

LA REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ SAAD DAHLAB DE BLIDA
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



MÉMOIRE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE MASTER EN CHIMIE MOLÉCULAIRE

OPTION : CHIMIE ORGANIQUE

THÈME

ÉLABORATION D'UN PROCESSUS D'EXTRACTION DES HAP
PAR COMPLEXE DE TRANSFERT DE CHARGE ET
D'INCLUSION

Présenté par : Doui Keltoum

Soutenue en octobre 2013, devant le jury composé de

Mr R. Aiad

Président de jury

Mr Md. Zouikri

Examineur

Mr A. Ait Yahia

Directeur du mémoire

Laboratoire physico-chimie moléculaire et macromoléculaire (Blida)

Laboratoire de l'école normale supérieure de Kouba-Alger (ENS)

2012/2013

MA-540-58-1



إن تطوير استخراج و فصل الهيدروكربونات متعددة الحلقات العطرية كان ولا زال المشروع الرائد للعديد من الباحثين، نظرا لما لها من تأثير متوسط الى حاد السمية على النباتات و الحيوانات، و أهميتها في مجال التصنيع مثل استعمال النقالين و الأنتراسين في صنع المواد الفعالة و كذا المنظفة.

قمنا في هذا العمل بمحاولة استخلاص المركبات السابقة الذكر من عدة مزج تحتويها بالاعتماد على قابلية هذه المواد على تشكيل معقدات من نوعين: النوع الأول يتمثل في معقدات انتقال الشحنة ما بين المركب الهيدروكربوني العطري، كمانح للشحنة، و اليود كمستلم لها. أما النوع الثاني فيخص معقدات التفخيخ ما بين- β -cyclodextrine و جزيئة متعددة الحلقات.

التحليل الكروماتوغرافي للمستحلبات المجهرية، التي تحتوي على تلك المواد، بين بوضوح من الناحية الكمية تكون تلك المعقدات.

الكلمات الدالة : الهيدروكربونات متعددة الحلقات العطرية، مركبات الانتقال الشحني، مركبات التفخيخ، β -cyclodextrine.

Résumé

L'élaboration de procédés d'extraction des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques communément appelé les HAPs, a été le projet pilote de nombreux chercheurs. Ceci est dû à leurs propriétés cancérigènes, et à leur caractère mutagène. Ils peuvent aussi entraîner une diminution de la réponse du système immunitaire, augmentant ainsi les risques d'infection. Toutefois, ces HAPs trouvent une grande application dans différents domaines industriels, comme intermédiaires, tels que le naphthalène, et l'anthracène. Ils sont utilisés dans des polymères, des teintures, des pigments, des surfactants ...etc.

Ainsi, ce travail de mémoire vise à réaliser une extraction non destructive des HAPs. Nous avons mis en œuvre un processus basé sur le phénomène de complexation-décomplexation entre les HAPs et le diiode. C'est-à-dire la formation des complexes par transfert de charge (CTC), et d'autre part la formation de complexes d'inclusions entre les polluants libres ou complexés, et les molécules cages, telles que la β -cyclodextrine.

L'analyse par chromatographie HPLC sur les microémulsions renfermant le naphthalène a montré clairement la formation de ces deux types de complexes.

Les mots clés : Hydrocarbures Aromatiques polycycliques (HAPs), complexes par transfert de charge (CTC), β -cyclodextrine, complexes d'inclusion ou d'insertion.

Abstract

The elaboration of processes of extraction of Polycyclics Aromatics hydrocarbons collectively called the PAHs was the experimental project of numerous researchers. This is due to their carcinogenic properties, and to their mutagenic character. They can also cause a decrease of the answer of the immune system, so increasing the risks of infection. However, this PAH finds a big application in various industrial domains, as intermediaries, such as the naphthalene, and the anthracene. They are used in polymers, dyes, pigments, surfactants...

So, this work of memory aims at realizing a non-destructive extraction of the PAHs. We operated a process based on the phenomenon of complexation-uncomplexation between the PAH and the iodine.

That is the formation of the complexes by transfer of charge (CTC), and on the other hand the formation of complexes of inclusions between free or complexes pollutants, and molecules cages, such as β -cyclodextrin.

The analysis by chromatography HPLC on microemulsions containing the naphthalene showed clearly the formation of these two types of complexes.

The key words: Polycyclics Aromatics hydrocarbons (PAHs), complex by transfer of charge (CTC), β -cyclodextrin, complex of inclusion.

Remerciement

En préambule à ce mémoire je remercie ALLAH le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

Je tiens à remercier mon promoteur Mr : A. AIT YAHIA, ainsi que mon enseignant Mr : A. BOULAHOUACHE, pour leurs précieux conseils et leurs aides durant toute la période du travail.

Mes vifs remerciements vont également aux président et membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui nous ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire.

Finalement, un grand Merci chaleureux et de tout mon cœur à mes parents, sans qui je ne serais absolument pas où j'en suis aujourd'hui. Je les remercie sincèrement pour leur soutien inconditionnel et constant, pour m'avoir donné du courage et de l'espoir, pour être toujours présents même à distance. Je leur dois ce que je suis.

Aussi un Merci de tout mon cœur à mes chères sœurs et frères de ma promotion pour m'avoir donné l'occasion d'avoir des amis véritables dans ma vie, pour leur gentillesse et leur encouragement. Je vous remercie de tout mon cœur.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à mon père et à ma mère, à mon frère Ahmad (qu'Allah lui fasse miséricorde), à ma sœur, à mes frères ; Ismail, Fodhel et Mustapha. À tous mes amis sans exception.

Aux enseignants de la faculté des sciences de l'université Yahia Fares de Médéa, et aux enseignants de département de chimie et de la faculté des sciences de l'université Saad Dahleb de Blida.

Table des matières**Résumé****Remerciement****Dédicace****Table des matières****Liste des abréviations****Liste des tableaux****Liste des figures****Introduction générale.....1****Partie théorique****Chapitre I : Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs)**

I-1 Introduction.....3

I-2 Formation des HAPs.....3

I-3 Propriétés physico-chimiques des HAPs.....4

I-4 Impacte néfaste des HAPs sur la flore et la faune.....6

I-5 Aperçu sur l'Anthracène.....6

I-6 aperçu sur le Naphtalène.....7

Chapitre II : Complexe par transfert de charge (CTC)

II-1 Principe.....8

II-2 complexes par transfert de charge avec le diiode.....8

II-3 Stabilité des complexes par transfert de charge.....9

II-4 Applications et utilisations des CTC.....9

Chapitre III : Les microémulsions

III-1 Introduction.....11

III-2 Stabilité et formation des microémulsions.....11

III-3 Diagramme de phase.....12

III-4 Types des microémulsions et techniques de caractérisation.....	13
III-Applications des microémulsions.....	13
Chapitre IV : Molécule cage « cyclodextrine »	
IV-1 Introduction.....	14
IV-2 Structure des cyclodextrines.....	14
IV-3 Solubilité des cyclodextrines.....	15
IV-4 Propriétés des cyclodextrines.....	15
IV-5 Application des cyclodextrines.....	16
Partie expérimentale	
Chapitre I : Matériels et méthodes	
I- Matériels et produits chimique.....	18
I-1 matériels.....	18
I-2 Produits chimiques.....	18
II- Synthèse et caractérisation des CTC par FTIR et DRX.....	19
III- Elaboration des systèmes étudiés.....	19
III-1 Elaboration du système (I).....	19
III-1-1 Etude du système n-hexane-diiodé et le CTC polluant-diiodé sans β-cyclodextrine.....	19
III-1-1-a Etude du système n-hexane-diiodé.....	19
III-1-1-b CTC de type polluant-diiodé.....	20
a) Cas de l'ajout de l'iode seul.....	20
b) Cas de l'ajout de l'iode et de l'iodure de potassium.....	20
III-1-2) Utilisation de la β-cyclodextrine et formation des complexes d'inclusion Nap-I ₂ -β-CD et Ant-I ₂ - β-CD.....	21
III-2 Elaboration du système (II).....	21
III-2-1 Etablissement du diagramme de phases pseudoternaires.....	21
III-2-1-1 Diagramme de phases pseudoternaires correspondant au système Eau/n-hexane/SDS/1-butanol.....	22
a) Etablissement de la courbe de démixtion inférieure.....	22
b) Etablissement de la courbe de démixtion supérieure.....	22
III-2-2 choix du Système ordonné.....	22
III-2-2-1 Procédure de formulation des microémulsions.....	23
III-2-2-1 Conditions chromatographiques.....	23

Chapitre II: Résultats et discussions

II- Synthèse et caractérisation des CTC par FTIR et DRX.....	26
II-1 Caractérisation par DRX.....	26
II-2 caractérisation par FTIR.....	26
II-3 Réalisation des systèmes étudiés.....	28
II-3-1 Etude du système n-hexane-diiodé.....	28
II-3-2 Etude des systèmes à base de naphthalène ou d'anthracène.....	29
II-3-2-1 CTC de type polluant-diiodé.....	29
II-3-2-1-a Cas de l'ajout de l'iode seul.....	29
II-3-2-1-b Cas de l'ajout de l'iode et de l'iodure de potassium.....	31
b-1 Incorporation de l'iode dans le solvant organique et de l'électrolyte dans l'eau.....	31
• Analyse spectrophotométrie UV-vis des phases organiques et aqueuses.....	31
II-3-2-2 Utilisation de la β -cyclodextrine et formation des complexes d'inclusion [Nap-I ₂ - β -CD] et [Ant-I ₂ - β -CD].....	34
II-4 Elaboration du système (II) ou microémulsion.....	35
II-4-1 Etablissement du diagramme de phases pseudoternaires.....	35
II-4-1-1 Etablissement de la courbe de démixtion inférieure.....	35
II-4-1-2 Etablissement de la courbe de démixtion supérieure.....	36
II-4-2 Etude du système II avec et sans β -cyclodextrine.....	37
II-4-3 Etude de la stabilité des complexes avec le naphthalène en passant du système Winsor IV au système Winsor II.....	39
Conclusion générale.....	42
Références.....	44

Liste des abréviations

AE : Agent accepteur d'électron.

Ant : Anthracène.

Ant-I₂-β-CD : Anthracène-diiodé-β-cyclodextrine.

Å : Angström.

β-CD : β-cyclodextrine.

CD : Cyclodextrine.

CoTA : Cotensioactif.

CTC : Complexe par transfert de charge.

DE : Agent donneur d'électron.

DRX : La diffractométrie de rayons X.

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

HAPs : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.

K_c : constante de complexation.

Me : microémulsion.

Me-Nap (-I₂) : mélange de la microémulsion avec le naphthalène (et le diiodé).

Me-Nap-β-CD (-I₂) : mélange de la microémulsion avec le naphthalène et la β-cyclodextrine (et le diiodé).

Nap : Naphthalène.

Nap-I₂-β-CD : Naphthalène-diiodé-β-cyclodextrine.

n-Hex : n-Hexane.

Pol : Polluant.

ppm : Partie par million.

SDS : Dodécyl sulfate de sodium.

TA : Tensioactif.

UV-vis : Ultraviolet-visible.

Liste des tableaux

Tableau 1	Propriétés physico-chimiques du Naphtalène et d'Anthracène.....	5
Tableau 2	Informations chimiques sur les CTC de naphtalène-iode et d'anthracène-iode.....	9
Tableau 3	Produits chimiques utilisés.....	18
Tableau 4	Conditions chromatographiques.....	24
Tableau 6	Longueurs d'ondes et absorbances des bandes caractéristiques de l'anthracène et de l'anthracène-diiodé.....	30
Tableau 7	Compositions des points de la courbe de démixtion inférieure déterminée par dosage des mélanges Eau-Hexane par une solution D _a à 25°C.....	35
Tableau 8	Compositions des points de la courbe de démixtion supérieure déterminée par dosage des mélanges Hexane-SDS/1-butanol par une solution D _b à 25°C.....	36
Tableau 9	Informations utiles sur les chromatogrammes de la figure 22.....	38
Tableau 10	Informations utiles sur les chromatogrammes de la figure 24.....	40

Liste des figures

Figure 1	Les structures proposées pour le complexe benzène diiode.....	8
Figure 2	Schéma des différents tensioactifs hydrosolubles.....	11
Figure 3	Les diagrammes de phases de Winsor	12
Figure 4	Microémulsion Huile/Eau et Eau/Huile.....	13
Figure 5	Structure et représentation de la β -cyclodextrine.....	14
Figure 6	Représentation cône tronqué de la β -cyclodextrine.....	15
Figure 7	Principales stœchiométries des complexes.....	16
Figure 8	Spectre DRX du CTC naphthalène-iode.....	26
Figure 9	Superposition des spectres IR de naphthalène pur et de naphthalène- I_2 en solution.....	27
Figure 10	Formule chimique de CTC naphthalène-iode.....	27
Figure 11	Superposition des spectres IR de naphthalène pur et de naphthalène- I_2 à l'état solide.....	28
Figure 12	Spectre UV- <i>vis</i> de la solution n-hexane- I_2 à 25°C.....	28
Figure 13	Spectre UV-Visible de la phase organique n-hexane-naphthalène-diiode.....	29
Figure 14	Spectre UV-Visible de la phase organique n-hexane-anthracène-diiode.....	30
Figure 15	Superposition des spectres UV- <i>vis</i> de la phase organique et aqueuse du système n-hex-Nap- I_2 -KI.....	31
Figure 16	Superposition des spectres UV- <i>vis</i> de la phase organique et aqueuse du système n-hex-Ant- I_2 -KI.....	32
Figure 17	Superposition des spectres UV- <i>vis</i> des phases organiques des systèmes n-hex-Nap- I_2 -eau et n-hex-Nap- I_2 -eau-KI.....	33
Figure 18	Superposition des spectres UV- <i>vis</i> des phases organiques des systèmes n-hex-Ant- I_2 -eau et n-hex-Ant- I_2 -eau-KI.....	33
Figure 19	Superposition des phases organiques des systèmes n-Hex-Nap- I_2 -KI sans et avec β -CD.....	34
Figure 20	Superposition des phases organiques des systèmes n-Hex-Ant- I_2 -KI sans et avec β -CD.....	34

Liste des figures

Figure 22	Diagramme de phases pseudoternaires du système : eau/hexane/SDS/1-butanol à 25°C.....	37
Figure 22	Superposition des chromatogrammes obtenus par HPLC sur les microémulsions riche en eau suivante : 1- Me-Nap ; 2- Me-Nap-I ₂ ; 3- Me-Nap-β-CD ; 4- Me-Nap-I ₂ -β-CD.....	38
Figure 23	Histogramme indiquant les taux de complexation du naphthalène libre selon le système étudié	39
Figure 25	Superposition des chromatogrammes HPLC du système Me-Nap-I ₂ -β-CD avant et après cassage.....	41

Introduction générale

Certains échantillons environnementaux, ex. des produits à base de pétrole, contiennent un mélange complexe d'hydrocarbures aromatiques polycycliques. Au cours du processus de raffinage, il est souhaitable d'éliminer le plus grand nombre de ces HAP potentiellement cancérigènes que possible, mais malheureusement, certains restent [1], donc il est nécessaire de procéder à une étape supplémentaire d'extraction pour déraciner ce problème à la source.

Notre étude consiste à essayer de concevoir une nouvelle méthode d'extraction des HAPs, qu'on considère comme polluants, d'un mélange organique constitué de solvant inerte et de ces composés. Nous allons travailler, dans notre mémoire, sur le Naphtalène et l'Anthracène.

Cette méthode se base sur deux phénomènes chimiques importants :

- dans un premier temps nous allons formuler le complexe par transfert de charge in situ entre le polluant étudié et le diiode comme accepteur de charge.
- par la suite nous tenterons de véhiculer ces complexes de transfert de charge vers la phase aqueuse sous la forme de complexe d'inclusion avec des molécules-cages comme la β -cyclodextrine.

Le choix du diiode comme accepteur de charge est dicté par les résultats probants décrit en littérature par plusieurs travaux de recherche [4, 5].

Nous allons aussi essayer de confirmer la présence des deux types de complexes par spectrophotométrie UV-*vis* et par chromatographie liquide à haute performance *HPLC*. Que se soit pour les systèmes ordonnés (microémulsions) ou non.

Ce mémoire comportera deux parties essentielles, une partie théorique dans laquelle nous traiterons :

- les hydrocarbures aromatiques polycycliques
- les complexes par transfert de charge
- les microémulsions
- et les complexes d'inclusions avec la β -cyclodextrine

Et une deuxième partie expérimentale regroupant l'ensemble de nos travaux sur les systèmes biphasiques, et par la suite sur un système ordonné, du type Winsor IV ou microémulsion, les résultats obtenus seront présentés avec leurs discussions.

Enfin on terminera par une conclusion générale.

Partie théorique

Chapitre I
Les Hydrocarbures Aromatiques
Polycycliques (HAPs)

I-1 Introduction

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) sont des composés organiques constitués par plusieurs cycles aromatiques condensés, certains des atomes de carbone étant communs à deux ou trois cycles [2].

Une structure de ce type est également appelée hydrocarbure à noyaux condensés. Les cycles peuvent être alignés, présenter une disposition angulaire ou compacte. De plus, l'appellation hydrocarbure indique que la molécule contient uniquement du carbone et de l'hydrogène.

La structure condensée la plus simple, ne contenant que deux noyaux aromatique condensées, est le naphthalène.

I-2 Formation des HAPs

Les HAPs se forment par pyrolyse ou combustion incomplète de matières organiques contenant du carbone et de l'hydrogène. À température élevée, la pyrolyse des composés organiques produit des fragments moléculaires et des radicaux qui se combinent pour donner des HAP.

La composition des produits issus de la pyrosynthèse dépend du combustible, de la température et du temps de séjour dans la zone chauffée. Parmi les combustibles dégagent des HAP, il faut mentionner le méthane et autres hydrocarbures, les glucides, les lignines, les peptides, les lipides, etc. par ailleurs, les composés contenant des structures ramifiées, insaturées ou cycliques ont généralement un meilleur rendement en HAP [3, 4].

Evidemment, les HAP se dégagent de la zone de combustion sous forme de vapeurs. En raison de leur faible tension de vapeur, la plupart d'entre eux se condensent immédiatement sur les particules de suie ou s'assemblent eux-mêmes en très petites particules. Les HAP pénétrant dans l'atmosphère sous forme de vapeurs sont adsorbés sur les particules présentes [3].

Des aérosols contenant des HAP se propagent ainsi dans l'atmosphère et peuvent être transportés sur de grandes distances.

I-3 Propriétés physico-chimiques des HAPs

La stabilité chimique des HAP est due à la présence de systèmes d'électrons π conjugués.

Ces composés sont solides à la température ordinaire et très faiblement volatile. En fonction de leur caractère aromatique, les HAP absorbent les ultraviolets (UV) et donnent des spectres de fluorescence caractéristiques. Ils sont solubles dans de nombreux solvants organiques, mais très peu dans l'eau, leur solubilité étant inversement proportionnelle à leur masse moléculaire [5, 6].


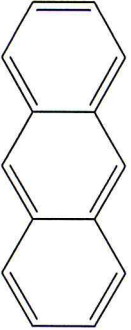
Cependant, en présence de détergents et de composés émulsifiants, ou encore par adsorption sur des particules en suspension, des HAP peuvent être présents à concentration élevée dans les eaux usées ou les eaux naturelles [7].

Du point de vue chimique, les HAP donnent lieu à des réactions de substitution de l'hydrogène ou à des réactions d'additions au niveau des sites d'insaturation. Généralement, le système cyclique est conservé.

Comme ils peuvent former des CTC avec des molécules acceptuses d'électrons [8-12], ou des complexes d'insertions avec des molécules cages [1, 13, 14].

Le tableau 1 donne quelque caractéristique physico-chimique des deux HAPs qu'on a étudié à savoir le naphthalène et l'anthracène.

Tableau 1 : propriétés physico-chimiques du Naphthalène et d'Anthracène [9].

Nom et formule chimique	Couleur/aspect	Point d'ébullition (°C)	Point de fusion (°C)	Masse molaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau	Densité de vapeur (air = 1)	Point d'éclair (°C)
Naphtalène 	Se présente sous des formes solides variées (cristaux, poudre, aiguilles ou écailles), de couleur blanche et d'odeur caractéristique de goudron.	217,9	80,2-80,3	128,16	Très faiblement soluble dans l'eau (de l'ordre de 30 mg/l)	4,42	78-88
Anthracène 	Plaques monocliniques jaunes avec fluorescence bleue.	340-342	215-218	178,23	Insoluble	6,15	121

I-4 Impacte néfaste des HAPs sur la flore et la faune

En 1933, on a mis en évidence la cancérogénicité d'un hydrocarbure polycyclique aromatique isolé du goudron de houille. Il s'agissait du benzo(a)pyrène. Depuis lors, des centaines de HAP se sont révélés cancérogènes. Des études épidémiologiques ont montré que le cancer du poumon avait une fréquence élevée chez les travailleurs employés dans les cokeries. Depuis lors, l'utilisation d'un certain nombre de HAP est réglementée en tant que cancérogènes professionnels [2, 15].

En milieu professionnel, les sources de HAP autres que le goudron de houille et le brai sont le noir de carbone, la créosote, les huiles minérales, la fumée et la suie issus de divers types de combustion, ainsi que les gaz d'échappement des véhicules. Les huiles minérales contiennent peu de HAP mais, selon le mode d'utilisation, il y a fréquemment une augmentation considérable de la teneur en HAP. C'est le cas, par exemple, des huiles pour moteurs, des huiles de coupe et des huiles utilisées dans l'usinage par étincelage [2,13, 16].

Toutefois, puisque les HAP restent confinés à l'huile, il n'y a pratiquement pas de risque d'exposition en dehors d'un contact avec la peau. Comparés aux vapeurs dégagées par le goudron de houille et le brai, les gaz d'échappement des véhicules ne contiennent que de faibles proportions de HAP [13].

I-5 Aperçu sur l'Anthracène

L'anthracène est un hydrocarbure aromatique polynucléaire à noyaux condensés, qui conduit à l'antraquinone par oxydation et au 9,10-dihydroanthracène par réduction [17]. Les effets toxiques de l'anthracène sont similaires à ceux du goudron de houille et de ses produits de distillation et dépendent de la proportion de fractions lourdes qu'il contient [2, 18].

Il est photosensibilisant, il peut causer une dermatite aiguë ou chronique caractérisée par des symptômes tels que sensation de brûlure, démangeaisons et œdème, qui sont plus prononcés au niveau des territoires cutanés exposés [2].

Ces lésions cutanées s'accompagnent d'une irritation de la conjonctive et des voies aériennes supérieures. Les symptômes aigus disparaissent quelques jours après cessation du contact. Une exposition prolongée provoque une pigmentation des territoires cutanés exposés.

Les effets généraux prennent la forme de céphalées, de nausées, d'inappétence, d'un ralentissement des réactions et d'adynamie. Les effets prolongés peuvent conduire à une inflammation des voies digestives. La cancérogénicité de l'anthracène pur n'est pas avérée,

mais certains de ses dérivés et l'anthracène industriel (contenant des impuretés) ont des effets cancérogènes [2].

I-6 aperçu sur le Naphtalène

Le naphtalène ou naphtaline ou communément appelé le camphre de goudron, est le composé numéro un de la série des HAP avec ces deux cycles aromatiques attachés, son odeur caractéristique est perçue par l'odorat humain à partir de 0,04 ppm [12], Il a été couramment utilisé comme antimitoses.

- Chez l'homme, l'absorption du naphtalène est peu documentée. Le naphtalène se distribue dans les tissus graisseux et passe dans le lait maternel. La métabolisation hépatique par les cytochromes P450 induit des métabolites le 1-naphtol, le 2-naphtol, les 1,2- ou 1,4-naphtoquinones après formation d'époxydes intermédiaires réactifs [17].
- Dans les rares cas décrits d'exposition au naphtalène, les effets observés sont des anémies hémolytiques peut affecter le foie et des cataractes [13].

Chapitre II

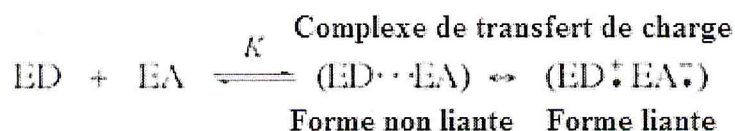
Complexe par transfert de charge (CTC)

II-1 Principe

Dans la plupart des complexes par transfert de charge impliquant un ion métallique, le métal sert d'accepteur d'électron [19], mais aussi les composés organiques peuvent former de nombreux complexes par transfert de charge.

Un complexe de transfert de charge est constitué d'un groupement donneur d'électrons lié à un accepteur d'électrons. Il est fortement absorbant, lorsque ce produit absorbe un rayonnement, un électron du donneur est transféré sur une orbitale qui est principalement associée à l'accepteur. L'état excité résulte donc une sorte de processus interne d'oxydo-réduction [20].

D'une manière générale, on représente la formation du complexe de transfert de charge par l'équation suivante :



II-2 complexes par transfert de charge avec le diiode

En 1949, Benesi et Hildebrand ont observé une bande d'absorption dans les solutions d'iode dans le benzène auxquels ils attribuaient une structure complexe (s). Depuis cette découverte, la structure (s) contribuant à cette bande ont été un sujet de débat, la figure montre les différentes géométries qui ont été proposées [21].

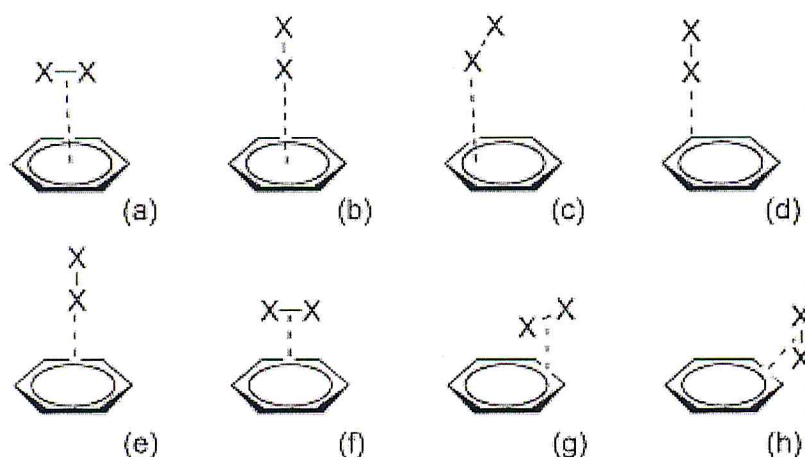


Figure 1 : les structures proposées pour le complexe benzène-diiodé : **a** forme posée, **b** axiale, **c** oblique (tourné de 30 ° autour du centre de masse), **d** au-dessus de carbone, **e** au-dessus de la liaison, **f** posée sur la bande, **g** forme posée inclinée, et **h** la forme T [21].

Les conformations axiales des deux molécules de diiode, au-dessus de l'atome de carbone ou de la liaison carbone-carbone (figure d, et e, respectivement), représentent les géométries les plus stables [21].

La liaison chimique entre les hydrocarbures aromatiques polycycliques et le diiode est similaire dans les états liquides et solides, et les forces de van der Waals jouant probablement le rôle majeur [22].

Tableau 2 : Informations chimiques sur les CTC de naphthalène-iode et d'anthracène-iode [10].

Nom chimique	type de substance moléculaire	formule	Formule développée
complexe Naphthalène-iode	isocyclique	$C_{10}H_8 \cdot I_2$	
complexe Anthracène-iode	isocyclique	$C_{14}H_{10} \cdot I_2$	

II-3 Stabilité des complexes par transfert de charge

Il a déjà été établi que les hydrocarbures aromatiques polycycliques avec des halogènes forment des complexes moléculaires de type transfert de charge à l'état solide, toutefois le naphthalène ne forme pas avec le diiode un complexe à l'état solide à cause de son énergie de complexation positive [11].

Le CTC entre l'anthracène et le diiode est peu stable, pour cela il est difficile de réaliser des mesures spectrales suffisamment précises sur ces derniers et de les interpréter [23].

II-4 Applications et utilisations des CTC

Plusieurs types de CTC ont été étudiés comme :

- Complexe de l'anhydride tetrachlorophthalique avec plusieurs donneurs d'électrons π [23].
- Des piles ont été fabriquées on utilisant des CTC à l'état solide comme cathode [24].
- Pour pallier au phénomène d'adsorption irréversible des structures très polaires dans les méthodes d'HPLC sur silice ou en phase inverse, et de réduire l'impact de l'incompatibilité des solvants avec les hydrogènes lourds ; l'une des solutions est basées sur la complexation

des noyaux aromatiques (hydrocarbures aromatiques polycycliques ou hétérocycliques) par transfert de charge à l'aide de ligands accepteurs greffés sur silice tel que le N-propyl tetrachlorophthalimide [25].

Chapitre III

Les microémulsions

III-1 Introduction

Les mélanges d'eau et d'huile sont naturellement instables mais peuvent être stabilisés par l'addition d'agents de surface, qui entraînent une forte baisse de la tension interfaciale, pour cela on les désigne par le terme Tensioactifs, ils sont constitués par une partie hydrophile soluble dans l'eau et une partie hydrophobe soluble dans l'huile [26]. Voir la figure 2.

Ces systèmes peuvent, selon des rapports de composition bien déterminés, former des systèmes ordonnés appelés microémulsions. Ainsi, une microémulsion est un mélange macroscopiquement homogène (transparent), constitué majoritairement de : l'eau, l'huile, et un tensioactif, son intérêt dans l'industrie et en particulier dans l'industrie pétrolière n'est plus à démontrer [27].

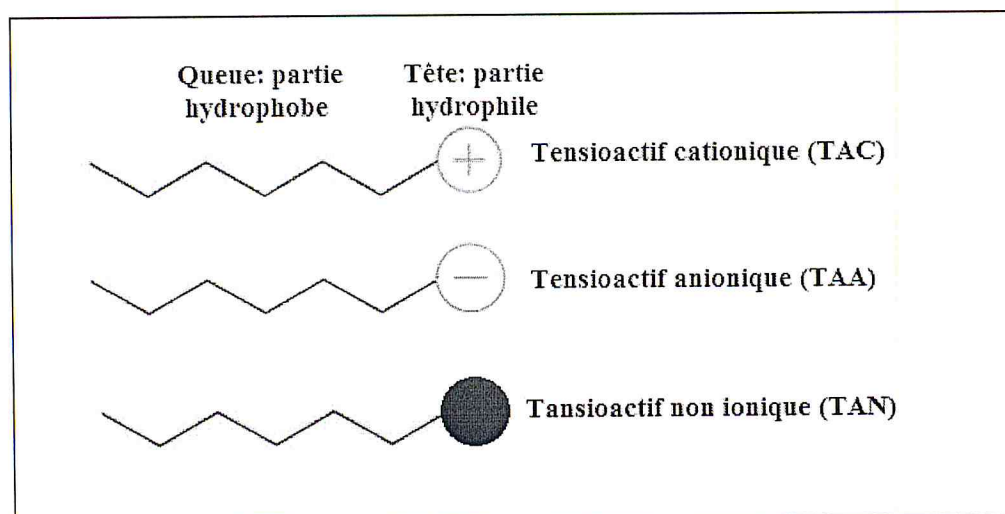


Figure 2 : schéma des différents tensioactifs hydrosolubles.

III-2 Stabilité et formation des microémulsions

Alors que les émulsions sont formées de gouttelettes d'huile dans l'eau, ou inversement, de taille supérieure ou égale au micromètre. Les microémulsions apparaissent transparentes car la dimension des agrégats qui les composent sont de l'ordre de centaine d'angströms.

La stabilité des microémulsions est souvent améliorée grâce à l'ajout d'un « cotensioactif », en général ; un alcool, et aussi la jonction du sel sous des concentrations bien déterminé.

III-3 Diagramme de phase

Une des préoccupations premières lors des études des microémulsions est l'établissement du diagramme de phase (figure 3) [27].

Par exemple, le diagramme 1 de la figure 1 montre pour certaines concentrations en tensioactif l'apparition de deux phases, une pratiquement pure, constituée d'huile et l'autre formée par la microémulsion huile dans l'eau. Cette dernière est dénommée microémulsion Winsor I.

Une molécule amphiphile d'affinité très différente vis-à-vis de l'huile et de l'eau donnera naissance à un système très différent du précédent (fig. 3c). L'une des phases est maintenant constituée d'eau pure et la microémulsion est formée par de fines gouttelettes d'eau dispersées dans l'huile. Cette dernière phase est appelée phase de Winsor II.

Il est possible de passer d'une phase de type 1 à une phase de type 2 en faisant varier les divers paramètres du système. Citons par exemple la salinité de l'eau. On fait apparaître alors un système triphasique (fig.3b) constitué par une phase microémulsion contenant des proportions voisines d'eau et d'huile, coexistant avec deux phases presque pures d'eau et d'huile. On est en présence d'une phase de Winsor III. La tension interfaciale est dans ce cas plus faible que pour les systèmes Winsor I et II [27].

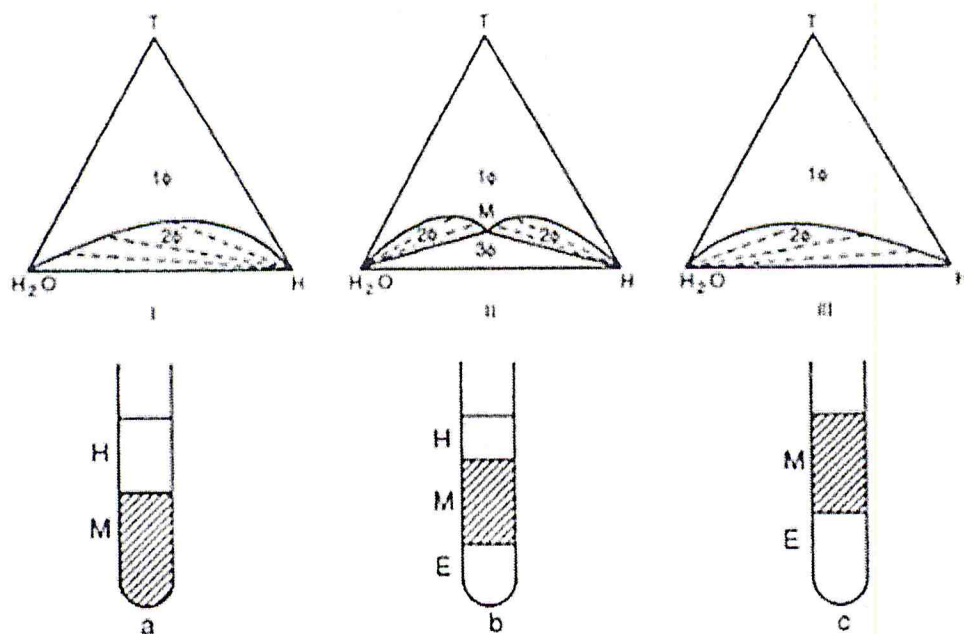


Figure 3 : les diagrammes de phases de Winsor (T : tensioactif, E : eau salée, H : huile, M : microémulsion) [27].

III-4 Types des microémulsions et techniques de caractérisation

Les microémulsions se présentent sous deux variétés: directe ; huile dans l'eau (H / E) ou indirecte ; eau dans l'huile (E / H), selon que l'huile est dispersée dans l'eau ou vice versa [28] comme il est indiqué dans la figure 4.

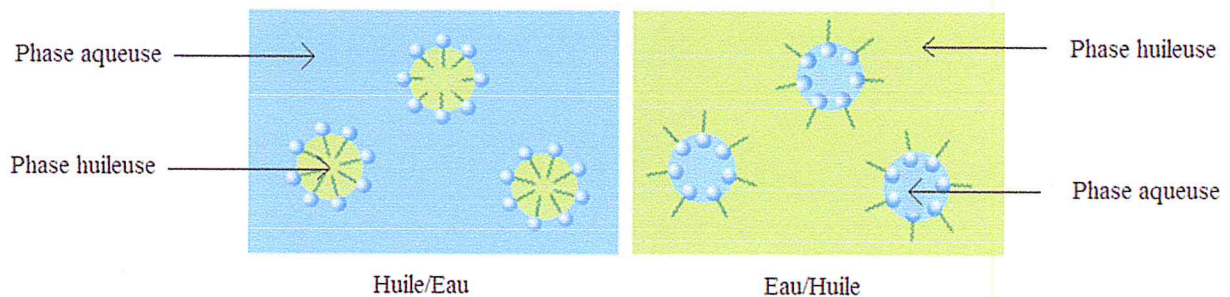


Figure 4 : microémulsion Huile/Eau et Eau/Huile.

Les techniques de diffusion des rayons X et des neutrons pourront fournir des informations intéressantes sur la structure des microémulsions [27].

Aussi l'étude structurale des microémulsions peut être réalisée par effet Kerr* et résonance magnétique nucléaire [29].

III-Applications des microémulsions

- L'utilisation des microémulsions dans la récupération assistée du pétrole.
- Sont utilisées comme fuel.
- lubrifiant et inhibiteur de corrosion
- Dans la détergence.
- En cosmétique.
- En industrie agrochimique
- Et en pharmacie.

**Effet Kerr* : c'est un effet qui est dû à un mélange à quatre ondes faisant apparaître une fréquence triple de la fréquence incidente [30].

Chapitre IV

Molécule cage « cyclodextrine »

IV-1 Introduction

Plusieurs applications de cyclodextrines dans les procédés d'extraction ont été discutées dans la littérature [13, 21, 31, 32], ces supramolécules hydrophiles à l'extérieur sont constituées d'une cavité hydrophobe qui permet l'inclusion de molécules invitées peu solubles dans les solvants polaires exemple des HAP, l'association des deux partenaires forme dans l'ensemble un complexe d'inclusion soluble dans la phase aqueuse et dont l'extraction de la phase organique est plus facile.

L'inclusion entre la molécule invitée et le composé hôte est liée d'une part, à une certaine reconnaissance moléculaire entre les deux et, d'autre part, à la création de liaisons faibles permettant la stabilité de l'association.

Aucune liaison covalente n'est formée ou détruite lors de la formation d'un complexe d'inclusion [23].

IV-2 Structure des cyclodextrines

Les cyclodextrines sont des oligosaccharides cycliques non réducteurs constitués généralement de 5 à 12 unités glucosidiques reliées entre elles par des liaisons α (1 \rightarrow 4).

Les trois cyclodextrines les plus rencontrées comportent 6, 7 et 8 unités glucosidiques, et sont nommées respectivement α -, β - et γ -cyclodextrine [23], et de diamètres approximatifs 5.7, 7.8 et 9.5 Å respectivement [21].

Nous avons représenté ci-dessous, la structure de la β -cyclodextrine :

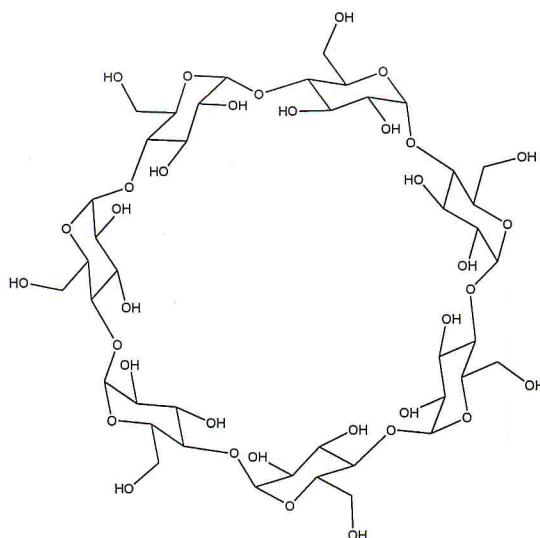


Figure 5 : Structure et représentation de la β -cyclodextrine.

Ces molécules se présentent sous une forme conique tronquée dont la face la plus étroite est constituée par les groupements hydroxyles primaires alors que les groupements hydroxyles secondaires font partie de la face la plus large (figure x).

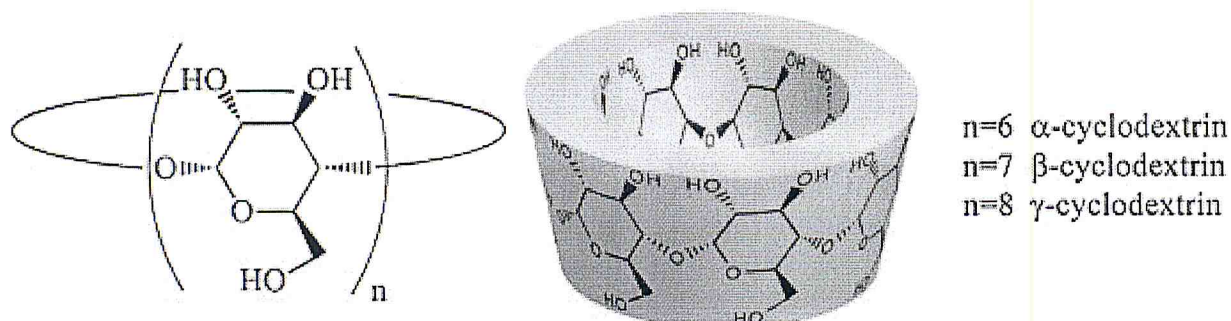


Figure 6 : Représentation cône tronqué de la β -cyclodextrine [31].

IV-3 Solubilité des cyclodextrines

La solubilisation des cyclodextrines joue un rôle important dans le piégeage des polluants, la cyclodextrine est bien polaire et se solvate dans un système de même nature.

Le choix du solvant qui peu solubiliser à la fois la cyclodextrine et le polluant est très important, dont la solubilité maximale de α -, β -, et γ -cyclodextrine dans une microémulsion est approximativement 7, 4, et 4 mM, respectivement [1].

IV-4 Propriétés des cyclodextrines

Les groupements hydroxyles existant à l'extérieur du cône donnent aux cyclodextrines un caractère hydrophile, et les protons ainsi que les liaisons éthers dues aux jonctions α (1 \rightarrow 4), confère à la cavité un caractère apolaire.

La surface hydrophile fournit une solubilité relativement bonne dans l'eau et la cavité hydrophobe produit un environnement favorable pour une molécule lipophile.

La caractéristique la plus intéressante des cyclodextrines est certainement leur capacité à former des complexes d'inclusion. Les cyclodextrines sont en effet capables d'accueillir dans leur cavité une molécule, dite invité ou substrat. L'invité est maintenu à l'intérieur de la cavité par des forces non covalentes de type interactions hydrophobes, électrostatiques, de Van der Waals, liaisons hydrogène.

Il existe dans la littérature de nombreux exemples de complexes d'inclusion avec divers arrangements structuraux tels que des stœchiométries « hôte-invité » 1:1, 2:1 ; 1:2 et 2:2 comme nous pouvons le voir sur le schéma ci-dessous [13] :

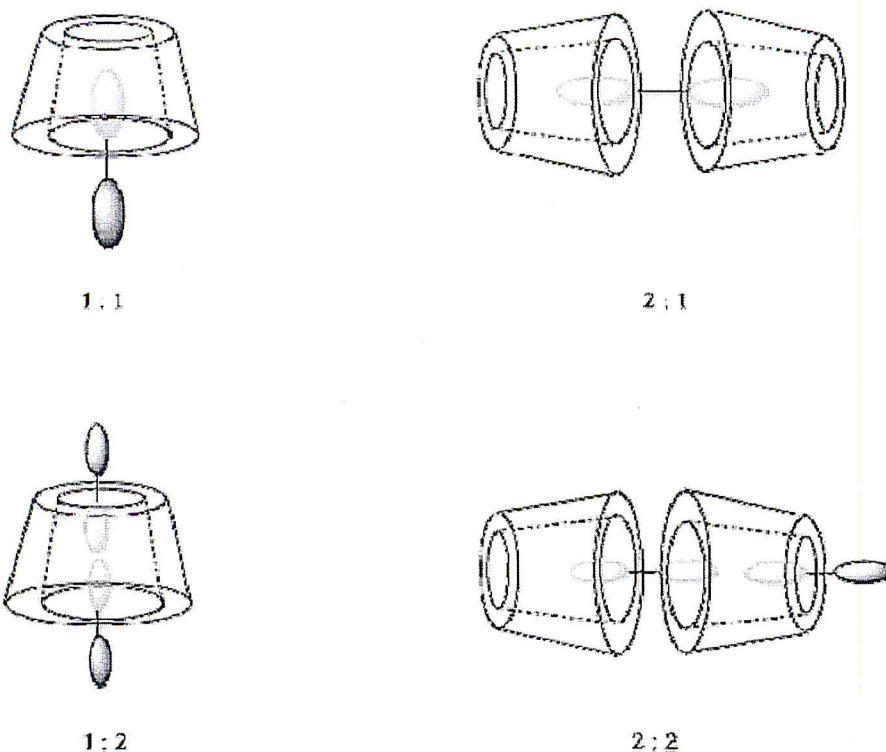


Figure 7 : Principales stœchiométries des complexes [13].

IV-5 Application des cyclodextrines

Le champ d'utilisation des cyclodextrines est très large, à cause de leur nulle toxicité. De nombreuses applications, qui utilisent en générale la capacité complexante des CD avec un grand nombre de molécules invitées organiques, sont décrites dans la littérature. Parmi celles-ci [32]:

- stabilisateurs de substances sensibles à la lumière et à l'oxygène.
- Stabilisateurs de substances volatiles.
- Catalyseurs chimiques.
- Inducteurs chiraux en synthèse organique asymétrique.
- Séparateurs énantiomériques en chromatographie en phase gazeuse, en chromatographie liquide haute performance.
- Modèles d'enzymes artificielles.

- Vecteurs en industrie pharmaceutique (solubilisation, stabilisation, masquage d'effets secondaires, augmentation de la biodisponibilité de principes actifs).
- Stabilisateurs d'arôme dans les industries agroalimentaires.
- En dépollution des sols par l'amélioration de la solubilité des polluants généralement hydrophobes.
- Et récemment en métallurgie, Extraction de l'or du minerai brut [33].

Partie expérimentale

Chapitre I

Matériels et méthodes

I- Matériels et produits chimique

I-1 matériels

Les spectres UV-*vis* ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-*vis*, de marque SCHIMADZU, type 1201 monofaisceaux.

Les chromatogrammes de l'analyse HPLC ont été réalisés à l'aide d'un appareille de marque Agilent 1260 muni d'un détecteur UV à barrette de diodes (DAD).

Une balance analytique de marque Scaltec, type OSI 9001 nous a permis de réaliser la peser des différents échantillons étudiés.

Les spectres FTIR ont été réalisés par un appareil de spectromètre à transformateur de fourrier type JASCO-FTIR 4100.

Le spectre DRX, a été réalisé par un diffractomètre BRUKER D2 phaser.

L'agitation a été effectuée par un rotateur mixeur de marque OSI, à agitation contrôlée.

Afin d'éviter toute contamination par des HAPs résiduels, la verrerie et le matériel sont soumis à un lavage rigoureux. (Solution sulfo-chromique)

I-2 Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 3 : produits chimiques utilisés.

Produit	Marque	origine	Pureté %
Naphtalène	Panreac	E.U	99,0
Anthracène	Fluka	USA	98,0
Diode	Merck	Germany	99,8
1-Butanol	Sigma-Aldrich	/	99,0
β -cyclodextrine	Sigma-Aldrich	Germany	100
SDS	Biochem	Georgia-USA	99,0
n-Hexane	Sigma-Aldrich	Germany	95,0

Les solvants, ainsi que les produits et réactifs solides sont de grade GC et HPLC, ils ont été stockés à température ambiante à l'abri de l'humidité, leur utilisation s'est faite sans purification supplémentaire.

II- Synthèse et caractérisation des CTC par FTIR et DRX

Selon le mode opératoire décrit par A. Varshney et al [8], on a synthétisé séparément les complexes par transfert de charge Naphtalène-diiodé et Anthracène-diiodé à partir de 0,005 mol de polluant et 0,005 mol de diiodé dans le n-hexane, après l'évaporation du solvant une poudre de couleur brun foncé se précipite sur les parois de chaque bécher.

Le CTC naphtalène-diiodé est caractérisé par FTIR et DRX, tandis que le CTC Anthracène-diiodé sera caractérisé que par FTIR due à la faible quantité synthétisé.

III- Elaboration des systèmes étudiés

Nous avons élaboré deux systèmes notés système (I) et système (II) ;

- **Système (I)** : dans ce cas le processus d'extraction repose sur la mise en contact de la phase organique avec la phase aqueuse sous agitation continue.
- **Système(II)** : la jonction de tensioactif et de cotensioactif au mélange binaire eau-huile, selon des rapports massiques bien définis a permis la formulation du système Winsor IV dit microémulsion dans laquelle la tension superficielle est diminuée entre la partie hydrophobe et la partie hydrophile.

III-1 Elaboration du système (I)

L'étude du système classique se fera avec et sans β -cyclodextrine.

III-1-1 Etude du système n-hexane-diiodé et le CTC polluant-diiodé sans β -cyclodextrine

Dans ce cas nous allons formuler que le complexe de transfert de charge.

III-1-1-a Etude du système n-hexane-diiodé

Dans notre étude le n-hexane est choisi comme solvant pour les composés hydrophobes. Toutefois, lors des premiers échantillons analysés, nous avons remarqué une coloration violette du mélange n-hexane-I₂ qui laisse supposer que le diiodé prend en solution dans le n-hexane une forme plus en moins complexe qui présente une bande d'absorption semblable à celle qui caractérise les complexes de transfert de charge entre les composés aromatiques et le diiodé [8, 9, 11, 24]. Quoique ça n'ait jamais été décrit dans la littérature que les hydrocarbures aliphatiques (linéaires et saturés) présentent, par analyse

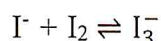
spectrophotométrie UV-*vis*, ce type de bandes d'absorptions, sauf dans le cas de quelques solvants organiques comme le cyclohexane avec les halogénures [34].

Pour cette raison nous commencerons notre étude par l'exploitation du système n-hexane-I₂.

Tous les échantillons à analyser, par spectrophotométrie UV-*vis*, seront de concentrations 5.10⁻⁴ M afin de vérifier la loi de Beer-Lambert [35].

III-1-1-b CTC de type polluant-diiodure

Sachant bien que les ions iodure I⁻ peuvent former avec le diiodure des polyiodures (I₃⁻, I₅⁻, I₇⁻, I₈²⁻, I₉⁻) plus au moins stable selon le contre ion, nous allons examiner d'une part le pouvoir de ces iodures à attirer le diiodure qui existe dans la phase organique vers la phase aqueuse selon son état complexé ou non. Et d'autre part, nous allons vérifier la formation du complexe CTC, lorsque les iodures et le diiodure se trouvent dans la phase aqueuse selon l'équilibre :



La formulation du système classique se fera de deux façons différentes comme suit :

a) Cas de l'ajout de l'iode seul

Une phase supérieure organique dans laquelle est regroupée :

- le n-hexane comme solvant.
- le polluant et le diiodure, en quantités équimolaires de concentration 5.10⁻⁴ M, comme donneurs et accepteurs d'électrons.
- une phase inférieure aqueuse dans laquelle on a :
- l'eau comme solvant.

b) Cas de l'ajout de l'iode et de l'iodure de potassium.

La solution ainsi préparée est composée d'une phase supérieure organique dans laquelle sont regroupée :

- le n-hexane comme solvant.
- le polluant et le diiodure, en quantités équimolaires de concentration 5.10⁻⁴ M, comme donneur et accepteur d'électron respectivement.
- Et d'une phase inférieure aqueuse dans laquelle on a :
- l'eau comme solvant.

- l'iodure de potassium comme soluté.

Le mélange des deux phases est soumis à une agitation moyenne pendant 5 min, par la suite le tout est laissé au repos jusqu'à décantation complète des deux phases. Chaque phase séparée sera analysé par spectrophotométrie UV-*vis*.

III-1-2) Utilisation de la β -cyclodextrine et formation des complexes d'inclusion Nap-I₂- β -CD et Ant-I₂- β -CD

Du moment que, le CTC est plus soluble dans la phase organique que dans la phase aqueuse, on a pensé à augmenter sa polarité en lui conférant un caractère plus polaire, cela en l'associant à une espèce chimique polaire soluble dans l'eau.

À la base des travaux entrepris par plusieurs chercheurs sur les molécules cages [1, 13, 14, 32, 33], nous avons choisi la β -cyclodextrine comme molécule qui pourrait véhiculer le polluant, sous sa forme libre ou complexée (CTC), de la phase organique vers la phase aqueuse, en formant un nouveau complexe dit complexe d'inclusion ou d'insertion.

La β -cyclodextrine est dissoute dans la phase aqueuse selon une concentration molaire de 10^{-3} M.

III-2 Elaboration du système (II)

Pour passer des systèmes désordonnés, représentés par le système classique, aux systèmes ordonnés Winsor IV, il a fallu d'abord délimiter la zone d'existence des microémulsions pour le système étudié. Pour cela, nous allons établir le diagramme de phases pseudoternaires.

III-2-1 Etablissement du diagramme de phases pseudoternaires

Dans le but d'extraire les composés aromatiques contenus dans les solutions étudiées, par adjonction de diiode et/ou de β -cyclodextrine à des systèmes de microémulsions à base d'huiles représentant le mélange hexane-polluant, il était nécessaire dans un premier temps, d'élaborer le diagramme de phases pseudoternaires afin de déterminer le domaine d'existence des microémulsions. En effet, la connaissance avec précision, des délimitations de ce domaine aident énormément à choisir les meilleures zones de microémulsions utilisées dans le travail de séparation des parties aromatiques, par l'adjonction des complexants, et qui pourrait potentiellement conduire à de meilleurs résultats. Pour cela, nous avons associé à l'eau le

dodécyl sulfate de sodium (SDS) comme tensioactif (TA) et le 1-butanol comme cotensioactif (CoTA) dans un rapport de $\frac{1}{2}$. Ce rapport permet d'obtenir un plus large domaine d'existence des microémulsions, comme il est décrit dans la littérature [37].

III-2-1-1 Diagramme de phases pseudoternaires correspondant au système Eau/n-hexane/SDS/1-butanol

Pour établir le diagramme de phases pseudoternaires et délimiter le domaine d'existence des microémulsions, nous avons préparé une vingtaine de microémulsions à une température constante de 25°C, donnant chacune un point représentatif dans le diagramme de phases correspondants. Ce qui nous permettra d'établir les courbes de démixtion inférieure et supérieure du diagramme.

a) *Etablissement de la courbe de démixtion inférieure*

Cette courbe a été réalisée par dosage des mélanges Eau-Huile à différents pourcentages (en allant d'un mélange très riche en eau à un mélange très riche en huile) avec une solution D_a composée de 70% du mélange SDS/1-butanol et 30% d'eau.

b) *Etablissement de la courbe de démixtion supérieure*

Pour obtenir la courbe de démixtion supérieure, on a choisi des mélanges Huile-SDS/1-butanol (en allant d'un mélange très riche en pseudocomposé SDS/1-butanol à un mélange très riche en huile) qu'on a dosé avec la solution de dosage D_b composée de 50% du mélange SDS/1-butanol et 50% d'eau.

III-2-2 choix du Système ordonné

On a choisi en premier, pour appliquer notre processus d'extraction basé sur la complexation des polluants dans les systèmes ordonnés, la microémulsion riche en eau du fait que :

- elle présente une meilleure solubilisation de la β -cyclodextrine qu'on a utilisée en excès car elle est peu soluble dans les solvants apolaires.

- elle donne un système Winsor II dont le volume de la phase aqueuse est important, ce qui permettra une meilleure réception des polluants après complexation. Répondant ainsi mieux à notre objectif qui consiste à transférer le polluant vers une solution aqueuse.

III-2-2-1 Procédure de formulation des microémulsions

La composition de la microémulsion riche en eau est donnée en pourcentage massique comme suit :

51% d'eau distillée, 15% de n-hexane, et 34 % de (SDS /1- butanol).

Les additifs, comme la quantité de polluant, de diiode et de β -cyclodextrine, seront incorporés dans la microémulsion selon leur nature chimique (polarité) par rapport aux constituants de base de cette dernière.

Dans tous ce qui va suivre notre étude sera canalisé sur le polluant naphtalène. Ce dernier sera solubilisé dans la quantité de n-hexane rentrant dans la formulation de la microémulsion étudiée, la solution ainsi préparée est de concentration 10^{-5} M en naphtalène.

Pour permettre une meilleure complexation polluant-diiode nous avons ajouté le complexant diiode en quantité équimolaire (10^{-5} M) au mélange n-hexane/naphtalène préparé antérieurement.

Dans le cas de l'utilisation de la β -cyclodextrine, cette dernière est additionnée en excès dans l'eau distillée avec une concentration de 10^{-3} M, afin d'obtenir un pourcentage de complexation élevé [39, 40].

La masse totale de la microémulsion (80 g) a été prise de manière qu'on puisse effectuer les peser des faibles concentrations employées.

Il faut noter que, les analyses effectuées sur les différents échantillons préparés à partir du système II (microémulsion) seront faites par chromatographie liquide à haute performance HPLC.

III-2-2-1 Conditions chromatographiques

Pour effectuer les analyses chromatographiques nous avons choisi les conditions suivantes :

Tableau 4 : conditions chromatographiques.*Pompe quaternaire (Quat. Pump)*

Quat. Pump code (G1311B)

```

=====
débit:                               1.000 ml/min
Pression inférieure limite:          0.00 bar
Pression supérieure limite:         600.00 bar

```

Composition de la phase éluante

```

=====
Canal  Nom      solvant      %Pourcentage
-----
      A      EAU          20.0
      B      Acétonitrile 50.0
      C      Méthanol     30.0
      D      -            -

```

Injecteur automatique

Injecteur code (G1329B)

```

=====
Injection
Injection Mode:           Injection avec vial pour lavage
Injection Volume:        10.00 µL

```

Caractéristique de la colonne.

Column code (G1316A)

Mode Temperature Controlée: oui
Temperature: 25.00 °C

Description de la Colonne : Eclipse XDB-C8
Code : autoID-12
Diametre : 4.6 mm longueur : 150.0 mm
Porosité : 5.0 µm volume vide: 60.0 %
Pression maximale : 400.0 bar pH Maximal : 9.0
pH Minimal : 2.0
Température Maximale : 60.0 °C

Chapitre II

Résultats et discussions

II- Synthèse et caractérisation des CTC par FTIR et DRX

II-1 Analyse par DRX

Le spectre DRX du complexe naphthalène-diode a été obtenu comme ci-dessus :

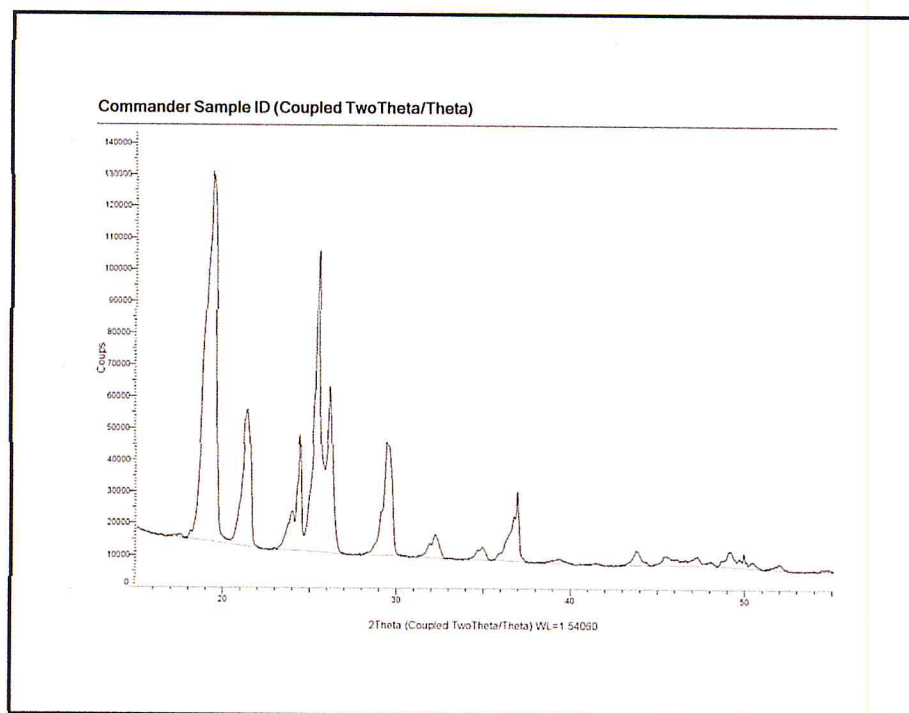


Figure 8: Spectre DRX du CTC naphthalène-iodé.

Dans notre échantillon, constitué d'une poudre brune foncé de CTC naphthalène-diode, la diffractométrie de rayons X ne détecte que les carbones et les hydrogènes de l'aromatique à l'exception du diode. Ceci est dû probablement à l'instabilité du complexe dans les conditions opératoires de l'appareil.

II-2 Analyse par FTIR

La figure 9 montre la superposition des Spectres IR du complexe de transfert de charge naphthalène-diode à l'état liquide et celui correspondant au naphthalène pur :

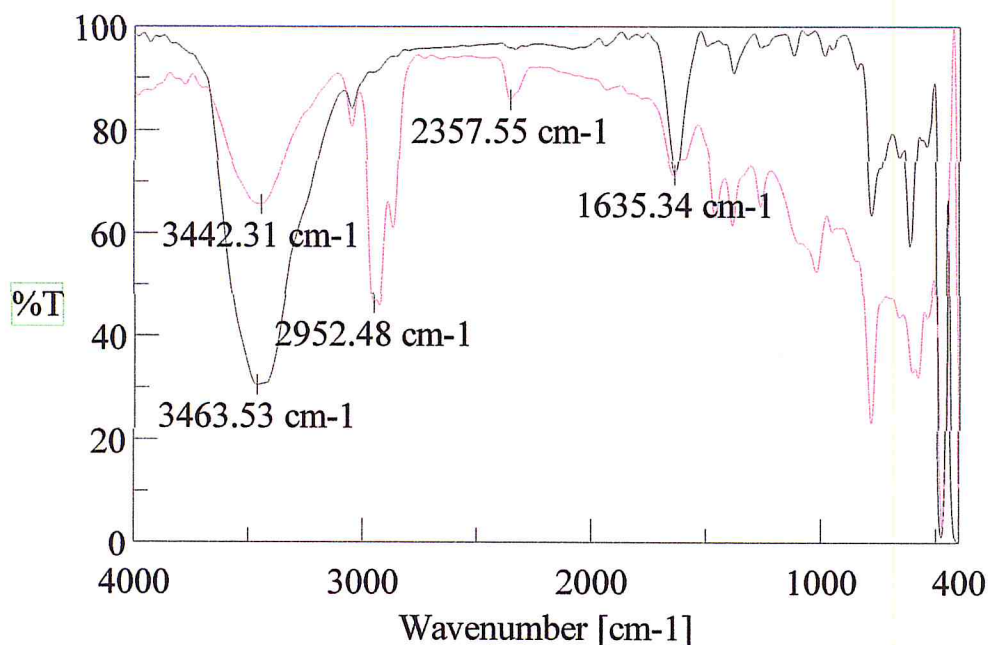


Figure 9 : superposition des spectres IR de naphthalène pur (noir) et de naphthalène- I_2 en solution (rouge).

Nous remarquons, dans le cas du naph- I_2 , l'apparition d'une bande caractéristique d'élongation CH à $\bar{\nu}=2952,48 \text{ cm}^{-1}$, cette dernière devrait apparaître dans le cas du naphthalène pur. Seulement l'état humide de notre échantillon pur, prouvé par l'apparition d'une bande large autour de 3000 cm^{-1} , a rendu la bande à $\bar{\nu}=2952,48 \text{ cm}^{-1}$ inaperçus.

Comme nous remarquons, une diminution importante de la bande caractéristique de la vibration correspondant à la liaison insaturée C=C à $\bar{\nu}=1635,34 \text{ cm}^{-1}$, ainsi la perte en vibration d'élongation C=C nous laisse croire que la formation du complexe entre le polluant et le diiode ne s'établit pas entre une seule double liaison et le diiode, mais plutôt avec l'ensemble, favorisant la formule du complexe ci-dessous (voir figure 10).

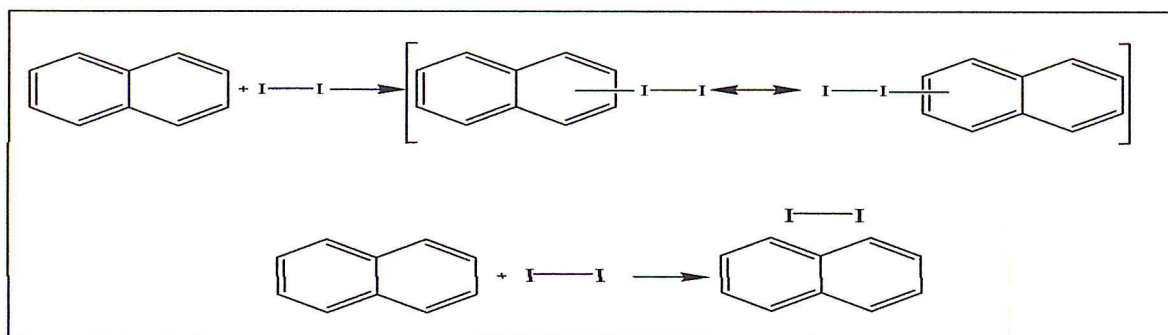


Figure 10 : formule chimique de CTC naphthalène-iodé.

Dans le cas de l'échantillon CTC : Naph-I2 à l'état solide la lecture du spectre IR (voir la figure 11) ne nous a pas permis d'apprécier la formation du complexe. Ceci, quoique le précipité obtenu par la méthode de A. Varshney et al [8], est d'aspect et de couleur caractéristique du complexe attendu.

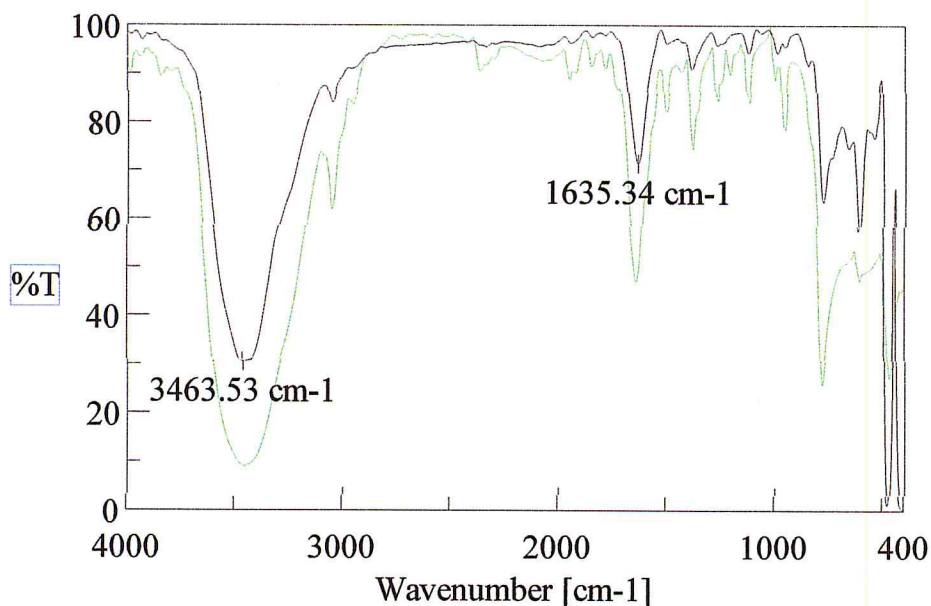


Figure 11 : superposition des spectres IR de naphthalène pur (noir) et de naphthalène-I₂ à l'état solide (vert).

II-3 Réalisation des systèmes étudiés

II-3-1 Etude du système n-hexane-diiodure

La figure 12 ci-dessous représente le spectre d'analyse UV-*vis* de la solution n-hexane- I₂ à 25°C.

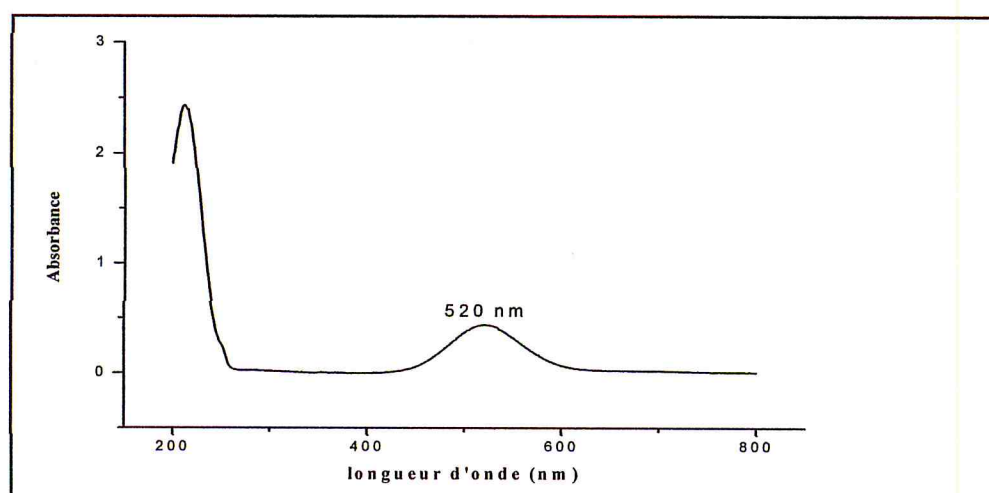


Figure 12 : Spectre UV-*vis* de la solution n-hexane- I₂ à 25°C.

Nous constatons que le résultat obtenu corrobore notre supposition antérieure. Ainsi, le diiode en présence du n-hexane forme une entité qui absorbe à la longueur d'onde $\lambda = 520$ nm.

Sur la base des travaux entrepris par Benesi et Hildebrand [36], concernant les complexes de transfert de charge dans les solutions de diiode, et ceux de J. A. A. KETELAAR [38], concernant les spectres et la constitution des complexes donneur-accepteur de l'iode dans les solvants actifs et inertes, où ces derniers présentent une bande à 520 nm, nous pouvons affirmer que l'apparition de cette bande n'altère en rien l'étude du complexe CTC entre les aromatiques polycycliques et le diiode.

II-3-2 Etude des systèmes à base de naphthalène ou d'anthracène

Nous donnerons, dans ce qui suit, les résultats obtenus dans le cas du naphthalène et de l'anthracène.

II-3-2-1 CTC de type polluant-diiode

Sur la base de ce qui a été dit précédemment la bande à la longueur d'onde $\lambda = 520$ nm correspond à celle du complexe de transfert de charge polluant – diiode.

II-3-2-1-a Cas de l'ajout de l'iode seul

Après décantation complète, entre la phase aqueuse et la phase organique, L'analyse de la phase supérieure n-hexane-polluant-I₂, dans le cas de l'anthracène et du naphthalène, donne des spectres identiques à ceux obtenus avant de réaliser le mélange : phase organique-phase aqueuse. Voir les figures 13 et 14 correspondantes.

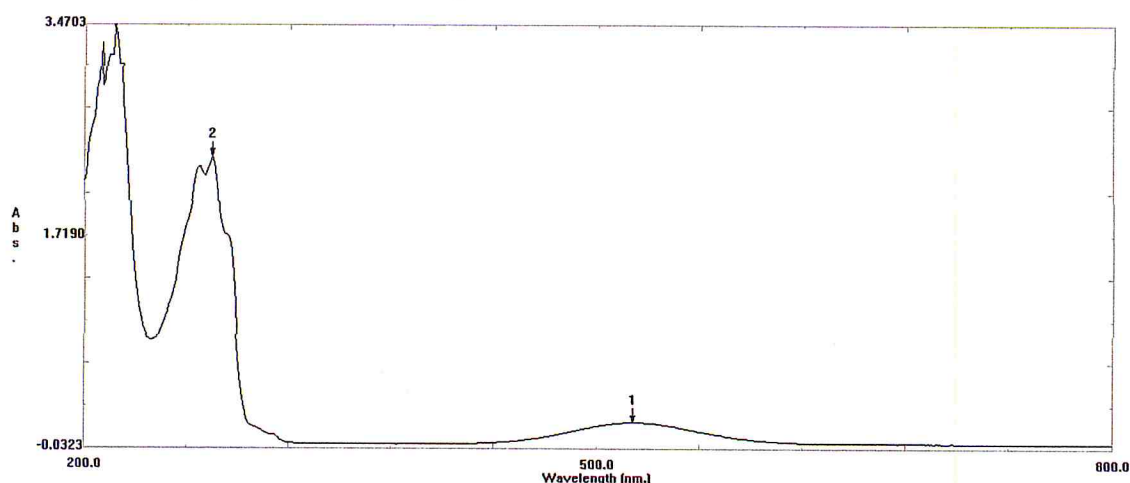


Figure 13 : Spectre UV-Visible de la phase organique n-hexane-naphtalène-diiode.

Le tableau suivant regroupe les valeurs des absorbances pour chaque longueur d'onde de la solution n-hexane-naphtalène-diiodé.

Tableau 5 : longueurs d'ondes et absorbances des bandes caractéristiques du naphtalène et naphtalène-diiodé.

bande	Longueur d'onde (nm)	Absorbance
1	522	0,433
2	275	2,346
3	222	3,010

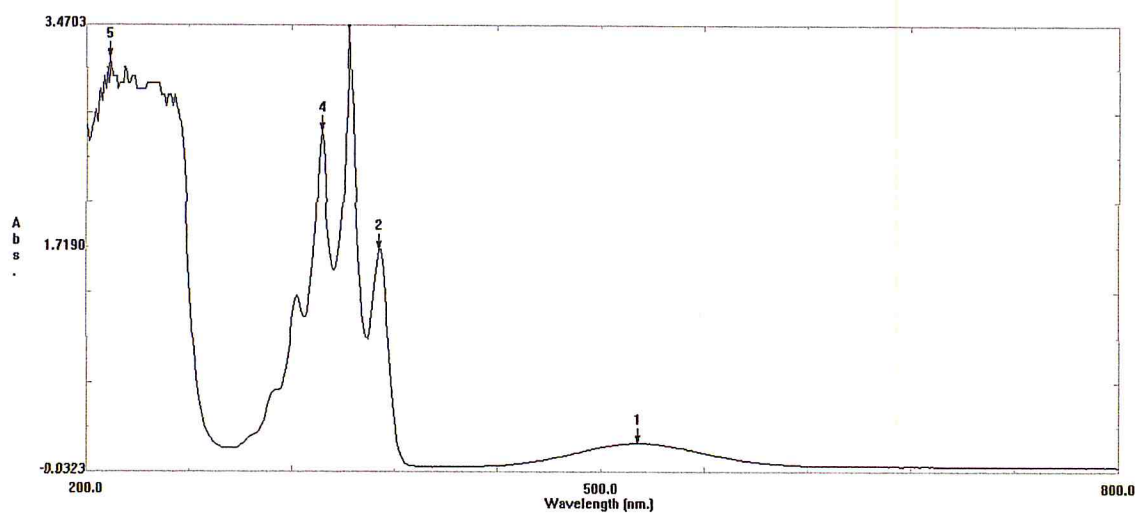


Figure 14 : Spectre UV-Visible de la phase organique n-hexane-anthracène-diiodé.

Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs des absorbances pour chaque longueur d'onde de la solution n-hexane-anthracène-diiodé.

Tableau 6 : longueurs d'ondes et absorbances des bandes caractéristiques de l'anthracène et de l'anthracène-diiodé.

bande	Longueur d'onde (nm)	Absorbance
1	520	0,431
2	372	1,585
3	353	2,659
4	337	2,270
5	225	3,068

Il est clair maintenant, que le CTC formé entre le diiode et le naphtalène d'une part et l'anthracène d'autre part, est peu soluble dans la phase aqueuse malgré une certaine polarité du complexe.

II-3-2-1-b Cas de l'ajout de l'iode et de l'iodure de potassium.

Cette étape va nous permettre de déterminer l'influence de l'électrolyte fort c'est-à-dire l'iodure de potassium sur le taux de formation du complexe CTC.

b-1 Incorporation de l'iode dans le solvant organique et de l'électrolyte dans l'eau

- *Analyse spectrophotométrie UV-vis des phases organiques et aqueuses*

Les superpositions des spectres UV-vis, correspondants aux phases supérieures organiques et inférieures aqueuses des systèmes : n-hexane-naphtalène-diiode-iodure de potassium et n-hexane-anthracène-diiode-iodure de potassium, sont montrés par les figures 15 et 16 respectivement.

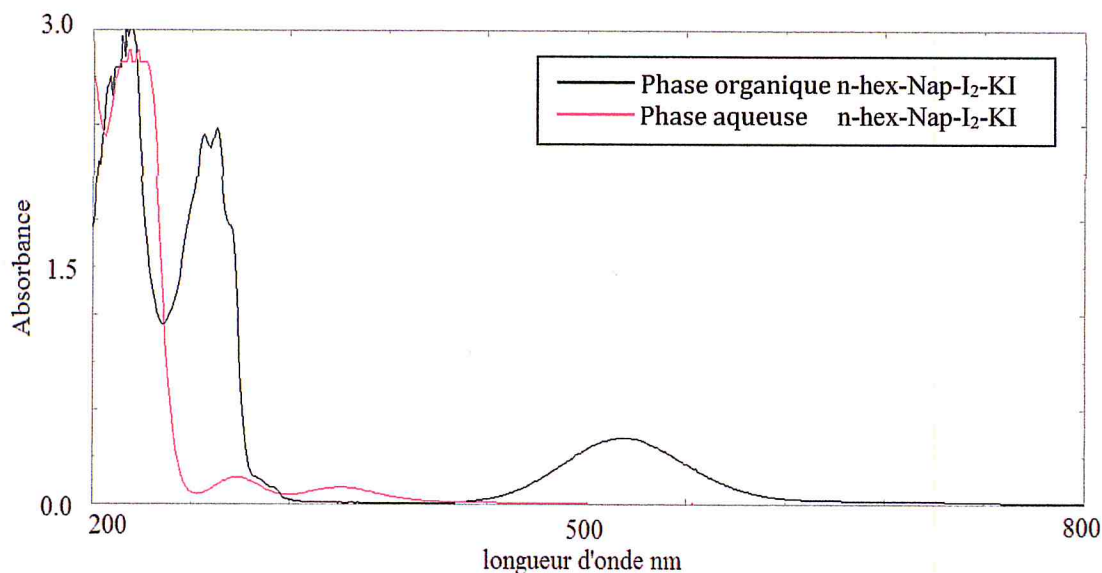


Figure 15 : Superposition des spectres UV-vis de la phase organique et aqueuse du système n-hex-Nap-I₂-KI.

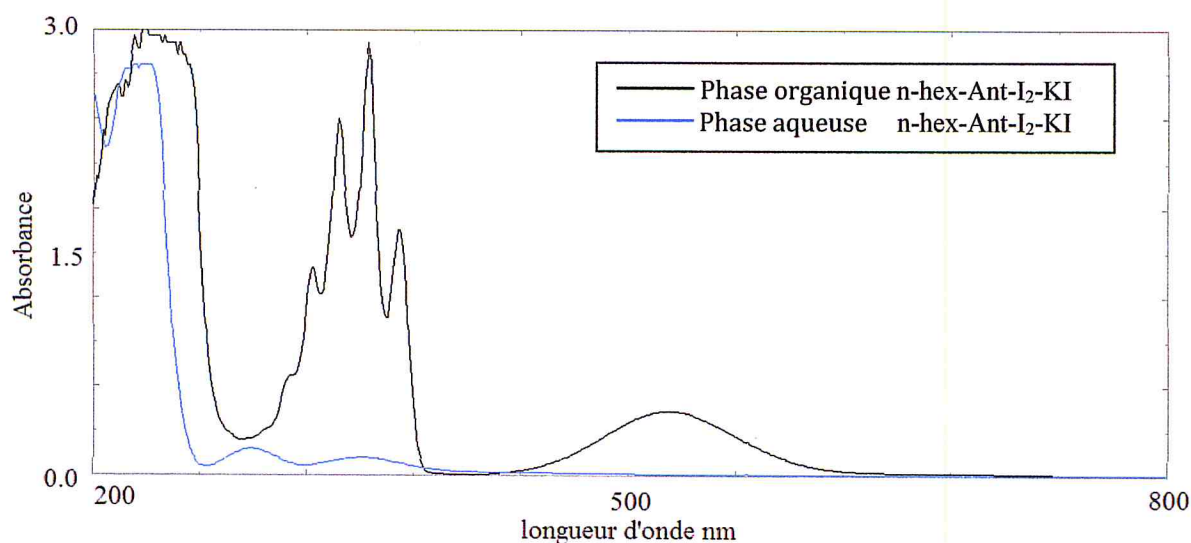


Figure 16 : Superposition des spectres UV-*vis* de la phase organique et aqueuse du système n-hex-Ant-I₂-KI.

Selon les figures 15 et 16, nous remarquons comme prévu l'apparition des bandes caractéristiques des complexes Nap-I₂ et Ant-I₂ à 520 nm.

Toutefois, la lecture des spectres UV-*vis* correspondants aux phases inférieures, montre, dans le cas de chaque polluant, l'apparition de deux nouvelles bandes $\lambda_1=287$ nm et $\lambda_2=251$ nm, ces dernières ne correspondent pas à celles qui sont caractéristiques au naphtalène et à l'anthracène, mais plutôt à des bandes qui caractérisent les différentes formes solvatées que présente l'iode dans l'eau.

Alors, même s'il ya eu passage d'une quantité très faible de polluants dans la phase aqueuse leur détection par UV-*vis* sera difficile, car leurs bandes caractéristiques seront masquées par celles correspondantes à l'iode dans l'eau.

En superposant le spectre UV-*vis*, de la phase organique obtenue pour le système sans le KI à celui obtenu avec le KI, nous remarquons une formation plus importante de CTC pour les deux polluants, avec un accroissement important du taux de complexation. Voir les figures 17 et 18.

Dans le cas de l'anthracène, l'ajout de l'électrolyte KI, implique une augmentation de 55.95% du taux de complexation. De même, pour le naphtalène l'accroissement est de 55.96%.

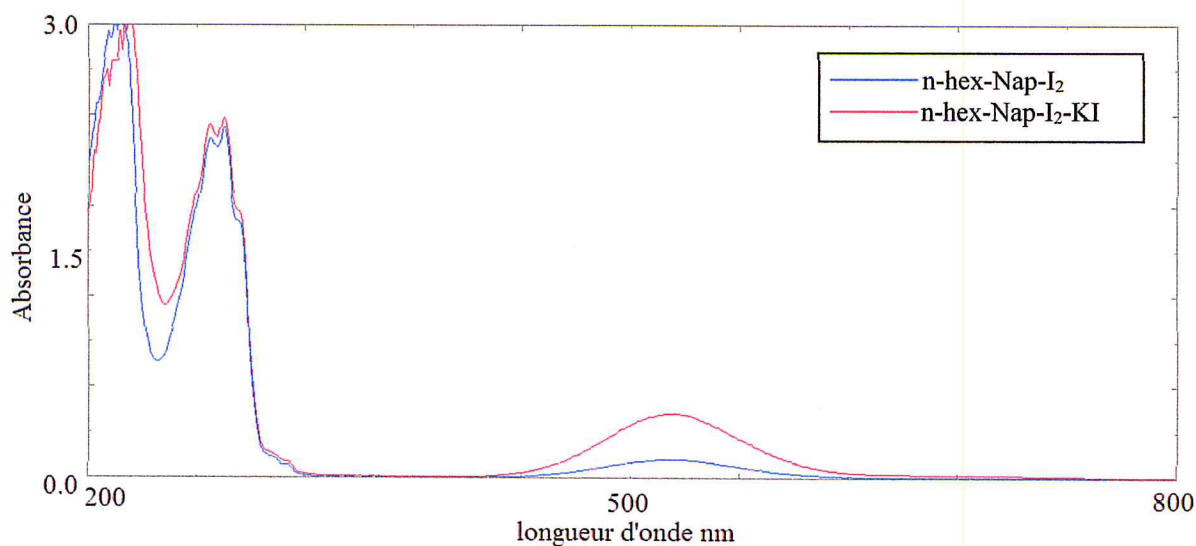


Figure 17 : Superposition des spectres UV-vis des phases organiques des systèmes n-hex-Nap-I₂-eau et n-hex-Nap-I₂-eau-KI (à $\lambda = 520$ nm : Le rouge abs = 0,42, le bleu, abs = 0,121)

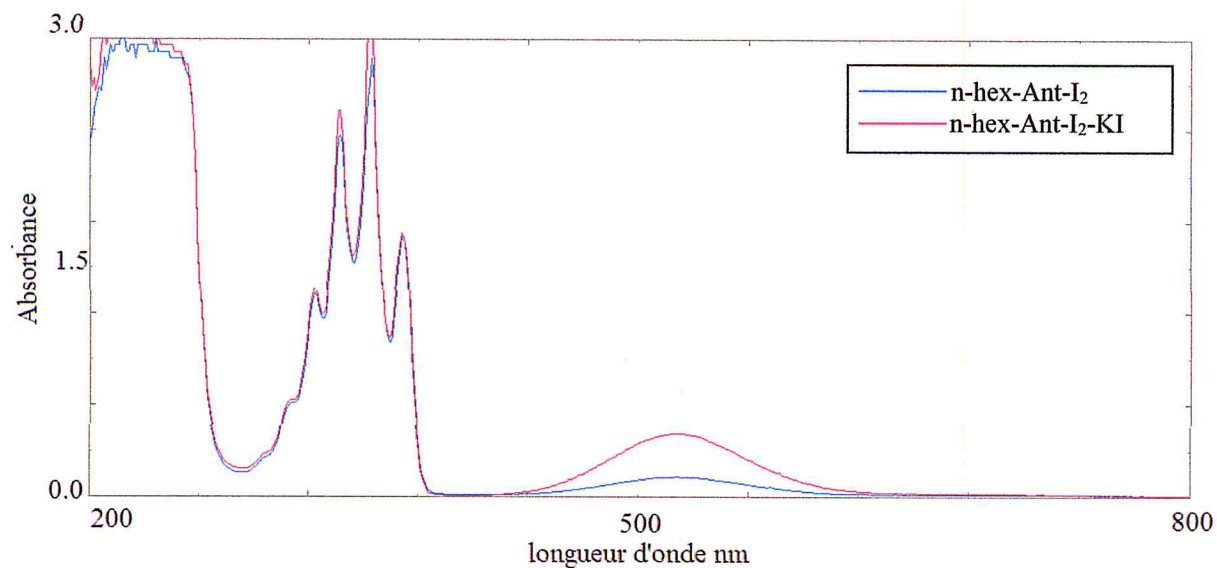


Figure 18 : Superposition des spectres UV-vis des phases organiques des systèmes n-hex-Ant-I₂-eau et n-hex-Ant-I₂-eau-KI (à $\lambda = 520$ nm : le bleu abs = 0,131, et le rouge abs = 0,414).

Dans le cas de l'anthracène, l'ajout de l'électrolyte KI, implique une augmentation de 55.95% du taux de complexation. De même, pour le naphthalène l'accroissement est de 55.96%.

II-3-2-2 Utilisation de la β -cyclodextrine et formation des complexes d'inclusion [Nap-I₂- β -CD] et [Ant-I₂- β -CD]

Nous avons superposé les spectres UV-*vis* des phases supérieures des systèmes n-hexane-polluant-diiodure-KI avec et sans β -cyclodextrine, les figures 19 et 20 donnent l'aspect de la superposition dans le cas du naphthalène et de l'anthracène respectivement.

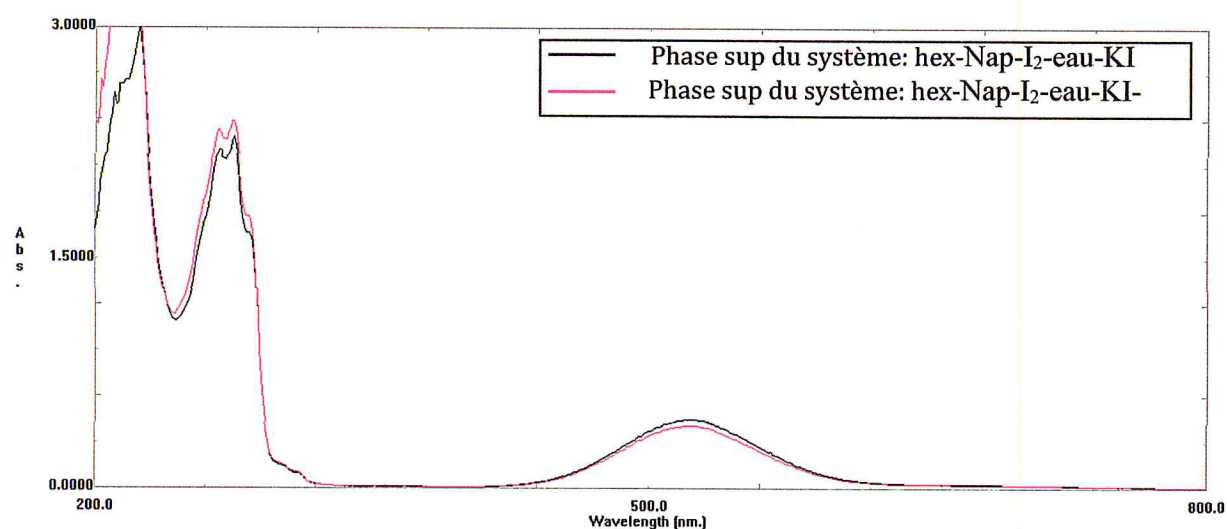


Figure 19 : Superposition des phases organiques des systèmes n-Hex-Nap-I₂-KI sans et avec β -CD.

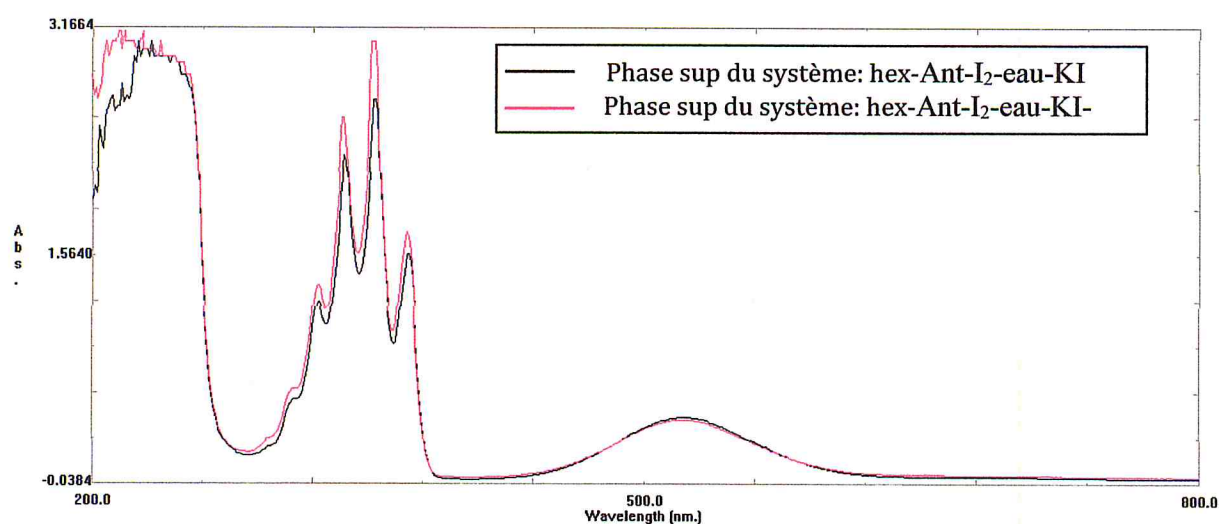


Figure 20 : Superposition des phases organiques des systèmes n-Hex-Ant-I₂-KI sans et avec β -CD.

La lecture des spectres UV-*vis* des figures précédentes, indique une légère diminution de l'absorbance à la longueur d'onde 520 nm parallèlement à une augmentation de l'absorbance à $\lambda = 270$ nm et $\lambda = 354$ nm pour le naphthalène et l'anthracène respectivement. Ceci prouve que la β -cyclodextrine forme avec le polluant un complexe d'inclusion, que ce

soit dans son état décomplexé ou complexé. Aussi, puisque l'intensité de la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ augmente cette dernière devient plus favorable.

II-4 Elaboration du système (II) ou microémulsion

Pour cela nous avons délimité la zone d'existence des microémulsions ont réalisant le diagramme de phases pseudoternaires du système : eau/hexane/SDS/1-butanol.

II-4-1 Etablissement du diagramme de phases pseudoternaires

La réalisation de ce diagramme a nécessité l'établissement des courbes de démixtion inférieure et supérieure.

II-4-1-1 Etablissement de la courbe de démixtion inférieure

Les résultats de dosages, des mélanges Eau-Huile à différents pourcentages avec une solution D_a composée de 70% du mélange SDS/1-butanol et 30% d'eau, sont regroupés dans le tableau 7.

Tableau 7 : Compositions des points de la courbe de démixtion inférieure déterminée par dosage des mélanges Eau-Hexane par une solution D_a à 25°C.

N° Tube	% Hexane	% Eau	% (TA/COTA)
1	04,144	85,310	10,033
2	07,741	78,010	14,086
3	10,913	73,400	15,778
4	12,182	62,238	26,909
5	15,376	58,153	26,481
6	16,495	52,771	30,923
7	19,887	51,413	28,890
8	20,708	46,290	32,786
9	33,085	58,885	12,295
10	28,367	41,901	29,672
11	27,012	38,229	34,445
12	32,823	32,661	31,444
13	35,959	30,490	30,293
14	40,190	29,590	30,218

15	37,623	27,669	34,802
16	39,980	23,697	31,354
64	49,686	21,322	28,945
18	48,669	19,153	34,793
19	65,497	12,874	31,956

II-4-1-2 Etablissement de la courbe de démixtion supérieure

De même, les résultats de dosages, des mélanges Hexane-SDS/1-butanol qu'on a dosé avec la solution de dosage D_b composée de 50% du mélange SDS/1-butanol et 50% d'eau, sont regroupés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Compositions des points de la courbe de démixtion supérieure déterminée par dosage des mélanges Hexane-SDS/1-butanol par une solution D_b à 25°C.

N° Tube	% Hexane	% Eau	% (TA/COTA)
1	03,949	10,500	85,540
2	16,231	04,197	79,540
3	15,170	03,050	81,760
4	21,780	07,320	70,890
5	18,133	08,160	73,670
6	32,080	02,361	65,540
7	38,115	01,560	60,320
8	45,420	00,443	54,120
9	48,630	02,330	49,030
10	53,220	05,870	40,900
11	55,160	08,160	36,650
12	57,980	08,100	34,050
13	60,700	08,910	30,420
14	80,840	13,330	33,790
15	64,780	11,180	24,009
16	67,660	11,020	21,410
17	69,330	11,590	19,050

Le diagramme de phases ainsi obtenu, correspondant au système eau/hexane/SDS/1-butanol est représenté dans la figure 21.

On s'aperçoit d'après ce diagramme que le domaine d'existence des microémulsions est assai large, ce qui est très important pour la suite de notre travail.

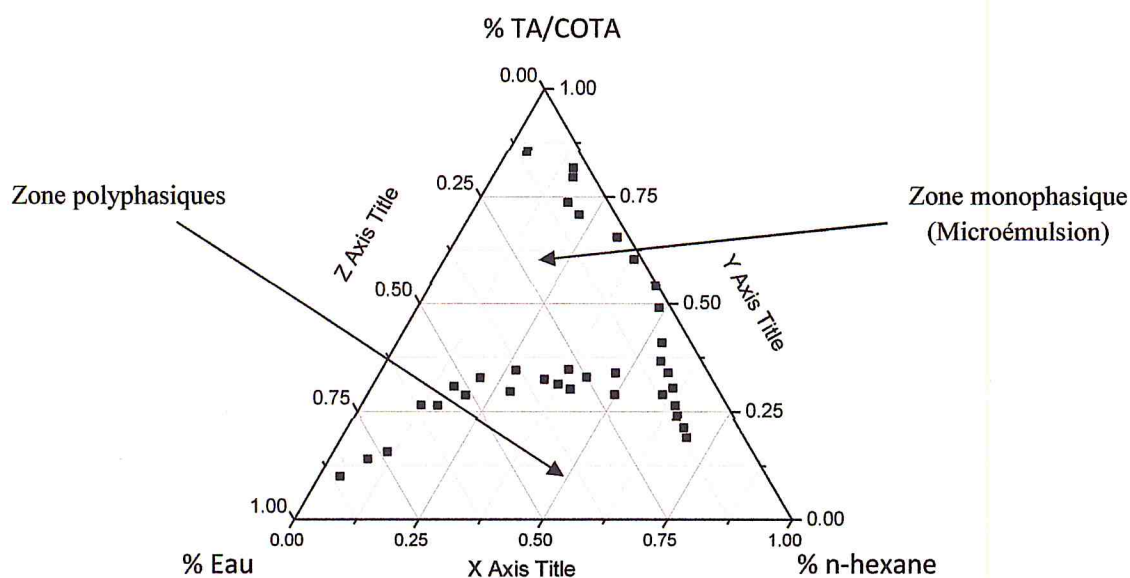


Figure 22 : Diagramme de phases pseudoternaires du système : eau/hexane/SDS/1-butanol à 25°C.

II-4-2 Etude du système II avec et sans β -cyclodextrine

Les chromatogrammes obtenus par analyse HPLC des microémulsions riches en eau étudiées à savoir :

Microémulsion-1 : eau/(hexane+naphtalène)/SDS/1-butanol

Microémulsion-2 : eau/(hexane+naphtalène+I₂)/SDS/1-butanol

Microémulsion-3 : (eau+ β -CD)/(hexane+naphtalène)/SDS/1-butanol

Microémulsion-4 : (eau+ β -CD)/(hexane+naphtalène+I₂)/SDS/1-butanol

sont superposés dans la figure 22 ci-dessous :

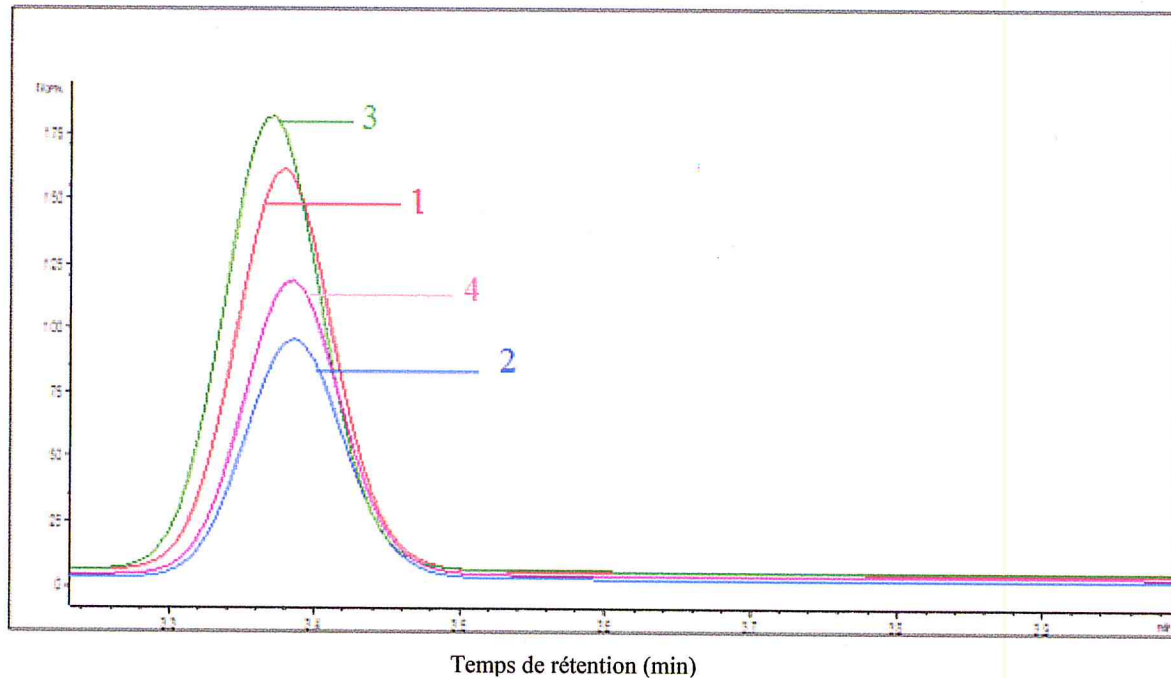


Figure 22 : Superposition des chromatogrammes obtenus par HPLC sur les microémulsions riche en eau suivante : 1- Me-Nap ; 2- Me-Nap-I₂ ; 3- Me-Nap-β-CD ; 4- Me-Nap-I₂-β-CD.

Le tableau 9 suivant donne différentes informations sur les chromatogrammes de la figure 22

Tableau 9 : Informations utiles sur les chromatogrammes de la figure 22.

N° du chromatogramme	Abréviation de la microémulsion	T _R (min)	Couleur	Air (%)
1	Me-Nap	3,380	Rouge	20,36
2	Me-Nap-I ₂	3.385	Bleu	17,61
3	Me-Nap-β-CD	3.371	Vert	21,31
4	Me-Nap-I ₂ -β-CD	3.386	Rose	17,33

Selon la figure 22 qui regroupe les différents chromatogrammes obtenus par HPLC pour les différentes microémulsions étudiées on peut conclure que :

- en passant du système Me-Nap, représenté par le pic chromatographique N°1, au système Me-Nap-I₂, représenté par le pic chromatographique N°2, il ya une diminution de la quantité de polluant à l'état libre, ceci ne peut être expliqué que par la formation d'un CTC entre le naphthalène et le diiode, selon un taux de complexation égale à 13,51% (voir la figure 23 représentant l'histogramme qui indique le taux de complexation pour chaque système, que sa soit pour un complexe de transfert de charge ou d'inclusion).

- de même lorsqu'on passe du système Me-Nap vers le système Me-Nap- β -CD, représenté par le pic chromatographique N°4, nous observons un abaissement du pic chromatographique N°1 vers le pic N°4, indiquant comme précédemment une diminution de la quantité du polluant à l'état libre. Toutefois, pour une même concentration en I_2 cette diminution est plus petite par rapport au cas précédent.
- enfin, lorsqu'on passe du système Me-Nap vers le système Me-Nap- I_2 - β -CD, nous remarquons une augmentation de l'intensité du pic chromatographique N°1 vers le pic chromatographique N°3, ceci corrobore très bien avec le résultat obtenu par spectrophotométrie UV-vis (revoir les figures 17 et 18 précédentes), suivant lesquelles la bande d'absorption caractéristique du polluant augmente d'intensité avec la β -CD, et parallèlement à cela, la bande caractéristique du CTC est diminuée.

De ce fait, en allant du système Me-Nap vers le système Me-Nap- I_2 - β -CD, il se produit une concurrence entre le diiode et la β -CD pour complexer le naphthalène, c'est pour cela que la diminution observée est moins importante que lorsqu'on passe vers le système Nap- I_2 .

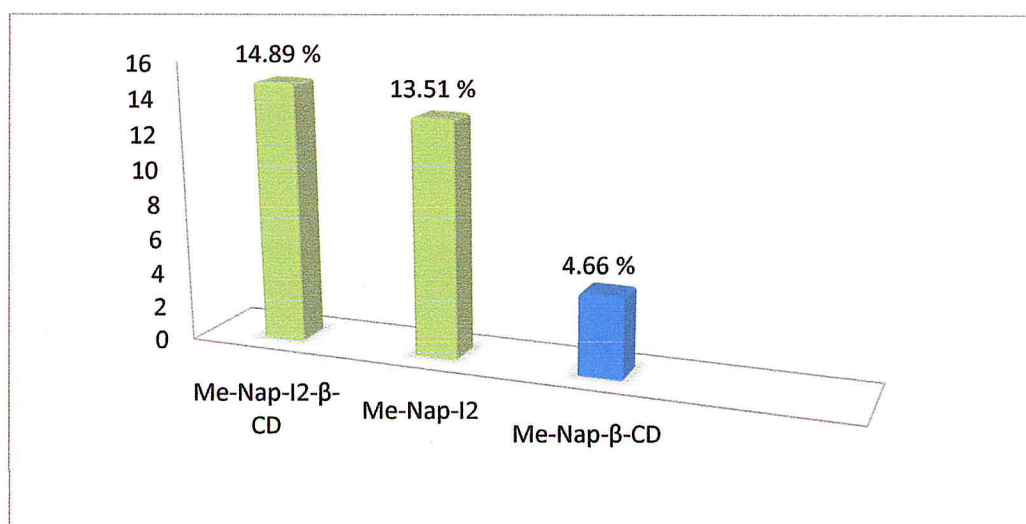


Figure 23 : Histogramme indiquant les taux de complexation du naphthalène libre selon le système étudié et en prenant comme référence le système Me-Nap.

II-4-3 Etude de la stabilité des complexes avec le naphthalène en passant du système Winsor IV au système Winsor II

Après cassage des microémulsions précédentes, nous avons superposé les chromatogrammes obtenus par analyse HPLC sur les différentes phases supérieures, correspondantes chacune à un Winsor II obtenu. Voir la figure 24.

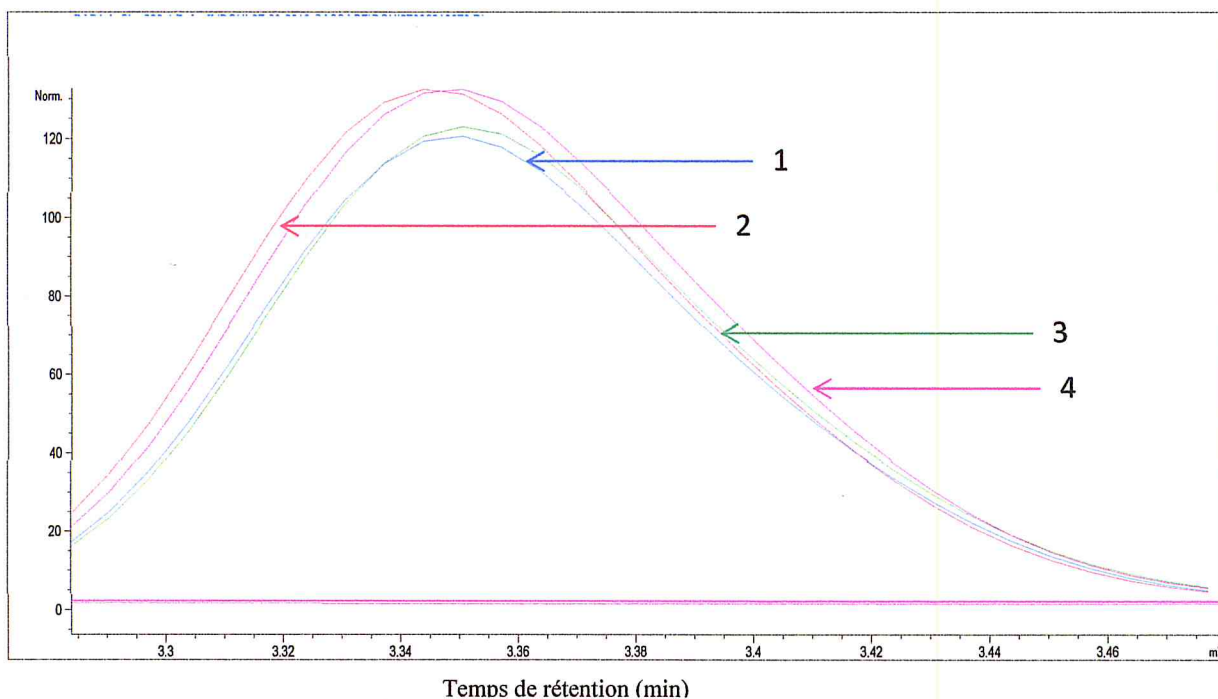


Figure 24 : Superposition des chromatogrammes obtenus par HPLC sur les phases supérieures des systèmes Winsor II obtenus par cassage des microémulsions riche en eau suivante :
1- Me-Nap ; 2- Me-Nap-I₂ ; 3- Me-Nap-β-CD ; 4- Me-Nap-I₂-β-CD.

Comme précédemment, le tableau 10 ci-dessous donne différentes informations sur les chromatogrammes de la figure 24.

Tableau 10 : Informations utiles sur les chromatogrammes de la figure 24.

N° du chromatogramme	Abréviation de la microémulsion mère	T _R (min)	Couleur	Air (%)
1	Me-Nap	3.348	Bleu	30.28
2	Me-nap-I ₂	3.354	Rouge	27.73
3	Me-nap-β-CD	3.352	Vert	30.24
4	Me-nap-I ₂ -β-CD	3.352	Rose	28.20

Nous observons, une augmentation de l'intensité du pic correspondant au chromatogramme du naphthalène en passant de la microémulsion mère Nap-I₂, avant cassage, vers la microémulsion fille Nap-I₂, obtenue par cassage de la première. Ceci est compréhensible puisque la formation du système Winsor II implique une re-concentration de

la microémulsion fille. Une quantité importante d'eau passe dans la phase inférieure, donc le volume de la microémulsion fille est inférieur celui de la microémulsion mère.

La même remarque pour le système Me-Nap-I₂ et le système Me-Nap-β-CD. Alors que, pour le système Me-Nap-I₂-β-CD (voir la figure 25) c'est le phénomène inverse qui se produit, malgré la perte d'une même quantité d'eau de la microémulsion initiale. Ceci ne peut être expliqué que par le passage de la forme complexé vers la phase aqueuse, chose qui reste à déterminer selon nos perspectives ultérieures.

Ainsi la combinaison entre le diiode et la β-cyclodextrine confère au complexe de l'aromatique une meilleure stabilité.

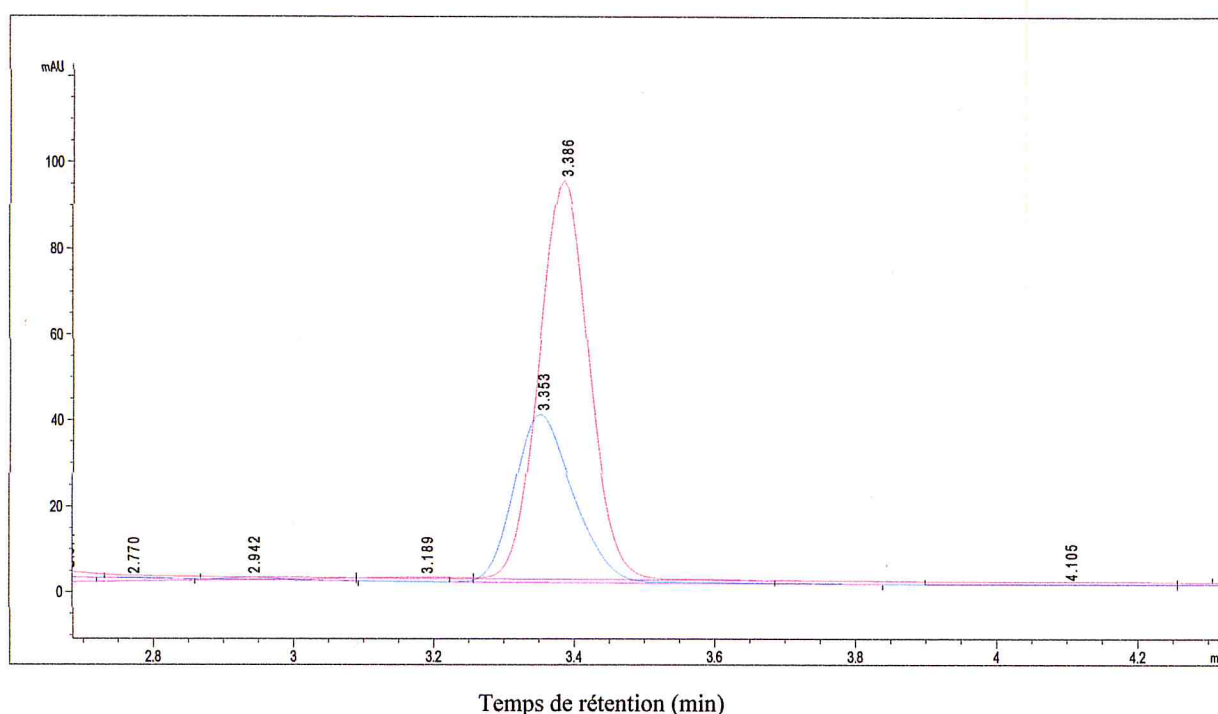


Figure 25 : Superposition des chromatogrammes HPLC du système Me-Nap-I₂-β-CD avant (Rouge) et après cassage (Bleu).

Conclusion générale

Dans le cadre de notre mémoire de master qui avait comme but l'extraction du naphthalène et de l'anthracène d'un solvant supposé inerte à savoir le n-hexane, nous avons employé deux types de complexe ; le complexe de transfert de charge entre les polluants choisis et le diiode, et le complexe d'insertion entre d'une part le polluant non complexé et la β -cyclodextrine et d'autre part entre la forme complexée du polluant avec le diiode et la β -cyclodextrine. Ainsi, notre but était de former le complexe de transfert de charge dans le hexane et par la suite le transférer dans une phase riche en eau sous la forme d'un complexe d'inclusion.

La synthèse des complexes de transfert de charge à l'état solide c'est faite grâce à la méthode de A. Varschney, mais ces derniers n'ont pas pu être identifiés par DRX et par FTIR. Seul le naphthalène à l'état liquide dans le n-hexane qu'on a pu identifier par FTIR.

L'analyse par spectrophotométrie UV-Visible a donné la preuve concrète de la formation du complexe par transfert de charge entre le naphthalène et le diiode dans les systèmes biphasiques, de même pour l'anthracène. L'ajout de KI induit une formation plus importante du CTC pour les deux polluants. Nous avons dans le cas de l'anthracène une augmentation de 55.95% du taux de complexation. De même, pour le naphthalène l'accroissement est de 55.96%. Sauf que, le transfert du CTC vers la phase aqueuse n'a pu être concrétisé pour les systèmes classiques.

Nous avons réalisé le diagramme de phases pseudoternaires du système eau/hexane/SDS/1-butanol qui nous a permis de choisir la microémulsion adéquate à la suite de notre travail, à savoir celle qui par cassage avec un électrolyte fort, comme le chlorure de potassium, nous donna un système Winsor II.

Nous avons pu grâce à l'analyse HPLC effectuée sur le système ordonné trouver que : le système à base de Me-Nap-I₂ induit une diminution de la quantité de polluant à l'état libre, avec la formation d'un CTC entre le naphthalène et le diiode, selon un taux de complexation égale à 14.89%. De même, pour le système Me-Nap-I₂- β -CD (13,51%).

Alors que le passage du système Me-Nap vers le système Me-Nap- β -CD, provoque une augmentation de l'intensité du pic du polluant, ceci corrobore très bien avec le résultat obtenu par spectrophotométrie UV-*vis*, suivant laquelle la bande d'absorption caractéristique du polluant augmente d'intensité avec la β -CD, et parallèlement à cela, la bande caractéristique du CTC est diminuée.

Nous avons constaté qu'il se produit une concurrence entre le diiode et la β -CD pour complexer le naphthalène.

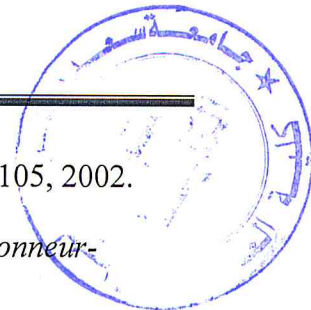
Enfin, il nous reste à explorer la phase aqueuse pour valider le passage du polluant sous l'une ou l'autre de ses formes complexées vers cette dernière.

Références

- [1] N. B. Elliott, A. J. Prenni, T. T. Ndou and I. M. Warner, *Size-selective extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from a microemulsion system using cyclodextrins*, *J Coll Interf Sci*, **156**, 359-364, 1993.
- [2] J. M. Stellman, C. Dufresne, *encyclopédie de sécurité et de santé au travail*, International Labour Organization, **4**, 358-369, 2000.
- [3] E. Combet, J. Jarosz, M. Martin-Bouyer, L. Paturel et A. Saber, *Mesure par spectrofluorimétrie Shpol'skii des émissions unitaires en HAP de 30 véhicules légers essence et dies*, *The Science of the Total Environment*, **134**, 147-160, 1993.
- [4] A. Maitre, M. Marques, P. Chabrol, B. Barnavol, M. Vellay, F. Favre, M. Stoklov, *Évaluation de l'exposition aux Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) chez des salariés manipulant des huiles minérales hautement raffinées*, *Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement*, **65**, 99, 2004.
- [5] N. Mzoughi et al, *Méthodologie de l'extraction des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Application à des sédiments de la lagune de Bizerte (Tunisie)*, *C. R. Geoscience* **334**, 893-901, 2002.
- [6] S.B. Howerton, J.V. Goodpaster, V.L. McGuffin, *Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples by selective fluorescence quenching*, *Anal. Chim. Acta*, **459**, 61-73, 2002.
- [7] Z. Jeirani a, B. Mohamed Jana, B. Si Ali a, I.M. Noora, C.H. Seeb, W. Saphanuchart, *Formulation, optimization and application of triglyceride microemulsion in enhanced oil recovery*, *Industrial Crops and Products*, **43**, 6-14, 2013.
- [8] A. Varshney, K. Prajapati and N. Jain, *Naphthalene-iodine charge transfer complex as a degradative chain transfer agent in polymerization of methyl methacrylate*, *Applied Science Research*, **2**, 19, 2011.
- [9] N. Gogulamurali, S. A. Suthanthiraraj, P. Maruthamuthu, *Electrical conductivity of aromatic hydrocarbon-iodine charge transfer complexes Part I Anthracene-iodine system*, *Department of Energy, University of Madras*, **27**, 98-100, 1992.
- [10] Singh, R. Adhar, Varshney, Anuradha, S. Bhat, *Phase Diagram Studies of Charge-Transfer Complexes*, *Journal of the Indian Chemical Society*, **58**, 1981.
- [11] S. Aronson, J. Klahr, and L. Stemp, *Chemical stability of complexes of iodine with 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl and naphthalene*, *Journal of Solid State Chemistry*, **34**, 347-351, 1980.

- [12] Rama Dhar Sing and Subrayn. Bhat, *Studies of molecular complexes of some π - and n -donors with iodine by the constant activity method*, Can. J. Chem, **59**, 1212, 1981.
- [13] P. Blach, *Nouveaux Absorbants Pour Le Traitement Des Emissions De Composes Organiques Volatils*, thèse de doctorat en chimie, 2005.
- [14] G.Kohler, G. Grabner, C. TH .Klein, G. Marconi, B. Mayer, S. Monti, K. Rechthaler, K. Rotkiewicz, H. Viernstein and P. Wolschann, *Structure and Spectroscopic Properties of Cyclodextrin Inclusion Complexes*, Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry, **25**, 103-108, 1996.
- [15] S. Richoz, L. M. Boulianne, J. Rugg, *Communauté d'études pour l'aménagement du territoire, Santé et développement territorial: enjeux et opportunités*, PPUR Presses polytechniques, 70-75, 2010.
- [16] P. Melquiot, *1.001 mots et abréviations de l'environnement et du développement durable*, Librairie Environnement, 2003.
- [17] K. Peter C. Vollhardt, Neil Eric Schore, *Traité de chimie organique*, De Boeck Supérieur, 2004.
- [18] N. Chèvre, *Alerte aux micropolluants: Pesticides, biocides, détergents, médicaments et autres substances chimiques dans l'environnement*, Collection le savoir suisse, [Livre électronique], Disponible: ppur.org, 24-11, 2011.
- [19] Douglas ArvidSkoog,F. James Holler,Timothy A. Nieman, *Principes d'analyse instrumentale*, De Boeck Supérieur, 2003.
- [20] Douglas A. Skoog,Donald M. West,F. James Holle, *Chimie analytique*, De Boeck Supérieur, 1997. ;
- [21] P. Metrangolo, G. Resnati, *Halogen Bonding: Fundamentals and Applications*, **126**, 2008.
- [22] D. Blunk, P. Bierganns, N. Bongartz, R. Tessorf et C. Stubenrauch , *New speciality surfactants with natural structural motifs*, New Journal of Chemistry, **30**, 1705-1717, 2006.
- [23] D. Mukana, J. B. Nagy, O. B. Nagy, A. Bruylants, *Complexes par Transfert de Charge en Chimie Organique. La quaternation des Amines Tertiaires par les Anhydrides Phtaliques*, Bulletin des Sociétés Chimiques Belges, **83**, 201–209, 1974.
- [24] N. Gogulamurali, S. A. Suthanthiraraj, P. Maruthamuthu, *Electrical conductivity of aromatic hydrocarbon-iodine charge transfer complexes*, Journal of Materials Science, **27**, 98-100, 1992.

- [25] Ph. Cléon, M. C. Fouchères, D. Cagniant, D. Severin, W. Holstein, *Chromatographie par complexe de transfert de charge. Application à l'analyse d'hydroliquéfiats du charbon par HPLC*, *Chromatographia*, **20**, 543-554, 1985
- [26] Chems Eddine Chitour, *Physico-chimie des surfaces: Les interfaces liquide-liquide et gaz-liquide dans les solutions aqueuses*, Office des publications universitaires, **1**, 2004.
- [27] D. Espinat, *Application des techniques de diffusion de la lumière des rayons X et des neutrons à l'étude des systèmes colloïdaux*, Editions TECHNIP, 1992.
- [28] P. Bierganns, N. Bongartz, R. Tessorf and Cosima Stubenrauch, *New speciality surfactants with natural structural motifs*, *new directions in chemistry*, **12**, 2006.
- [29] Paul-Henri Guering, *Etude structurale des microémulsions par effet Kerr et RMN*, thèse de doctorat en Sciences Physiques, 12-11, 1985.
- [30] Brigitte Bidégaray-Fesquet, *Hierarchie de modèles en optique quantique: De Maxwell-Bloch à Schrödinger non-linéaire*, *Mathématiques et applications*, **49**, 2006.
- [31] Frédéric Hapiot, Anne Ponchel, Sébastien Tilloy, Eric Monflier, *Cyclodextrins and their applications in aqueous-phase metal-catalyzed reactions*, *Comptes Rendus Chimie*, **14**,149-166, 2011.
- [32] P. Bonnet, *étude par modélisation moléculaire de dimères de cyclodextrines et de leurs complexes d'inclusion*, thèse de doctorat en Chimie et physicochimie des composés d'intérêt biologique, 2001.
- [33] Z. Liu, M. Frasconi, J. Lei, Z. J. Brown, Z. Zhu, et al, *Selective isolation of gold facilitated by second-sphere coordination with α -cyclodextrin*, *Nature Communications*, **4**, 2013.
- [34] G. Kohler, G. Grabner, C. TH. Klein, G. Marconi, et al, *Charge-transfer complexes of cyclohexene with halogens*, *Theoretical and Experimental Chemistry*, **3**, 240-241, 1967.
- [35] É. Biémont, *Spectroscopie moléculaire: Structures moléculaires et analyse spectrale*, De Boeck Supérieur, 2008.
- [36] H. A. Benesi et J. H. Hildebrand, *Spectrophotometry of iodine with aromatic hydrocarbons, a spectrophotometric investigation of the interaction of iodine with aromatic hydrocarbons*, contribution from the chemical laboratory of the university of California, 2703-2707, 1949.



- [37] F.C. Marhuenda-Egea, S.P. Velazquez, C. Cadenas, *Archaea*, **1**, 105, 2002.
- [38] J. A. A. Ketelaar, *Les spectres et la constitution des complexes donneur-accepteur de l'iode*, *J. Phys. Radium* , **15**, 197 -200 , 1954.
- [39] A. Ait yahia, *Extraction des aromatiques des coupes pétrolières en utilisant des électrolytes forts*, thèse de magister, 2003.
- [40] K. Hamza, *Synthèse et caractérisation d'isoxazolidine à propriétés biologiques potentiels*, thèse de magister, 2005.