 5Ph8HQ/Ni(II) sur silice en suspension colloïdale est d'autant plus rapide que le pH augmente.

Cependant, l'état d'ionisation de surface des silices doit être pris en considération dans ces mesures. En effet, bien que le potentiel de surface des silices modifiées soit toujours positif

entre pH 3 et 5, nous rappelons que celui des silices non modifiées est négatif à partir et au-delà de pH 4,2. L'information cinétique est dans ce cas biaisée puisque les silanols résiduels après greffage sont des sites potentiels de complexation. En dépit du fait que la complexation de l'ion peut être augmentée par la présence des silanols de surface, la variation de la constante de vitesse observée suit la courbe en pointillé obtenue à partir de l'Equation V.5. Nous avons pris en compte les pK_a^{int} de la 5Ph8HQ greffée sur silice colloïdale et en ajustant au mieux les valeurs des constantes k_n^{int} , k_a^{int} , k_{-n}^{int} , k_{-a}^{int} pour chaque valeur de pH.

2.7. Cinétiques de complexation de Ni^{2+} par la 5Ph8HQ solubilisée en solution micellaire : éléments de comparaison

Devant le comportement original de notre ligand et le lot de complications qui s'en suivent pour l'analyse des résultats, nous tenions à faire quelques mesures dans un milieu de référence simple. Nous ne sommes pas arrivés à faire de mesures en milieu homogène aqueux ou hydroalcoolique. Nous nous sommes donc orientés sur les milieux micellaires.

Il a été mis en évidence dans un tel milieu une variation mono-exponentielle de la densité optique en fonction du temps pour différents agents complexants suivant l'Equation V.1 [101].

Pour savoir si la complexation de Ni^{2+} par la 5Ph8HQ conduit à cette variation mono-exponentielle en solution micellaire, nous avons étudié la vitesse de formation du complexe 5Ph8HQ/ $Ni(II)$ solubilisé dans des micelles de CTAB et Triton X-100.

2.7.1. Conditions expérimentales

La cinétique de complexation de Ni^{2+} par la 5Ph8HQ solubilisée en milieu micellaire a été suivie par « Stopped Flow » en mesurant l'augmentation de la densité optique du complexe formé en fonction du temps.

Dans des conditions de pseudo-1^{er} ordre, une solution micellaire contenant la 5Ph8HQ est mélangée successivement à des solutions micellaires de mêmes nature et concentration, et contenant du nickel à concentration variable. Deux tensio-actifs ont été considérés, le TX-100, non ionique et le CTAB, cationique.

Les courbes de $DO = f(t)$ ont été obtenues à $\lambda = 495$ nm pour les deux types de surfactants considérés. Toutes les expériences ont été réalisées à 25°C.

2.7.2. Courbes DO = f (t)

La courbe typique de la formation au cours du temps du complexe 5Ph8HQ/Ni(II) en milieu micellaire CTAB est représentée en même temps que son meilleur ajustement mono-exponentiel (indiscernable) Figure V.11.

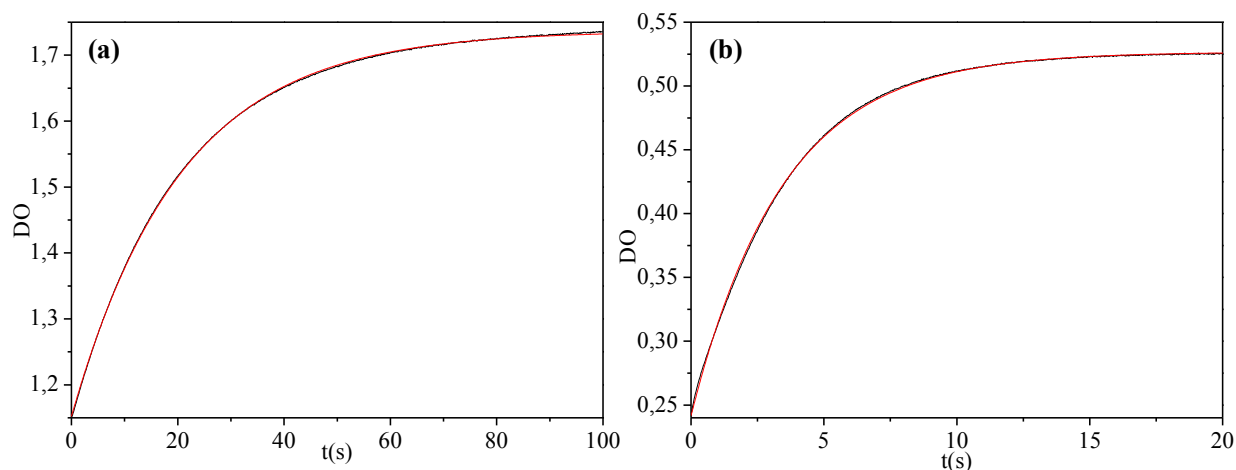


Figure V.11 : Courbes typiques de « Stopped Flow » pour la formation du complexe 5Ph8HQ/Ni(II) en milieu micellaire. pH = 3,99 ± 0,02 ; (a) [CTAB] = 2,5.10⁻² M ; (b) [TX-100] = 2.10⁻² M ; [5Ph8HQ] = 2.10⁻⁴ M ; [Ni²⁺] = 8.10⁻³ M ; λ = 495 nm ; trait plein : courbe expérimentale ; pointillés : ajustement mono-exponentiel.

La complexation de Ni²⁺ par la 5Ph8HQ en milieu micellaire conduit donc à une variation mono-exponentielle de la densité optique en fonction du temps.

Cette variation mono-exponentielle est également obtenue lorsque la complexation a lieu dans des micelles de Triton X-100 (Figure V.11 b) mais plus rapidement pour une même concentration en nickel.

L'évolution au cours du temps de la densité optique du complexe 5Ph8HQ/Ni(II) formé dans ces deux types de micelles est comparable à ce qui a été observé pour d'autres systèmes micellaires [101].

2.7.3. Ordre et vitesse de réaction

Le schéma réactionnel (Figure V.5) inspiré d'études antérieures en milieu micellaire et validé sur silice en suspension colloïdale repose sur la base d'un complexe 1:1. Logiquement, ce mécanisme réactionnel peut être appliqué à la cinétique de complexation de Ni²⁺ par la 5Ph8HQ en milieu micellaire si l'on admet que la totalité du ligand soit localisée dans les micelles.

2.7.4. Réaction nickel-5Ph8HQ en milieu micellaire

Etant donné la variation mono-exponentielle de la densité optique lors de la formation du complexe 5Ph8HQ/Ni(II) en fonction du temps (Figure V.11), la loi de Beer-Lambert est forcément applicable dans ce cas. La procédure d'ajustement des courbes expérimentales $DO = f(t)$ obtenues en faisant varier la concentration du nickel permet la détermination de la constante de vitesse observée pour différentes concentrations en ion métallique.

Deux anions, l'acétate et le chlorure, ont été considérés pour étudier l'influence de la concentration en ion métallique.

La variation de la constante de vitesse observée est ainsi représentée en fonction de la concentration en nickel Figure V.12.

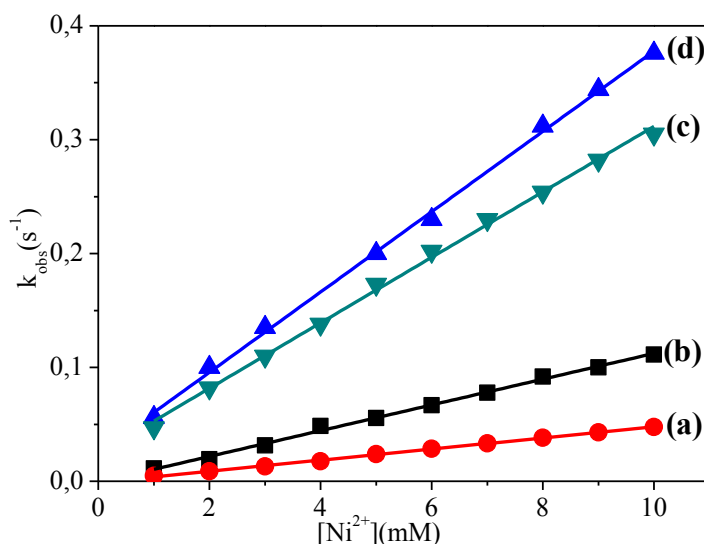


Figure V.12 : Constantes de vitesse observée de complexation de Ni^{2+} par la 5Ph8HQ solubilisée dans des micelles de CTAB et de TX-100 en fonction de la concentration en nickel.
 (a) et (b) $[CTAB] = 2,5 \cdot 10^{-2} M$; (c) et (d) $[TX-100] = 2 \cdot 10^{-2} M$; (a) et (c) $NiCl_2$; (b) et (d) $Ni(OAc)_2$;
 $\lambda = 495 nm$; $[5Ph8HQ] = 2 \cdot 10^{-4} M$; $pH = 3,95 \pm 0,09$.

La constante de vitesse dépend linéairement de la concentration en ion métallique. Sa variation est conforme à l'Equation V.6 qui permet d'accéder aux constantes de formation et de dissociation apparentes du complexe formé en milieu micellaire (voir Tableau V.4).

Comme observé sur silice en suspension colloïdale, les constantes de vitesse observées sont plus grandes en présence de l'anion acétate qu'en présence du chlorure. Comme mentionné dans le cas de la 5Ph8HQ greffée sur silice en suspension colloïdale, la réaction de complexation de Ni^{2+} par la 5Ph8HQ est accélérée par l'acétate. Les mêmes hypothèses

fondées sur la vitesse d'échange de molécule d'eau dans la sphère de solvation du cation métallique peuvent ici être apportées pour expliquer cette accélération.

Il a été montré la dépendance de la vitesse de complexation vis-à-vis de la charge des micelles pour le système Kelex 100/Cu²⁺ pour lequel a été observé l'ordre suivant SDS > C₁₂EO₆ > CTAB [262].

La constante de vitesse observée dans notre cas est plus grande avec le Triton X-100 qu'avec le CTAB. L'ordre établi précédemment est valable pour le système 5Ph8HQ/Ni²⁺. Celui-ci repose sur des interactions électrostatiques différentes entre les molécules de surfactant et le cation métallique. Ces interactions sont moins favorables dans le cas des micelles de CTAB qui sont de même charge que le cation et engendrent par conséquent des forces répulsives ayant pour effet de ralentir la vitesse de réaction contrairement aux micelles neutres de Triton X-100.

La nature du surfactant formant les micelles permettant de solubiliser l'agent complexant a un impact direct sur la vitesse de complexation en raison de la charge des micelles à l'origine d'interactions électrostatiques potentielles.

Les valeurs des constantes de formation et de dissociation apparentes du complexe formé en solution micellaire sont reportées dans le Tableau V.4.

Tableau V.4 – Constantes de formation et de dissociation apparentes du complexe 5Ph8HQ/Ni(II) en solution micellaire.

Surfactant	Contre-ion	k_f^{app} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k_d^{app} (10 ⁻³ s ⁻¹)	Coefficient de corrélation
TX-100	acétate	35,3 ± 0,5	30 ± 3	0,99
	chlorure	28,8 ± 0,5	20 ± 3	0,99
CTAB	acétate	11,3 ± 0,2	0	0,99
	chlorure	4,9 ± 0,1	0	0,99

Il est à noter que les valeurs de k_d^{app} nulles correspondent en fait à une extrapolation de la courbe $k_{obs} = f([Ni^{2+}])$ suffisamment proches de zéro par valeurs inférieure ou supérieure pour ne plus être significatives avec la précision de nos mesures.

2.7.5. Effet de la concentration en tensio-actif

Dans notre étude où nous avons considéré des systèmes micellaires, il nous a semblé important de sonder l'effet de la concentration en tensio-actif sur la cinétique de complexation de Ni^{2+} par la 5Ph8HQ. La constante de vitesse observée a ainsi été déterminée pour différentes concentrations en CTAB.

Les valeurs de constante observée sont regroupées Figure V.13.

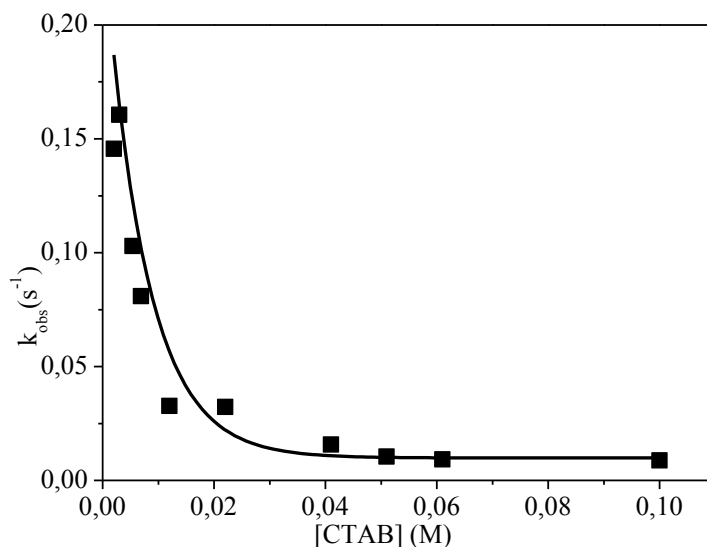


Figure V.13 : Influence de la concentration en tensio-actif sur la vitesse de complexation de Ni^{2+} par la 5Ph8HQ. $[5Ph8HQ] = 2.10^{-4}$ M ; $[Ni^{2+}] = 5.10^{-3}$ M ; contre-ion acétate ; $pH = 3,98 \pm 0,04$.

L'allure de la courbe révèle que la constante de vitesse observée diminue à mesure que la concentration en CTAB augmente. Ces résultats renseignent indirectement sur la distribution de l'extractant entre les pseudo-phases micellaire et aqueuse puisque la concentration en tensio-actif conditionne le volume de phase organique apporté par les micelles.

Lorsque l'extractant est réparti entre les pseudo-phases aqueuse et micellaire il lui est possible de réagir dans l'eau, lorsqu'il est essentiellement solubilisé dans les micelles c'est le cation qui doit franchir les répulsions électrostatiques pour venir réagir avec lui.

Le mécanisme postulé pour les particules solides, dans lequel l'extractant est greffé de façon covalente à la particule, ne décrit donc pas parfaitement le mécanisme réactionnel en milieu micellaire.

La courbe tracée Figure V.13 correspond à la fonction :

$$k_{obs} = \frac{k_f^{app}[Ni^{2+}]}{1+K_{ass}[CTAB]} \quad (\text{Equation V.8})$$

$$\text{avec } K_{ass} = \frac{[5Ph8HQ]_{mic}}{[CTAB][5Ph8HQ]_{aq}} \quad (\text{Equation V.9})$$

Cette fonction est le modèle le plus simple de prise en compte du partage du ligand en milieu micellaire [297].

Notre objectif dans cette étude en milieu micellaire était de nous assurer que les formes originales des courbes de « Stopped Flow » sur particules solides ne s'observaient pas en milieux micellaires. Nous avons poursuivi cette étude en faisant varier la concentration en tensio-actif parce-que nous étions étonnés de trouver des valeurs de k_{obs} dans des micelles de CTAB proches de celles obtenues sur particules solides. Il est clair lorsque l'on regarde la Figure V.13 que cette similitude est fortuite.

2.7.6. Influence du pH

L'influence du pH sur la vitesse de complexation a également été évaluée en milieu micellaire. Les constantes de vitesse observée ont été obtenues à différents pH pour la 5Ph8HQ solubilisée dans des micelles de Triton X-100.

La variation de la constante de vitesse en fonction du pH est ainsi représentée Figure V.14. A titre de comparaison, les résultats observés sur nanoparticules de silice en suspension colloïdale sont reportés sur cette même figure.

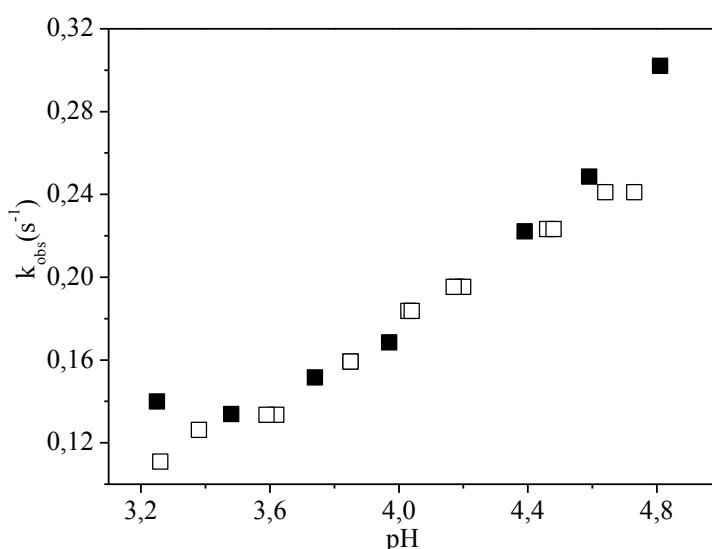


Figure V.14 : Influence du pH sur la vitesse de complexation de Ni²⁺ par la 5Ph8HQ.
 (■) [5Ph8HQ] = 2.10⁻⁴ M, [TX-100] = 2.10⁻² M ; (□) concentration silice modifiée = 1 g.L⁻¹ ; silice greffée à 0,13 mmol/g ([5Ph8HQ] = 1,3.10⁻⁴ M) ; [Ni²⁺] = 5.10⁻³ M.

Les valeurs de constante obtenues indiquent que la vitesse de complexation de Ni²⁺ par la 5Ph8HQ solubilisée en solution micellaire est d'autant plus grande que le pH augmente.

La comparaison des résultats fait apparaître une variation de la constante en milieu micellaire comparable à celle obtenue sur silice en suspension colloïdale.

2.8. Discussion

Contrairement à ce qui a été observé en milieu micellaire, la complexation de Ni^{2+} par la 5Ph8HQ greffée sur silice en suspension colloïdale n'aboutit pas à une variation mono-exponentielle de la densité optique du complexe formé en fonction du temps.

Rappelons les différentes hypothèses qui ont été explorées pour expliquer le comportement assez original des silices pyrogénées SP200 et SP390 greffées par la 5Ph8HQ :

- une absorbance trop élevée pour être linéaire peut être exclue puisque le détecteur est le même que celui utilisé pour la solution micellaire et les densités optiques atteignent les mêmes valeurs, et aussi parce-que la forme de la courbe est identique avec des pas optiques de 2 mm et de 1 cm ;

- la formation d'un complexe d'ordre supérieur peut également être écartée puisque l'allure de la courbe est maintenue lorsque l'acquisition est effectuée à une autre longueur d'onde (475 nm au lieu de 450 nm) ;

- bien qu'un saut de force ionique puisse modifier la densité optique d'une suspension de silice de la forme non complexée de la 5Ph8HQ, cette modification est faible en amplitude sur une gamme de temps différente de la complexation et ne peut donc justifier la variation de la densité optique sur silice avec le temps ;

- une limitation cinétique par la diffusion de l'ion a aussi été rejetée puisque la vitesse de complexation dépend de la nature de l'ion métallique. En effet, la réaction beaucoup plus rapide avec Cu^{2+} qu'avec Ni^{2+} indique bien que ce processus est lié au temps caractéristique du départ d'une molécule d'eau de la sphère de solvation de l'ion métallique.

Nous avons montré Figure V.1 qu'une fonction bi-exponentielle rend très bien compte des courbes expérimentales $\text{DO} = f(t)$ obtenues sur silice en suspension colloïdale. Ceci semble signifier que l'agent complexant est greffé sur deux types de site, ce qui donnerait lieu à deux vitesses de réaction distinctes. Sans pouvoir être complètement écartée, cette éventualité nous paraît très peu probable puisque les vitesses de réaction de la 5Ph8HQ solubilisée dans des micelles neutres de TX-100 sont sensiblement les mêmes que celles observées pour le processus censé être bi-exponentiel dans le cas de la molécule greffée sur particule solide.

Cela voudrait dire que deux sites réactifs sur une surface donnée diffèrent plus l'un de l'autre qu'un site greffé sur une surface solide et un autre situé dans un agrégat micellaire.

L'explication la plus simple réside finalement dans le fait que la densité optique du complexe formé ne suit pas la loi de Beer-Lambert. Après avoir établi une relation empirique de densité optique en fonction de la concentration en complexe, l'ajustement des courbes expérimentales $DO = f(t)$ a permis de valider une cinétique de pseudo-1^{er} ordre sur silice en suspension colloïdale.

La variation de la concentration en ion métallique induit une dépendance linéaire de la constante de vitesse observée en milieu micellaire alors que sur silice en suspension colloïdale cette linéarité n'est pas constatée. Le fait d'imposer une force ionique constante pour différentes concentrations en métal sur silice a permis de retrouver une variation linéaire de la constante. Ce comportement n'est pas propre à la nature du milieu microhétérogène puisqu'il a déjà été mis en évidence dans le cas d'extractants hydrophobes solubilisés dans des micelles cationiques [299]. Seul un effet électrostatique sur la concentration locale des ions métalliques peut donc expliquer cette perte de linéarité.

Que la 5Ph8HQ soit solubilisée dans des micelles ou greffée sur silice en suspension colloïdale, la réaction de complexation est plus rapide en présence d'acétate qu'en présence de chlorure. Ceci n'est pas surprenant étant donné que l'acétate est un meilleur agent complexant que le chlorure et qu'il engendre en l'occurrence une pré-complexation partielle du cation métallique. Cependant, le $\log \beta_1$ (acétate/ Ni^{2+}) issu de la base de données SCD Lab est égal à 0,81. Il n'y a pas de β_2 établi. Dans nos conditions, Ni^{2+} est essentiellement sous forme non complexée.

D'après les valeurs des constantes de formation apparente du complexe (Tableau V.4), la variation de la vitesse de complexation entre ces deux anions est plus importante dans des micelles cationiques que dans les micelles neutres. Il a été montré que l'échange d'ions entre l'acétate et le bromure à la surface de la micelle de CTAB est en faveur de l'acétate [300]. Cela devrait induire un potentiel électrostatique plus faible et par conséquent moins de répulsions électrostatiques entre les ions Ni^{2+} . Il ne paraît donc pas illogique que la réaction soit plus rapide en présence d'acétate dans des micelles de CTAB.

La complexation de Ni^{2+} est plus lente pour la silice SP200 que pour la silice SP390 greffées par la 5Ph8HQ. Les valeurs des constantes de formation apparente du complexe déterminées à

force ionique constante (Tableau V.3) révèlent une différence d'au moins 25 % entre ces deux silices. Nous ne pouvons donner d'explication simple à ce sujet car les silices ont le même potentiel zêta d'une part et que le rayon hydrodynamique de la silice SP390 est plus grand que celui observé pour la silice SP200 d'autre part. Des études ont indiqué que, dans le cas de ligands fixés à la surface, les facteurs géométriques induisant une réduction de la dimensionnalité étaient à l'origine de la diminution de la constante de vitesse observée [301]. Il a également été établi que dans le cas où les espèces réactives localisées peuvent diffuser vers la surface réfléchissante considérée, le flux de réactif libre à celui localisé est inversement proportionnel au rayon de la particule [302]. Dans notre cas, les agrégats de SP390 sont plus grands que ceux de SP200 mais la taille des nanoparticules de SP390 est deux fois plus petite que celle de SP200. En se basant sur les considérations géométriques, nous pouvons admettre qu'une augmentation de la vitesse de réaction était donc attendue en ce qui concerne la silice SP390.

La vitesse de formation du complexe 5Ph8HQ/Ni(II) sur silice en suspension colloïdale est comparable à celle observée pour un complexe formé dans des micelles non ioniques comme l'illustre les valeurs des constantes de formation apparente respectives (Tableaux V.3 et 4). Cette similitude peut paraître logique car les deux systèmes microhétérogènes sont constitués de particules neutres, le faible caractère cationique des silices greffées ne résultant que de la protonation partielle de la 5Ph8HQ puisque le potentiel zêta des silices non modifiées est proche de 0 à pH 4. Cependant, il est important de rappeler que la nature de l'interaction entre les particules et le ligand est différente d'un système à l'autre. Pour aller plus loin dans la comparaison, nous avons déterminé les constantes d'acidité de la 5Ph8HQ solubilisée dans des micelles de TX-100 ($pK_{a1} = 5,5 \pm 0,1$ et $pK_{a2} = 9,1 \pm 0,2$) (voir Annexe 4). La 5Ph8HQ greffée sur silice présentant un $pK_{a1} = 2,85 \pm 0,1$ et un $pK_{a2} = 9,8 \pm 0,3$, on s'attendrait donc à des vitesses très différentes entre les deux systèmes à un pH donné. Finalement, l'étude en fonction de la concentration en tensio-actif montre bien que cette similitude est une coïncidence.

La quantité d'extractant est sensiblement la même quel que soit le milieu considéré (environ 10^{-4} M par rapport au volume total). La seule véritable différence entre les systèmes microhétérogènes repose sur le volume de micro-phases dispersées : environ 1/100 du volume global en milieu micellaire contre 0,5/1000 pour les nanoparticules de silice. Si l'on considère les concentrations locales de l'extractant au lieu des concentrations globales, celles-ci seraient

de l'ordre de 10^{-2} M dans les micelles et de 0,2 M sur silice en suspension colloïdale. Ceci voudrait dire que les conditions de pseudo-1^{er} ordre ($[Ni^{2+}]_0 > 10 [5Ph8HQ]_0$) ne seraient pas respectées localement. Cette question a déjà été discutée dans d'autres travaux portant sur la complexation de Cu^{2+} en milieu micellaire [297]. Compte tenu de la dynamique des agrégats micellaires, de l'échange rapide de la molécule de surfactant (et de l'extractant) entre les pseudo-phases aqueuse et micellaire, et de la formation-dissociation des micelles par ailleurs, on peut imaginer que l'extractant est présent dans tout le volume de solution. Le greffage de l'extractant à la surface de nanoparticules solides agrégées entre elles par liaison covalente change complètement la donne. Si l'on tient compte du volume réel des phases dans l'interprétation de la cinétique de complexation, il n'y a aucune raison d'observer un comportement de pseudo-1^{er} ordre. Les conditions de concentrations locales pour la 5Ph8HQ greffée sont néanmoins celles d'un pseudo-1^{er} ordre avec un grand excès d'ion métallique. Ces conditions sont atteintes ici en raison de la dilution du ligand à la surface des nanoparticules et de son immobilisation à l'échelle moléculaire. On peut calculer que la quantité de ligand est de $7,2 \cdot 10^{-7}$ et $3,7 \cdot 10^{-7}$ mol par m^2 de surface de silice SP200 et SP390 respectivement. Nous avons de plus observé une indépendance de la constante de vitesse k_{obs} en fonction de la quantité greffée.

3. Cinétiques de complexation de Cu^{2+} par le cyclame greffé sur silice

3.1. Cinétique de complexation de Cu^{2+} par le cyclame en solution aqueuse

La cinétique de complexation de Cu^{2+} par le cyclame en solution aqueuse a été étudiée par la spectrophotométrie à écoulement bloqué en mode absorbance. Les courbes de $DO = f(t)$ reflétant la formation du complexe cyclame/ $Cu(II)$ ont été enregistrées dans des conditions de pseudo-1^{er} ordre en mélangeant une solution contenant le cyclame à différentes solutions de cuivre.

Les expériences ont été réalisées en tampon acétique pour éviter toute fluctuation du pH au cours de la complexation.

3.1.1. Courbes $DO = f(t)$

La courbe typique illustrant la formation du complexe cyclame/ $Cu(II)$ en milieu aqueux est présentée Figure V.15.

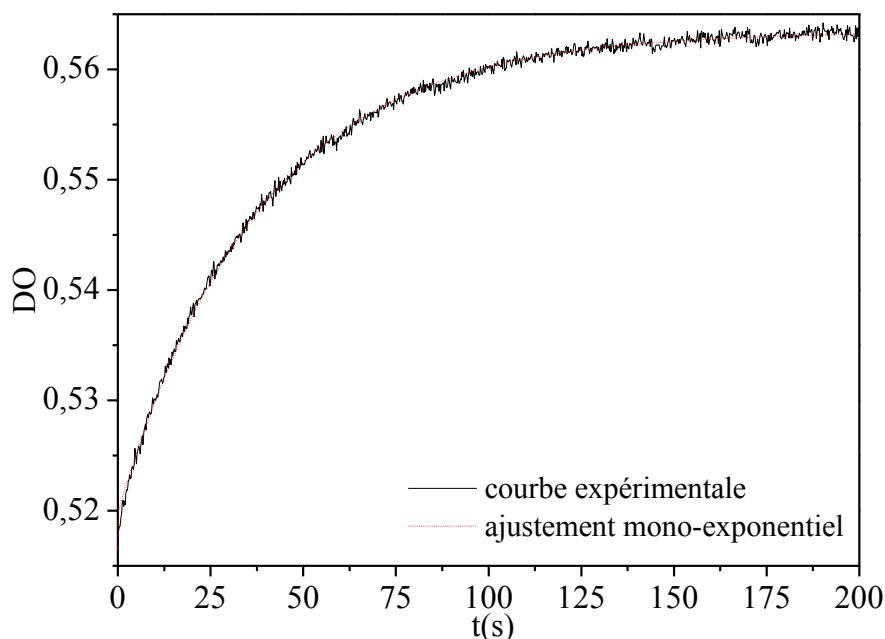


Figure V.15 : Courbe de « Stopped Flow » pour la réaction d'ions Cu^{2+} avec le cyclame en solution aqueuse. $\text{pH} = 5,35$; $[\text{cyclame}] = 10^{-6} \text{ M}$; $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$; $\lambda = 306 \text{ nm}$.

L'ajustement de la courbe suivant l'Equation V.1 atteste clairement de la variation mono-exponentielle de la densité optique du complexe en fonction du temps.

La cinétique de complexation de Cu^{2+} par le cyclame en solution aqueuse est relativement lente, l'équilibre étant atteint après plus de trois de minutes. Une explication à la lenteur de la réaction se trouve vraisemblablement dans l'état de protonation du cyclame.

Nous nous trouvons dans la gamme d'utilisation de la technique du « Stopped Flow » qui permet l'étude de réactions extrêmement rapides (de l'ordre du trois dixièmes de seconde). Pour des réactions ayant lieu dans cette gamme de temps ou plus lentes, on pourrait aussi utiliser un spectromètre classique.

3.1.2. Schéma réactionnel

Le cyclame étant biprotoné à $\text{pH} < 7$, il sera noté CyH_2^{2+} . Dans ces conditions, le schéma réactionnel de la complexation de cuivre par le cyclame en milieu homogène [201] est le suivant :

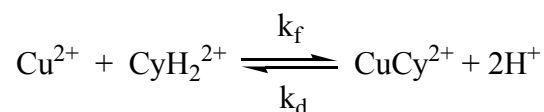


Figure V.16 : Schéma cinétique de la complexation de Cu^{2+} par le cyclame.

Dans des conditions de pseudo-1^{er} ordre et à pH constant, la constante de vitesse observée qui en découle est décrite par la relation suivante :

$$k_{obs} = k_f^{app} [Cu^{2+}]_0 + k_d^{app} \quad \text{(Equation V.10)}$$

avec k_f^{app} la constante de formation apparente du complexe et k_d^{app} sa constante de dissociation apparente.

3.1.3. Influence du pH

Pour mener cette étude cinétique, les expériences ont été opérées à différents pH afin de vérifier l'effet de ce paramètre sur la vitesse de complexation dont on sait déjà que les constantes sont fonction du pH pour ce ligand solubilisé en phase aqueuse [205].

Pour chaque pH étudié, nous avons fait varier la concentration en ion métallique.

Les résultats obtenus sont rassemblés Figure V.17.

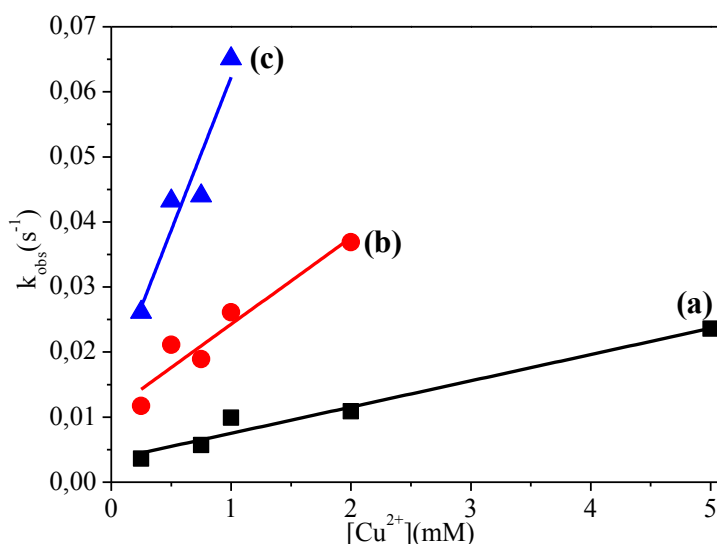


Figure V.17 : Influence du pH sur la vitesse de complexation de Cu²⁺ par le cyclame solubilisé en phase aqueuse. (a) pH = 4,9 ± 0,04 ; (b) pH = 5,4 ± 0,05 ; (c) pH = 5,9 ± 0,06 ; [cyclame]₀ = 10⁻⁶ M.

Les résultats confirment que la vitesse de complexation d'ions métalliques par le cyclame est dépendante du pH : celle-ci est d'autant plus grande que le pH est élevé. De plus, on constate, que quel que soit le pH, cette dernière suit une variation linéaire en fonction de la quantité de métal en présence comme le prévoit l'Equation V.10.

Les valeurs des constantes de formation et de dissociation apparentes du complexe formé cyclame/Cu(II) en phase aqueuse consignées dans le Tableau V.5 en fonction du pH permettent ainsi de quantifier l'effet de ce paramètre sur la cinétique de complexation.

Tableau V.5 – Constantes de formation et de dissociation apparentes du complexe cyclame/Cu(II) dans l'eau en fonction du pH.

pH	k_f^{app} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k_d^{app} (10 ⁻³ s ⁻¹)	Coefficient de corrélation
4,90 ± 0,04	4,0 ± 0,4	3 ± 1	0,96
5,40 ± 0,05	13,3 ± 2,2	11 ± 2	0,90
5,90 ± 0,06	47,1 ± 10,7	15 ± 7	0,86

S'il on reporte les valeurs des constantes de formation apparentes en fonction de $1/[H^+]^2$, nous obtenons la figure suivante :

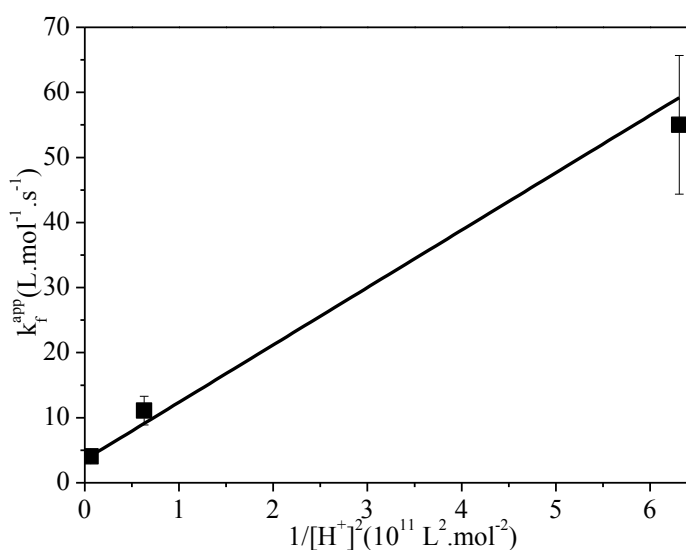


Figure V.18 : Variation de la constante de formation apparente du complexe cyclame/Cu(II) en fonction de $1/[H^+]^2$.

La régression linéaire de la courbe $k_f^{app} = f(1/[H^+]^2)$ ne donne pas un coefficient de corrélation satisfaisant (0,94). L'incertitude sur les valeurs de k_f^{app} nous empêche de valider plus sûrement le mécanisme où deux protons sont mis en jeu.

3.2. Cinétique de complexation de Cu²⁺ par le cyclame greffé sur silice

3.2.1. Courbes DO = f(t)

En tenant compte des résultats précédemment obtenus pour le ligand en phase aqueuse, les expériences ont été effectuées en tampon acétique à pH = 5,9. Dans ces conditions expérimentales, le pH est un compromis pour parvenir à une cinétique rapide avec Cu²⁺ tout en évitant la formation d'hydroxyde de cuivre en solution.

La cinétique de complexation par nos silices greffées n'a pu être observée en employant la technique du flux stoppé étant donné des temps d'acquisition beaucoup trop longs pour l'usage de cette technique. Pour accéder à l'information cinétique du cyclame immobilisé sur silice, nous avons eu recours à la spectroscopie UV-visible classique.

Une suspension de silice greffée a été mélangée successivement à différentes solutions de Cu^{2+} puis le mélange placé dans la cellule de mesure. La formation du complexe cyclame/Cu(II) sur silice en suspension colloïdale a ainsi été suivie en mesurant sa densité optique en fonction du temps.

La courbe typique obtenue est représentée Figure V.19.

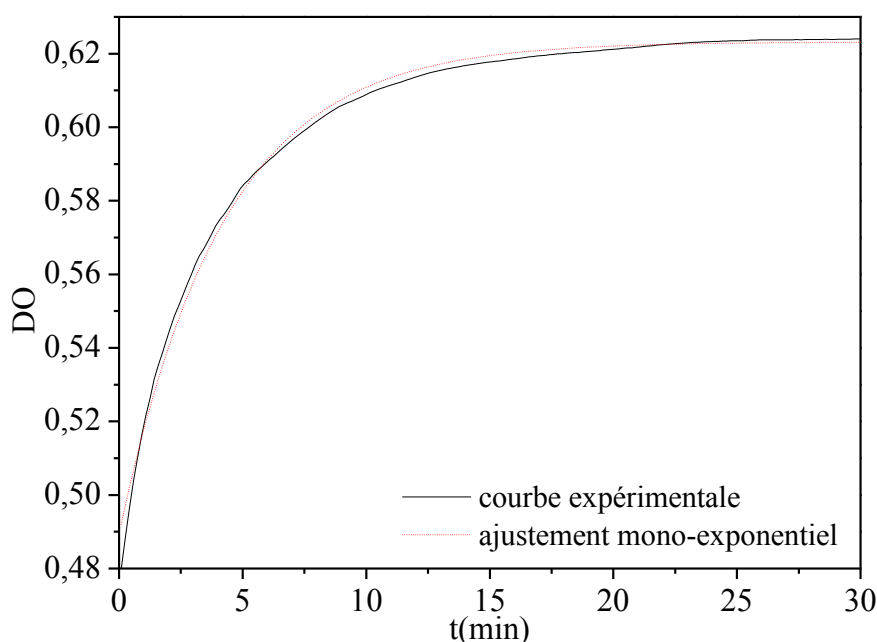


Figure V.19 : Variation au cours du temps de la densité optique du complexe cyclame/Cu(II) sur silice SP200 en suspension colloïdale. pH = 5,97 ; concentration silice modifiée = $0,125 \text{ g.L}^{-1}$; silice greffée à $0,4 \text{ mmol/g}$; $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-2} \text{ M}$; $\lambda = 306 \text{ nm}$.

Les courbes expérimentales ont révélé que la formation au cours du temps du complexe sur silice en suspension colloïdale décrit une mono-exponentielle comme l'illustre l'ajustement de la courbe Figure V.19.

C'est pour nous un point particulièrement important après la discussion sur la réactivité de la 5Ph8HQ greffée et n'ayant pas d'exemple dans la littérature de cinétique mono-exponentielle de fixation d'ions sur des particules colloïdales. Nous avons besoin d'une preuve expérimentale pour confirmer les conclusions de notre étude sur les silices SP200 et SP390 modifiées par la 5Ph8HQ.

La cinétique de complexation est plus lente une fois le ligand greffé. Il faut tout de même garder à l'esprit que l'intégrité chimique du cyclame greffé pourrait compliquer cette étude

cinétique. Cependant, nous admettons que le cuivre est essentiellement complexé par le cyclame greffé et non par son homologue relargué en solution puisque les études thermodynamiques ont montré que le cyclame est encore accroché à 80 % à la silice après une heure d'extraction. De plus, l'équilibre de complexation est atteint au bout de 30 minutes dans nos conditions expérimentales. Au regard de ces observations, la cinétique de complexation d'ions l'emporte sur la cinétique de relargage du cyclame en solution.

3.2.2. Ordre et vitesse de réaction

Etant donné la variation mono-exponentielle observée pour le cyclame solubilisé et greffé, le mécanisme réactionnel établi en phase aqueuse et les équations qui en résultent (section 3.1.2), peuvent être appliqués sur silice en suspension colloïdale.

3.2.3. Vérification de la loi de Beer-Lambert

La complexation de cation métallique par les silices organo-modifiées par le cyclame conduit à la variation mono-exponentielle des courbes $DO = f(t)$ contrairement aux silices greffées par la 5Ph8HQ. A titre comparatif, nous avons vérifié comment évolue la densité optique en fonction la quantité de complexe en présence.

Les différentes mesures de densité optique en fonction de la concentration du complexe sont regroupées Figure V.20.

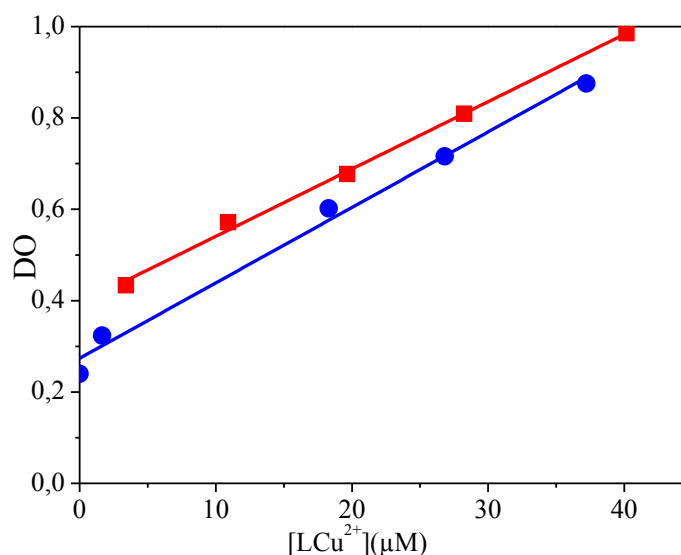


Figure V.20 : Evolution de la densité optique du complexe formé sur silice en suspension colloïdale en fonction de sa concentration déterminée à $[LH_2^{2+}]_0$ constante et $[Cu^{2+}]_0$ variable. (●) SP200-cyclame ; (■) SP390-cyclame ; $\lambda = 306 \text{ nm}$; $\text{pH} = 5,95 \pm 0,08$.

L'allure des courbes est celle escomptée en raison de la variation mono-exponentielle du complexe au cours du temps. Sa linéarité montre clairement que la loi de Beer-Lambert est vérifiée sur les silices greffées par le cyclame. Ces dernières suivent le même comportement que la plupart des ligands pour lesquels les cinétiques sont de pseudo-1^{er} ordre.

Ces résultats montrent bien que lors de l'étude de la 5Ph8HQ greffée, nous avons été confrontés à un comportement spectrophotométrique particulier de cette dernière à l'origine de l'allure des courbes de $DO = f(t)$.

3.2.4. Influence du pH

L'effet du pH sur la vitesse de complexation de Cu^{2+} par le cyclame greffé a été également évalué en appliquant la même stratégie que celle utilisée en milieu homogène. Nous avons ainsi déterminé les constantes de vitesse observées à pH 5,4 et 5,9.

Les acquisitions cinétiques ont été effectuées pour différentes concentrations en ion métallique et conduisent à la variation de la constante de vitesse observée Figure V.21.

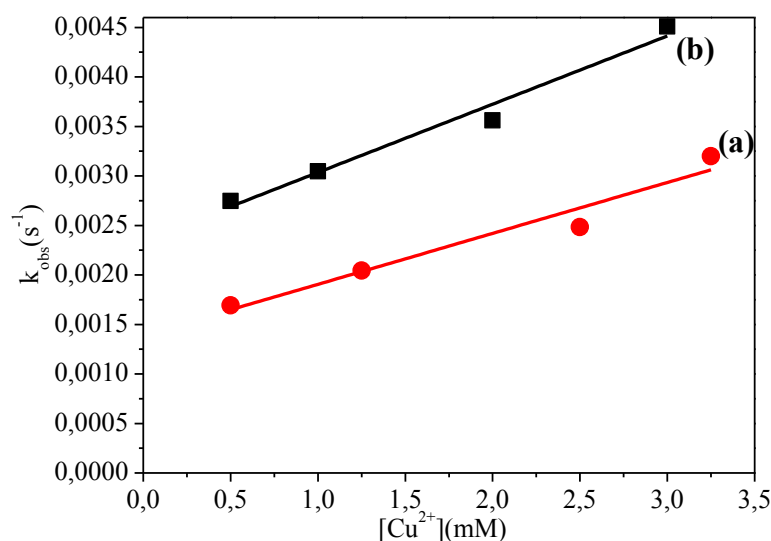


Figure V.21 : Influence du pH sur la vitesse de complexation de Cu^{2+} par le cyclame greffé sur silice SP200. (■) pH = 5,90 ± 0,09 ; (●) pH = 5,40 ± 0,06 ; concentration silice modifiée = 0,125 g.L⁻¹ ; silice greffée à 0,4 mmol/g.

La constante de vitesse de complexation du cuivre par les silices greffées cyclame augmente avec la concentration en métal. En outre, cette dernière suit une variation linéaire comme ce fut le cas pour les cinétiques de complexation de métaux par le ligand solubilisé en phase aqueuse.

La pente des courbes permet de mettre en évidence la dépendance de la vitesse vis-à-vis du pH sur silice en suspension colloïdale. Cette vitesse est d'autant plus grande que le pH augmente.

Les valeurs des constantes de formation et de dissociation apparentes sont les suivantes :

Tableau V.6 – Constantes de formation et de dissociation apparentes du complexe cyclame/Cu(II) formé sur silice en fonction du pH.

pH	k_f^{app} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k_d^{app} (10 ⁻³ s ⁻¹)	Coefficient de corrélation
5,4 ± 0,06	0,5 ± 0,1	1,4 ± 0,2	0,97
5,9 ± 0,09	0,7 ± 0,1	2,4 ± 0,1	0,93

Le rapport des k_f^{app} (cyclame greffé) / k_f^{app} (cyclame solubilisé) est environ de 0,01, ce qui représente un ralentissement important. Lorsque l'on joue sur l'effet hydrophobe pour associer un ligand à une micelle, on observe un rapport k_f^{app} (micelle) / k_f^{app} (phase aqueuse) de l'ordre de 0,1 - 0,2 [303].

Si l'on compare les Figures V.17 et 21 ou les Tableaux V.5 et 6, le pH n'a pas le même impact sur les vitesses de complexation en milieu homogène et en suspension colloïdale. Lorsque la complexation s'effectue sur silice, le pH semble beaucoup plus jouer sur k_d^{app} que sur k_f^{app} alors que l'inverse était observé en milieu homogène. Nous n'avons pas d'explication claire à ce sujet, néanmoins le décrochage du ligand de la particule qui a lieu simultanément que la complexation n'est peut-être pas étranger à cette observation. Cependant, la vitesse de complexation est très ralentie (au moins d'un facteur 70) sur silice en suspension colloïdale par rapport au milieu homogène. Ceci signifierait que le cyclame greffé resterait majoritairement sur la silice à l'échelle de temps de la complexation.

3.3. Discussion

La variation de la densité optique au cours du temps accompagnant la formation du complexe cyclame/métal sur silice en suspension colloïdale, ainsi que celle relative au cyclame dans l'eau mais également celle relative à la 5Ph8HQ solubilisée en milieu micellaire sont toutes mono-exponentielles. Celle de la complexation par la 5Ph8HQ greffée ne l'est pas.

La loi de Beer Lambert est vérifiée sur les silices greffées par le cyclame alors que dans le cas de la 5Ph8HQ greffée, il a fallu définir une nouvelle relation de densité optique pour comprendre le comportement cinétique.

La différence entre les deux complexants immobilisés montre clairement que les propriétés optiques de la 5Ph8HQ sont à l'origine d'un changement de cinétique et que ce n'est nullement lié au greffage sur silice. Il y a perturbations des orbitales atomiques qui font que les transitions électroniques ne suivent plus la loi de Beer-Lambert une fois que le ligand est greffé. Le cyclame serait donc moins sensible aux perturbations locales que la 5Ph8HQ.

La constante de vitesse observée dépend linéairement de la concentration en ion métallique sur silice greffée par le cyclame comme cela fut le cas pour la 5Ph8HQ lorsque l'on maintient la force ionique. Dans le cas du cyclame greffé, il n'a pas été nécessaire d'imposer une force ionique constante contrairement à la 5Ph8HQ.

La modification du pH influe sur la vitesse de complexation sur silice greffée par le cyclame et la 5Ph8HQ. Cette vitesse augmente avec le pH. Cependant, en raison d'une cinétique relativement lente sur silice, nous avons été contraints de limiter l'étude de ce paramètre.

La cinétique de complexation de cuivre n'a pu être comparée entre les deux types de silice étudiés car les acquisitions obtenues pour la silice SP390 ont abouti à une variation non significative de la constante de vitesse observée pour $5.10^{-4} \text{ M} \leq [\text{Cu}^{2+}]_0 \leq 3.10^{-3} \text{ M}$.

L'étude cinétique du cyclame n'a pas été plus développée parce-que le décrochage du complexant complique fortement l'interprétation des résultats.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la cinétique de complexation de cations métalliques à l'interface solide-solution en mettant à profit des systèmes colloïdaux constitués de nanoparticules solides organo-modifiées en suspension dans des solutions aqueuses.

La faisabilité des acquisitions cinétiques par la spectrophotométrie à écoulement bloqué avec une phase solide dispersée a été démontrée.

En s'affranchissant des contraintes liées aux mouvements de convection en batch ou en colonne qui pourraient altérer l'information cinétique, nous avons montré que la complexation

est limitée par la réaction chimique et non par la diffusion car la vitesse de formation du complexe dépend de la nature de l'ion métallique.

Bien que les propriétés optiques de la 5Ph8HQ n'aient pas permis de constater la variation mono-exponentielle du complexe au cours du temps comme observé en solution micellaire, le mécanisme de pseudo-1^{er} ordre a été confirmé pour ces silices après modification de la loi de densité optique.

Nous avons mis en évidence que la vitesse de complexation de Ni²⁺ par le ligand greffé sur silice était comparable à celle observée pour ce même ligand solubilisé dans 2.10⁻² M de Triton X-100. Aussi, la formation du complexe 5Ph8HQ/Ni(II) dans des micelles de CTAB a conduit à des réactions plus lentes que celles mises en œuvre dans des micelles non ioniques.

La comparaison des résultats indique que l'hydrophobie du ligand solubilisé dans des micelles engendre un effet sur les constantes de vitesse aussi important que celui résultant de son greffage covalent à des particules solides.

Nos résultats témoignent clairement que l'adsorption à l'interface solide-solution a lieu dans des temps plus courts que la plupart des études utilisant une phase solide en batch ou colonne qui décrivent une cinétique très lente dans une échelle de temps allant de quelques minutes à des centaines de minutes.

Un comportement cinétique de pseudo-1^{er} ordre a également été observé dans le cas du cyclame greffé pour lequel la formation du complexe au cours du temps a été caractérisée par une mono-exponentielle permettant d'accéder plus simplement aux constantes de vitesse que la 5Ph8HQ greffée.

La complexation de cation métallique par le cyclame greffé est relativement plus lente que celle par la 5Ph8HQ greffée pour laquelle la complexation de cuivre atteint l'équilibre en moins de 15 millisecondes alors que pour le cyclame elle a lieu dans un temps de typiquement 30 minutes. L'état de protonation du cyclame est principalement responsable de cet état de fait.

Le décrochage du cyclame n'a pas été pris en compte dans cette étude afin de simplifier l'interprétation des données. C'est un phénomène vraisemblablement dû aux propriétés basiques du cyclame. Nous avons essayé de limiter ce décrochage en choisissant un pH suffisamment élevé pour visualiser la cinétique de complexation. Le cyclame relargué en

solution pourrait tout de même perturber et déplacer l'équilibre de complexation puisqu'il forme des complexes relativement plus stables que sur silice en suspension colloïdale.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux présentés dans ce mémoire portent sur l'étude des caractéristiques thermodynamiques et cinétiques de la complexation de cations métalliques (Cu^{2+} et Ni^{2+}) par la 5-phénylazo-8-hydroxyquinoline (5Ph8HQ) et le cyclame greffés sur des nanoparticules de silice en suspension colloïdale. Le but de ces investigations était de fournir des informations quantitatives et qualitatives plus précises sur les vitesses d'adsorption de cations métalliques à l'interface solide-liquide afin d'élaborer de nouveaux procédés de dépollution ou décontamination d'effluents industriels sans solvant. Il nous paraît en effet important de mieux comprendre les paramètres régissant les phénomènes d'adsorption sur phase solide si l'on veut prédire une meilleure séparation chromatographique.

La caractérisation des supports solides synthétisés a été réalisée à l'aide de diverses méthodes physico-chimiques (BET, XPS, IR, RMN, UV) et chimiques (analyses élémentaires). Nous avons mis en évidence, pour la première fois, la possibilité d'obtenir des suspensions colloïdales très stables de nanoparticules fonctionnalisées. En effet, notre étude a montré d'une part, l'aptitude des silices pyrogénées SP200 et SP390 à être dispersées par sonication et d'autre part, le maintien en suspension des nanoparticules modifiées au-delà de 24 heures. Nous avons également défini pour chacun des extractants, les conditions expérimentales optimales pour mettre en œuvre l'extraction de cations métalliques sur phase solide.

Les propriétés complexantes de la 5Ph8HQ greffée ont permis la fixation d'espèces métalliques à des concentrations de l'ordre du micromolaire. L'ajustement des courbes d'extraction a conduit à la détermination des constantes d'extraction de cuivre et de nickel. Nous confirmons ainsi la seule valeur de constante référencée à ce jour pour ce ligand immobilisé sur phase solide en ce qui concerne le cuivre et apportons de nouvelles données avec le nickel. La stœchiométrie du complexe 1:1 a été démontrée à l'interface solide-solution mais également en solution micellaire. Bien que les quantités extraites sur silice soient comparables à celles mesurées en milieu micellaire, le volume de la phase dispersée est très inférieur à celui des micelles. La comparaison de ces résultats permet d'envisager l'utilisation d'un complexant greffé sur phase solide en lieu et place d'un extractant solubilisé dans des micelles au cours de procédés d'épuration mettant en jeu l'ultrafiltration, d'autant plus que la silice éventuellement perdue au travers du filtre en solution n'est pas polluante contrairement aux monomères de surfactant.

Nous avons tenté de mettre à profit l'utilisation de cyclame greffé pour obtenir des complexes très stables sur silice, cependant son relargage continu en solution a rendu

impossible la détermination de constantes d'extraction des cations métalliques sur silice. Toutefois, les propriétés extractantes de ce ligand greffé se sont révélées assez satisfaisantes pour des temps courts de réaction.

La faisabilité d'une étude « Stopped Flow » a été pour la première fois mise en œuvre avec des nanoparticules de silice organo-modifiée en suspension colloïdale. Les études cinétiques réalisées ont clairement indiqué que les phénomènes d'adsorption sur phase solide sont limités par la réaction chimique et non par la diffusion. Les suivis cinétiques de la 5Ph8HQ greffée sur silice ont confirmé le caractère de pseudo-1^{er} ordre du mécanisme de complexation malgré l'évolution non mono-exponentielle de la densité optique. Dans ce cas, il a fallu corriger l'écart à la loi de Beer-Lambert pour retrouver la variation mono-exponentielle de la densité optique du complexe au cours du temps. La vitesse de formation du complexe sur silice est comparable à celle observée pour la 5Ph8HQ solubilisée dans 2.10^{-2} M de TX-100 alors que la complexation apparaît plus lente dans des micelles cationiques. Cette première approche cinétique à l'interface solide-solution montre que l'adsorption sur phase solide a lieu dans des temps plus courts que la plupart des études reportées dans la littérature où il est question d'une cinétique liée à des phénomènes de diffusion. Les résultats cinétiques obtenus pour le cyclame greffé ont permis de corroborer le modèle cinétique sur silice en suspension colloïdale malgré une cinétique relativement plus lente que la 5Ph8HQ greffée.

Parmi les perspectives susceptibles de compléter ce travail, la possibilité de recycler la phase solide pourrait être étudiée dans le cadre d'un développement de procédés d'extraction à grande échelle. Les silices mésostructurées telles que les MCM 41 constituent une nouvelle voie d'exploration très intéressante pour accroître la réactivité de la phase extrayant des espèces métalliques et évaluer l'influence de la porosité du support sur les cinétiques. La fonctionnalisation des silices pourrait être étendue à d'autres ligands qui rendraient plus stables les complexes formés et augmenteraient la sélectivité de la phase solide vis-à-vis d'espèces métalliques. D'autres métaux lourds devraient également être envisagés tels que le plomb, le mercure qui sont des sujets de santé de préoccupation majeure. Nous pourrions ainsi améliorer l'extraction de ces métaux sur la base des données cinétiques acquises.

Références Bibliographiques

- [1] J.N. Israelachvili, *Intermolecular And Surfaces Forces*, Academic Press, London (2010).
- [2] M.L. Hair, "The adsorption of surfactants at solid/water interfaces", in *The chemistry of biosurfaces*, Marcel Dekker, New-York (1971).
- [3] P.A. Schweitzer, *Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers*, McGraw Hill Professional (1997).
- [4] R. Van Grieken, *Preconcentration methods for the analysis of water by X-ray spectrometric techniques*, *Anal. Chim. Acta* **143** (1982) 3.
- [5] E. Piperaki, H. Berndt, E. Jackwerth, *Investigations on sorption of metal-chelates on activated carbon*, *Anal. Chim. Acta* **100** (1978) 589.
- [6] Y.P. Depena, M. Gallego, M. Valcarcel, *Flame atomic-absorption spectrometric determination of cadmium in biological samples using a preconcentration flow system with an activated carbon column and dithizone as a chelating agent*, *J. Anal. At. Spectrom.* **9** (1994) 691.
- [7] R.E. Santelli, M. Gallego, M. Valcarcel, *Preconcentration and atomic-absorption determination of copper traces in waters by online adsorption-elution on an activated carbon minicolumn*, *Talanta* **41** (1994) 817.
- [8] T. Aydemir, S. Gucer, *Determination of nickel in urine by flame atomic absorption spectrometry after activated carbon enrichment*, *Anal. Lett.* **29** (1996) 351.
- [9] M. Soylak, I. Narin, L. Elci, M. Dogan, *Atomic absorption-spectrometric determination of copper, cadmium, lead and nickel in urine samples after enrichment and separation procedure on an activated carbon column*, *Trace Elem. Electrolytes* **16** (1999) 131.
- [10] M. Yaman, S. Gucer, *Determination of cadmium and lead in vegetables after activated-carbon enrichment by atomic-absorption spectrometry*, *Analyst* **120** (1995) 101.
- [11] T. Kubota, K. Suzuki, T. Okutani, *Determination of total selenium content in sediments and natural-water by graphite furnace-atomic absorption-spectroscopy after collection as a selenium(iv) complex on activated carbon*, *Talanta* **42** (1995) 949.
- [12] S.P. Quinaia, J.B.B. da Silva, M.D.E. Rollemberg, A.J. Curtius, *Preconcentration of lead complexed with O,O-diethyl-dithiophosphate by column solid-phase extraction using different sorbents in a flow injection system coupled to a flame atomic absorption spectrometer*, *Talanta* **54** (2001) 687.
- [13] J.B.B. da Silva, M.B.O. Giacomelli, A.J. Curtius, *Determination of bismuth in aluminium and in steels by electrothermal atomic absorption spectrometry after on-line separation using a minicolumn of activated carbon*, *Analyst* **124** (1999) 1249.
- [14] P. Daorattanachai, F.F. Unob, A. Imyim, *Multi-element preconcentration of heavy metal ions from aqueous solution by APDC impregnated activated carbon*, *Talanta* **67** (2005) 59.

- [15] I. Narin, M. Soylak, L. Elci, M. Dogan, *Determination of trace metal ions by AAS in natural water samples after preconcentration of pyrocatechol violet complexes on an activated carbon column*, *Talanta* **52** (2000) 1041.
- [16] S. Cerutti, M.F. Silva, J.A. Gasquez, R.A. Olsina, L.D. Martinez, *On-line preconcentration/determination of cadmium in drinking water on activated carbon using 8-hydroxyquinoline in a flow injection system coupled to an inductively coupled plasma optical emission spectrometer*, *Spectroc. Acta Pt. B-Atom. Spectr.* **58** (2003) 43.
- [17] G. Chakrapani, D.S.R. Murty, P.L. Mohanta, R. Rangaswamy, *Sorption of PAR-metal complexes on activated carbon as a rapid preconcentration method for the determination of Cu, Co, Cd, Cr, Ni, Pb and V in ground water*, *J. Geochem. Explor.* **63** (1998) 145.
- [18] M. Ghaedi, F. Ahmadi, H. Karimi, S. Gharaghani, *Preconcentration and extraction of copper on activated carbon using 4-amino-2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazoline or 4-(4-methoxybenzylideneimin)thiophenole*, *J. Korean Chem. Soc* **50** (2006) 23.
- [19] K. Jankowski, J. Yao, K. Kasiura, A. Jackowska, A. Sieradzka, *Multielement determination of heavy metals in water samples by continuous powder introduction microwave-induced plasma atomic emission spectrometry after preconcentration on activated carbon*, *Spectroc. Acta Pt. B-Atom. Spectr.* **60** (2005) 369.
- [20] M. Soylak, *Determination of trace amounts of copper in high-purity aluminum samples after preconcentration on an activated carbon column*, *Fresenius Environ. Bull.* **7** (1998) 383.
- [21] M. Soylak, I. Narin, M. Dogan, *Trace enrichment and atomic absorption spectrometric determination of lead, copper, cadmium and nickel in drinking water samples by use of an activated carbon column*, *Anal. Lett.* **30** (1997) 2801.
- [22] E.A. Takara, S.D. Pasini-Cabello, S. Cerutti, J.A. Gasquez, L.D. Martinez, *On-line preconcentration/determination of copper in parenteral solutions using activated carbon by inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **39** (2005) 735.
- [23] Y.Y. Jiang, Y.W. Wu, J.F. Liu, X.Q. Xia, D. Wang, *Ammonium pyrrolidinedithiocarbamate-modified activated carbon micro-column extraction for the determination of As(III) in water by graphite furnace atomic absorption spectrometry*, *Microchim. Acta* **161** (2008) 137.
- [24] R.C. Bansal, M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*, CRC press, Taylor and Francis Group, Boca Raton (2005).
- [25] W. Stober, A. Fink, E. Bohn, *Controlled growth of monodisperse silica spheres in micron size range*, *J. Colloid Interface Sci.* **26** (1968) 62.
- [26] R.J. Kvitek, J.F. Evans, P.W. Carr, *Diamine/silane-modified controlled pore glass. The covalent attachment reaction from aqueous-solution and the mechanism of reaction of bound diamine with copper(II)*, *Anal. Chim. Acta* **144** (1982) 93.

- [27] M.E. Mahmoud, M.M. Osman, M.E. Amer, *Selective pre-concentration and solid phase extraction of mercury(II) from natural water by silica gel-loaded dithizone phases*, Anal. Chim. Acta **415** (2000) 33.
- [28] K. Terada, K. Matsumoto, Y. Taniguchi, *Pre-concentration of palladium(II) from water with thionalide loaded on silica-gel*, Anal. Chim. Acta **147** (1983) 411.
- [29] K. Terada, K. Matsumoto, T. Inaba, *Differential preconcentration of arsenic(III) and arsenic(v) with thionalide loaded on silica-gel*, Anal. Chim. Acta **158** (1984) 207.
- [30] K. Terada, K. Matsumoto, H. Kimura, *Sorption of copper(II) by some complexing agents loaded on various supports*, Anal. Chim. Acta **153** (1983) 237.
- [31] K. Terada, K. Nakamura, *Preconcentration of cobalt(II) in natural-waters with 1-nitroso-2-naphthol supported on silica-gel*, Talanta **28** (1981) 123.
- [32] R.E. Sturgeon, S.S. Berman, S.N. Willie, J.A.H. Desaulniers, *Pre-concentration of trace-elements from sea-water with silica-immobilized 8-hydroxyquinoline*, Anal. Chem. **53** (1981) 2337.
- [33] J.W. McLaren, A.P. Mykytiuk, S.N. Willie, S.S. Berman, *Determination of trace-metals in seawater by inductively coupled plasma mass-spectrometry with preconcentration on silica-immobilized 8-hydroxyquinoline*, Anal. Chem. **57** (1985) 2907.
- [34] A. Tong, Y. Akama, S. Tanaka, *Preconcentration of copper, cobalt and nickel with 3-methyl-1-phenyl-4-stearoyl-5-pyrazolone loaded on silica-gel*, Analyst **115** (1990) 947.
- [35] A.R. Sarkar, P.K. Datta, M. Sarkar, *Sorption recovery of metal ions using silica gel modified with salicylaldehyde*, Talanta **43** (1996) 1857.
- [36] J. Seneviratne, J.A. Cox, *Sol-gel materials for the solid phase extraction of metals from aqueous solution*, Talanta **52** (2000) 801.
- [37] R. Kocjan, S. Przeszlakowski, *Calcon-modified silica-gel sorbent - application to preconcentration or elimination of trace-metals*, Talanta **39** (1992) 63.
- [38] M.E. Mahmoud, G.A. Gohar, *Silica gel-immobilized-dithioacetal derivatives as potential solid phase extractors for mercury(II)*, Talanta **51** (2000) 77.
- [39] M.E. Mahmoud, *Selective solid phase extraction of mercury(II) by silica gel-immobilized-dithiocarbamate derivatives*, Anal. Chim. Acta **398** (1999) 297.
- [40] D.E. Leyden, G.H. Luttrell, A.E. Sloan, N.J. Deangelis, *Characterization and application of silylated substrates for preconcentration of cations*, Anal. Chim. Acta **84** (1976) 97.
- [41] T. Seshadri, H.J. Haupt, *Silica-immobilized 2-(2-(triethoxysilyl)ethyl)thio aniline as a selective sorbent for the separation and preconcentration of palladium*, Anal. Chem. **60** (1988) 47.
- [42] K.S. Abou-El-Sherbini, I.M.M. Kenawy, M.A. Hamed, R.M. Issa, R. Elmorsi, *Separation and preconcentration in a batch mode of Cd(II), Cr(III, VI), Cu(II), Mn(II, VII)*

and Pb(II) by solid-phase extraction by using of silica modified with N-propylsalicylalimine, *Talanta* **58** (2002) 289.

[43] P. Lessi, N.L. Dias, J.C. Moreira, J.T.S. Campos, *Sorption and preconcentration of metal ions on silica gel modified with 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole*, *Anal. Chim. Acta* **327** (1996) 183.

[44] R. Garcia-Valls, A. Hrdlicka, J. Perutka, J. Havel, N.V. Deorkar, L.L. Tavlarides, M. Munoz, M. Valiente, *Separation of rare earth elements by high performance liquid chromatography using a covalent modified silica gel column*, *Anal. Chim. Acta* **439** (2001) 247.

[45] S. Hutchinson, G.A. Kearney, E. Horne, B. Lynch, J.D. Glennon, M.A. McKervey, S.J. Harris, *Solid-phase extraction of metal-ions using immobilized chelating calixarene tetrahydroxamates*, *Anal. Chim. Acta* **291** (1994) 269.

[46] T.P. Rao, R.S. Praveen, S. Daniel, *Styrene-divinyl benzene copolymers: Synthesis, characterization, and their role in inorganic trace analysis*, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **34** (2004) 177.

[47] A.G. Howard, M.H. Arbabzavar, *Preconcentration of mercury and methylmercury on dithizone-coated polystyrene beads*, *Talanta* **26** (1979) 895.

[48] J.L. Lundgren, A.A. Schilt, *Analytical studies and applications of ferroin type chromogens immobilized by adsorption on a styrene-divinylbenzene copolymer*, *Anal. Chem.* **49** (1977) 974.

[49] P. Bermejo-Barrera, G. Gonzalez-Campos, M. Ferron-Novais, A. Bermejo-Barrera, *Column preconcentration of organotin with tropolone-immobilized and their determination by electrothermal atomization absorption spectrometry*, *Talanta* **46** (1998) 1479.

[50] P. Bermejo-Barrera, R.M. Anllo-Sendin, M.J. Cantelar-Barbazan, A. Bermejo-Barrera, *Selective preconcentration and determination of tributyltin in fresh water by electrothermal atomic absorption spectrometry*, *Anal. Bioanal. Chem.* **372** (2002) 837.

[51] S.L.C. Ferreira, C.F. de Brito, A.F. Dantas, N.M.L. de Araujo, A.C.S. Costa, *Nickel determination in saline matrices by ICP-AES after sorption on Amberlite XAD-2 loaded with PAN*, *Talanta* **48** (1999) 1173.

[52] M.C. Yebra, N. Carro, M.F. Enriquez, A. Moreno-Cid, A. Garcia, *Field sample preconcentration of copper in sea water using chelating minicolumns subsequently incorporated on a flow-injection-flame atomic absorption spectrometry system*, *Analyst* **126** (2001) 933.

[53] K. Isshiki, F. Tsuji, T. Kuwamoto, E. Nakayama, *Preconcentration of trace-metals from seawater with 7-dodecenyl-8-quinolinol impregnated macroporous resin*, *Anal. Chem.* **59** (1987) 2491.

[54] A. Ramesh, K.R. Mohan, K. Seshaiiah, *Preconcentration of trace metals on Amberlite XAD-4 resin coated with dithiocarbamates and determination by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry in saline matrices*, *Talanta* **57** (2002) 243.

- [55] A.N. Masi, R.A. Olsina, *Preparation and characterization of chelating resins loaded with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)phenol for preconcentration of rare earth elements*, *Fresenius J. Anal. Chem.* **357** (1997) 65.
- [56] R. Saxena, A.K. Singh, S.S. Sambhi, *Synthesis of a chelating polymer matrix by immobilizing alizarin red-s on amberlite xad-2 and its application to the preconcentration of lead(II), cadmium(II), zinc(II) and nickel(II)*, *Anal. Chim. Acta* **295** (1994) 199.
- [57] R. Saxena, A.K. Singh, D.P.S. Rathore, *Salicylic-acid functionalized polystyrene sorbent amberlite xad-2 - synthesis and applications as a preconcentrator in the determination of zinc(II) and lead(II) by using atomic-absorption spectrometry*, *Analyst* **120** (1995) 403.
- [58] P.K. Tewari, A.K. Singh, *Thiosalicylic acid-immobilized Amberlite XAD-2: metal sorption behaviour and applications in estimation of metal ions by flame atomic absorption spectrometry*, *Analyst* **125** (2000) 2350.
- [59] R. Saxena, A.K. Singh, *Pyrocatechol Violet immobilized Amberlite XAD-2: Synthesis and metal-ion uptake properties suitable for analytical applications*, *Anal. Chim. Acta* **340** (1997) 285.
- [60] P.K. Tewari, A.K. Singh, *Amberlite XAD-2 functionalized with chromotropic acid: synthesis of a new polymer matrix and its applications in metal ion enrichment for their determination by flame atomic absorption spectrometry*, *Analyst* **124** (1999) 1847.
- [61] P.K. Tewari, A.K. Singh, *Synthesis, characterization and applications of pyrocatechol modified amberlite XAD-2 resin for preconcentration and determination of metal ions in water samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS)*, *Talanta* **53** (2001) 823.
- [62] P.K. Tewari, A.K. Singh, *Preconcentration of lead with Amberlite XAD-2 and Amberlite XAD-7 based chelating resins for its determination by flame atomic absorption spectrometry*, *Talanta* **56** (2002) 735.
- [63] M. Kumar, D.P.S. Rathore, A.K. Singh, *Metal ion enrichment with Amberlite XAD-2 functionalized with Tiron: analytical applications*, *Analyst* **125** (2000) 1221.
- [64] M. Kumar, D.P.S. Rathore, A.K. Singh, *Quinalizarin anchored on Amberlite XAD-2. A new matrix for solid-phase extraction of metal ions for flame atomic absorption spectrometric determination*, *Fresenius J. Anal. Chem.* **370** (2001) 377.
- [65] K. Dev, G.N. Rao, *Preparation and analytical properties of a chelating resin containing bicine groups*, *Talanta* **42** (1995) 591.
- [66] M.C. Yebrabiurrun, M.C. Garciadopazo, A. Bermejobarrera, M.P. Bermejobarrera, *Preconcentration of trace amounts of manganese from natural-waters by means of a macroreticular poly(dithiocarbamate) resin*, *Talanta* **39** (1992) 671.
- [67] M. Kumar, D.P.S. Rathore, A.K. Singh, *Pyrogallol immobilized amberlite XAD-2: A newly designed collector for enrichment of metal ions prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry*, *Mikrochim. Acta* **137** (2001) 127.

- [68] W. Viard, F. Pihan, S. Promeyrat, J.C. Pihan, *Integrated assessment of heavy metal (Pb, Zn, Cd) highway pollution: bioaccumulation in soil, Graminaceae and land snails*, *Chemosphere* **55** (2004) 1349.
- [69] V.A. Lemos, L.S.G. Teixeira, M.D. Bezerra, A.C.S. Costa, J.T. Castro, L.A.M. Cardoso, D.S. de Jesus, E.S. Santos, P.X. Baliza, L.N. Santosi, *New materials for solid-phase extraction of trace elements*, *Appl. Spectrosc. Rev.* **43** (2008) 303.
- [70] V. Camel, *Solid phase extraction of trace elements*, *Spectroc. Acta Pt. B-Atom. Spectr.* **58** (2003) 1177.
- [71] K. Pyrzynska, *Application of carbon sorbents for the concentration and separation of metal ions*, *Anal. Sci.* **23** (2007) 631.
- [72] M. Miro, S.K. Hartwell, J. Jakmunee, K. Grudpan, E.H. Hansen, *Recent developments in automatic solid-phase extraction with renewable surfaces exploiting flow-based approaches*, *Trac-Trends Anal. Chem.* **27** (2008) 749.
- [73] E. Kenduzler, A.R. Turker, *Atomic absorption spectrophotometric determination of trace copper in waters, aluminium foil and tea samples after preconcentration with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid on Ambersorb 572*, *Anal. Chim. Acta* **480** (2003) 259.
- [74] A.R. Ghiasvand, R. Ghaderi, A. Kakanejadifard, *Selective preconcentration of ultra trace copper(II) using octadecyl silica membrane disks modified by a recently synthesized glyoxime derivative*, *Talanta* **62** (2004) 287.
- [75] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, New-York (1984).
- [76] Y. Zheng, X.-K. Li, Y. Wang, L. Cai, *The Role of Zinc, Copper and Iron in the Pathogenesis of Diabetes and Diabetic Complications: Therapeutic Effects by Chelators*, *Hemog.* **32** (2008) 135.
- [77] A.N. Araujo, R.C.C. Costa, J. Alonso-Chamarro, *Colorimetric determination of copper in aqueous samples using a flow injection system with a pre-concentration poly(ethylenimine) column*, *Talanta* **50** (1999) 337.
- [78] M.L. Fernandezdecordova, A. Molinadiaz, M.I. Pascualreguera, L.F. Capitanvallvey, *Determination of trace amounts of copper with 4-(2-pyridylazo)resorcinol by solid-phase spectrophotometry*, *Fresenius J. Anal. Chem.* **349** (1994) 722.
- [79] L.K. Shpigun, Y.V. Shushenachev, P.M. Kamilova, *Simultaneous spectrophotometric determination of copper(II) and zinc(II) based on their kinetic separation in flow-injection systems*, *J. Anal. Chem.* **62** (2007) 623.
- [80] R. Say, E. Birlik, A. Ersoz, F. Yilmaz, T. Gedikbey, A. Denizli, *Preconcentration of copper on ion-selective imprinted polymer microbeads*, *Anal. Chim. Acta* **480** (2003) 251.
- [81] M. Shamsipur, J. Fasihi, A. Khanchi, R. Hassani, K. Alizadeh, H. Shamsipur, *A stoichiometric imprinted chelating resin for selective recognition of copper(II) ions in aqueous media*, *Anal. Chim. Acta* **599** (2007) 294.

- [82] I. Dakova, I. Karadjova, N. Ivanov, V. Georgieva, B. Evtimova, G. Georgiev, *Solid phase selective separation and preconcentration of Cu(II) by Cu(II)-imprinted polyacrylate microbeads*, Anal. Chim. Acta **584** (2007) 196.
- [83] S. Walas, A. Tobiasz, M. Gawin, B. Trzewik, M. Strojny, H. Mrowiec, *Application of a metal ion-imprinted polymer based on salen-Cu complex to flow injection preconcentration and FAAS determination of copper*, Talanta **76** (2008) 96.
- [84] E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoepler, *Elements and Their Compounds in the Environment*, John Wiley, Weinheim (2004).
- [85] H.D. Belitz, W. Grosch, *Food chemistry*, Springer, Berlin (1999).
- [86] E. Smith, *A World Health Organization (WHO) Task Group on Environmental Health Criteria for Nickel* (1989).
- [87] A.E. Martell, R.D. Hancock, *Metal complexes in aqueous solutions*, Springer, New-York (1996).
- [88] J. Kristiansen, J.M. Christensen, T. Henriksen, N.H. Nielsen, T. Menne, *Determination of nickel in fingernails and forearm skin (stratum corneum)*, Anal. Chim. Acta **403** (2000) 265.
- [89] X.J. Chang, Q.Q. Su, D.Y. Liang, X.J. Wei, B.T. Wang, *Efficiency and application of poly(acryldinitrophenylamidrazone-dinitroacrylphenylhydrazine) chelating fiber for preconcentrating and separating trace Au(III), Ru(III), In(III), Bi(III), Zr(IV), V(V), Ga(III) and Ti(IV) from solution samples*, Talanta **57** (2002) 253.
- [90] Y. Guo, B.J. Din, Y.G. Liu, X.J. Chang, S.M. Meng, J.H. Liu, *Preconcentration and determination of trace elements with 2-aminoacetylthiophenol functionalized Amberlite XAD-2 by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry*, Talanta **62** (2004) 209.
- [91] S.D. Cekic, H. Filik, R. Apak, *Use of an o-aminobenzoic acid-functionalized XAD-4 copolymer resin for the separation and preconcentration of heavy metal(II) ions*, Anal. Chim. Acta **505** (2004) 15.
- [92] D.K. Singh, S. Mishra, *Synthesis, characterization and analytical applications of Ni(II)-ion imprinted polymer*, Appl. Surf. Sci. **256** (2010) 7632.
- [93] I. Liska, *Fifty years of solid-phase extraction in water analysis - historical development and overview*, J. Chromatogr. A **885** (2000) 3.
- [94] C.F. Poole, *Solid-phase extraction*, in *Encyclopedia of Separation Science*, Academic Press (2000) 1405.
- [95] M.C. Hennion, *Sample handling strategies for the analysis of nonvolatile organic-compounds from environmental water samples*, Trac-Trends Anal. Chem. **10** (1991) 317.
- [96] E.M. Thurman, K. Snavely, *Advances in solid-phase extraction disks for environmental chemistry*, Trac-Trends Anal. Chem. **19** (2000) 18.

- [97] C.F. Poole, "Solid-phase extraction with disks", in *Encyclopedia of Separation Science*, Academic Press (2000) 4141.
- [98] F. Chapuis, V. Pichon, M.C. Hennion, *Preconcentration by solid phase extraction: Principles and applications in the environmental and petroleum industries*, Oil Gas Sci. Technol. **60** (2005) 899.
- [99] R. Lucena, B.M. Simonet, S. Cardenas, M. Valcarcel, *Potential of nanoparticles in sample preparation*, J. Chromatogr. A **1218** (2011) 620.
- [100] M. Gasnier, *Dépôts métalliques directs et indirects*, Union typographique (1927).
- [101] M. Hebrant, *Metal ion extraction in microheterogeneous systems*, Coord. Chem. Rev. **253** (2009) 2186.
- [102] I.M. Kolthoff, *Treatise of Analytical Chemistry*, The Interscience Encyclopedia, New-York (1959).
- [103] J.D. Aiken, Y. Lin, R.G. Finke, *A perspective on nanocluster catalysis: Polyoxoanion and (n-C₄H₉N⁺ stabilized Ir(O) (similar to 300) nanocluster 'soluble heterogeneous catalysts'*, J. Mol. Catal. A-Chem. **114** (1996) 29.
- [104] A. Berggren, A.E.C. Palmqvist, *Particle size control of colloidal suspensions of mesostructured silica*, J. Phys. Chem. C **112** (2008) 732.
- [105] X.K. Ma, N.H. Lee, H.J. Oh, J.W. Kim, C.K. Rhee, K.S. Park, S.J. Kim, *Surface modification and characterization of highly dispersed silica nanoparticles by a cationic surfactant*, Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp. **358** (2010) 172.
- [106] P. Gondret, L. Petit, *Dynamic viscosity of macroscopic suspensions of bimodal sized solid spheres*, J. Rheol. **41** (1997) 1261.
- [107] R.K. Iler, *The chemistry of silica : Solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry*, Wiley, New-York (1979).
- [108] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego (1990).
- [109] A. Vanblaaderen, A.P.M. Kentgens, *Particle morphology and chemical microstructure of colloidal silica spheres made from alkoxysilanes*, J. Non-Cryst. Solids **149** (1992) 161.
- [110] G.H. Bogush, M.A. Tracy, C.F. Zukoski, *Preparation of monodisperse silica particles - control of size and mass fraction*, J. Non-Cryst. Solids **104** (1988) 95.
- [111] G.H. Bogush, C.F. Zukoski, *Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides*, J. Colloid Interface Sci. **142** (1991) 1.
- [112] G.H. Bogush, C.F. Zukoski, *Uniform silica particle-precipitation - an aggregative growth-model*, J. Colloid Interface Sci. **142** (1991) 19.

- [113] A. Burneau, B. Humbert, *Aggregative growth of silica from an alkoxy silane in a concentrated-solution of ammonia*, Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp. **75** (1993) 111.
- [114] A. Vanblaaderen, J. Vangeest, A. Vrij, *Monodisperse colloidal silica spheres from tetraalkoxy silanes - particle formation and growth-mechanism*, J. Colloid Interface Sci. **154** (1992) 481.
- [115] A. Vanblaaderen, A. Vrij, *Synthesis and characterization of colloidal dispersions of fluorescent, monodisperse silica spheres*, Langmuir **8** (1992) 2921.
- [116] A. Vanblaaderen, A. Imhof, W. Hage, A. Vrij, *3-Dimensional imaging of submicrometer colloidal particles in concentrated suspensions using confocal scanning laser microscopy*, Langmuir **8** (1992) 1514.
- [117] A. Vanblaaderen, A. Vrij, *Synthesis and characterization of monodisperse colloidal organo-silica spheres*, J. Colloid Interface Sci. **156** (1993) 1.
- [118] M.T. Harris, R.R. Brunson, C.H. Byers, *The base-catalyzed-hydrolysis and condensation-reactions of dilute and concentrated teos solutions*, J. Non-Cryst. Solids **121** (1990) 397.
- [119] P.J. Davis, R. Deshpande, D.M. Smith, C.J. Brinker, R.A. Assink, *Pore structure evolution in silica-gel during aging/drying .4. Varying pore fluid pH*, J. Non-Cryst. Solids **167** (1994) 295.
- [120] H. Giesche, *Synthesis of monodispersed silica powders .1. Particle properties and reaction-kinetics*, J. European Ceram. Soc. **14** (1994) 189.
- [121] H. Giesche, *Synthesis of monodispersed silica powders .2. Controlled growth reaction and continuous production process*, J. European Ceram. Soc. **14** (1994) 205.
- [122] R.D. Badley, W.T. Ford, F.J. McEnroe, R.A. Assink, *Surface modification of colloidal silica*, Langmuir **6** (1990) 792.
- [123] A.J. Lecloux, J. Bronckart, F. Noville, C. Dodet, P. Marchot, J.P. Pirard, *Study of the texture of monodisperse silica sphere samples in the nanometer size range*, Colloids and Surfaces **19** (1986) 359.
- [124] A. Labrosse, *"Synthèse et caractérisation de silices pures et organiquement modifiées. Propriétés complexantes en milieu aqueux"*, Thèse de Doctorat, UHP Nancy 1 (1998).
- [125] A.G. Degussa, *"Technical Bulletin Pigments No. 11, Basic Characteristics of AEROSIL®"*, Degussa Corporation, Frankfurt am Main (1980).
- [126] A.G. Degussa, *"Technical Bulletin Pigments No. 23, AEROSIL® as a thickening agent for liquid systems"*, Degussa Corporation, Frankfurt am Main (1989).
- [127] A.G. Degussa, *"Technical Bulletin Pigments, 6th ed. "*, Degussa Corporation, Frankfurt am Main (1993).

- [128] M. Jafarzadeh, I.A. Rahman, C.S. Sipaut, *Optical properties of amorphous organo-modified silica nanoparticles produced via co-condensation method*, *Ceram. Int.* **36** (2010) 333.
- [129] A.V. Kiselev, "Surface Chemistry and Chemical Modification", in *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego (1990).
- [130] P. Vonschin, H.R. Kamber, *Acidity of silanol groups. Preliminary study*, *Helv. Chim. Acta* **51** (1968) 1781.
- [131] J. Sonnefeld, *An analytic-expression for the particle-size dependence of the surface-acidity of colloidal silica*, *J. Colloid Interface Sci.* **155** (1993) 191.
- [132] C. Despas, A. Walcarius, J. Bessiere, *In situ investigation of the ionisation of silica in aqueous ammonia by using a high frequency dielectric method*, *Talanta* **45** (1997) 357.
- [133] A.P. Legrand, H. Hommel, A. Tuel, A. Vidal, H. Balard, E. Papirer, P. Levitz, M. Czernichowski, R. Erre, H. Vandamme, J.P. Gallas, J.F. Hemidy, J.C. Lavalley, O. Barres, A. Burneau, Y. Grillet, *Hydroxyls of silica powders*, *Adv. Colloid Interface Sci.* **33** (1990) 91.
- [134] B. Humbert, "Développements expérimentaux et théoriques en spectrométries Infrarouge et Raman", Thèse de Doctorat, UHP Nancy I (1991).
- [135] B. Humbert, *Estimation of hydroxyl density at the surface of pyrogenic silicas by complementary nmr and raman experiments*, *J. Non-Cryst. Solids* **191** (1995) 29.
- [136] M. Tschapek, R.M. Torressanchez, *Stability of silica and quartz suspensions*, *J. Colloid Interface Sci.* **54** (1976) 460.
- [137] K. Streng, H. Pilgrim, *The disaggregation of solid particle aggregates by ultrasonication*, *Colloid Polym. Sci.* **261** (1983) 855.
- [138] J. Eisenlauer, *A critical reappraisal of recent communications on the hydrodynamic characterization of silica (aerosil) hydrosols*, *Colloid Polym. Sci.* **262** (1984) 906.
- [139] M. Etienne, S. Goubert-Renaudin, Y. Rousselin, C. Marichal, F. Denat, B. Lebeau, A. Walcarius, *Multiarm Cyclam-Grafted Mesoporous Silica: A Strategy to Improve the Chemical Stability of Silica Materials Functionalized with Amine Ligands*, *Langmuir* **25** (2009) 3137.
- [140] S. Goubert-Renaudin, M. Etienne, S. Brandes, M. Meyer, F. Denat, B. Lebeau, A. Walcarius, *Factors Affecting Copper(II) Binding to Multiarmed Cyclam-Grafted Mesoporous Silica in Aqueous Solution*, *Langmuir* **25** (2009) 9804.
- [141] S. Goubert-Renaudin, M. Etienne, Y. Rousselin, F. Denat, B. Lebeau, A. Walcarius, *Cyclam-Functionalized Silica-Modified Electrodes for Selective Determination of Cu(II)*, *Electroanalysis* **21** (2009) 280.
- [142] S. Goubert-Renaudin, M. Moreau, C. Despas, M. Meyer, F. Denat, B. Lebeau, A. Walcarius, *Voltammetric Detection of Lead(II) Using Amide-Cyclam-Functionalized Silica-Modified Carbon Paste Electrodes*, *Electroanalysis* **21** (2009) 1731.

- [143] J. Matheus, *Ueber einige Azofarbstoffe der Oxychinoline*, Ber. dtsch. chem. Ges. **21** (1888) 1642.
- [144] J.J. Fox, *p-Hydroxyazo-derivatives of Quinoline. Part I*, J. Chem. Soc. **97** (1910) 1337.
- [145] K. Matsumura, *Preparation of benzene-azo derivatives of 8-hydroxyquinoline*, J. Am. Chem. Soc. **52** (1930) 4164.
- [146] T. Matsuo, A. Musashi, Y. Naito, *Reagents for experimental diabetes .I.*, Yakugaku Zasshi-J. Pharm. Soc. Jpn. **72** (1952) 1456.
- [147] I. Aiello, M. Ghedini, C. Zanchini, *Monomeric and polymeric oxovanadium(IV) complexes containing 5-(4'-alkyl-phenylazo)-8-hydroxyquinoline ligands*, Inorg. Chim. Acta **255** (1997) 133.
- [148] Y.F. Cheng, Z.Q. Liu, M. Shi, Q. Zhao, F.Y. Li, T. Yi, C.H. Huang, *Novel chromogenic chemosensors for fluoride anion based on 8-hydroxyquinoline azo derivatives*, Chin. J. Chem. **25** (2007) 616.
- [149] T.S.B. Baul, A. Mizar, A. Lyka, E. Rivarola, R. Jirasko, M. Holcapek, D. de Vos, U. Englert, *Diphenyltin(IV) complexes of the 5-(E)-2-(aryl)-1-diazenyl quinolin-8-olates: Synthesis and multinuclear NMR, Sn-119 Mossbauer, electrospray ionization MS, X-ray characterization and assessment of in vitro cytotoxicity*, J. Organomet. Chem. **691** (2006) 3416.
- [150] M. Ghedini, M. La Deda, I. Aiello, A. Grisolia, *Synthesis and photophysical characterisation of luminescent zinc complexes with 5-substituted-8-hydroxyquinolines*, J. Chem. Soc.-Dalton Trans. (2002) 3406.
- [151] H. Yamada, Y. Hashida, Sekiguch.S, K. Matsui, *Diazo-coupling reaction of phenol in organic-solvents - The isomer ratio*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **47** (1974) 2351.
- [152] S. Takamoto, Q. Fernando, H. Freiser, *Structure and behavior of organic analytical reagents some aryl azo 8-quinolins*, Anal. Chem. **37** (1965) 1249.
- [153] R.H. Uibel, J.M. Harris, *Spectroscopic studies of proton-transfer and metal-ion binding of a solution-phase model for silica-immobilized 8-hydroxyquinoline*, Anal. Chim. Acta **494** (2003) 105.
- [154] A. Albert, J.N. Phillips, *Ionization constants of heterocyclic substances. Part II. Hydroxy-derivatives of nitrogenous six-membered ring-compounds*, J. Chem. Soc. (1956) 1294.
- [155] M.M. Khater, Y.M. Issa, A.F. Shoukry, *Effect of substituents on the ionization-constants of some 8-quinolinol azo-compounds*, **322** (1980) 470.
- [156] K. Soroka, R.S. Vithanage, D.A. Phillips, B. Walker, P.K. Dasgupta, *Fluorescence properties of metal complexes of 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid and chromatographic applications*, Anal. Chem. **59** (1987) 629.

- [157] J. Stary, Y.A. Zolotov, O.M. Petrukhin, "Critical Evaluation of Equilibrium Constants Involving 8-Hydroxyquinoline and its Metal Chelates", in *IUPAC Chemical Data Series N°24*, Pergamon Press, Oxford (1979).
- [158] A.Z. El-Sonbati, R.M. Issa, A.M.A. El-Gawad, *Supramolecular structures and stereochemical versatility of azoquinoline containing novel rare earth metal complexes*, Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr. **68** (2007) 134.
- [159] J.M. Hill, *Silica-gel as an insoluble carrier for preparation of selective chromatographic adsorbents - preparation of 8-hydroxyquinoline substituted silica-gel for chelation chromatography of some trace metals*, J. Chromatogr. **76** (1973) 455.
- [160] K.F. Sugawara, H.H. Weetall, G.D. Schucker, *Preparation, properties, and applications of 8-hydroxyquinoline immobilized chelate*, Anal. Chem. **46** (1974) 489.
- [161] M.A. Marshall, H.A. Mottola, *Synthesis of silica-immobilized 8-quinolinol with (Aminophenyl)trimethoxysilane*, Anal. Chem. **55** (1983) 2089.
- [162] E.F. Vansant, P. Van der Voort, K.C. Vrancken, "Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface", Elsevier: Dordrecht, The Netherlands (1995).
- [163] P. Banet, N. Marcotte, D.A. Lemer, D. Brunel, *Single-step dispersion of functionalities on a silica surface*, Langmuir **24** (2008) 9030.
- [164] F.X. Zhang, M.P. Srinivasan, *Ultra thin films of oligoimide through molecular assembly*, Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp. **257-58** (2005) 295.
- [165] S.R. Puniredd, M.P. Srinivasan, *Covalent molecular assembly of oligoimide ultrathin films in supercritical and liquid solvent media*, Langmuir **21** (2005) 7812.
- [166] S.R. Puniredd, M.P. Srinivasan, *Covalent molecular assembly of multilayer dendrimer ultrathin films in supercritical medium*, J. Colloid Interface Sci. **306** (2007) 118.
- [167] P.L. Dolan, Y. Wu, L.K. Ista, R.L. Metzzenberg, M.A. Nelson, G.P. Lopez, *Robust and efficient synthetic method for forming DNA microarrays*, Nucleic Acids Res. **29** (2001) E107.
- [168] A. Goswami, A.K. Singh, B. Venkataramani, *8-Hydroxyquinoline anchored to silica gel via new moderate size linker: synthesis and applications as a metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination*, Talanta **60** (2003) 1141.
- [169] V.A. Tertykh, V.V. Yanishpolskii, O.Y. Panova, *Covalent attachment of some phenol derivatives to the silica surface by use of single-stage aminomethylation*, J. Therm. Anal. **62** (2000) 545.
- [170] S. Fiorilli, B. Onida, C. Barolo, G. Viscardi, D. Brunel, E. Garrone, *Tethering of modified Reichardt's dye on SBA-15 mesoporous silica: The effect of the linker flexibility*, Langmuir **23** (2007) 2261.
- [171] M. Etienne, A. Walcarius, *Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium*, Talanta **59** (2003) 1173.

- [172] M. Gimpel, K. Unger, *Hydrolytically stable chemically bonded silica supports with metal complexing ligands - synthesis, characterization and use in High-Performance Ligand-Exchange Chromatography (HPLEC)*, *Chromatographia* **16** (1982) 117.
- [173] M. Luchinger, *"Synthesis and functionalization of mesoporous silica and its application as a support for immobilized metal catalysts"*, Dissertation ETH Nr. 15847, Swiss Federal Institute of Technology (2004).
- [174] K.S. Abou-El-Sherbini, C. Pape, O. Rienetz, D. Schiel, R. Stosch, P.G. Weidler, W.H. Holl, *Stabilization of n-aminopropyl silica gel against hydrolysis by blocking silanol groups with TiO₂ or ZrO₂*, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **53** (2010) 587.
- [175] A.K. Kolstad, P.Y.T. Chow, F.F. Cantwell, *Spectrophotometric determination of the 2nd acid dissociation-constant of oxine bound to controlled pore glass*, *Anal. Chem.* **60** (1988) 1565.
- [176] R.H. Uibel, J.M. Harris, *In situ Raman spectroscopy studies of metal ion complexation by 8-hydroxyquinoline covalently bound to silica surfaces*, *Anal. Chem.* **74** (2002) 5112.
- [177] R.H. Uibel, J.M. Harris, *Templating of multiple ligand metal ion complexation sites in 8-hydroxyquinoline-modified silica sol-gel materials investigated by in situ Raman spectroscopy*, *Anal. Chem.* **77** (2005) 991.
- [178] R.H. Uibel, J.M. Harris, *Fiber-optic Raman spectroscopy for in situ monitoring of metal-ion complexation by ligands immobilized onto silica gel*, *Appl. Spectrosc.* **54** (2000) 1868.
- [179] V. Oklejas, R.H. Uibel, R. Horton, J.M. Harris, *Electric-field control of the tautomerization and metal ion binding reactivity of 8-hydroxyquinoline immobilized to an electrode surface*, *Anal. Chem.* **80** (2008) 1891.
- [180] S. de Monredon, A. Pottier, J. Maquet, F. Babonneau, C. Sanchez, *Characterisation of the grafting of (3-aminoethyl) aminopropyltrimethoxysilane on precipitated silica*, *New J. Chem.* **30** (2006) 797.
- [181] D.M. Vermeulen, F.F. Cantwell, *Anomalous kinetics of Ca²⁺ sorption on controlled pore glass-oxine*, *Anal. Chem.* **65** (1993) 1360.
- [182] P.Y.T. Chow, F.F. Cantwell, *Calcium sorption by immobilized oxine and its use in determining free calcium-ion concentration in aqueous-solution*, *Anal. Chem.* **60** (1988) 1569.
- [183] D.M. Vermeulen, F.F. Cantwell, *Slow change in the electrical potential at glass and silica surfaces due to Na⁺ sorption in the hydrated layer*, *J. Chromatogr. A* **693** (1995) 205.
- [184] M.E. Howard, J.A. Holcombe, *Model for nonequilibrium binding and affinity chromatography: Characterization of 8-hydroxyquinoline immobilized on controlled pore glass using a flow injection system with a packed microcolumn*, *Anal. Chem.* **72** (2000) 3927.
- [185] M.R. Weaver, J.M. Harris, *In situ fluorescence studies of aluminum ion complexation by 8-hydroxyquinoline covalently bound to silica*, *Anal. Chem.* **61** (1989) 1001.

- [186] R.J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*, Academic Press, New-York (1981).
- [187] T.W. Healey, L.R. White, *Ionizable surface group models of aqueous interfaces*, *Adv. Colloid. Interface Sci.* **9** (1978) 303.
- [188] J.R. Jezorek, H. Freiser, *Metal-ion chelation chromatography on silica-immobilized 8-hydroxyquinoline*, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* (1979) 225.
- [189] M.A. Marshall, H.A. Mottola, *Performance studies under flow conditions of silica-immobilized 8-quinolinol and its application as a preconcentration tool in flow-injection atomic-absorption determinations*, *Anal. Chem.* **57** (1985) 729.
- [190] J. Van Alphen, *On aliphatic polyamines. I*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **55** (1936) 412.
- [191] E.K. Barefield, *New synthesis of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (cyclam) via nickel(II) complex*, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 2273.
- [192] J.E. Richman, T.J. Atkins, *Nitrogen analogs of crown ethers*, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 2268.
- [193] T. Bailly, Y. Leroux, D. ElManouni, A. Neuman, T. Prange, R. Burgada, *A new tricyclic ring system: The 1,4,8,11-tetra-azatricyclo(9,3,1,1(4,8))-hexadecane obtained by the reaction of tetramethyldiaminomethane with a 1,4,8,11-tetra-azacyclotetradecane (Cyclam) and the X-ray structure of the product*, *Comptes Rendus De L'Academie Des Sciences Serie I Fascicule B-Mecanique Physique Chimie Astronomie* **322** (1996) 151.
- [194] G. Herve, H. Bernard, N. Le Bris, J.J. Yaouanc, H. Handel, L. Toupet, *A new route to cyclen, cyclam and homocyclen*, *Tetrahedron Lett.* **39** (1998) 6861.
- [195] J. Kotek, P. Hermann, P. Vojtisek, J. Rohovec, I. Lukes, *Crystal structures and reactivity of 3a,5a,8a,10a-tetraazaperhydropyrene derivatives. An alternative approach to selective nitrogen alkylation of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (cyclam)*, *Coll. Czechoslovak Chem. Comm.* **65** (2000) 243.
- [196] F. Boschetti, F. Denat, E. Espinosa, A. Tabard, Y. Dory, R. Guillard, *Regioselective N-functionalization of tetraazacycloalkanes*, *J. Org. Chem.* **70** (2005) 7042.
- [197] J.R. Roper, H. Elias, *Kinetic-studies of nickel(II) and copper(II) complexes with N-4 macrocycles of the cyclam type .1. kinetics and mechanism of complex-formation with different N-methylated 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecanes*, *Inorg. Chem.* **31** (1992) 1202.
- [198] J.R. Roper, H. Elias, *Kinetic-studies of nickel(II) and copper(II) complexes with N-4 macrocycles of the cyclam type .2. kinetics and mechanism of complex-formation with different C-alkylated 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecanes*, *Inorg. Chem.* **31** (1992) 1210.
- [199] M. Meyer, V. Dahaoui-Gindrey, C. Lecomte, L. Guillard, *Conformations and coordination schemes of carboxylate and carbamoyl derivatives of the tetraazamacrocycles cyclen and cyclam, and the relation to their protonation states*, *Coord. Chem. Rev.* **178** (1998) 1313.

- [200] K.E. Kristian, W.J. Song, A. Ellern, I.A. Guzei, A. Bakac, *Preparation, Crystal Structure, and Unusually Facile Redox Chemistry of a Macrocyclic Nitrosylrhodium Complex*, *Inorg. Chem.* **49** (2010) 7182.
- [201] H. Elias, *Kinetics and mechanism of metal complex formation with N-4-donor macrocycles of the cyclam type*, *Coord. Chem. Rev.* **187** (1999) 37.
- [202] R.M. Izatt, K. Pawlak, J.S. Bradshaw, R.L. Bruening, *Thermodynamic and kinetic data for macrocycle interaction with cations, anions, and neutral molecules*, *Chem. Rev.* **95** (1995) 2529.
- [203] D.K. Cabiness, D.W. Margerum, *Macrocyclic effect on stability of copper(II) tetramine complexes*, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 6540.
- [204] G. Royal, V. Dahaoui-Gindrey, S. Dahaoui, A. Tabard, R. Guillard, P. Pullumbi, C. Lecomte, *New synthesis of trans-disubstituted cyclam macrocycles - Elucidation of the disubstitution mechanism on the basis of X-ray data and molecular modeling*, *Eur. J. Org. Chem.* (1998) 1971.
- [205] F. Cuenot, M. Meyer, E. Espinosa, R. Guillard, *Synthesis, characterization, and X-ray crystal structures of cyclam derivatives. 8. Thermodynamic and kinetic appraisal of lead(II) chelation by octadentate carbamoyl-armed macrocycles*, *Inorg. Chem.* **44** (2005) 7895.
- [206] S. Fuzerova, J. Kotek, I. Cisarova, P. Hermann, K. Binnemans, I. Lukes, *Cyclam (1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) with one methylphosphonate pendant arm: a new ligand for selective copper(II) binding*, *Dalton Trans.* (2005) 2908.
- [207] Y. Dong, S. Farquhar, K. Gloe, L.F. Lindoy, B.R. Rumbel, P. Turner, K. Wichmann, *Metal ion recognition. Interaction of a series of successively N-benzylated derivatives of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (cyclam) with selected transition and post-transition metal ions*, *Dalton Trans.* (2003) 1558.
- [208] Sujandi, S.C. Han, D.S. Han, M.J. Jin, S.E. Park, *Catalytic oxidation of cycloolefins over Co(cyclam)-functionalized SBA-15 material with H₂O₂*, *J. Catal.* **243** (2006) 410.
- [209] X.Y. Liang, P.J. Sadler, *Cyclam complexes and their applications in medicine*, *Chem. Soc. Rev.* **33** (2004) 246.
- [210] J.D. Silversides, C.C. Allan, S.J. Archibald, *Copper(II) cyclam-based complexes for radiopharmaceutical applications: synthesis and structural analysis*, *Dalton Trans.* (2007) 971.
- [211] F. Barbette, F. Rascalou, H. Chollet, J.L. Babouhot, F. Denat, R. Guillard, *Extraction of uranyl ions from aqueous solutions using silica-gel-bound macrocycles for alpha contaminated waste water treatment*, *Anal. Chim. Acta* **502** (2004) 179.
- [212] F. Cuenot, M. Meyer, A. Bucaille, R. Guillard, *A molecular approach to remove lead from drinking water*, *J. Mol. Liq.* **118** (2005) 89.
- [213] R.M. Smith, A.E. Martell, R.J. Motekaitis, *NIST Critical stability constants of metal complexes. NIST Standard Reference Data No. 46*, US Department of Commerce, Gaithersburg (1995).

- [214] C.T. Lin, D.B. Rorabacher, G.R. Cayley, D.W. Margerum, *Steric effects in complexation kinetics of cyclic and open-chain polyamines with copper(II) in basic aqueous-media*, Inorg. Chem. **14** (1975) 919.
- [215] D.K. Cabbiness, D.W. Margerum, *Effect of macrocyclic structures on the rate of formation and dissociation of copper(II) complexes*, J. Am. Chem. Soc. **92** (1970) 2151.
- [216] P.G. Lye, G.A. Lawrance, M. Maeder, *Formation kinetics of pendant arm polyamine macrocycles with copper(II)*, J. Chem. Soc.-Dalton Trans. (2001) 2376.
- [217] P. Lubal, M. Kyvala, P. Hermann, J. Holubova, J. Rohovec, J. Havel, I. Lukes, *Thermodynamic and kinetic study of copper(II) complexes with N-methylene(phenylphosphinic acid) derivatives of cyclen and cyclam*, Polyhedron **20** (2001) 47.
- [218] J. Kotek, P. Lubal, P. Hermann, I. Cisarova, I. Lukes, T. Godula, I. Svobodova, P. Taborsky, J. Havel, *High thermodynamic stability and extraordinary kinetic inertness of copper(II) complexes with 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane-1,8-bis(methylphosphonic acid): Example of a rare isomerism between kinetically inert penta- and hexacoordinated copper(II) complexes*, Chem.-Eur. J. **9** (2003) 233.
- [219] P. Lubal, J. Malecek, P. Hermann, J. Kotek, J. Havel, *Capillary electrophoretic separation and kinetic study of inert copper(II) complexes of 1,8-bis(methylphosphonate) derivative of cyclam*, Polyhedron **25** (2006) 1884.
- [220] K. Velauthamurty, S.J. Higgins, R.M.G. Rajapakse, H.M.N. Bandara, M. Shimomura, *Synthesis and characterization of monomeric and polymeric Cu(II) complexes of 3,4-ethylenedioxythiophene-functionalized with cyclam ligand*, Electrochim. Acta **56** (2010) 326.
- [221] E.K. Barefield, F. Wagner, *Metal-complexes of 1,4,8,11-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, n-tetramethylcyclam*, Inorg. Chem. **12** (1973) 2435.
- [222] X.Y. Liang, J.A. Parkinson, S. Parsons, M. Weishaupl, P.J. Sadler, *Cadmium cyclam complexes: Interconversion of cis and trans configurations and fixation of CO₂*, Inorg. Chem. **41** (2002) 4539.
- [223] B.S. Nakani, J.J.B. Welsh, R.D. Hancock, *Formation-constants of some complexes of tetramethylcyclam*, Inorg. Chem. **22** (1983) 2956.
- [224] E. Kimura, Y. Kurogi, T. Takahashi, *The 1st gold(III) macrocyclic polyamine complexes and application to selective gold(III) uptake*, Inorg. Chem. **30** (1991) 4117.
- [225] I. Svobodova, P. Lubal, J. Plutnar, J. Havlickova, J. Kotek, P. Hermann, I. Lukes, *Thermodynamic, kinetic and solid-state study of divalent metal complexes of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (cyclam) bearing two trans (1,8-)methylphosphonic acid pendant arms*, Dalton Trans. (2006) 5184.
- [226] T.G. Roy, S.K.S. Hazari, K.K. Barua, N. Anwar, J. Zukerman-Schpector, E.R.T. Tiekink, *Synthesis, characterization and anti-microbial studies of cadmium(II) compounds containing 3,10-C-meso-Me-8 14 ane(C). Crystal and molecular structure of cis- CdLC(NO₃) (NO₃)*, Appl. Organomet. Chem. **24** (2010) 878.

- [227] B. Bosnich, C.K. Poon, M.L. Tobe, *Complexes of cobalt(III) with a cyclic tetradentate secondary amine*, Inorg. Chem. **4** (1965) 1102.
- [228] R.D. Hancock, A.E. Martell, *Chelate ring geometry, and the metal ion selectivity of macrocyclic ligands, Some recent developments*, Supramol. Chem. **6** (1996) 401.
- [229] R.D. Hancock, *Molecular mechanics calculations and metal-ion recognition*, Accounts Chem. Res. **23** (1990) 253.
- [230] R.D. Hancock, A.E. Martell, *Ligand design for selective complexation of metal-ions in aqueous-solution*, Chem. Rev. **89** (1989) 1875.
- [231] E. Tamanini, K. Flavin, M. Motevalli, S. Piperno, L.A. Gheber, M.H. Todd, M. Watkinson, *Cyclam-Based "Clickates": Homogeneous and Heterogeneous Fluorescent Sensors for Zn(II)*, Inorg. Chem. **49** (2010) 3789.
- [232] R.W. Hay, M.M. Hassan, *Copper(II), nickel(II) and zinc(II) complexes of N,N',N'',N'''-tetrakis(2-hydroxypropyl)-1,4,8,11-tetra-azacyclotetradeca ne. Rates of formation and dissociation of the copper(II) complex*, Polyhedron **16** (1997) 2205.
- [233] B. Dey, J.H. Coates, P.A. Duckworth, S.F. Lincoln, K.P. Wainwright, *Complexation of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) by the pendant arm macrocyclic ligand n,n',n'',n'''-tetrakis(2-hydroxyethyl)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane*, Inorg. Chim. Acta **214** (1993) 77.
- [234] L. Siegfried, M. Honecker, A. Schlageter, T.A. Kaden, *Synthesis and complexation properties of ditopic ligands built from a macrocyclic and an open chain chelator moiety*, Dalton Trans. (2003) 3939.
- [235] L. Fabbrizzi, F. Foti, M. Licchelli, P.M. Maccarini, D. Sacchi, M. Zema, *Light-emitting molecular machines: pH-induced intramolecular motions in a fluorescent nickel(II) scorpionate complex*, Chem.-Eur. J. **8** (2002) 4965.
- [236] S. Goubert-Renaudin, *"Synthèse, caractérisation et réactivité en milieu aqueux de matériaux à base de silice fonctionnalisée par des ligands dithiocarbamate et cyclame"*, Thèse de Doctorat, UHP Nancy I (2008).
- [237] C. Gros, F. Rabiet, F. Denat, S. Brandes, H. Chollet, R. Guillard, *New silica-gel-bound polyazacycloalkanes and characterization of their copper(II) complexes using electron spin resonance spectroscopy*, J. Chem. Soc.-Dalton Trans. (1996) 1209.
- [238] A. Kassiba, M. Makowska-Janusik, J. Alauzun, W. Kafrouni, A. Mehdi, C. Reye, R.J. Corriu, A. Gibaud, *EPR investigations of mesoporous silica doped with metal transitions ions*, J. Phys. Chem. Solids **67** (2006) 875.
- [239] P. Bielecki, W. Wasiak, *Cyclam complexes of Cu(II) and Co(II) as stationary phases for gas chromatography*, J. Chromatogr. A **1217** (2010) 4648.
- [240] D.A. Gaffney, S. O'Neill, M.C. O'Loughlin, U. Hanefeld, J.C. Cooney, E. Magner, *Tailored adsorption of His(6)-tagged protein onto nickel(II)-cyclam grafted mesoporous silica*, Chem. Commun. **46** (2010) 1124.

- [241] Sujandi, E.A. Prasetyanto, D.S. Han, S.C. Lee, S.E. Park, *Immobilization of Co(III) using tethered cyclam ligand on SBA-15 mesoporous silica for aerial oxidation of ethylbenzene*, Catal. Today **141** (2009) 374.
- [242] R.J.P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, C. Thieuleux, *Direct synthesis of functionalized mesoporous silica by non-ionic assembly routes. Quantitative chemical transformations within the materials leading to strongly chelated transition metal ions*, Chem. Mat. **16** (2004) 159.
- [243] R.J.P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, C. Thieuleux, A. Frenkel, A. Gibaud, *Preparation of ordered SBA-15 mesoporous silica containing chelating groups. Study of the complexation of Eu-III inside the pore channels of the materials*, New J. Chem. **28** (2004) 156.
- [244] G. Dubois, R. Tripier, S.P. Branes, F. Denat, R. Guilard, *Cyclam complexes containing silica gels for dioxygen adsorption*, J. Mater. Chem. **12** (2002) 2255.
- [245] M.A. Bagnoud, W. Haerdi, L. Veuthey, *Outer-sphere ligand-exchange chromatography with copper-loaded macrocyclic-bonded silica column*, Chromatographia **29** (1990) 495.
- [246] J. Kurczewska, G. Schroeder, U. Narkiewicz, *Copper removal by carbon nanomaterials bearing cyclam-functionalized silica*, Cent. Eur. J. Chem **8** (2010) 341.
- [247] G. Dubois, R.J.P. Corriu, C. Reye, S. Brandes, F. Denat, R. Guilard, *First organic-inorganic hybrid materials with controlled porosity incorporating cyclam units*, Chem. Commun. (1999) 2283.
- [248] J. Alauzun, A. Mehdi, C. Reye, R.J.P. Corriu, *Direct synthesis of bifunctional mesoporous organosilicas containing chelating groups in the framework and reactive functional groups in the channel pores*, J. Mater. Chem. **17** (2007) 349.
- [249] R.J.P. Corriu, F. Embert, Y. Guari, C. Reye, R. Guilard, *Coordination chemistry in the solid: Evidence for coordination modes within hybrid materials different from those in solution*, Chem.-Eur. J. **8** (2002) 5732.
- [250] F. Denat, G. Dubois, R. Tripier, S. Brandes, R. Guilard, *Silica gel bound cyclam. Synthesis and applications*, Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. **168** (2001) 151.
- [251] Sujandi, E.A. Prasetyanto, S.C. Han, S.E. Park, *Styrene epoxidation over cobalt cyclam immobilized SBA-15 catalyst*, Bull. Korean Chem. Soc. **27** (2006) 1381.
- [252] E.A. Prasetyanto, S.E. Park, *Catalytic oxidation of cyclohexene with hydrogen peroxide over Cu(II)-Cyclam-SBA-16 catalyst*, Bull. Korean Chem. Soc. **29** (2008) 1033.
- [253] Y.S. Ho, *Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions*, Scientometrics **59** (2004) 171.
- [254] Y.S. Ho, G. McKay, *Pseudo-second order model for sorption processes*, Process Biochem. **34** (1999) 451.
- [255] S.J. Allen, G. McKay, K.Y.H. Khader, *Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat*, Environ. Pollut. **56** (1989) 39.

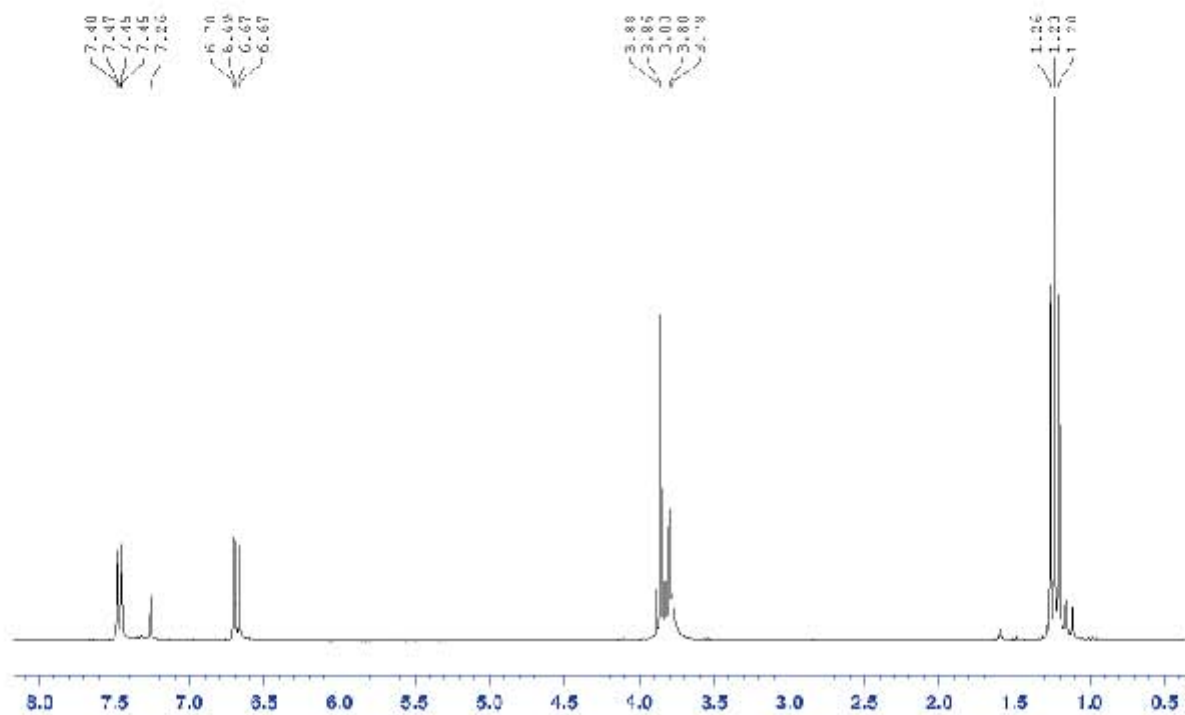
- [256] M. Hebrant, *Conductivity stopped-flow study of the kinetics of solutes uptake by colloidal particles of synthetic resins*, J. Colloid Interface Sci. **311** (2007) 368.
- [257] P. Bugnon, G. Laurency, Y. Ducommun, P.Y. Sauvageat, A.E. Merbach, R. Ith, R. Tschanz, M. Doludda, R. Bergbauer, E. Grell, *High pressure stopped-flow spectrometer for kinetic studies of fast reactions by absorbance and fluorescence detection*, Anal. Chem. **68** (1996) 3045.
- [258] T. Biver, L. Ghezzi, V. Malvaldi, F. Secco, M.R. Tine, M. Venturini, *Kinetics and Equilibria of the Interaction of 8-Hydroxyquinoline with Gallium(III) in Water and Sodium Dodecyl Sulfate Solution*, J. Phys. Chem. B **113** (2009) 1598.
- [259] T. Shioya, S. Tsukahara, N. Teramae, *Complexation kinetics of 5-octyloxymethyl-8-quinolinol with Ni(II) at the heptane-water interface*, Chem. Lett. (1996) 469.
- [260] M.L. Dietz, H. Freiser, *Role of the interface in the kinetics and mechanism of nickel extraction with certain halogen-substituted and alkyl-substituted 8-quinolinols*, Langmuir **7** (1991) 284.
- [261] J.K. McCulloch, J.M. Perera, E.D. Kelly, L.R. White, G.W. Stevens, F. Grieser, *A kinetic study of copper ion extraction by Kelex 100 at a heptane-water interface*, J. Colloid Interface Sci. **184** (1996) 406.
- [262] C. Tondre, B. Claudemontigny, M. Ismael, P. Scrimin, P. Tecilla, *Copper(II) complexation by micelle-solubilized long-chain complexing agents - unusually slow reaction-rates*, Polyhedron **10** (1991) 1791.
- [263] M. Boumezioud, C. Tondre, P. Lagrange, *Effect of an alkyl chain substituent on the kinetics and thermodynamics of complexation of 8-hydroxyquinolines with Ni²⁺ and Co²⁺ in methanolic solutions*, Polyhedron **7** (1988) 513.
- [264] C. Tondre, M. Boumezioud, *Microemulsions as model systems to study the kinetics and mechanism of reactions occurring in the extraction of metal-ions by lipophilic extractants - complexation of nickel(II) by 8-hydroxyquinoline and kelex-100*, J. Phys. Chem. **93** (1989) 846.
- [265] C. Tondre, D. Canet, *On the problem of reaction site in biphasic extraction of metal-ions - nmr versus spectrophotometric evidence in micellar model systems*, J. Phys. Chem. **95** (1991) 4810.
- [266] K. Haraguchi, H. Freiser, *Equilibrium and kinetics of the extraction of nickel with 7-dodeceny-8-quinolinol (kelex 100)*, Inorg. Chem. **22** (1983) 1187.
- [267] E.A. Aprahamian, H. Freiser, *Role of the interface in the kinetics and mechanisms of extraction of nickel by 8-quinolinols*, Sep. Sci. Technol. **22** (1987) 233.
- [268] A. Hokura, J.M. Perera, F. Grieser, G.W. Stevens, *A kinetic study of nickel ion extraction by Kelex 100 at the liquid-liquid interface*, Solvent Extr. Ion Exch. **16** (1998) 619.
- [269] M. Ismael, C. Tondre, *Extraction and back-extraction of metal-ions in micellar systems using ultrafiltration - Thermodynamic and kinetic aspects*, J. Colloid Interface Sci. **160** (1993) 252.

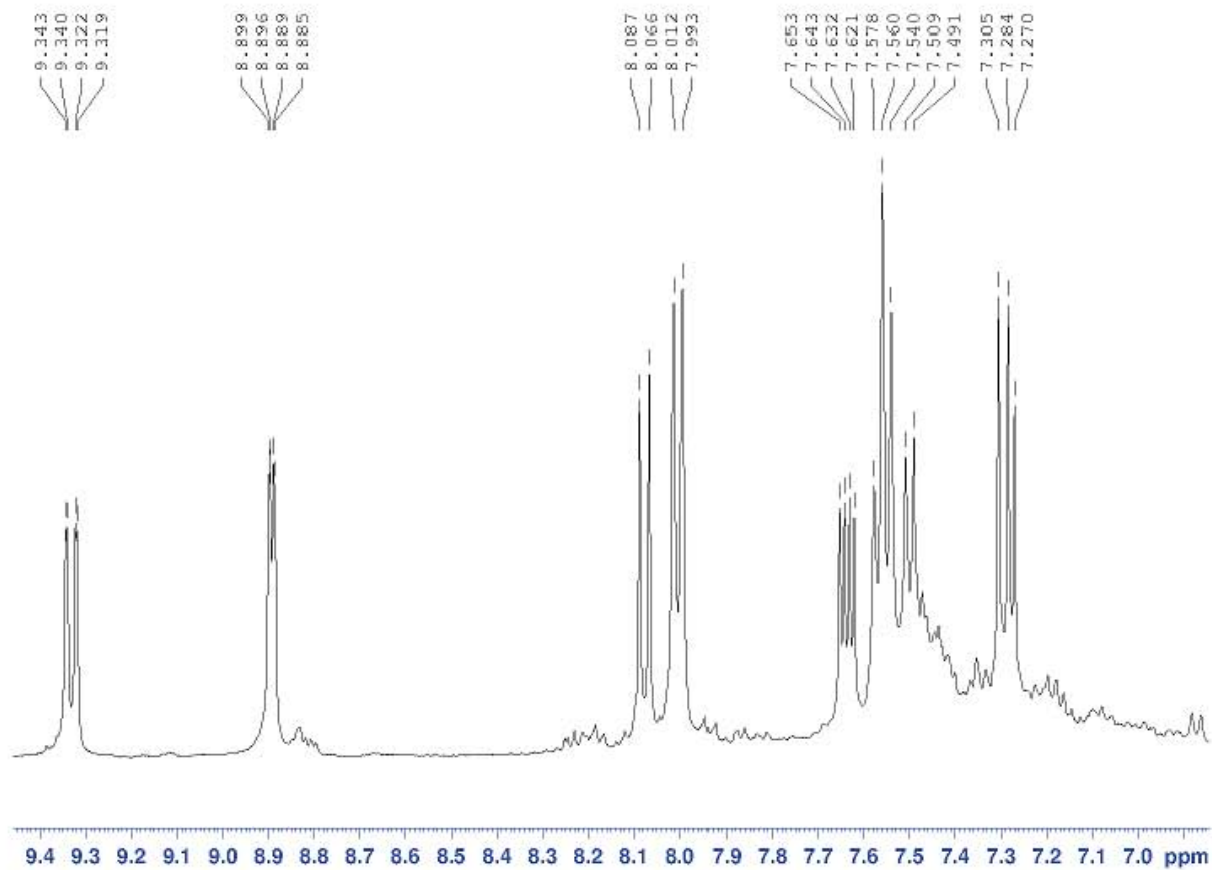
- [270] T. Kaden, *Complexes with macrocyclic ligands .1. Mechanism of complex formation between Ni²⁺ and 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane*, *Helv. Chim. Acta* **53** (1970) 617.
- [271] L. Hertli, T.A. Kaden, *Metal-complexes with macrocyclic ligands, .5. Formation and dissociation kinetics of pentaco-ordinated Ni²⁺, Cu²⁺, Co²⁺ and Zn²⁺ complexes with 1,4,8,11-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane*, *Helv. Chim. Acta* **57** (1974) 1328.
- [272] A.P. Leugger, L. Hertli, T.A. Kaden, *Metal-complexes with macrocyclic ligands .11. Ring size effect on complexation rates with transition-metal ions*, *Helv. Chim. Acta* **61** (1978) 2296.
- [273] M. Eigen, *Fast elementary steps in chemical reaction mechanisms*, *Pure Appl. Chem.* **6** (1963) 97.
- [274] J.A. Drumhiller, F. Montavon, J.M. Lehn, R.W. Taylor, *Complexation kinetics of highly substituted acyclic, monocyclic, and bicyclic tetraamines with copper(II) in basic aqueous-media*, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 3751.
- [275] S.P. Kasprzyk, R.G. Wilkins, *Kinetics of interaction of metal-ions with 2 tetraaza tetraacetate macrocycles*, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 3349.
- [276] M.M. Hassan, *Kinetics and mechanism of complex formation of a pendant arm macrocycle reacting with copper(II) and mercury(II)*, *J. Saudi Chem. Soc.* **13** (2009) 185.
- [277] R.W. Hay, P.R. Norman, *Rates of incorporation of nickel(II) into linear and macrocyclic tetra-amines in acetonitrile solvent, and comments on the macrocyclic effect*, *Inorg. Chim. Acta-Lett.* **45** (1980) L139.
- [278] L. Hertli, T.A. Kaden, *Metal-complexes with macrocyclic ligands .15. The complexation kinetics of open-chain and cyclic tetraazaligands with Ni²⁺ in DMSO and DMF*, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 33.
- [279] A.S. Manoso, P. DeShong, *Improved synthesis of aryltriethoxysilanes via palladium(0)-catalyzed silylation of aryl iodides and bromides with triethoxysilane*, *J. Org. Chem.* **66** (2001) 7449.
- [280] Y. Maegawa, T. Nagano, T. Yabuno, H. Nakagawa, T. Shimada, *Preparation of functionalized aryl(diallyl)ethoxysilanes and their palladium-catalyzed coupling reactions giving sol-gel precursors*, *Tetrahedron* **63** (2007) 11467.
- [281] D.W. Sindorf, G.E. Maciel, *Si-29 NMR-study of dehydrated rehydrated silica-gel using cross polarization and magic-angle spinning*, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1487.
- [282] C. Saby, B. Ortiz, G.Y. Champagne, D. Belanger, *Electrochemical modification of glassy carbon electrode using aromatic diazonium salts .1. Blocking effect of 4-nitrophenyl and 4-carboxyphenyl groups*, *Langmuir* **13** (1997) 6805.
- [283] A.M. Mahmoud, A.J. Bergren, R.L. McCreery, *Derivatization of Optically Transparent Materials with Diazonium Reagents for Spectroscopy of Buried Interfaces*, *Anal. Chem.* **81** (2009) 6972.

- [284] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (recommendations 1984)*, Pure Appl. Chem. **57** (1985) 603.
- [285] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Recommendations for the characterization of porous solids*, Pure Appl. Chem. **66** (1994) 1739.
- [286] in *Handbook of chemistry and physics*.
- [287] M. Waseem, S. Mustafa, A. Naeem, G.J.M. Koper, D. Salah ud, *Physiochemical properties of mixed oxides of iron and silicon*, J. Non-Cryst. Solids **356** (2010) 2704.
- [288] J. Eisenlauer, E. Killmann, *Stability of colloidal silica (aerosil) hydrosols .1. Preparation and characterization of silica (aerosil) hydrosols*, J. Colloid Interface Sci. **74** (1980) 108.
- [289] F.G. Donnan, *Theory of the balances of membranes and potential of membranes at the existence of non dialysing electrolytes - A contribution to physical chemical physiology*, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. **17** (1911) 572.
- [290] K.E. van Holde, in *Physical Biochemistry* (1971).
- [291] M. Hebrant, N. Francois, C. Tondre, *Comparison of micellar ultrafiltration and solvent extraction for the removal of copper ions from aqueous solutions*, Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp. **143** (1998) 77.
- [292] A.W. Adamson, in *Physical Chemistry of Surfaces*, New-York (1982).
- [293] P. Tounissou, M. Hebrant, L. Rodehuser, C. Tondre, *Ultrafiltration of micellar solutions in the presence of electrolytes*, J. Colloid Interface Sci. **183** (1996) 484.
- [294] U. Riebel, *An estimate of some statistical properties of extinction signals in dilute and concentrated suspensions of monosized spherical-particles*, Part. Part. Syst. Charact. **8** (1991) 95.
- [295] R.J. Gledhill, D.B. Julian, *Light absorption in heterogeneous systems with application to photographic dye images*, J. Opt. Soc. Am. **53** (1963) 239.
- [296] I. Luminosu, D. Popov, I. Zaharie, *Spectral Absorption of Unpolarized Light Through Nano-Materials in the Absence of a Magnetic Field*, Sci. Sinter. **40** (2008) 223.
- [297] C. Tondre, M. Hebrant, *Kinetics of extraction of copper(II) by micelle-solubilized complexing agents of varying hydrophilic lipophilic balance .2. Interfacial versus bulk aqueous-phase mechanisms*, J. Phys. Chem. **96** (1992) 11079.
- [298] D.N. Hague, M.S. Zetter, S.R. Martin, *Role of metals in enzymatic-reactions .5. Kinetics of ternary complex formation between magnesium and manganese(II) species and 8-hydroxyquinoline*, J. Chem. Soc.-Far. Trans. I **68** (1972) 37.

- [299] M. Hebrant, C. Tondre, *Kinetics of complexation of metal-ions by extractants solubilized in aqueous micellar solutions of cetyltrimethylammonium salts - Effect of the surfactant counterion*, Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp. **83** (1994) 293.
- [300] E. Lissi, E. Abuin, G. Ribot, E. Valenzuela, H. Chaimovich, P. Araujo, R.M.V. Aleixo, I.M. Cuccovia, *Ion-exchange between normal-alkyl carboxylates and bromide at the surface of cetyltrimethylammonium micelles*, J. Colloid Interface Sci. **103** (1985) 139.
- [301] R.D. Astumian, Z.A. Schelly, *Geometric effects of reduction of dimensionality in interfacial reactions*, J. Am. Chem. Soc. **106** (1984) 304.
- [302] R.D. Astumian, P.B. Chock, *Interfacial reaction dynamics*, J. Phys. Chem. **89** (1985) 3477.
- [303] S.-G. Son, M. Hebrant, P. Tecilla, P. Scrimin, C. Tondre, *Kinetics of extraction of copper(II) by micelle-solubilized complexing agents of varying hydrophilic lipophilic balance .I. Stopped-Flow study*, J. Phys. Chem. **96** (1992) 11072.

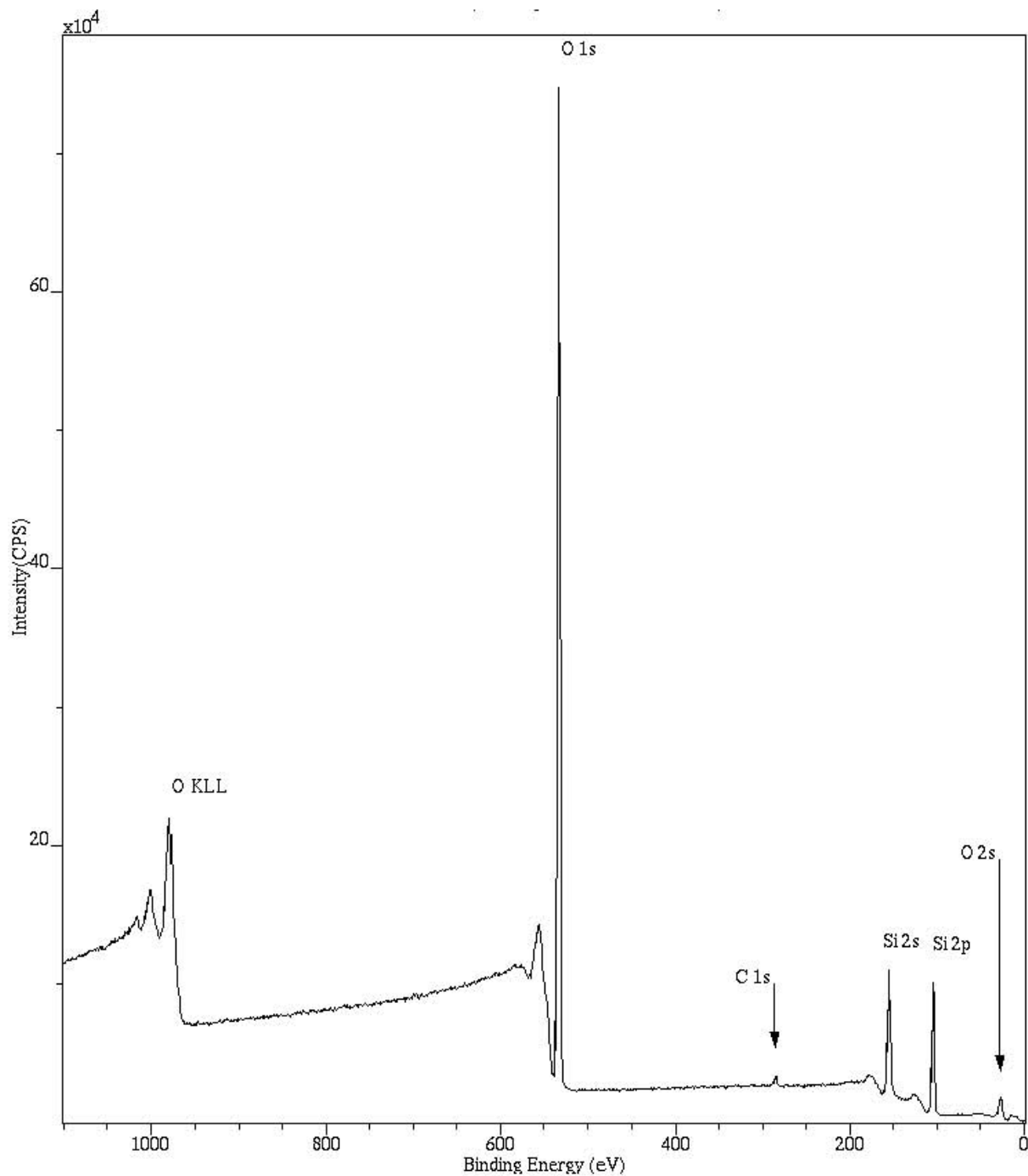
Annexes

Annexe 1 : Spectre RMN 1H de l'APhS (Bruker AC, 250 MHz, CDCl₃)

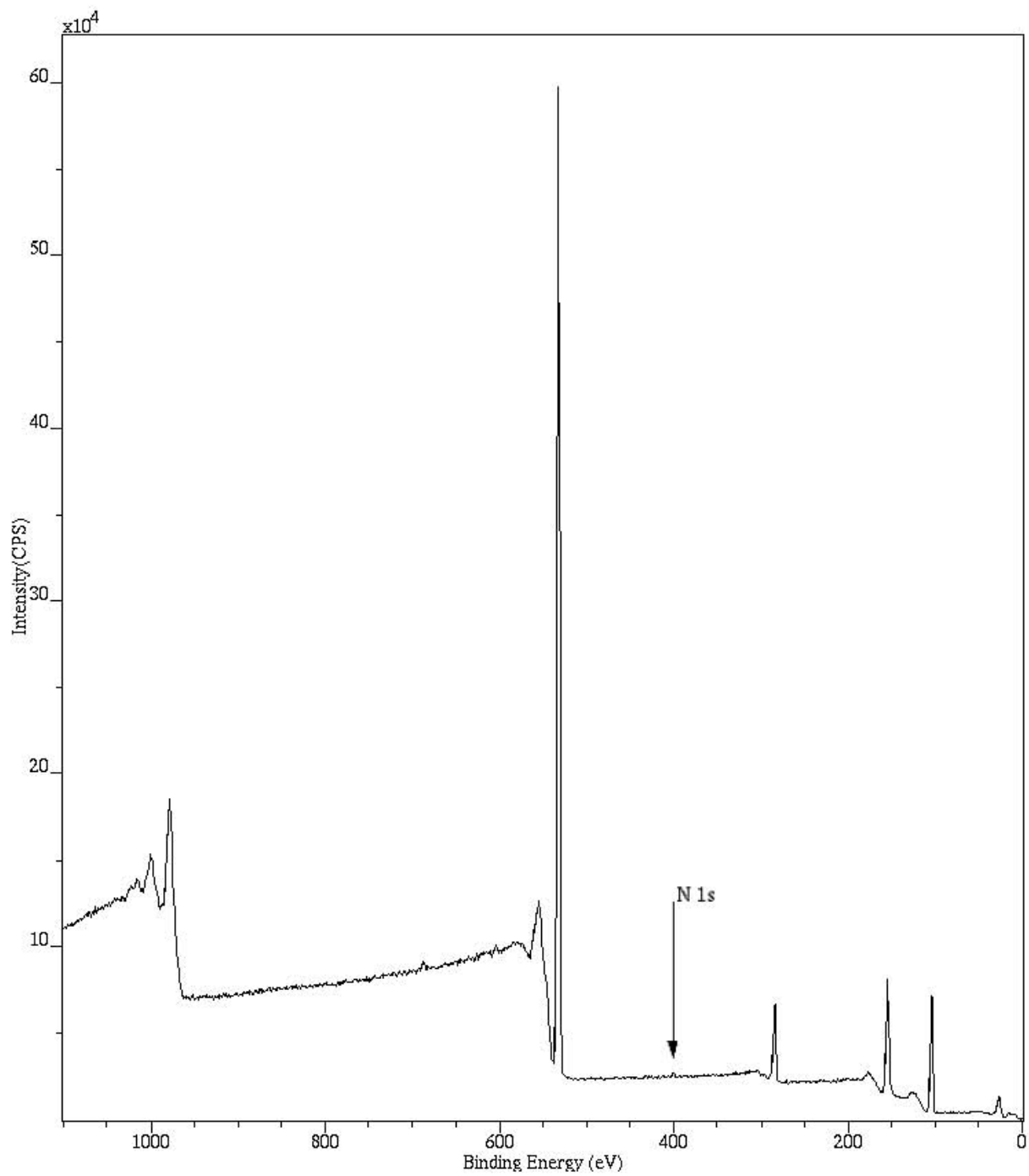
Annexe 2 : Spectre RMN 1H de la 5Ph8HQ (Bruker AC, 250 MHz, CDCl₃)

Annexe 3 : Suivi du greffage par la 5Ph8HQ des silices pyrogénées par XPS

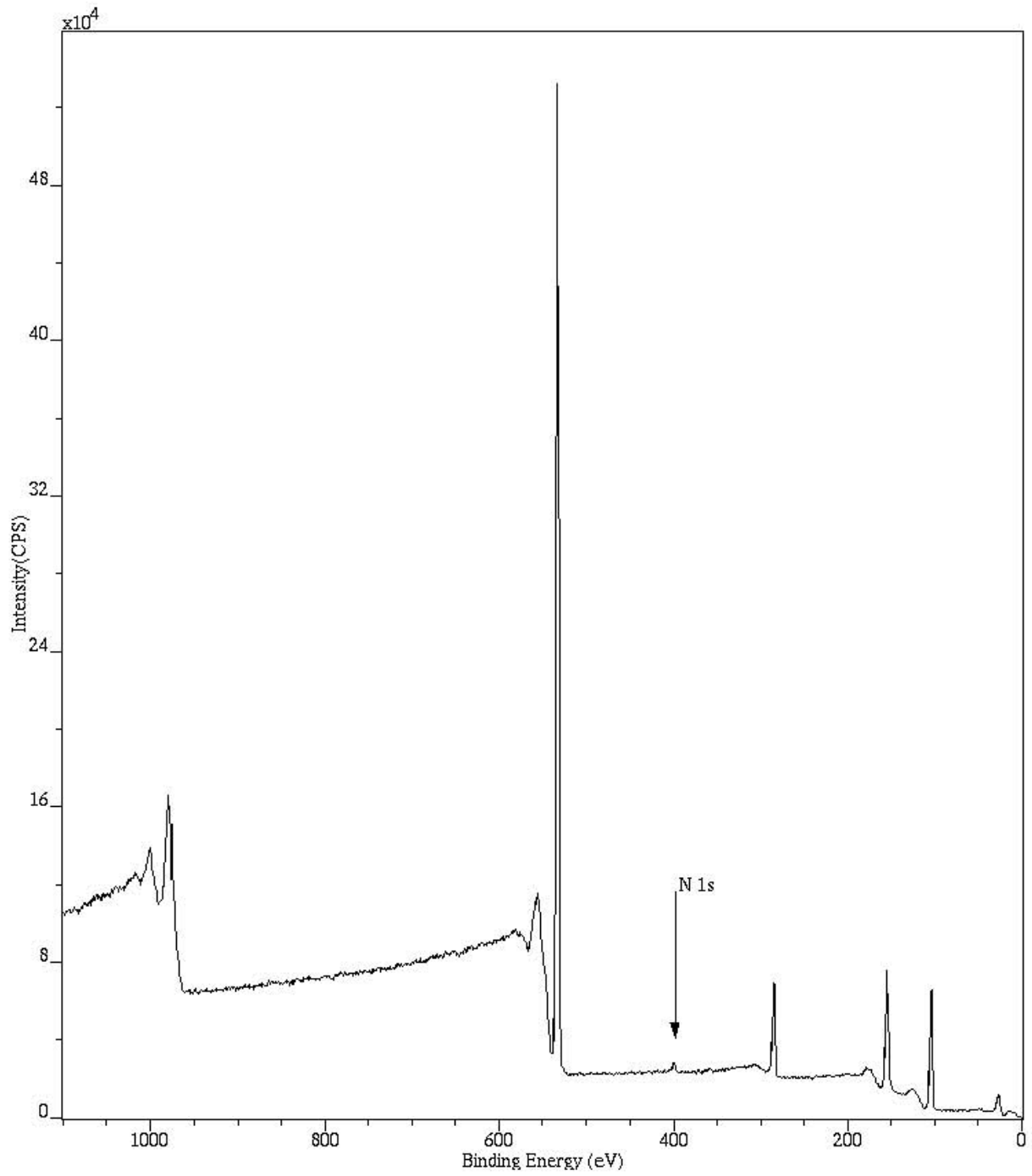
Silices non modifiées

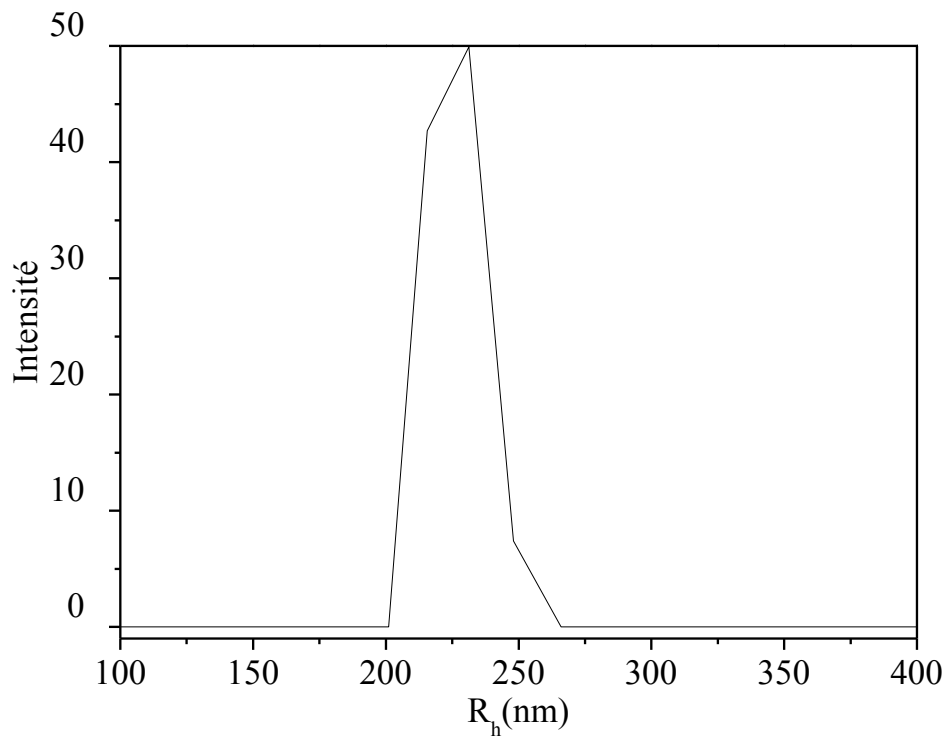


Silices greffées par l'APhS

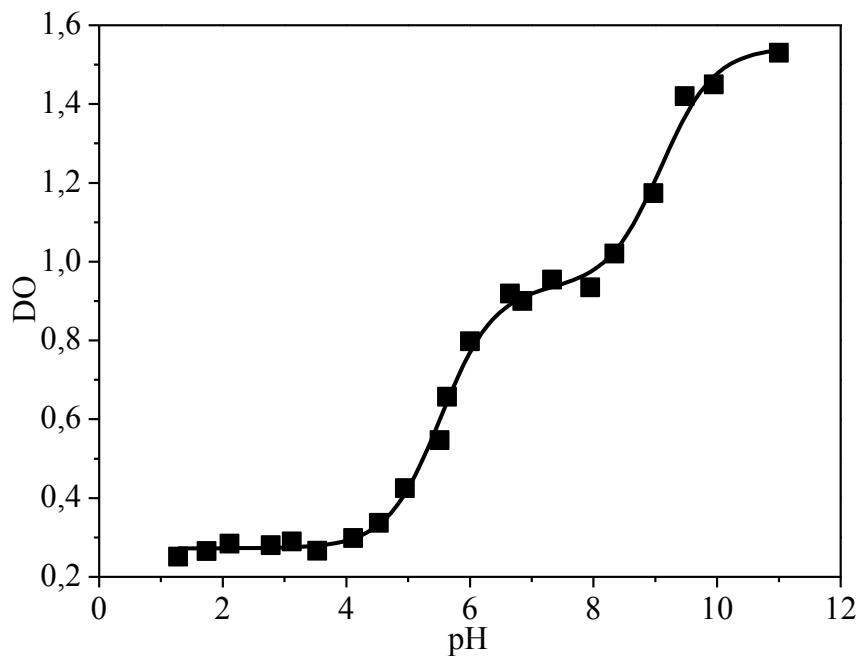


Silices greffées par la 5Ph8HQ



Annexe 4 : Détermination du R_h des silices pyrogénées par DDL

Spectre de DDL d'une silice SP200-5Ph8HQ. Concentration (silice) = 2 g.L^{-1} ;
taux de greffage = $0,14 \text{ mmol/g}$; pH = $3,95$.

Annexe 5 : Détermination des pKa de la 5Ph8HQ en milieu micellaire

Variation de la densité optique de la 5Ph8HQ solubilisée dans des micelles de TX-100 en fonction du pH. [5Ph8HQ] = $5 \cdot 10^{-5}$ M ; [TX-100] = $2 \cdot 10^{-2}$ M ; $\lambda = 495$ nm.

Les constantes de protonation de la 5Ph8HQ solubilisée dans des micelles de TX-100 ont été déterminées en lissant à 495 nm la densité optique de la solution micellaire en fonction du pH selon l'Equation III.8.

Les valeurs de pK_{a1} et pK_{a2} sont $5,5 \pm 0,1$ et $9,1 \pm 0,2$ respectivement.

Annexe 6 : Procédure de lissage des courbes expérimentales

L'ajustement des courbes expérimentales a été opéré par la méthode des moindres carrés non linéaires où les écarts entre les points de mesure et le modèle mathématique sont minimisés (OriginPro 8 et Excel).

Pour chaque procédure de lissage, nous rappelons l'équation mathématique qui reproduit le mieux les données expérimentales. Dans chaque cas, la(les) constante(s) à déterminer ainsi que les différents paramètres ajustés sont également indiqués.

Le tableau suivant résume les procédures d'ajustement utilisées dans ce manuscrit.

Equation	Constante(s) à déterminer	Paramètres fixes	Paramètres ajustés	Résidu ($\Sigma\chi^2$)
$*DO = \left(\varepsilon_{LH_2^+} \frac{\alpha-1}{\alpha} + \frac{\varepsilon_{LH}}{\alpha} \right) [L]_{totale} l$ <p>avec $\alpha = 1 + \frac{[H^+]}{Ka^{app}}$</p>	Ka^{app} (APhS greffé)	$[H^+], [L]_{totale}, l$	$\varepsilon_{LH_2^+}, \varepsilon_{LH}$	$\Sigma(DO_{théor} - DO_{exp})^2$
$*DO = \left(\varepsilon_{LH_2^+} \frac{[H^+]}{Ka_1^{app} \alpha} + \frac{\varepsilon_{LH}}{\alpha} + \varepsilon_{L^-} \frac{Ka_2^{app}}{[H^+] \alpha} \right) [L]_{totale} l$ <p>avec $\alpha = 1 + \frac{[H^+]}{Ka_1^{app}} + \frac{Ka_2^{app}}{[H^+]}$</p>	Ka_1^{app}, Ka_2^{app} (5Ph8HQ greffée et solubilisée dans le TX-100)	$[H^+], [L]_{totale}, l$	$\varepsilon_{LH_2^+}, \varepsilon_{LH}, \varepsilon_{L^-}$	$\Sigma(DO_{théor} - DO_{exp})^2$
$*R(\%) = \left(\left(\frac{[LH]_0}{[M^{2+}]_0} + 1 + \frac{[H^+]}{K_{eq} [M^{2+}]_0} \right) - \left(\left(\frac{[LH]_0}{[M^{2+}]_0} + 1 + \frac{[H^+]}{K_{eq} [M^{2+}]_0} \right)^2 - 4 \frac{[LH]_0}{[M^{2+}]_0} \right)^{1/2} \right)$	K_{eq} (complexe 1:1)	$[LH]_0, [M^{2+}]_0, [H^+]$	×	$\Sigma(R_{théor} - R_{exp})^2$
$**[L_2M]^3 + [L_2M](-1/3([LH]_0 + [M^{2+}]_0)^2 + [LH]_0[M^{2+}]_0 + 0,25[LH]_0^2 + 0,25[H^+]/K_{eq}) - 2/27([LH]_0 + [M^{2+}]_0)^3 + 1/3([LH]_0 + [M^{2+}]_0)([LH]_0[M^{2+}]_0 + 0,25[LH]_0^2 + 0,25[H^+]/K_{eq}) - 0,25[LH]_0^2[M^{2+}]_0 = 0$	K_{eq} (complexe 2:1)	$[LH]_0, [M^{2+}]_0, [H^+]$	×	$\Sigma([L_2M]_{théor} - [L_2M]_{exp})^2$
$**DO = A \exp(-k_{obs}t) + B$	k_{obs}	×	A, B	$\Sigma(DO_{théor} - DO_{exp})^2$
$*DO = A + \frac{B[LM^+]}{1+C[LM^+]}$	A, B, C (à 450 et 475 nm)	×	×	$\Sigma(DO_{théor} - DO_{exp})^2$
$**DO = A + \frac{B[LM^+]_{eq}(1+\exp(-k_{obs}t))}{1+C[LM^+]_{eq}(1+\exp(-k_{obs}t))}$	k_{obs}	A, B, C	$[LM^+]_{eq}$	$\Sigma(DO_{théor} - DO_{exp})^2$
$*k_{obs} = \frac{k_f^{app} [Ni^{2+}]}{1+K_{ass}[CTAB]}$	K_{ass}	$k_f^{app}, [Ni^{2+}]$	×	$\Sigma(k_{obs}^{théor} - k_{obs}^{exp})^2$

*OriginPro 8, **Excel

