



Contribution à la purification des eaux du COV à l'aide de matériaux poreux hybride de la famille des chloroferrates

⁽¹⁾ Louiza Zenkhri *Departement Chimie, FMSM, Université Kasdi Merbah-Ouargla*

⁽²⁾ Bassa Manel *Departement Chimie, FMSM, Université Kasdi Merbah-Ouargla*

⁽³⁾ Boutarfaia Ahmed *Departement Chimie, FMSM, Université Kasdi Merbah-Ouargla*
E-Mails: louizazenkhri@yahoo.fr

Abstract— Le traitement des eaux par adsorption sur les matériaux poreux hybrides a connu un essor pendant la dernière décennie. Les adsorbants tel que les halometalates utilisés pour le traitement des effluents avait servi à la retention des composés organique susceptible d'existé dans les eaux. Les composés d'halometalates cristallisent à partir des halogénures des métaux dans des milieux acides. Dans le cas des substances des composés chloroferrates, le fer se trouve sous forme d'ions tel que: $[\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_2\text{Cl}_4]^-$ [1], $[\text{Fe(III)Cl}_4]^-$, $[\text{Fe(III)Cl}_5(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ [2], $[\text{Fe(III)Cl}_6]^{3-}$, $[\text{Fe(III)}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ [3]. Ces espèces sont stables dans les solutions acides. Leurs réactions avec les métaux alcalins, alkyl ammonium ou amines en présence des acides carboxyliques (acide squarique, acide oxalique) donnent lieu à des sels d'amines [2][4][5][6][7] ou encore à des chloroferrates oxalate (alcalins ou alkyl ammonium ou amine) hydrate [3][8][9].

La $[\text{DabcoH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]\text{Cl}_2$ est un sel organique formé suite à l'oxydation de Fe (II) par l'oxygène atmosphérique. Il s'est cristallisé dans le système cristallin orthorhombique. Il a été défini dans sa première préparation par S. I. Troyanov et ces collègues 1999 [1], dans le Groupe d'espace P_{nma} . En 2008 Bruce D. James et ces collègues définissent ce sel dans le Groupe d'espace $P2_12_12_1$, [4].

Key-Words— dépollution de l'eau, halometalate, porosité, adsorption, structure cristalline, composé organique volatil.

INTRODUCTION

Dans une série d'expérience relative à nos recherches, lorsque nous cherchons à optimiser des réactions modèles pour la formation de

nouveaux composés à base du cation métallique Fe(III), l'anion squarate et le cation basique hétérocyclique contenant de l'azote dérivé de la 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO_H_2)²⁺. Une série de composés des chloroferrates de la dabco sont apparues.

Les synthèses de ces phases de fer et de la dabco ont été étudiées en utilisant des procédés de synthèses hydrothermiques. L'étude systématique des paramètres expérimentaux a révélé que le pH peut influencer la nature des produits formés, La morphologie des cristaux, l'état d'oxydation du fer et de la décomposition de l'acide squarique pour former l'anion oxalate à l'état intermédiaire.

L'oxalate apparu dans les résultats des synthèses suite à une décomposition de l'anion squarate, voire une l'oxydation. Cette oxydation est supposé favorisée par la présence des agents oxydant dans le milieu réactionnel. Les pH ont été ajustés par ajout de l'acide nitrique qui peut être considéré comme agent oxydant de l'acide squarique.

I. SECTION EXPERIMENTAL

A. Synthèse de $[\text{DabcoH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]\text{Cl}_2$

Le sel de la dabco: $[\text{DabcoH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]\text{Cl}_2$ a été obtenue à température ambiante, à partir des mélanges de chlorure de fer hexahydrate, la template, et de l'acide squarique, dans les rapports molaire 2/2/1 le tout dilué dans 10 ml d'eau distillée et apporté à un pH = 3 avec ajout de quelque goutte d'acide chloridrique. La formation de ce sel est plus favoriser dans la température ambiante, en utilisant l'eau distillée comme solvant, sous oxygène atmosphérique en milieu acide, et une durée qui dépasse les deux semaines. Ce résultat est en accord avec les travaux de (Segej I Troyanov 1999) [1].

B. L'identification par diffraction des rayons X

La structure cristalline de $[\text{DabcoH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]\text{Cl}_2$ est confirmée à partir de la méthode puissante de diffraction des rayons X à la fois sur la poudre et le monocristal. La figure 1 présente les diagrammes de diffraction des rayons X sur la poudre (enregistré et calculé) pour le complexe $[\text{DabcoH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]\text{Cl}_2$. Le tableau 1 regroupe les paramètres des mailles testé et récolté d'après la littérature.

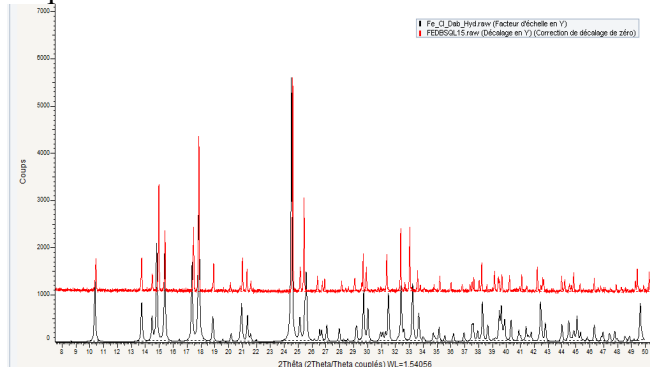


Fig1: Superposition de diagramme de diffraction des rayons X pour le complexe $[\text{DabcoH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]\text{Cl}_2$ en rouge enregistré et noir calculé avec le logiciel mercury

Tableau-1 : les données de teste de monocristal de $[\text{DabcoH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]\text{Cl}_2$

Paramètre	Testé	Ref [3]	Ref [7]
Système	Ortho	Ortho	Ortho
Groupe		P_{nma}	$P2_12_12_1$
a(Å)	17.16004	12.747(2)	6.9505(5)
b(Å)	12.73997	17.169(3)	12.7422(8)
c(Å)	7.03925	7.040(1)	17.013(1)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	90	90
γ (°)	90	90	90
V(Å ³)	1538.91	1540,7 (4)	1507 (4)

C. La structure de $[\text{DabcoH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]\text{Cl}_2$

La structure de ce sel renferme des cations de la dabco, des molécules neutre de $[\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ avec la configuration mer et des anions du chlorure, qui viennent récompenser l'excès de charge de l'unité $[\text{DabcoH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]$ (figure 2). Cette ensemble forme des entités isolé lié par les liaisons hydrogène. Les résultats du tableau 1 (rassemblant les paramètres de mailles antérieurement connus ainsi que celles du système obtenu au cours de nos travaux), montrent que la

structure du présent complexe sera modelée dans un groupe d'espace différent des deux précédents.

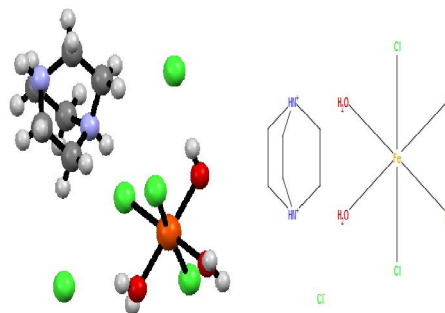


Fig1 : Présentation de la molécule du complexe $[\text{DabcoH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]\text{Cl}_2$, présenté avec le logiciel Mercury d'après le fichier CIF N° 631431

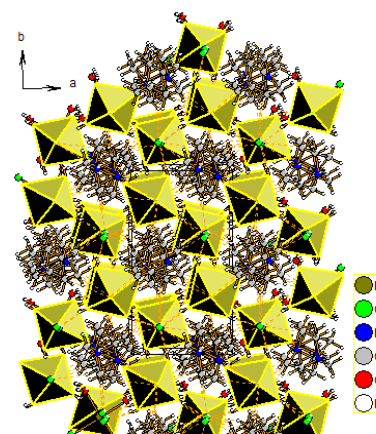


Fig2 : l'empilement des couches dans un plan cristallographique pour $[\text{DabcoH}_2][(\text{H}_2\text{O})_3\text{FeCl}_3]\text{Cl}_2$

Dans cette structure, l'atome du fer est lié à trois atomes de chlores terminaux dans presque le même ordre de longueur et trois molécules d'eau. Les longueurs de liaison Fe-O_w sont légèrement supérieures avec la pipérazine par rapport à la valeur moyenne avec de la dabco. Cette différence peut être justifié par les liaisons hydrogène qui renforce plus le cation de la dabco.

CONCLUSION

L'obtention de ce deux sel mis en évidence la présence du ligand organique dans la les pores du matériau. Ces ligands organiques occupent des sites cristallographiques bien déterminé. Il serait possible dans l'avenir de modifier encore dans les paramètres des réactions pour pouvoir introduire le



Séminaire International sur l'Hydrogéologie et l'Environnement

12 - 14 Mars 2019, Ouargla (Algérie)



ligand dans la composition. L'utilisation du solvant éthanol au lieu de l'eau distillé s'avère être fructueuse, on obtenait des mélanges de cristaux, nouveaux et connu.

ACKNOWLEDGMENT

Cette recherche a été financée par le ministère algérien de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique (projet PROFAS B). Nous remercions le centre CRAPC pour les discussions utiles et la possibilité d'utiliser l'équipement expérimental.

REFERENCES

- [1] S. I. Troyanov, M. Freist, E. Kemnitz, "Halogeno Metallates of Transition Elements with Cations of Nitrogen-containing Heterocyclic Bases. VIII, Syntheses and Crystal Structures of Novel Bromoferrates(III), Chloro-, and Aquachloroferrates(III) with Tetrahedral and Octahedral Iron Coordination, among them two Neutral Complexes of Iron(II) and (III)" ., Z. Anorg. Allg. Chem, 625, 808. **1999**.
- [2] B. D. James, M. Bakalova, J. Liesegang, W. M. Reiff, B. W. Skelton, A. H. White, "Isolation and Detailed Characterization of the trans-[(H₂O)₂FeCl₄]⁻ Anion: Stabilization of Novel Iron(III) Species by Large Organic Cations", Z. Anorg. Allg. Chem 200, 4617
- [3] M. Feist, S. Troyanov, and E. Kemnitz, "A Binuclear Chloroferrate Anion with Octahedral Metal Coordination: Octachloro(μ-oxalato)diferrate(III), [(FeCl₄)₂(μ-C₂O₄)]⁴⁻", Inorg. Chem., 35, 3067. **1996**.
- [4] B. N. Figgis, C. L. Raston, R. P. Sharma, A. H. White. "" , Aust. J. Chem. 1978, 31, 2717
- [5] Segej I Troyanov, Michael Freist, Erhard Kemnitz, "" Z. Anorg Allg Chem 1999, 625, 808
- [6] B. D. James, J. Mrozinskib, J. Klak , B. W. Skelton and A. H. White, "Diethylenetriammonium

Aquatentachloroferrate(III) Chloride: Structure and Magnetic Properties", Z. Anorg. Allg. Chem., 633, 974. **2007**.

- [7] B. D. James, B. W. Skelton, A. H. White, "The mer-Triaquatrchloroiron(III) Molecule in Triethylenediammonium Piperazinium Chloride Matrices", Z. Anorg. Allg. Chem., 634, 262. **2008**.
- [8] Donatella Armenatano, Teresa F. Mastropietro giovanni De Munno, Patrizia Rossi, Francesc Lloret, Miguel Julve, "" Inorg Chem, Vol 47, N° 9, **2008**, page 3772.
- [9] Ying Cai, "" *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, **2009**, 65, m877.