

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

UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES DEPARTEMENT DE
CHIMIE

N°d'ordre.....

Série.....

MEMOIRE

Présenté à l'université de Constantine pour l'obtention du grade de

Magister

SPECIALITE : Chimie analytique et physique

Option : Chimie de l'environnement

INTITULE

INTERCALATION DE LIQUIDES IONIQUES
DANS LES ARGILES

Par : BATOUCHE Khaled

Devant la commission :

Mr M. A. BOULKAMH	Professeur	Président
Mr B. KEBABI	Professeur	Rapporteur
Mr A. MENNOUR	Professeur	Examineur
Mr C. MOUATS	Professeur	Examineur

Soutenu le..././2010

Remerciements

Monsieur B. Kebabi, professeur, chercheur au laboratoire de Pollution et Traitement des Eaux (Université de Mentouri, Constantine) , a encadrée ce mémoire. Je ne saurais trop le remercier pour la grande attention mais aussi la confiance qu'il m'a accordé pendant ces deux années. Sa passion pour la recherche et sa rigueur scientifique ont largement contribué à l'accomplissement de ce travail et à mon engouement pour la recherche.

Que Monsieur L. Duclaux, professeur chercheur au Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (Université de Savoie Chambéry, France), trouve ici toute ma gratitude et ma reconnaissance pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder en m'accueillant au sein de son laboratoire.

Mes remerciements vont également à Madame Laurence Reinert, maître de conférence au laboratoire de chimie moléculaire et environnement, pour m'avoir aidé à réaliser ce travail et m'avoir fait partager ses connaissances scientifiques.

Je n'oublierai pas Monsieur Jean Marc Lévêque, maître de conférence avec qui j'ai eu le plaisir de travailler. Je le remercie pour sa patience et ses compétences, pour son aide et ses conseils avisés lors de la réalisation de ce travail spécifiquement dans la domaine des liquides ioniques.

Je remercie vivement les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'apporter leur jugement critique sur cette étude : Mr A. HOUAM président du jury, Messieurs A. MENNOUR, C. MOUARTS, M. A. BOULKAMEH Examineurs de ce travail.

Dédicases

A l'ame de ma mère

A Mon père

Ames frères et sœurs

A toute ma famille

A tous les amis

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

ENVIRONNEMENT

I-1- Introduction.....	2
I-2- Historique.....	2
I-2-1- Pollution de l'eau.....	2
I-2-2- Pollution émanant de l'industrie.....	3
I-3- Pollution de l'eau.....	5

CHAPITRE II

ARGILE

II-1- Généralité.....	8
II-2- Origine de la bentonite.....	8
II-3- Structure et propriétés des phyllosilicates.....	9
II-3-1- Structure cristallographique.....	9
II-3-2- Classification.....	12
II-3-3- Les montmorillonites.....	15
II-3-3-1- Introduction	15
II-3-3-2- Microstructure	15
II-3-3-2-1- Le feuillet.....	16
II-3-3-2-2- La particule primaire.....	16
II-3-3-2-3- L'agrégat.....	17
II-3-3-3- Caractéristiques physiques des montmorillonites.....	17
II-3-3-3-1- La capacité d'échange cationique.....	17
II-3-3-3-2- La surface spécifique.....	18
II-3-3-3-3- La densité de charge spécifique.....	20
II-3-3-4- Propriétés de gonflement et le rôle du cation compensateur.....	20
II-3-3-4-1- Le gonflement cristallin (interfoliaire).....	22
II-3-3-4-2- Le gonflement osmotique (libre).....	22
II-3-3-5- Différents types d'eau	22

CHPITRE III

LIQUIDE IONIQUE

III1 Introduction.....	23
III-2- Historique.....	24
III-3- Propriétés générales de ces liquides ioniques.....	25
III-3-1- Viscosité.....	25
III-3-2- Température de fusion.....	25
III-3-3- Solubilité.....	26
III-3-4- Stabilité chimique.....	26
III-4- Structure des liquides ioniques.....	28
III-4-1- Structure des cations.....	28
III-4-1-1- Structure des cations usuels.....	28
III-4-1-2- Structure des cations chiral.....	28
III-4-1-3- Structure Zwitterion.....	28
III-4-1-4- Structure poly-cations.....	29
III-4-2- Structure des anions.....	29
III-5- Propriétés, caractères des principaux liquides ioniques	30
III-5-1- liquide ionique BMImCl.....	30
III-5-1-1- Température.....	30
III-5-1-2- Tension de surface.....	30
III-5-1-3- Densité spécifique.....	31
III-5-2- Liquide ionique OMImCl.....	31
III-5-2-1- Température.....	31
III-5-2-2- Tension de surface.....	31
III-5-2-3- Réfraction, viscosité et la densité spécifique.....	32
III-5-3- Liquide ionique OPBr	32
III-6- Avantages.....	32
III-7- Défauts.....	33
III-8- Les applications.....	33

CHAPITRE IV

ADSORPTION

IV-1- Définition.....	35
IV-2- Mise en évidence de l'adsorption par les solides.....	36
IV-3- Types d'adsorption.....	36

IV-3-1- La physisorption.....	36
IV-3-2- La chimisorption.....	36
IV-4- Interface d'adsorption.....	37
IV-5- Types des isothermes.....	38
IV-6- Isothermes d'adsorption.....	40
IV-6-1- Isotherme d'adsorption de Langmuir.....	41
IV-6-2- Isotherme de Freundlich.....	43
IV-6-3- Isotherme d'adsorption de B.E.T.....	44
IV-7- Facteurs influençant l'adsorption.....	50
IV-7-1- Effet de la nature de l'adsorbat.....	50
IV-7-2- Effet de la concentration.....	50
IV-7-3- Effet de la nature de l'adsorbant.....	50
IV-7-4- Effet du pH.....	50
IV-7-5- Effet de la polarité.....	50
IV-7-6- Effet de la température.....	50
IV-7-7- Effet des ions adsorbés (ou mélange).....	50
IV-7-8- Effet de la surface spécifique.....	51
IV-8- Les applications de l'adsorption en phase liquide.....	51

PARTIE PARAILLAGE

CHAPITRE V

MATERIELS ET METHODES

V-1- Analyse thermogravimétrique (ATG).....	52
V-2- Spectrophotométrie.....	53
V-2-1- Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible.....	53
V-2-2- Le domaine spectral UV-VIS.....	53
V-2-3- Analyse quantitative (Loi de l'absorption moléculaire (loi de Beer-Lambert)).....	54
V-2-4- Spectrophotométrie UV. Visible.....	55
V-3- Mode opératoire.....	56
V-3-1- Préparation l'échantillonnage.....	56
V-3-2- La séparation.....	56
V-3-3- Dosage.....	56

PARTIE EXPERIMENTATION

CHAPITRE VI

EXPERIMENTATION

VI-1- Préparation des Argiles.....	57
VI-1-1- Lavage (élimination des sels résiduels).....	57
VI-1-1-1- Lavage de la montmorillonite.....	57
VI-1-1-2- Lavage de la bentonite.....	58
VI-1-2- Séchage.....	58
VI-1-3- Broyage.....	58
VI-2-Analyse de l'interaction Liquides ioniques argiles.....	59
VI-2-1- Interaction Liquide ionique BMImCl argiles.....	59
VI-2-1-1-1- Interaction Liquide ionique BMImCl montmorillonite.....	60
VI-2-1-1-2- Interaction Liquide ionique BMImCl Bentonite.....	61
VI-2-1-2- Analyse de l'addition de NaCl avec le liquide ionique et son interaction avec l'argile	63
VI-2-1-2-1- La montmorillonite	63
VI-2-1-2-2- La Bentonite.....	64
VI-2-1-3- Analyse thermogravimétrique.....	65
VI-2-1-3-1- préparation de l'argile pour l'ATG	65
VI-2-1-3-1-1- ATG de la montmorillonite	65
VI-2-1-3-1-2- ATG de la Bentonite	66
VI-2-1-4- Dosage de chlore.....	68
VI-2-1-4-1- Principe du dosage	70
VI-2-1-4-2- Dosage.....	68
VI-2-1-4-2-1- Avant échange pour la montmorillonite	68
VI-2-1-4-2-2- Après échange pour la montmorillonite	68
VI-2-1-4-2-3- Avant échange pour la Bentonite.....	68
VI-2-1-4-2-4- Après échange pour la Bentonite.....	69
VI-2-1-5- Mettre l'argile après interaction dans l'eau UHQ.....	69
VI-2-1-6-Diffraction des rayons X(DRX).....	70
VI-2-1-6-1-Diffraction des rayons X de la montmorillonite	70
VI-2-1-6-2 Diffraction des rayons X de la Bentonite.....	70
VI-2-2- Interaction Liquide ionique OMImCl argiles.....	71
VI-2-2-1-1- Interaction Liquide ionique BMImCl montmorillonite	72

VI-2-2-1-2- Interaction Liquide ionique OMIImCl Bentonite.....	73
VI-2-2-2- Analyse de l'addition de NaCl avec le liquide ionique et son interaction avec l'argile	74
VI-2-2-2-1- La montmorillonite	74
VI-2-2-2-2- La Bentonite	75
VI-2-2-3- Analyse thermogravimétrique (ATG).....	77
VI-2-2-3-1- préparation de l'argile pour l'ATG	77
VI-2-2-3-1-1- ATG de la montmorillonite	77
VI-2-2-3-1-2- ATG de la bentonite	78
VI-2-2-4- L'analyse du dosage de chlore.....	79
VI-2-2-4-1- Principe du dosage	79
VI-2-2-4-2- Dosage.....	79
VI-2-2-4-2-1- Avant échange pour la montmorillonite	79
VI-2-2-4-2-2- Après échange pour la montmorillonite	79
VI-2-2-4-2-3- Avant échange pour la bentonite.....	79
VI-2-2-4-2-4- Après échange pour la bentonite.....	79
VI-2-2-5- Mettre l'argile après interaction dans l'eau UHQ.....	80
VI-2-2-6- Diffraction des rayons X(DRX).....	80
VI-2-2-6-1-Diffraction des rayons X de la montmorillonite.....	80
VI-2-2-6-2 Diffraction des rayons X de la Bentonite.....	81
VI-2-3- Interaction Liquide ionique OPyrBr argiles	82
VI-2-3-1-1- Interaction Liquide ionique OPyrBr montmorillonite	83
VI-2-3-1-2- Interaction Liquide ionique OPyrBr Bentonite.....	84
VI-2-3-2- Analyse de l'addition de NaCl avec le liquide ionique et son interaction avec l'argile	85
VI-2-3-2-1- La montmorillonite	85
VI-2-3-2-2- La Bentonite.....	86
VI-2-3-3- Analyse thermogravimétrique.....	87
VI-2-3-3-1- préparation de l'argile pour ATG.....	87
VI-2-3-3-1-1- ATG de la montmorillonite	87
VI-2-3-3-1-2- ATG de la Bentonite	88
VI-2-3-4- L'analyse du dosage de brome.....	89
VI-2-3-4-1- Principe du dosage	89
VI-2-3-4-2- Dosage.....	89

VI-2-3-4-2-1- Avant échange pour la montmorillonite	89
VI-2-3-4-2-2- Après échange pour la montmorillonite	89
VI-2-3-4-2-4- Avant échange pour la Bentonite.....	90
VI-2-3-4-2-4- Après échange pour la Bentonite.....	90
VI-2-3-5- Mettre l'argile après interaction dans l'eau UHQ	90
VI-2-3-6- Diffraction des rayons X(DRX).....	91
VI-2-3-6-1-Diffraction des rayons X de l a montmorillonite	91
VI-2-3-6-2 Diffraction des rayons X de la Bentonite.....	91
VI-3- Résultats et discussions.....	93
VI-3-1- Interaction.....	93
VI-3-2- Analyse thermogravimétrique	94
VI-3-3- Diffraction des rayons X.....	95
VI-3-4- Dosage.....	96
Conclusion générale.....	99

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Dans cette ère, l'ère du développement industriel, nous remarquons à la fois des progressions et des bénéfices dans des domaines et des régressions et des méfaits dans d'autres. Parmi les avantages, la facilité de la vie et de la communication, tandis que ses inconvénients sont innombrables que nous ne pouvons nier. Nous citons entre autres, la pollution (atmosphère, eaux) provoquant d'énormes problèmes, comme exemple, le trou d'ozone, l'effet de serre, les intoxications alimentaires, la pollution des eaux provenant des usines et en particulier les solvants industriels utilisés. De nos jours, les chercheurs se sont penchés sur l'étude et le développement de nouveaux éléments non toxique (chimie verte) afin de conserver l'environnement, d'une part en augmentant la production (les besoins de la vie) et d'autre part en diminuant le taux de pollution. C'est pourquoi, il est devenu nécessaire d'utiliser en priorité les liquides ioniques à la place des solvants qui sont considérés comme toxiques, en plus d'autres inconvénients. L'expérience nous a montré, qu'après chaque découverte, il s'en suit avec le temps des problèmes (toxicité du liquide ionique). Pour y remédier, nous avons fait des études sur la manière d'extraire ces liquides de l'eau. Notre travail consiste donc, à faire interagir le liquide ionique avec l'argile, seulement, ce type d'interaction se produit t-il réellement, est-il efficace et comment s'effectue ce processus ? Pour cela nous citons comme méthodes: l'analyse de l'interaction du liquide ionique avec l'argile, l'analyse de l'addition de NaCl avec le liquide ionique et son interaction avec l'argile, l'analyse thermogravimétrique, l'analyse de désorption, l'analyse du dosage de chlore et du brome, et enfin la diffraction du rayon X.

Mon travail se divise en cinq chapitres. Dans le premier chapitre, nous introduisons des notions sur l'environnement, le second chapitre traite les propriétés structurales des argiles, le troisième chapitre repose sur les caractéristiques et les propriétés des liquides ioniques, le quatrième chapitre donne des notions des différents types des isothermes d'adsorption, enfin dans le dernier chapitre qui repose dans sa grande partie sur l'expérimentation nous donne une vision sur l'interaction entre liquide ionique-argile.

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Environnement

I-1- Introduction

La population mondiale vit dans des problèmes d'environnement qui n'épargnent aucune personne et aucun pays. Actuellement, la tendance à l'urbanisation, l'expansion de l'industrie, et la complexité des différents secteurs a rendu la vie insupportable.

Evidement, l'effet de la pollution et des différents phénomènes d'environnement rendent la situation très grave, et on a commencé à subir des nuisances sur le plan de la santé publique, les dégâts matériels et humains, et les pertes irrécupérables des ressources précieuses du globe [1].

I-2- Historique

I-2-1- Pollution de l'eau

Même au XIX^e siècle, la plupart des villes anciennes rejetaient leurs déchets, directement ou indirectement dans les lacs et les fleuves. L'eau provenant des puits était la source de vie de n'importe quelle ville mais puisque l'eau garantissait une certaine autarcie, la pollution des puits a été punie sévèrement, parfois même avec des peines de mort. Entre autres dans certaines villes, c'était même interdit de jeter les excréments. Cependant certaines manufactures avaient le droit particulier de rejeter leurs déchets liquides dans les fleuves. Les problèmes d'environnement ont eu très tôt des conséquences sur la planification au niveau des villes ce qui nécessita l'installation de ces mêmes manufactures en dehors des agglomérations et en aval des fleuves pour ne pas contaminer ces derniers.

I-2-2-Pollution émanant de l'industrie

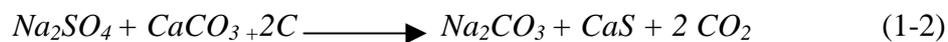
L'industrie chimique débuta vers 1850. Les substances chimiques, avant tout du carbonate de sodium et d'autres composés alcalins ont été utilisés en quantité importante dans l'industrie textile, fabrication de la laine, et dans l'industrie du verre, mais la fabrication du carbonate de sodium a posé des problèmes pour le traitement des déchets formés.

Nicolas Le Blanc (1742, 1806) développa un procédé de fabrication de carbonate de sodium (dit procédé le blanc) au concours proposé par l'Académie des sciences en 1775. Dans ce procédé le sel NaCl est transformé en sulfate de sodium par l'acide sulfurique:



Le chlorure d'hydrogène HCl formé était éliminé dans l'atmosphère, ce qui a entraîné le dépérissement des arbres et d'autres plantes situés dans le voisinage de l'usine.

C'était rare d'utiliser le sulfate de sodium réagit avec du calcaire et du charbon conduisant au carbonate de sodium:



Finalement on extrait le carbonate de sodium du produit de réaction avec l'eau, le sulfate de calcium CaS, produit secondaire de la réaction, constituant un déchet.

Dans le procédé mis en œuvre en 1861 par Ernest SOLVAY (1838-1922) pour l'élaboration du carbonate de sodium il se formait également des déchets, en éliminant le chlorure de calcium.

On avait besoin de quantités croissantes d'hydroxyde de sodium **NaOH** pour la fabrication du savon. Autrefois on fabriquait la soude avant tout par "Cautification", soit par réaction entre une solution de carbonate de sodium et de la chaux éteinte.



La soude a été préparée plus tard à l'échelle industrielle par électrolyse du chlorure de sodium, au cours de laquelle se formait du chlore comme produit secondaire, qui était largué autre fois

dans l'atmosphère. Mais constituait une base d'une chimie du chlore très vaste et importante [2]

Au XX^e siècle les solvants constituaient les agents polluants les plus rejetés dans l'environnement, à coté des liquides ioniques dont les méfaits n'ont pas tardé à se manifester.

L'intérêt de l'Algérie pour les problèmes de l'environnement a déclenché la mise au point de pratiques depuis la participation aux travaux de la première Conférence Mondiale à Stockholm en 1972 sous l'égide des Nations Unies où il a été dit que l'environnement est un problème planétaire; toute politique à long terme n'est envisageable que dans un contexte international. Aussi la création du Comité National de l'Environnement (C.N.E) en 1974 : organe consultatif qui a pour mission de proposer les éléments essentiels de la politique environnementale dans le cadre de l'aménagement du territoire et du développement économique et social, également la création de la Loi 83-03 du 5 février 1983 relative à la protection de l'environnement et la création de l'Agence Nationale pour la Protection de l'Environnement (A.N.P.E.) sont des conséquences de l'intérêt de l'Algérie pour sauvegarder l'environnement [3].

La loi 83 - 03 du 5 février 1983 incite à:

- Protection, restauration et valorisation des ressources naturelles
- Prévention et lutte contre toute forme de pollution et nuisance
- Amélioration du cadre et de la qualité de vie

L'Algérie affronte aujourd'hui de nombreux problèmes urgents liés à: la gestion des ressources naturelles (eau, espaces...), la lutte contre les pollutions et les nuisances, et la protection et la préservation des patrimoines. [4] Ces problèmes résultent principalement de deux types de pollution : la pollution de l'atmosphère et celle de l'eau, notre étude se base surtout sur le second type.

En Algérie, les quantités d'eaux usées rejetées annuellement est estimée à environ cinq cents millions de mètres cubes par an. De ces quantités, seulement 6 % des eaux urbaines et 15 % des eaux industrielles sont actuellement épurées. Les eaux résiduaires urbaines contiennent encore des métaux lourds (zinc, nickel, cuivre, etc.), des matières organiques, des produits azotés et du phosphore en des quantités élevées. [5]

A Alger, le taux de mercure présent dans les eaux de Oued El Harrach dépasse de 30 fois les normes acceptées mondialement et l'intervention dans le cadre d'un séminaire sur « La pollution et la protection de l'environnement en Algérie » (qui s'est tenu du 5 au 6 avril 2005 à l'hôtel Sofitel - Alger) où l'expert japonais a précisé que la mauvaise qualité de l'eau de oued El Harrach dépasse de 400 fois les normes établies par l'Organisation mondiale de la santé. A Annaba, dans l'embouchure de la Seybouse se déverse des quantités de déchets toxiques, sont transformé à la cité de Sidi Salem, où se jette l'oued et on sait que ces résidus vont à la mer sans être épurés. Plus de 4,5 millions de mètres cubes d'eaux usées infectées par divers produits chimiques sont déversés quotidiennement dans cet oued. D'origine urbaine, industrielle, agricole, ou marine, la pollution est présente à Béjaïa et menace autant l'oued Soummam que le littoral et le ciel. [6]

I-3- Pollution de l'eau

L'eau est rarement chimiquement pure. Celle-ci est définie par rapport à la résistivité théorique de l'eau ultra pure : 18,2 MΩ.cm à 25°C. A part ces cas exceptionnels, l'eau contient toujours des ions en solution. On parle de pollution de l'eau lorsque celle-ci renferme des substances dont les teneurs sont telles que cette eau présente des risques pour la santé. 4 des 5 maladies les plus répandues dans le Tiers Monde sont transmises par l'eau : le choléra, la typhoïde, l'hépatite B, les gastro-entérites. Dans le monde, on estime que la mauvaise qualité de l'eau serait à l'origine de la mort de 25 millions de personnes par an.

On distingue une pollution de l'eau due aux :

- Matières minérales en suspension (MES) : sables, argiles, faciles à traiter et éliminer.
- Matières organiques oxydables : provenant de la nature, de l'agriculture, des industries, des déchets animaux et humains...
- Matières toxiques : souvent due à des causes accidentelles [1].

Afin d'éviter ce type de pollution, les chercheurs ont mis au point une liste de principes pour, d'une part ne pas freiner le progrès industriel et d'autre part ne pas nuire à l'environnement: ces principes sont appelés " les 12 principes de la chimie du développement durable" (Green Chemistry d'après Anastas et al) [7] que nous développons ci-dessous:

1. La prévention: il vaut mieux prévoir les déchets plutôt que les traiter.

2. L'économie d'atome: les voies de synthèse doivent faire en sorte d'optimiser l'incorporation de tous les produits utilisés au cours du processus.

- 3. Diminuer la toxicité du protocole:** les méthodes de synthèse doivent utiliser et générer le moins de substances toxiques pour l'homme et l'environnement.
- 4. La synthèse de produits non toxique:** chaque nouveau produit synthétisé doit être pensé de sorte qu'il remplit sa fonction tout en étant le moins toxique possible.
- 5. L'utilisation de solvants non toxiques:** l'utilisation des solvants doit être évitée ou ces derniers doivent être remplacés par des composés peu toxiques.
- 6. L'efficacité énergétique:** la consommation d'énergie doit être minimisée.
- 7. L'utilisation de matériaux renouvelables:** l'utilisation de produits chimiques recyclables doit être favorisée.
- 8. La diminution du nombre d'étapes réactionnelles:** les étapes de synthèse non fondamentales doivent être évitées.
- 9. La catalyse:** les réactifs catalytiques sont inférieurs aux réactifs stoechiométriques.
- 10. La dégradation:** les produits chimiques doivent être pensés de sorte à être non persistants et leur dégradation ne doit générer aucun produit dangereux.
- 11. L'analyse en temps réel pour la prévention de la pollution:** des méthodes d'analyse doivent être créées en vue de suivre et de contrôler la production de produits toxiques.
- 12. La prévention des accidents:** les produits et leurs états physiques doivent être pensés de façon à minimiser les risques d'accidents par incendie, explosion ou dégagement gazeux.

Pour rester fidèle à ces 12 principes, l'industrie mondiale privilégie aujourd'hui l'utilisation des liquides ioniques à la place des solvants réputés hautement toxiques pour l'environnement. Cela dit, l'histoire et l'expérience nous ont appris qu'à chaque problème il ya une solution mais malheureusement chaque solution apporte son lot de problèmes. Ainsi pour appliquer la première règle à savoir la prévention, nous avons mis au point un procédé qui vise à épurer ces mêmes liquides ioniques.

Beaucoup de travaux ont mis à profit les propriétés des argiles (acides, absorbantes, échangeurs de cations, etc.), en particulier la bentonite, pour traiter des eaux usées. La bentonite convient surtout pour des eaux à pH voisin de 7 ou légèrement acides riches en matières organiques. Les capacités épuratoires de la bentonite sont optimisées si celle-ci est associée aux sels de fer et d'aluminium. La bentonite modifiée par du Al^{3+} , Fe^{3+} et Cu^{2+} adsorbe les polluants organiques et minéraux des eaux résiduaires. Récemment, des résultats très intéressants ont été obtenus sur la fixation des matières organiques des eaux usées des

oueds Saïda et Mekerra (ouest d'Algérie) par la bentonite associée au fer (III), aluminium (III) et cuivre (II).

Notre étude consiste à démontrer comment les argiles telle que: la Bentonite, et la Montmorillonite réussissent à piéger les liquides ioniques auxquels nous avons réservé tout un chapitre dans ce travail.

Argiles

II-1- Généralité

Le terme d' "argiles" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$).

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

II-2- Origine de la bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France).

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, ..., etc). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage.

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée.

L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Bouhrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [8].

Nous allons démontrer en suite les phyllosilicates:

II-3- Structure et propriétés des phyllosilicates

Les minéraux argileux sont des silicates hydratés appartenant au groupe des phyllosilicates. Ces phyllosilicates sont formés par un empilement de feuillets, chacun étant formé par un arrangement de deux types de couches, l'une tétraédrique (T) de SiO_4 formant des feuillets infinis bidimensionnels et l'autre octaédrique (O) à base d'hydroxyde d'aluminium AlO_6 .

Selon la structure chimique des argiles, il est possible de les classer en trois groupes les plus rencontrés dans la nature : la famille de Kaolinite T-O, la famille d'Illite T-O-T et la famille de smectite T-O-T. Comme la précédente, les smectites appartiennent au groupe des phyllosilicates 2:1 ou TOT (une couche d'octaèdres entre deux couches de tétraèdres). Des substitutions isomorphes dans leur structure cristalline et le changement des empilements phyllosilicates donnent naissance à un grand groupe de smectite, parmi lesquelles la montmorillonite et le changement des cations contiennent dans les feuilles crée un grand groupe de montmorillonite comme la Bentonite, dont nous allons en présenter la structure et les propriétés.

II-3-1- Structure cristallographique

Les phyllosilicates représentent une grande famille minérale au sein de laquelle on peut trouver des argiles de structure, de texture et de morphologies variées. La montmorillonite apparaît sous forme de particules souples, de grande taille (quelques centaines de nanomètres), et anisotropes. L'hectorite qui vient aussi de la famille des smectites est constituée de lattes avec une dimension latérale d'environ 300 nanomètres à un micron. Son homologue synthétique, la laponite, se présente sous forme de monofeuillets de longueur d'approximativement quelques dizaines de nanomètres.

La pyrophyllite forme la base structurale cristalline de la montmorillonite. D'après Hofman [9], Marshall [10] et Hendrichs [11] qui ont proposé le modèle structural, la formule

structurale de la pyrophyllite est $[Si_4Al_2O_{10}(OH)_2]$ et donc la formule devient $[Si_4O_{10}Al^{3+}_{(2-x)}Mg^{2+}_x(OH)_2]$. Dans le cas de la montmorillonite, du fait de substitutions isomorphes dans la couche d'oxyde d'aluminium. Ces substitutions provoquent un déficit de charge entre les feuillets. La présence des cations (compensateurs) contrebalance les charges négatives existantes entre les feuillets.

La demi-maille est un terme qui est expliqué et employé quand il y a une répétition du motif dans la direction(001) nécessite la prise en compte de deux feuillets et la distance interfoliaire est plus liée à la texture qu'à la structure cristallographique. La demi-maille cristalline est aussi à la base des feuillets bi-dimensionnels des smectites est constituée de sept couches atomiques superposées.

La demi-maille contient une couche intermédiaire d'octaèdres comprise entre deux couches de tétraèdres. On peut dire parallèlement qu'elle contient une couche médiane d'oxyde métallique comprise entre deux couches de silice. Comme représenté dans la figure (I-1), la structure cristallographique de la montmorillonite, est la suivante:

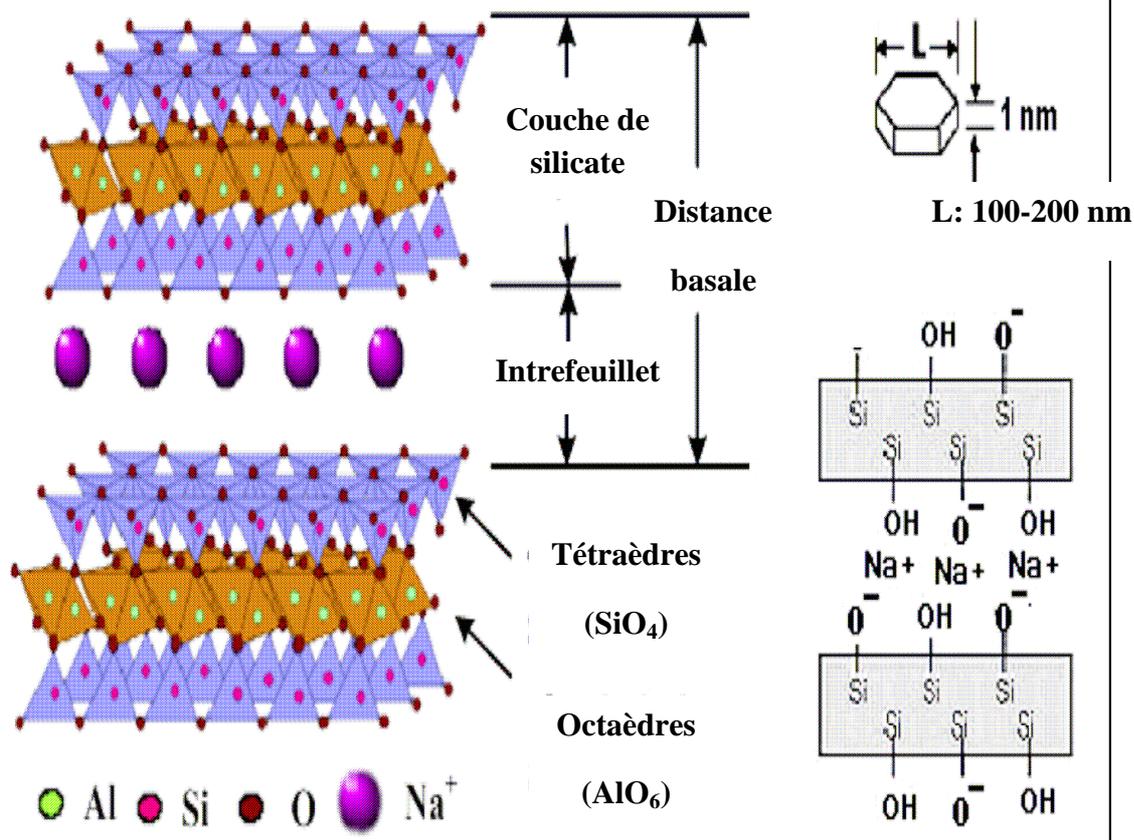


Figure (II-1) Structure cristallographique de la montmorillonite [12,13]

Un feuillet est formé d'un enchainement de demi-maille dans les directions X et Y .Hofmann et al. [10] proposent les périodes de la demi-maille élémentaire sont $a=5.10$ Angströms et $b=8.98$ Angströms

La distance entre feuillets varie selon le type de phyllosilicates. C'est en fonction de l'état d'hydratation du silicate et aussi du type de cation compensateur. On peut mesurer la dimension de la maille cristalline dans la direction(001). Par exemple dans le cas d'une montmorillonite anhydre sa distance entre feuilles est environ de 9.6 Angström [14].

Les phyllosilicates TOT s'apparentent à des substitutions isomorphes comme nous l'avons déjà signalé précédemment, les ions de valence inférieure peuvent remplacés des atomes métalliques de la couche octaédrique. Aussi parallèlement, les ions Al³⁺ peuvent remplacer des atomes de silicium des couches tétraédriques.

Les cations (Li⁺, Na⁺, Ca²⁺,K⁺,Mg²⁺) compensent la charge en déficit entre les feuillets, elles permettent de contre balancer la charge négative des feuillets, ces cations compensateurs se

placent à proximité des centres déficitaires et aux endroits stériquement les moins encombrés [14] la charge globale de ces minéraux par maille varie de 0.4 à 1.2 électrons.

Les différentes argiles qui appartiennent à la famille des phyllosilicates, comme nous le présenterons dans la partie suivante, se distinguent par leur charge de maille

Le caractère ordonné ou désordonné de ces substitutions, le taux d'occupation des sites octaédriques, le lieu des substitutions localisé isomorphes, et le type de cation compensateur sont des paramètres grâce auxquels on peut voir des différents types d'argiles par exemple la montmorillonite.

II-3-2- Classification

Il existe plusieurs modèles de phyllosilicates, parmi lesquels on distingue deux types appartenant à la première classification qui est basée sur la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs. Cette classification établie par J. MERING et G.PEDRO [15] ne prend pas en compte les silicates synthétiques, de temps en temps utilisés dans l'élaboration de nanocomposites que sont la fluorohectorite, la laponite ou le fluoromica. La deuxième classification s'intéresse uniquement deux choses: la charge du feuillet et le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique.

Les smectites se divisent en plusieurs catégories qui apparaissent clairement à l'aide de cette classification. Les smectites peuvent être trioctaédriques, comme l'hectorite, quand les atomes de magnésium occupent les trois cavités d'octaédriques. Elles aussi sont dioctaédriques, comme la montmorillonite, lorsque les atomes d'aluminium occupent deux des trois sites octaédriques de la demi-maille. Elles se différencient également par le lieu de leurs substitutions isomorphes. Pour le cas de la beidellite; les atomes d'aluminium remplacent les atomes de silicium des sites tétraédriques. Mais pour la montmorillonite et l'hectorite les atomes du magnésium et de l'aluminium remplacent les atomes de lithium et de magnésium respectivement dans les sites octaédriques.

Les sites de substitutions isomorphes dans la couche octaédrique pour les ions compensateurs des smectites sont moins fortement liées aux feuillets et hydratables avec facilité.

La couche tétraédrique est écrantée par le déficit de charge, ce qui confère à ces smectites des interactions interfoliaires plus faible. De plus, les ions compensateurs développent une surface spécifique plus élevée (pour l'hectorite elle est $760 \text{ m}^2/\text{g}$ et pour la montmorillonite elle est

800 m²/g) ce qui aide avec facilité la dispersion dans un solvant organique après une modification organique [16]

Tableau (II-1): classification des phyllosilicates TOT

Charge x du feuillet	Distribution Des substitutions	Groupe	Sous-groupe	Nom	Occupation de La couche octaédrique	Localisation des substitution	Cations compensateurs
X>0.6	Désordonnée	Mica X = 2	--	Margarite	2	Tétraédrique	Ca ²⁺ anhydre
				Clintonite	3		
		Mica X = 1	--	Muscovite Illite	2		
				Phlogopites Biotites	3		
X>0.25	Ordonnée	Vermiculite 0.9<x<0.6	--	Vermiculite dioctaédrique	2	Tétraédres	Mg ²⁺ ,Na ⁺ ,Ca ²⁺ hydratés
				Vermiculite trioctaédrique	3		
		Smectite	Sponite	Saponite	3		
				Hectorite	3		
X=0	--	Pyrophyllite Talc	--	Montmorillonite	2	Tétraédres	Mg ²⁺ ,Na ⁺ , Ca ²⁺ ,K ⁺ hydratés
				Beidellite	2		
		Talk	--	Pyrophyllite	2		
				Minnesotaite	3		
						Aucun	Aucun
						Substitution	

II-3-3- Les montmorillonites

II-3-3-1- Introduction

Nous allons maintenant nous restreindre à l'étude de la montmorillonite parce que c'est sur cette smectite que nous avons travaillé pour la réalisation des nanocomposites liquide ionique/ argile.

Les smectites (montmorillonite) sont des argiles dites potentiellement très gonflantes. Le feuillet élémentaire est composé, comme pour l'illite, d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice. L'épaisseur d'un feuillet est d'environ 10 Angströms. Les liaisons entre les feuillets sont moins fortes que celles des Kaolinites et des illites. La faiblesse de ces liaisons leur confère de grandes surfaces spécifiques et de forts potentiels de gonflement. Pour ces raisons, nous avons choisi la montmorillonite (Bentonite, Montmorillonite) pour cette étude.

Les montmorillonites possèdent, en plus de leur facteur de forme exceptionnel Longueur / Epaisseur, des feuilles qui sont comprises entre cent et mille dont les propriétés de gonflement sont les plus intéressantes de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates. Cette aptitude au gonflement permet leur emploi dans la réalisation de composites. En effet, leur gonflement en milieu aqueux facilite énormément leur modification en matériaux inorganiques organophiles.

L'obtention d'un gonflement similaire en milieu organique doit permettre l'amélioration des propriétés des matériaux grâce à l'intercalation de liquide ionique tel que nous l'expliquons dans la partie suivante de cette étude.

Nous nous attachons dans cette partie à décrire leur structure à différentes échelles et leurs propriétés spécifiques comme la capacité d'échange cationique, surface spécifique, densité de charge spécifique et le gonflement.

II-3-3-2- Microstructure

Les montmorillonites ont différentes présentations structurales par rapport à la méthode de mesure de leur échelle [18]. , nous présentons dans cette partie différents caractères spécifiques structurelle multi-échelle (1 nm le feuillet, 8-10 nm la particule primaire et 0.1-10 μm l'agrégat). Et celles-ci sont présentées par le schéma suivant:

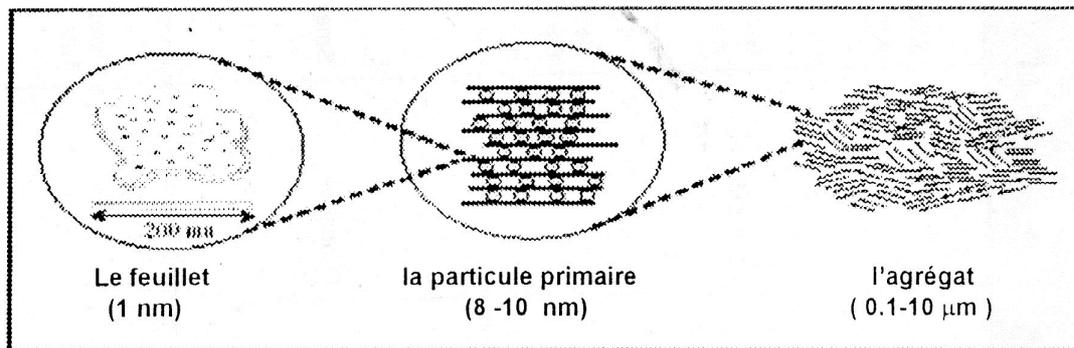


Figure (II-2) Structure multi-échelle de la montmorillonite.

II-3-3-2-1- Le feuillet

Le feuillet est l'empilement horizontalement successive dans les directions X et Y pour la demi-maille. Il a la forme d'un disque ou d'une plaquette avec des dimensions d'environ cent et mille nanomètre de longueur et de dix Angström d'épaisseur. Ces plaquettes sont très souple surtout en présence de l'eau donc elles sont déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante : elle prouve l'existence de plusieurs familles de smectites. Dans la famille des dernières, la charge d'un feuillet varie de 0.2 à 0.6 électron par maille, selon le taux d'occupation des couches octaédriques, et à partir de localisation des substitutions comme il apparait sur le tableau de classification des phyllosilicates qui précède cette partie (La montmorillonite possède valeur supérieur à 0.25 électron par maille).

Les cations qui compensent la montmorillonite sont en générale des cations de calcium ou bien de sodium ; les montmorillonites compensées par des cations de calcium sont appelées des montmorillonites calciques. Lorsqu'elles sont compensées par des cations de sodium, elles sont appelées des montmorillonites sodiques.

II-3-3-2-2- La particule primaire [19]

Elle se compose en maximum de dix feuillets empilés grâce à des forces électrostatique attractives entre les ions compensateurs et les feuillets, l'épaisseur est environ de 8 à 10 nanomètres pour la taille de particule primaire qui est resté à peu près constante. Donc on peut constater que lorsque la montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté, à ce moment il y a moins de feuillets dans une particule. La montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type dioctaédrique comme il apparait sur le tableau précédant. L'arrangement global des feuillets d'une particule primaire de montmorillonite est

turbostratique. Ils se présentent irrégulièrement sur le plan (X;Y) mais sont tous perpendiculaires à la direction Z [14] comme l'indiquait le schéma précédant.

II-3-3-2-3- L'agrégat [18]

Sa taille est environ de 0.1 à 10 microns ; comme le présente le schéma précédant, l'agrégat est un groupement des particules primaires orientées dans toutes les directions.

Grâce à l'agrégat, on peut voir différents niveaux de porosité à partir de formation ou d'empilement structurale multi-échelle de la montmorillonite ce qui explique leur aptitude au gonflement.

Donc l'adsorption d'eau se fait à plusieurs niveaux qui sont les suivants : [18]

-hydratation des cations compensateurs.

-par capillarité au sein des galeries.

-porosités interparticulaires.

-porosités interagrégats.

II-3-3-3- Caractéristiques physiques des montmorillonites

Pour définir une smectite de façon très précise. Il faut passer au plusieurs points ou bien définir leurs propriétés comme : la capacité d'échange cationique, la surface spécifique, la densité de charge spécifique, le gonflement et le rôle du cation compensateur.

II-3-3-3-1- La capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) indique la capacité d'une argile à échanger des cations correspondants au nombre de cations monovalents, donc il est possible d'occuper les sites négatives de 100 grammes d'argile par les cations compensateurs. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents d'échange cationique pour 100 grammes d'argile (meq/100g). Comme il apparaît dans la plus part des publications.

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer la capacité des échanges cationiques; parmi celles-ci il y a une qui utilise la cobaltihéxamine [20]. Cette méthode est basée sur une mesure de calorimétrie, elle est très claire et facile en présence de spectroscopie UV-visible pour mesurer la concentration de la cobaltihéxamine avant et après l'addition de montmorillonite

pour connaître la quantité de la cobaltihéxamine qui disparaît; donc il est possible de mesurer la capacité d'échange cationique.

En générale, on introduit une quantité précise naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire, et enfin on mesure l'évaluation de la quantité de cations échangés entre la montmorillonite et la solution.

Cette méthode se fait généralement avec NH_4^+ , ou Ba^{2+} le dosage est précis à l'aide de microanalyse élémentaire; Les cations qui restent dans la montmorillonite définissent la capacité d'échange cationique qui dépend de l'argile étudiée.

En générale, la capacité d'échange cationique de la montmorillonite oscille entre 70 et 120 meq / 100 gramme.

II-3-3-3-2- La surface spécifique

La surface spécifique est égale au rapport des volumes sur la surface des phyllosilicates; pour cette raison les méthodes les plus utilisées qui déterminent la surface spécifique des phyllosilicates qui sont basées sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à sa saturation. Pareillement on mesure le volume qui est additionné jusqu'à la saturation du phyllosilicate.

Le réactif sélectif est nécessaire, il peut se développer depuis l'interaction spécifique avec le phyllosilicate étudié jusqu'à couvrir toute sa surface.

L'éthylène glycol est utilisé dans ce cas ; des liaisons hydrogène sont développées entre le réactif et les atomes d'oxygène de surface [16].

Le Bleu de méthylène est le cation le plus utilisé dans le cas des phyllosilicates. Les interactions électrostatiques sont présentes dans ce cas entre l'électron π de cycle aromatique de Bleu de méthylène et la charge négative sur la surface de phyllosilicates. Il est donc possible d'assurer le recouvrement total sur cette surface par Le Bleu de méthyle qui est présenté dans la figure (II-3) suivante :

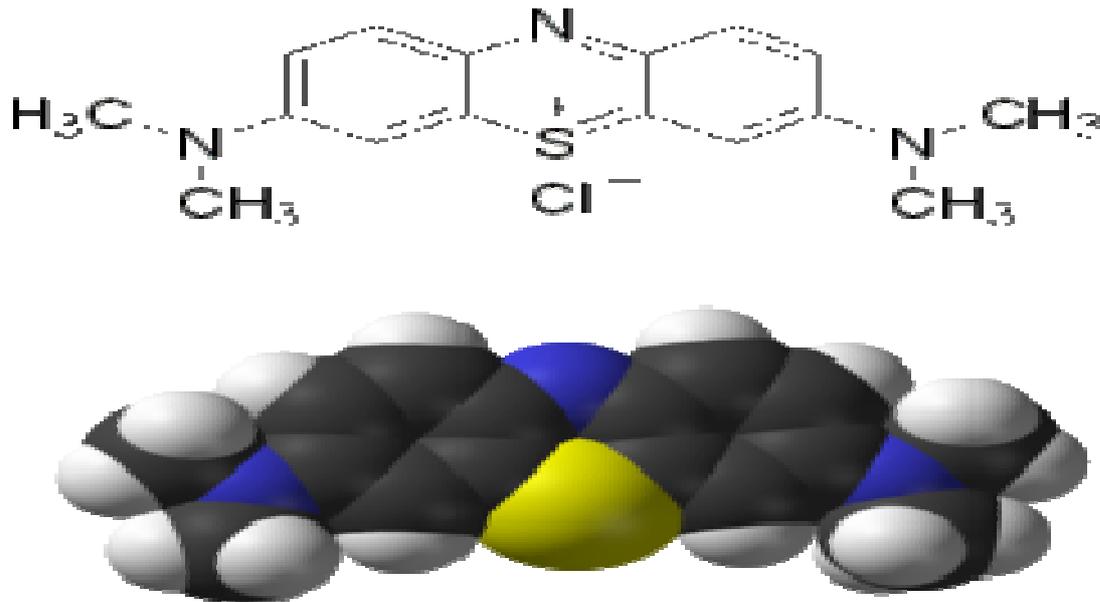


Figure (II-3): Formule chimique du bleu de méthylène.

On a été démontré que les méthodes qui utilisent le bleu de méthylène étaient plus favorables à la montmorillonite que d'autres phyllosilicates comme il a été très précisé par Kahr et al [21].

Le bleu de méthylène est meilleur pour les montmorillonites parce que sa charge déficitaire de la surface de feuillet est du même ordre de grandeur que la surface occupée par un cation de bleu de méthylène. La surface spécifique des montmorillonites de l'ordre de 600 à 800 m² / g et pour les mesures de BET on donne des valeurs de l'ordre de 40 m² / g [23.24] donc à partir de ces mesures on observe que la méthode de BET basée sur l'adsorption d'azote qui n'est pas favorable et non acceptable donne des valeurs de surface spécifiques plus faibles, parce que la mesure ne se fait que sur la surface externe des phyllosilicates [22].

II-3-3-3- La densité de charge spécifique

Parmi les caractéristiques les plus intéressantes nous avons la densité de charge spécifique qui est égale au rapport entre la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifiques de la particule argileuse.

L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux. Cette augmentation entraîne l'attraction des ions, ce qui provoque une condensation de la double couche, donc une diminution de son épaisseur.

Enfin les montmorillonites ont des surfaces spécifiques très importantes couplées à une grande anisotropie. Ce sont ces deux principales propriétés qui rendent leur utilisation dans la réalisation de nanocomposites très importante. Pour réaliser des nanocomposites performants, Il est nécessaire de disperser la charge uniformément jusqu'à l'échelle du feuillet pour profiter de l'effet du facteur de forme. Ceci implique la modification chimique de la montmorillonite afin de changer son caractère hydrophile en caractère organophile. Cette modification est facilitée par l'attitude au gonflement des montmorillonites. C'est pour cette raison qu'on travaille souvent sur ces matériaux.

Nous allons maintenant exposer en détail ces propriétés et les facteurs qui peuvent les modifier.

II-3-3-4- Propriétés de gonflement et le rôle du cation compensateur

Le gonflement est une séparation des feuillets de montmorillonite jusqu'à l'équilibre interfoliaire et sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre jusqu'à 100 Angströms, sous pression atmosphérique pour certaines montmorillonites sodiques. Presque toute la surface interfoliaire est occupée par les anions donc les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophilique ; ce qui est évident car il existe des cations compensateurs dans les galeries interfoliaires. Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement ne concerne que le griffage des cations inorganiques dans les galeries ce qui n'est pas valable pour tous les phyllosilicates. Dans le cas des micas, dans la couche tétraédrique on localise un fort déficit de charges qui constituent des liaisons très fortes entre les ions compensateurs et les surfaces interfoliaires, ce qui provoque l'hydratation des cations. Dans les cas de Vermiculite di ou trioctaédrique, ils sont très faible de force déficitaire par rapport au mica, donc sa capacité de gonflement est très bonne en raison du changement des ions de compensateurs qui sont très facile a changer.

Les substitutions d'octaédriques ils sont meilleurs que les tétraédriques, au gonflement car l'interaction des feuilles qui changent les cations compensateurs est très aisée [19]. C'est pour cette raison que nous pouvons dire que les montmorillonites et les hectorites sont les phyllosilicates ayant les meilleures propriétés de gonflement.

Le gonflement de l'argile sera plus important lorsque les cations compensateurs seront de petites tailles et faiblement chargés [26] selon le type de cation compensateur suivant, on classe le gonflement des feuillets en décroissant : $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^+ > \text{K}^+$. Le cas de potassium est spécifique parce que cet ion possède la dimension des cavités en surface du feuillet et s'y retrouve piégé à cause de leur structure. Il devient donc moins hydratatable et difficilement échangeable.

Un premier effet est le gonflement qui se fait par l'organisation des feuillets de montmorillonite qui développent la surface spécifique et permettent une forte adsorption d'eau et leur flexibilité permet de créer des pores au sein des particules. Un deuxième effet consiste en une délamination par translation ou rotation sur le plan (x, y). Ces deux effets permettent de créer des pores au sein des particules primaires.

On distinguera donc l'eau liée aux feuillets, par l'hydratation des cations ou par des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène du cristal, de l'eau libre contenue dans les pores aux différentes échelles (eau interfoliaire, eau interparticulaire et eau interagrégat)

Le gonflement d'une montmorillonite peut être séparé en deux groupes [27,14]

II-3-3-4-1- Le gonflement cristallin (interfoliaire)

Permet l'augmentation de la distance interfoliaire de 9.6 à 20 Angströms. Ce gonflement est appelé gonflement en présence d'eau vapeur car quand on a séchée la montmorillonite à 105 C°, le gonflement reste encore et sa distance est environ de 12 Angströms. Ce gonflement prouve que l'existence de l'eau est liée à ses feuillets. L'étude de gonflement cristalline est liée à l'énergie d'hydratation des cations compensateurs [26,27]

II-3-3-4-2- Le gonflement osmotique (libre)

Appelé aussi le gonflement **macroscopique** ou le gonflement **libre**. Macroscopique par rapport à l'eau qui est prise sur une échelle macroscopique, libre parce que l'eau est libre sur les feuillets d'argile. Il disparaît facilement à la température presque de vaporisation de l'eau à 105C°.

Il se produit donc lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre les feuillets.

II-3-3-5- Différents types d'eau existent dans l'argile

Le caractère dipolaire de la molécule d'eau lui confère la propriété d'être attirée par l'intermédiaire de ses extrémités positives à la surface négative des minéraux argileux. Cette attraction modifie les propriétés hydrodynamiques de l'eau et cela dépend de la distance entre les molécules d'eau et la surface argileuse.

Nous pouvons distinguer trois types d'eau existant dans la matrice argileuse:

- l'eau libre remplissant les macropores entre les particules: elle peut être éliminée par séchage à l'étuve à une température de 105C°.
- l'eau liée qui occupe les espaces inter-feuillets par des interactions chimiques et électriques: elle a besoin d'une température élevée de 200C°, sa quantité totale dépend de la surface spécifique.[25]
- l'eau cristalline se situe au niveau des feuillets argileux et a besoin d'une température de 550C°.

Liquide ionique

III-1- Introduction

A la température ambiante les liquides ioniques possèdent plusieurs propriétés qui les rendent intéressants aussi bien dans le domaine académique qu'industriel. Nous pouvons citer leurs très faibles tensions de vaporisation (faiblement inflammable), leurs hautes stabilités thermiques et chimiques et leurs grandes solubilités [28-29]. C'est pourquoi, les liquides ioniques ont été classés comme des solvants organiques et analytiques dans les procédés de réaction et de séparation [30-31]. Principalement basés sur leur tension de vaporisation négligeable, les liquides ioniques sont considérés potentiellement non dangereux pour l'environnement [32]. Les liquides ioniques les plus étudiés sont ceux basés sur un cation alkyl-méthyl-imidiazonium jumelé avec une grande variété d'anions organiques et inorganiques. Un avantage principal des liquides ioniques est que la sélection des cations et des anions peut être adapté pour atteindre les propriétés physiques et chimiques désirés.

Comme exemple de leurs propriétés accordable la solubilité des liquides ioniques à base d'imadazolium dans l'eau qui est considérablement modifié par la longueur de la chaîne alkyle et la nature hydrophobique de l'anion, couvrant une gamme allant de la quasi immiscibilité à la miscibilité complète avec l'eau.

Le nombre des applications commerciale des liquides ioniques est en pleine croissance et le taux d'apparition de brevets pour la technologie il a augmenté de façon exponentielle depuis des années.

Des exemples de ses applications liquides ioniques en industrie ont été récemment signalés, certains d'entre eux impliquent des cours d'eau dans le processus [33]. D'une autre façon les voies de synthèse des liquides ioniques à la fois au laboratoire et pour de plus grandes échelles comportant souvent des milieux aqueux, en particulier pour l'étape de purification compliquée de liquides ioniques [34]. C'est pourquoi la génération des eaux usées à partir de la transformation industrielle et de l'utilisation des liquides ioniques peut représenter un problème important exigeant des solutions adéquates. Pour cette raison, une étape de traitement en aval peut être nécessaire pour éliminer les liquides ioniques à partir des écoulements aqueux. Généralement, les liquides ioniques sont purifiés ou recyclés par décantation et distillation, étant donné que ces techniques sont hors de prix pour supprimer les liquides ioniques à de faibles concentrations.

Des traitements destructeurs pour les liquides ioniques d'imidazolium ont été récemment étudiés en se basant sur les procédés d'oxydation avancés [35-36]. Les cations d'imidazolium des liquides ioniques hydrophiliques sont rapidement dégradés par oxydation chimique, bien que la toxicité des anions et autres produits d'oxydation doit être pris en charge.

L'utilisation des systèmes d'oxydation avancés pour la dégradation des résidus liquides ioniques stable hydrophobique ou hydrophillique dans l'eau n'a pas encore été examinée.

D'une autre façon, des traitements biologiques sont limités par la faible biodégradabilité et même la haute toxicité aux microorganismes de boues des cations d'imidozolium [22].

Cependant, il est possible de récupérer les liquide ionique existant dans la phase aqueuse, parmi ces méthodes ils existent des supports pour garder les liquides ioniques, sous grand titre qui s'appelle l'intercalation, et on va le voir dans les chapitres suivants.

III-2- Historique

Les liquides ioniques (RTILs pour Room Temperature Ionic Liquids) ont été définis comme étant des sels ayant un point de fusion inférieur au point d'ébullition de l'eau [37], et plus communément comme des sels liquides à température ambiante. Les premiers liquides ioniques datent du début du 20ème siècle avec l'élaboration du sel de nitrate d'éthylammonium ($C_2H_5NH_3^+ NO_3^-$), liquide à 12°C [38]. En 1982, les premiers liquides ioniques à cation imidazolium sont synthétisés par mélange du chlorure de 1-éthyle-3-imidazolium avec $AlCl_3$. Le tétrachloroaluminate de 1-éthyle-3-imidazolium est alors obtenu. Les RTILs sont constituées d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique. En 1986: Seddon et al ont entraîné les études électrochimiques et spectroscopiques sur les liquides ioniques en même année Wilkes et al les ont utilisés avec catalyseur (sels fondus). En 1990 Chauvin et al ont fait la dimérisation du propène avec complexe du Ni (biphasique) et aussi Osteryoing et al ont fait la polymérisation de l'éthylène avec catalyseur

Parmi les problèmes qui ont apparus sont la grande sensibilité à l'eau et à l'air, et l'incompatibilité avec de nombreux produits organiques (solvants), Ces problèmes ont été résolus en 1992 grâce à de Wilkes et al, donc il apparaît le premier liquide ionique stable à l'air et à l'eau qui s'appelle: N, N'-dialkyl imidazolium

Les publications qui ont permis d'étudier le domaine des applications des liquides ioniques de 1993 à 2009: il en plus de 4000 articles. Ensuite nous mettons en claire les propriétés générales des liquides ioniques.

Propriétés générales des liquides ioniques - III-3

On peut énumérer les propriétés des liquides ioniques sous forme de points comme suit:

- Viscosité faible.
- Stable thermiquement jusqu' à 300 °C .stable à l'air et à l'eau.
- Tension de vapeur négligeable.
- Solubilité : bonne avec les composés organiques et organométalliques.
- Stabilité chimique.
- Très polaire.

Nous allons détailler les propriétés qui précédents en suit:

III-3-1- Viscosité

Les liquides ioniques sont généralement des liquides incolores avec une grande viscosité [39]. Cette dernière est déterminée par leur tendance à former des liaisons hydrogène et par leur force d'interaction de Van der Waals. La viscosité des liquides ioniques est plus élevée que celle des solvants moléculaires. Elle augmente avec la longueur des chaîne des cations, et peut être diminuée en augmentant légèrement la température ou bien en ajoutant de faible quantités de co-solvant organiques [40].

III-3-2- Température de fusion

L'augmentation de la taille de l'anion fait baisser la température de fusion [41]. De faibles interactions intermoléculaires et une bonne distribution de la charge dans le cation abaissent également la température de fusion [42]. Celle-ci est réduite par l'augmentation de la taille des cations du nombre de substitutions asymétrique et l'augmentation de la taille de l'anion en gardant la même charge fait diminuer la température de fusion. La force des liaisons carbone-hétéroatome et de la liaison hétéroatome-hydrogène limite la stabilité thermique des liquides

ioniques qui sont généralement stable à des températures plus hautes que les solvants organiques et analytique.[43]

III-3-3- Solubilité

Les cations ou les anions dictent les propriétés de solubilité des liquides ioniques qui peuvent être totalement différentes en variant l'un ou l'autre des cations ou les anions.[44] Les liquides ioniques se comportent comme un solvant non polaire avec les solutés non polaires et de façon polaire avec les solutés polaires[45,46]. Ils constituent de bons solvants pour une grande quantité de composés organiques, inorganiques et polymériques et sont non miscibles avec les solvants organiques. Les liquides ioniques interagissent principalement avec les solutés via des forces de dispersion et des forces dipolaires. Les forces de dispersion sont constantes pour tous les liquides ioniques mais ce n'est pas le cas des forces dipolaires.

La miscibilité de liquides ioniques avec de l'eau est très intéressante car tous les liquides ioniques décrits à ce jour sont hygroscopiques. Si certains se mélangent avec de l'eau dans toutes les proportions, d'autres se saturent et forment ensuite deux couches. Ce problème est principalement contrôlé par l'anion du liquide ionique et avec le cation il joue un effet secondaire. La raison est que de fortes liaisons hydrogène peuvent se former entre l'eau et l'anion du liquide ionique.[47]

Si ces derniers ont une constante diélectrique élevée, de nombreux liquides ioniques sont totalement miscibles avec les solvants organiques. Les liquides ioniques sont en générale non miscible avec les solvants organiques non polaires comme l'hexane, le toluène ou le diéthyléther à cause de leur constante diélectrique faible.

III-3-4- Stabilité chimique

La manipulation des liquides ioniques dépend de la stabilité de l'anion vis-à-vis de l'hydrolyse.[48] La pureté des liquides ionique est très importante pour le déroulement des réactions. Les liquides ioniques ne peuvent être distillés et doivent être synthétisé de manière pure. On ne peut mesurer la constante diélectrique d'un solvant ionique. Les liquides ioniques peuvent être stockés pendant une longue période sans décomposition et sont hautement polaires [49].

Nous allons mettre les détailles sur le tableau (III-1) qui suit:

Tableau (III-2): Propriétés physiques de quelques liquide ioniques

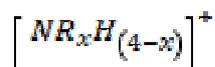
cation	anion	Point de fusion (°C)	Point de congélation (°C)	Température de décomposition (°C)	Viscosité (cP) à 25°C	Tension de surface dyn/cm	Densité (g/ml) après séchage	Conductivité (s/cm)
C ₄	Cl	41	-	254	-	-	1,08	solide
C ₄	I	-72	-	265	1110	54,7	1,44	-
C ₄	BF ₄	-81	-97	403	219	46,6	1,12	0,17 (25°C)
C ₄	PF ₆	10	-80	349	312	48,8	1,36	0,14 (25°C)
C ₄	TF ₂ N	-	-104	439	69	37,5	1,43	-
C ₆	Cl	-	-75	253	716	42,5	1,03	-
C ₆	PF ₆	-61	-78	417	585	43,4	1,29	-
C ₈	Cl	-	-89	243	337	33,8	1,00	-
C ₈	PF ₆	-	-82	376	682	36,5	1,22	-

III-4- Structure des liquides ioniques

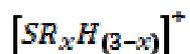
Liquide ionique = CATION (organique) + ANION (Inorganique Ou Organique)

III-4-1- Structure des cations:

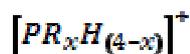
III-4-1-1-Structure des cations usuels:[50]



Ammonium



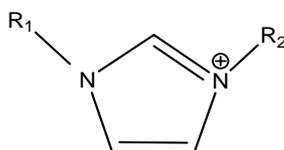
Sulfonium



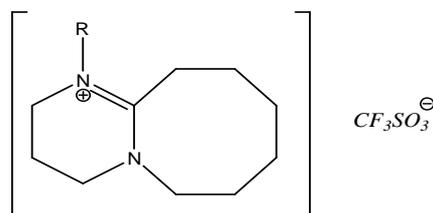
Phosphonium

Li^+

Lithium

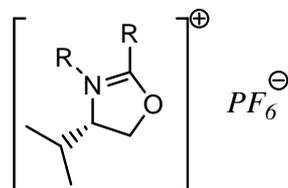


Imidazolium



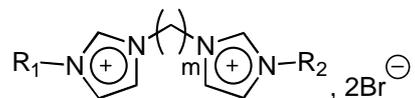
1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undecénium

III-4-1-2- Structure des cations chiral [51]



III-4-1-3- Structure Zwitterion [52]



III-4-1-4- Structure poly-cations [53]

$R_1, R_2 = Me$
 $mp = 67-69^{\circ}C$

III-4-2- Structure des anions

Br^- , Cl^- , I^- , $[CH_3 CO_2]^-$, $[CF_3 CO_2]^-$, $[NO_3]^-$, $[Al_2 Cl_2]^-$, $[AlCl_4]^-$. Qui sont soluble dans l'eau.[54]

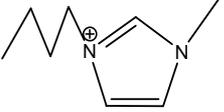
III-5- Propriétés, caractères de certains liquides ioniques principales

On va voir les propriétés et les caractères principales de liquides ioniques de: BMImCl, OMIImCl et OPBr qu'avec elles je vais faire l'intercalation, et la représente comme suivante:

III-5-1-liquide ionique BMImCl [55]

Chlorure de 1-méthyl-3-butylimidazolium $C_8 H_{15} Cl N_2$ 174.67g/mole

Tableau (III-2) Structure du liquide ionique BMImCl

Formule	charge d'ion	Nom d'ion	Structure ionique
$C_8 H_{15} N_2$	1	1-butyl-3-methylimidazolium	
Cl	-1	chlorure	Cl^-

III-5-1-1- Température [56]

Tableau (III-3) La température du liquide ionique BMImCl

Température liq/sol (K)	Température Crystal-liq (K)
204.1	340.1

III-5-1-2- Tension de surface [57]

Tableau (III-4) La tension de surface du liquide ionique BMImCl

Température, K	Tension surfacique, N/m (liquide-gaz)
298	0.0482
303	0.0478
308	0.0475
313	0.0472
318	0.0469
323	0.0466
328	0.0463
333	0.0460
338	0.0456
343	0.0453
348	0.0450
353	0.0447
358	0.0444
363	0.0439
368	0.0436
373	0.0432
378	0.0429
383	0.0425

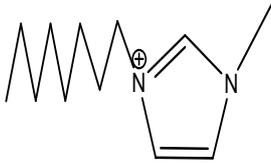
III-5-1-3- Densité spécifique [58]

Tableau (III-5) La densité spécifique du liquide ionique BMImCl

Température (K)	Pression (atm)	D spécifique, kg/m ³
298.1	1	1080

III-5-2- Liquide ionique OMImCl [58]Chlorure de 1-méthyl-3-octylimidazolium C₁₂ H₂₃ Cl N₂ 230.78g/mole

Tableau (III-6) La structure du liquide ionique OMImCl

Formule	charge d' ion	Nom d' ion	Structure ionique
C ₁₂ H ₂₃ N ₂	1	1-methyl-3-octylimidazolium	
Cl	-1	chlorure	Cl ⁻

III-5-2-1- Temperature [58]

Tableau (III-7) La température du liquide ionique OMImCl

Température liq/sol (K)
186.1

III-5-2-2- Tension de surface [57]

Tableau (III-8) La tension de surface du liquide ionique OMImCl

Température, K	Tension surfacique, N/m (liquide-gaz)
298	0.0319
303	0.0317
308	0.0315
313	0.0312
318	0.0309
323	0.0306
328	0.0303
333	0.0300
338	0.0297
343	0.0295
348	0.0292
353	0.0289
358	0.0287
363	0.0284
368	0.0284
373	0.0282
378	0.0279
383	0.0274
388	0.0270

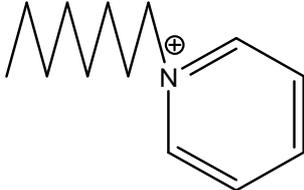
III-5-2-3- La refraction, la viscosité et la densité spécifique [59]

Tableau (III-9) La réfraction, la viscosité et la densité spécifique du liquide ionique OMImCl

Température (K)	Réfraction de liquide	Viscosité, Pas	Densité spécifique, kg/m ³
298.15	1.51051	20.868	1008.82

III-5-3- Liquide ionique OPBrbromure de 1-octylpyridinium C₁₃H₂₂NBr 272.23 g/mole

Tableau (III-10) La structure du liquide ionique OPyrBr.

Formule	charge d'ion	Nom d'ion	Structure ionique
C ₁₃ H ₂₂ N	1	1-octylpyridinium	
Br	-1	bromure	Br ⁻

III-6- Avantages

- On peut optimiser les caractéristiques des liquides ioniques pour une application donnée avec la modification de la nature du couple anion/cation de ces mêmes liquides ioniques
- La sélectivité, la vitesse des réactions et le rendement sont souvent meilleurs dans les liquides ioniques.
- On met à profit la non volatilité des liquides ioniques dans de nombreux processus chimiques, car elle garantit notamment une non-exposition des opérateurs aux vapeurs de solvant.

Les liquides ioniques sont des bons solvants pour les sels et sont immiscible dans d'autres solvants. Ils possèdent une pression de vapeur nulle aux conditions ambiantes et sont donc non-volatiles et permettent d'éviter les problèmes de sécurité et de pollution lié à l'évaporation du solvant. Le produit organique de la réaction peut être extrait des liquides ioniques dans lesquels sont présent les catalyseurs. Ces derniers peuvent être ainsi séparés des produits et réutilisés. Le procédé de réutilisation du catalyseur et du solvant reste bénéfique pour l'environnement bien que l'extraction nécessite l'utilisation d'un solvant organique. Les

liquides ioniques peuvent être fonctionnalisés par l'ajout d'un groupement qui peut augmenter le caractère recyclable d'un liquide ionique.

Mais d'autre coté nous ne couvrirons pas les défauts qui viennent a cause des liquides ioniques que nous démontrons en suit:

III-7- Défauts

- les liquides ioniques sont hautement toxiques pour le corps humain (leucémie).[60]
- N'étant pas volatiles,[61] l'élimination totale d'un nombre de ces composés est très difficile notamment lors du séchage de composés pharmaceutiquement actifs et ceci à cause d'une certaine toxicité cachée.
- Tant que la température du milieu ne dépassant pas le point d'ébullition du solvant, celui-ci est souvent utilisé comme volant thermiques pour sécuriser des procédés industriels. Avec les liquides ioniques, cette barrière n'existe plus et un emballement de réaction est ainsi susceptible d'atteindre une éventuelle température de décomposition des produits formés. De même, en cas de surchauffe, des dégradations du solvant peuvent survenir à la place de son évaporation, pouvant mener à d'autres sous-produits toxiques.
- Malgré les possibilités avancées d'un recyclage, le prix de revient élevé de ces solvants par rapport aux solvants classiques limite grandement leur utilisation.

III-8- Les applications

-H.Davis et Robin D.Rogers ont utilisaient des liquides ioniques spécifiques pour voir le rendement d'extraction des ions métalliques en solution, métaux lourds, aqueuses en 2000.

Dans ces expériences ils ont utilisé les cations imidazoliums puisque ils l'ont changés leurs dérivés facilement : donc on peu faire des cations spécifiques. Les liquides ioniques contiennent plusieurs propriétés physiques et chimiques ; pour ce point ils ont été choisi les liquides ioniques qui correspondants aux leurs études.



Figure (III-4) formule de l'imidazolium.

Dans cette partie on a été fait l'extraction au deux métaux lourds, le mercure et cadmium Hg^{+2} , Cd^{+2} et bien sur cette expérience est basée sur les changement des dérivés d'Imidazolium et le pH de milieu. On a utilisé trois liquides ioniques thioether, thiourea et thioether50% + thiourea 50 % .leurs résultats conséquence que thioether extra Hg^{2+} a couramment une quantité négligeable pour Cd^{2+} et aussi on a remarqué que l'augmentation de pH (8 à 10) amélioré l'effet d'extraction [64].

Grâce à les liquides ioniques contiennent plusieurs propriétés physiques-chimiques très importantes (extraction, stabilitéthermique,.....) dans cette publication faire la sélectivité des liquides ioniques, et alors on a utilisé plusieurs cations (Cn Mim , pyridinium , tetraalkyl ammonium , RF_4^+ d'un part , et d'autre part, plusieurs anions : PF_6^- , BF_4^- , $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2) N^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$.

On peut utiliser les liquides ioniques comme suit :

-Comme solvant dans la synthèse de matériaux, et plus particulièrement de matériaux nanostructurés: oxydes mésoporeux, nanoparticules métalliques ou particules anisotropes (nanofeuillets ou nanorods). [63]

-Comme électrolytes en électrochimie. [62]

-Comme solvants dans des réactions de synthèse et de catalyse. Par exemple les réactions de cycloaddition de Diels-Alder, [65] l'alkylation et l'acylation de Friedel-Craft, les réactions d'hydrogénation, d'hydroformylation, d'oxydation ou les réactions de Heck.

-Comme substitués aux solvants organiques traditionnels dans les systèmes biphasiques intervenant dans les processus de séparation et d'extraction. [67]

-Leur stabilité thermique, leur caractère non inflammable et non volatil en font des solvants d'avenir pour des procédés industriels.

Adsorption

IV-1- Définition

Les constituants d'un liquide ou d'un gaz peuvent s'accumuler naturellement à la surface d'un matériau, soit en une couche monomoléculaire (monocouche) soit en couches multiples, d'où la constatation de propriétés particulières différentes de celles de l'ensemble. Par exemple dans le cas des solutions, à toutes interfaces, il y a augmentation des concentrations de certaines molécules. On dit qu'il y a adsorption de ces molécules [68].

Alors, l'adsorption est un phénomène physico-chimique résultant des attractions électrostatiques s'exerçant entre les diverses particules situées dans les deux phases. A l'interface, les particules s'orientent et disposent selon leurs affinités respectives. Les processus d'adsorption comportent dans un premier temps, une concentration sélective (adsorption) d'un ou plusieurs constituants d'un gaz ou d'un liquide. Dans l'adsorption le solide qui adsorbe est l'appelé adsorbant, et la substance qui s'adsorbe est l'appelé adsorbat [69].

L'adsorption est le phénomène consistant en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Il a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées, liquides ou solides. Une molécule attirée inégalement par les autres molécules de deux phases trouvera une position énergétiquement favorable à la surface de la phase qui l'attire le plus ; celle-ci sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbant, il y a absorption.

Les cristaux constituent des édifices suffisamment rigides et stables pour que, le plus souvent, les molécules adsorbées ne modifient pas leur structure en surface : on s'intéressera alors surtout aux propriétés des molécules à l'état adsorbé. Par contre, la manifestation essentielle de l'adsorption à la surface des liquides est de modifier leur tension superficielle.

Il est clair que si une substance dissoute tend à diminuer la tension superficielle, donc l'énergie interne du système est diminuée, sa concentration (à l'interface) soit plus élevée que dans la solution elle-même [70].

IV-2- Mise en évidence de l'adsorption par les solides

Les lois gouvernant l'adsorption ont été étudiées à l'interface; d'une part la phase solide microporeuse, fixe, adsorbant et d'une autre part la phase en équilibre au contact avec cet adsorbant, cette deuxième phase peut prendre deux états liquide ou gazeuse, la phase liquide est caractérisée par sa concentration de solution, et la phase gazeuse est caractérisée par sa pression [70]. Cette première étape (l'adsorption) est suivie par une deuxième étape appelée "étape de régénération (désorption)", cette dernière étape est la désorption des composés adsorbés dans première étape.

A partir des études spécifiques de la surface des adsorbants, on a observé que les adsorbants ont des surfaces par unité de masse importantes souvent supérieures à $100\text{m}^2/\text{g}$, de temps en temps supérieurs à $1000\text{m}^2/\text{g}$ [68].

La quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant est appelée charge d'adsorbat s'exprimant en unités de masse d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant, sachant que cette charge est la conséquence d'adsorbat sur l'adsorbant. L'adsorption sélective suivie par une régénération de l'adsorbant est la méthode de séparation par enlèvement préférentiel un composants gaz ou liquide.

IV-3- Types d'adsorption

Suivant la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées, on distingue deux types d'adsorption: physisorption et chimisorption.

IV-3-1- La physisorption

Dans ce type d'adsorption, les forces entre les molécules gaz et solide sont sous forme du type de **VAN DER WAALS**, outre que les liaisons hydrogène sont de nature physique et elles interviennent avec tout type de solide et de molécules [71,79].

IV-3-2- La chimisorption

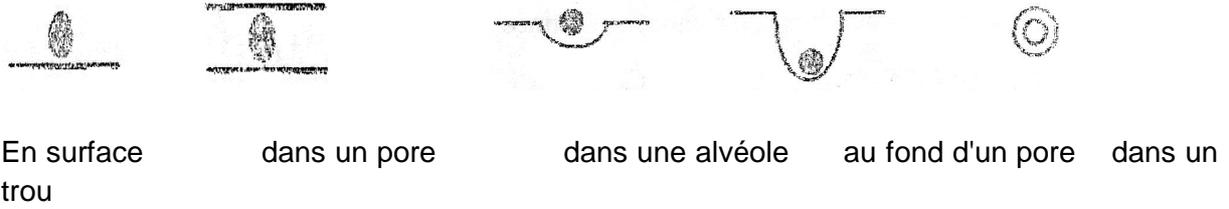
Dans la quelle le gaz et le substrat forment soit des liaisons covalentes soit des liaisons ioniques et construisent une nouvelle forme chimique en surface [71]. Les dissymétries des atomes de la surface du solide provoque la physisorption: cette dissymétries se produit à la face interne de la surface où les atomes sont liés aux autres du solide; elle se produit également à la face externe où les atomes sont au contacte du gaz ou du liquide. Les atomes de surface vont attirer des molécules du gaz ou des molécules du liquide pour compenser ce

manque d'interaction et minimiser leur énergie. La chimisorption pourra avoir lieu sur certains sites privilégiés de la surface (les sites de chimisorption), lorsque la température augmente [42]. En effet, la réaction chimique est bonne (d'une véritable réaction), elle pourra cependant se faire uniquement si toutes les conditions sont favorables. Par exemple, l'adsorbant du nickel (Ni) qui adsorbe l'hydrogène moléculaire ou dihydrogène moléculaire, on a d'abord une physisorption de la molécule H_2 à la surface du solide. Puis, si chaque atome d'hydrogène se trouve nettement en face d'un atome de Nickel, la liaison H-H pourra se briser alors la formation de deux liaisons sous forme de Ni-H [70].

L'adsorption se définit, de temps en temps, comme la tendance qu'ont les solides à se recouvrir d'une couche de molécules du liquide ou du gaz avec laquelle ils sont en contact. Vu que les forces d'attraction mises en jeu sont le plus souvent faibles, les phénomènes de surface sont en générale réversibles (il se forme rarement de véritables liaisons chimiques). Il faut distinguer l'adsorption comme phénomène superficiel de l'adsorption où l'attraction a lieu entre les molécules du corps absorbé et l'ensemble de la phase à l'intérieur de laquelle la substance se dilue (phénomène de profondeur) [70].

IV-4- Interface d'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface qui apparaît entre un solide et un liquide, ou un solide et un gaz. Pour toutes les surfaces le phénomène est général. La force qui garde une molécule adsorbée dépend de la structure spatiale de l'interface d'adsorbant. Comme le représente les schémas indicatifs suivants. [78] Ces diverses configurations laissent prévoir que l'équilibre d'adsorption mettra d'autant plus de temps à s'établir, que le mécanisme de mise en contact devra d'avantage faire appel à la diffusion [72].



-Figure (IV-1) Configuration possible de l'interface.

IV-5- Types des isothermes [73]

-Type I: Langmuir (logarithmique) courbe simple complète

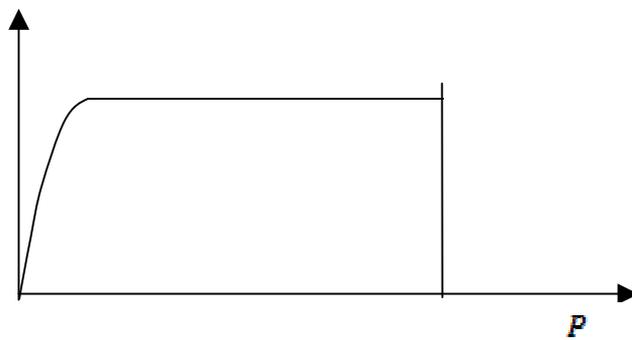


Figure (IV-2) Courbe d'isotherme du type I

P/P_0 : Pression relative

V : volume absorbé

-Type II: multicouche (multi layer), représente beaucoup de cas. Le point B a été pendant longtemps considéré comme le point où la monocouche est atteinte.

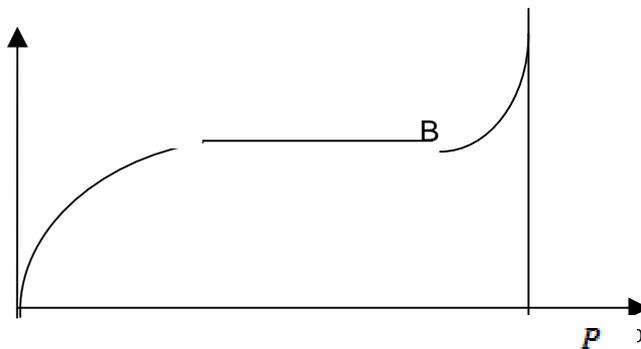


Figure (IV-3) Courbe d'isotherme du type II

-Type III: Il est caractérisé par une énergie d'adsorption égale ou plus petite que l'énergie de liquéfaction du gaz (ex. Azote absorbé sur de la glace).

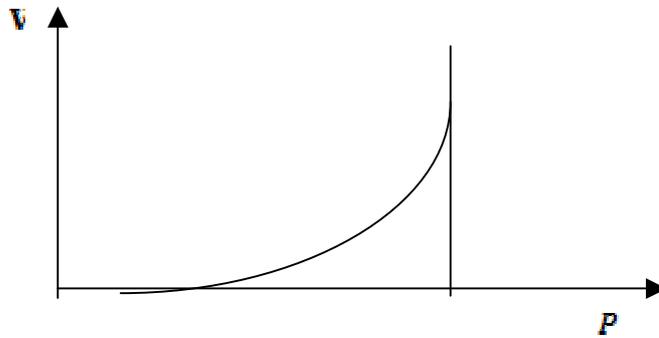


Figure (IV-4) Courbe d'isotherme du type III

-Type IV et V: Ces deux types correspondant à des phénomènes de condensation capillaire. Un plateau de saturation est atteint avant l'obtention de la pression de saturation (hystérésis affectés) montrant un retard ou une précocité [44]

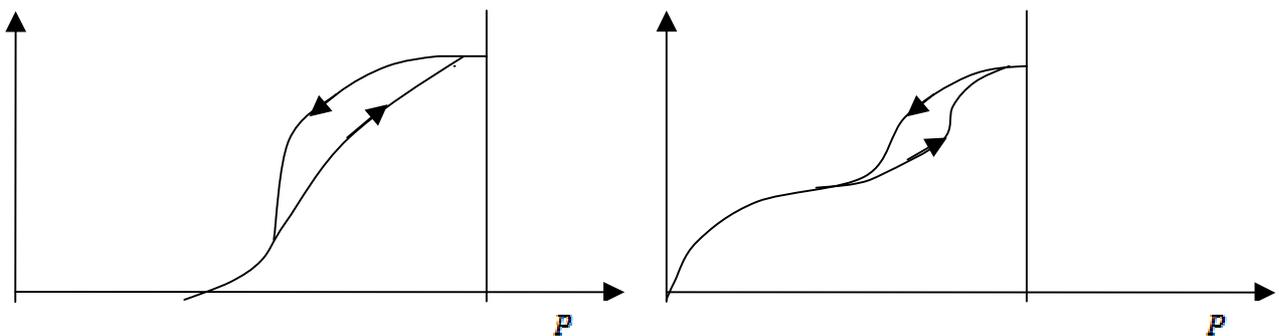


Figure (IV-5) Courbes d'isothermes du type IV et V

IV-6- Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption peut aide pour décrire un processus d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe présentant la relation entre la quantité d'adsorbat adsorbée par unité de masse d'adsorbant et la concentration d'adsorbat en solution. A partir des résultats d'essais en laboratoire successifs effectués à une température constante on peut obtenir une courbe représentative de ce type d'adsorption. Pour le faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau distillé traité, et après un temps de contact donné, on mesure la quantité d'impuretés adsorbées à l'aide de l'équation suivante [74]:

$$q = (C_0 - C)V \quad (\text{IV-1})$$

C_0 : concentration initiale d'impuretés (mg/L)

C : concentration finale d'impuretés (mg/L)

V : volume de la solution(L)

q : masse d'impuretés adsorbées (mg)

La relation entre l'adsorbant et l'adsorbat peut être définie par le rapport adsorbat/adsorbant(ou Q) qui représente la quantité d'adsorbat(en mg) fixée par l'adsorbant m en (g), donc on divisant l'équation par m on obtient:

$$Q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (\text{IV-2})$$

Un nombre conséquent d'auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu. Il s'agit de relation non cinétique, que l'on nomme isotherme.

En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité de substance: elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliquer pour toutes les formules d'isothermes.les trois isothermes les plus connues sont celles de **Langmuir**, de **Freundlich** et de **Brunauer-Emmett-Teller**(BET).

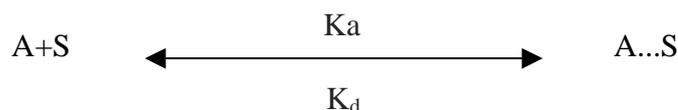
IV-6-1- Isotherme d'adsorption de Langmuir

C'est une équation semi-empirique dérivée d'un mécanisme cinétique proposé. L'isotherme de **Langmuir**, proposé en 1918, repose sur les quatre hypothèses indiquées ci-dessous :

- a- il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface d'adsorption.
- b- chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule; par conséquent, une seule couche de molécule peut être adsorbée.
- c- chacun de ces sites à la même affinité pour les impuretés en solution.
- d- l'activité au site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents.

-Démonstration cinétique(en équilibre) de l'isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir a été expliquée par la réaction d'adsorption d'un composé (A) sur une surface (S) et elle présente comme suivante :



Où: K_a et K_d sont les constantes respectives de vitesse d'adsorption et de désorption

Si: θ est le taux de recouvrement, ou d'occupation des sites, et P la pression partielle du soluté gazeuse à l'équilibre.

Le flux adsorbé est: $K_a P (1 - \theta)$ (IV.3)

Et le flux désorbé est: $K_d \theta$ (IV.4)

A l'équilibre: $K_a P(1 - \theta) = K_d \theta$ (IV.5)

$$\theta = \frac{K_a P}{(K_d + K_a)}$$
(IV.6)

La constante d'équilibre de la réaction étant: $K = \frac{K_a}{K_d}$, on a alors:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP}$$
(IV.7)

A l'équilibre d'adsorption la quantité Q_e adsorbée est:

$$Q_e = Q_{MAX} \frac{KP}{1 + KP} \quad (IV.8)$$

Où Q_{MAX} est la quantité maximale adsorbable.

Donc l'équation de Langmuir est semi-empirique provient d'un mécanisme cinétique proposé. Il est basé sur quatre hypothèses qui précèdent telle que: l'adsorption est monocouche.

L'équation de **Langmuir** est représentée donc comme suivante

$$Q = Q_{MAX} \left(\frac{KC_r}{1 + KC_r} \right) \quad (IV -9)$$

D'où : $Q = \frac{x}{m}$

Q : la capacité d'adsorption d'un adsorbant (mg/g).

x : la masse de l'adsorbat à la surface de l'adsorbant (mg).

m : la masse de l'adsorbant(g).

C_r : la concentration résiduelle du soluté à l'équilibre d'adsorption (mg/l).

Q_m : capacité maximale d'adsorption (mg/g).

K : la constante de l'équilibre d'adsorption.

On peut trouver la coefficient de régression(R^2) a partir d'équation de linéarisation de Langmuir qui représente comme suivante:

$$\frac{1}{q} = \left(\frac{1}{q_m K} \right) \left(\frac{1}{C_r} \right) + \frac{1}{q_m} \quad (IV -10)$$

$\frac{1}{q_m K}$: la pente de droite.

$\frac{1}{q_m}$: point d'ordonné lorsque $x = 0$.

Où q (mg/g) est le taux maximale de l'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant pour former une monocouche complète à la surface, tandis que K (L/mg) est la constante de Langmuir liée à l'affinité des sites de liaison est donc liée à l'énergie d'adsorption.

IV-6-2- Isotherme de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich a été représentée la première fois en 1926, elle est une isotherme empirique basée sur l'adsorption sur des surfaces hétérogène. Il est présumé que plus de sites de fixation sont occupés, plus la liaison diminue avec l'augmentation du taux d'occupation du site. L'isotherme est exprimée comme suit:

$$Q = K C^n \quad (\text{IV -11})$$

Puisque que K (mg/g (1/mg)^{1/n}) et n sont des constantes relatives d'isotherme de Freundlich liées à la capacité d'adsorption, K peut être défini comme le coefficient d'adsorption ou de la distribution et représente la quantité de l'adsorbat sur la quantité adsorbant pour une unité de concentration d'équilibre. Une valeur de $1/n$ inférieur à 1 indique une isotherme normale de Langmuir tandis que $1/n$ au dessus de 1 indique une coopération d'adsorption .

Cette isotherme s'applique partout sauf dans le cas de concentration limitée donc la saturation totale de la surface par les molécules adsorbées est impossible.

Les conditions principales pour appliquer le modèle de Freundlich sont les suivantes:

- cette isotherme est suivie sauf pour des concentrations modérées.
- la surface d'adsorbant ne se sature jamais.
- l'opération est réversible.
- il y a une désorption quand la concentration diminue,
- la concentration dans l'adsorbant varie moins vite par rapport à la concentration dans la solution: elle est plus intense pour les diluées que pour des solutions concentrées.
- les équilibres successifs des échanges des cations s'effectuent suivant la relation de **Freundlich**.

Cette isotherme peut s'utiliser comme une bonne description analytique des isothermes d'adsorption pour les ions et elle-même adopte l'adsorption multicouche. On utilise souvent

l'équation de Freundlich quand celle de Langmuir n'est pas applicable. L'équation ci-dessous apparaît selon la linéarisation de Freundlich ou bien sa forme logarithmique:

$$\text{Log } Q = \text{Log } K + \left(\frac{1}{n} \right) \text{Log } C \quad (\text{IV -12})$$

Q : la capacité d'adsorption.

C_r : concentration en équilibre d'adsorbant en solution.

K : caractérise le pouvoir adsorbant du support.

$1/n$: est l'affinité du soluté pour l'adsorbant et représente la pente de droite.

Cette dernière équation est celle d'une droite (ordonnée: $\text{Log } Q$; abscisse: $\text{Log } C$).

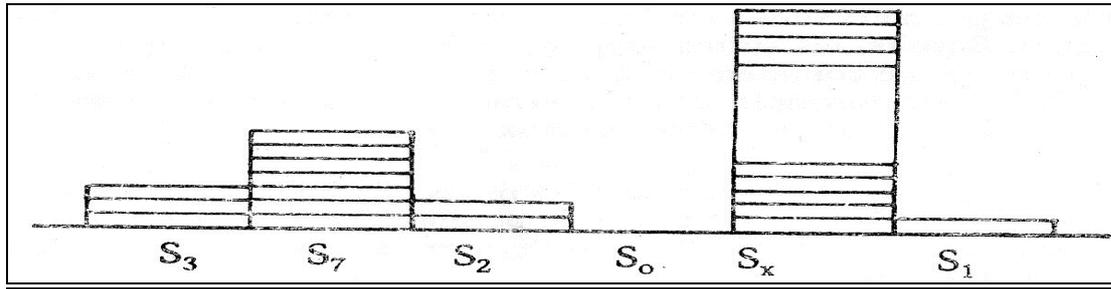
IV-6-3- Isotherme d'adsorption de B.E.T

Cette théorie a été découverte avant la seconde guerre mondiale en 1938 par Stephen BRUNAUER, Paul Hugh EMMET et Edward TELLER qui proposent une théorie portant leur nom (B.E.T); cette théorie provient du modèle de Langmuir de la monocouche idéale et localisée.

Pour le modèle de B.E.T en multicouche il faut premièrement respecter des hypothèses proposant, ces principales hypothèses sont les suivantes:

- a- on considère que chaque centre d'adsorption peut fixer seulement une molécule de gaz ou une molécule de liquide et que les sites d'adsorption sont identiques et la chaleur d'adsorption est indépendante du degré du recouvrement.
- b- les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.
- c- la théorie de B.E.T admet que tout point à la surface d'un solide ait la même affinité pour le liquide ou le gaz. [73]

Démonstration cinétique(en équilibre) de l'isotherme de B.E.T



-figure (IV-6) Empilement des couches de différentes épaisseurs.

A l'équilibre, avec la démonstration de **Langmuir** pour la première couche, on peut écrire une équation à partir de l'égalité de la vitesse de condensation à la surface nue (S_0) et la vitesse d'évaporation de surface de première couche (S_1) qui se présente sous l'équation suivante:

$$a_1 P S_0 = b_1 S_1 e^{\frac{-E_1}{RT}} \tag{IV -13}$$

a et b : coefficients de proportionnalité respectives pour l'adsorption et la désorption.

E_1 : la chaleur d'adsorption de première couche.

P : la pression.

On respecte les règles d'hypothèses que a, b et E ne sont pas dépendants des molécules adsorbées présentes dans la première couche.

A l'équilibre, la même égalité fonctionne pour la première et la deuxième couche donc on peut écrire:

$$a_2 P S_1 = b_2 S_2 e^{\frac{-E_2}{RT}} \tag{IV -14}$$

couche 3:

$$a_3 P S_2 = b_3 S_3 e^{\frac{-E_3}{RT}} \tag{IV -15}$$

couche x:

$$a_x P S_{x-1} = b_x S_x e^{\frac{-E_x}{RT}} \tag{IV -16}$$

la surface totale d'adsorbant, donnée par:

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} S_i \tag{IV -17}$$

Et le volume totale adsorbé V , il peut s'écrire:

$$V = V_0 \sum_{i=0}^{\infty} i . S_i \tag{IV -18}$$

Où V_0 est le volume d'adsorbant à une surface de 1 cm² d'adsorbant, recouvert d'une monocouche. Ceci permet d'écrire:

$$\frac{V}{A . V_0} = \frac{V}{Vm} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i . S_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i} \tag{IV -19}$$

V_m : volume a été adsorbé par toute la surface qui recouverte d'une monocouche.

On fait l'hypothèse, à partir de la deuxième couche donc E est égale à la chaleur de liquéfaction E_L :

$$E_1 = E_2 = E_3 = \dots = E_L \tag{IV -20}$$

et également : $b_2 a_2$

$$\frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \frac{b_4}{a_4} = \dots = \frac{b_i}{a_i} = g \tag{IV -21}$$

On peut écrire les surfaces S_i en fonction de S_0 , donc:

$$S_1 = x S_0 \tag{IV -22}$$

$$S_2 = x S_1 \tag{IV -23}$$

$$S_3 = x S_2 = x^2 S_1 \tag{IV -24}$$

$$S_i = x S_{i-1} = x^{i-1} S_1 = y x^{i-1} S_0 = C x^i S_0 \tag{IV -25}$$

Et on compte que:

$$y = \frac{a_1}{b_1} P e^{\frac{E_L}{RT}} \tag{IV -26}$$

Et:

$$x = \frac{P}{g} e^{\frac{E_L}{RT}} \tag{IV -27}$$

$$C = \frac{y}{x} = \frac{a_1}{b_1} g e^{\frac{E_L - E_{1L}}{RT}} \tag{IV -28}$$

V_m peut s'écrire sous la forme suivante:

$$V_m = V_0 \sum_{i=0}^i S_i = V_0 (S_0 + S_1 + \dots + S_i) \tag{IV -29}$$

$$V_m = V_0 (S_0 + C x S_0 + C x^2 S_0 + \dots + C x^i S_0) \tag{IV -30}$$

$$V_m = V_0 (S_0 + C S_0 (x + x^2 + x^3 + \dots)) \tag{IV -31}$$

$$V_m = V_0 S_0 \left(1 + C \sum_{i=1}^{\infty} x^i \right) = V_0 S_0 \left(1 + \frac{C x}{1-x} \right) \tag{IV -32}$$

A partir de la relation (III-18), on peut trouver que:

$$V = V_0 (S_1 + 2 S_2 + 3 S_3 + \dots) \tag{IV-33}$$

$$V_m = V_0 (C x S_0 + 2 C x^2 S_0 + 3 C x^3 S_0 + \dots) \tag{IV -34}$$

$$V_m = V_0 [C x S_0 (1 + 2 x + 3 x^2 + \dots)] \tag{IV -35}$$

$$V = V_0 \left(\frac{C x S_0}{(1-x)^2} \right) \tag{IV -36}$$

Avec la corporation cette équation dans l'équation (III-19); on aura:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C S_0 \sum_{i=0}^{\infty} i \cdot x^i}{S_0 (1 + \sum_{i=1}^{\infty} [x^i])} \quad (IV -37)$$

Il vient:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{V_0 \left(\frac{CxS_0}{(1-x)^2} \right)}{V_0 S_0 \left(1 + c \frac{X}{1-X} \right)} \quad (IV -38)$$

$$\frac{V}{V_m} = \frac{Cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (IV -39)$$

Lorsque $P=P_0$ (pression de saturation de vapeur), donc $V=\infty$ (toutes les couches d'adsorption), donc, on peut écrire que:

$$\frac{P_0}{g} e^{\frac{E}{RT}} = 1 \quad (IV -40)$$

D'après les deux équations(III-27) et (III-40), on a:

$$X = \frac{P}{P_0} \quad (IV -41)$$

On remplace ce résultat dans l'équation (III-39), on a:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \left(\frac{P}{P_0} \right)}{\left(1 - \left(\frac{P}{P_0} \right) \right) \left(1 + (C - 1) \left(\frac{P}{P_0} \right) \right)} \quad (IV -42)$$

Cette équation concerne les gaz mais pour des liquides on peut la convertir comme suit:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{K \left(\frac{C}{C_0} \right)}{\left(1 - \left(\frac{C}{C_0} \right) \right) \left(1 + (K - 1) \left(\frac{C}{C_0} \right) \right)} \quad (IV -43)$$

Cette dernière découle de l'équation de Langmuir et on peut l'écrire sous d'autres formes (linéarisation de B.E.T avec laquelle on peut trouver les caractères d'isotherme de B.E.T; à l'aide de la pente de droite et l'intersection de courbe et la droite d'ordonné), et elle est représentée selon l'équation suivante:

$$\frac{1}{V \left[\left(\frac{C_0}{C} \right) - 1 \right]} = \frac{K - 1}{V_m K} \left(\frac{C}{C_0} \right) + \frac{1}{K V_m} \quad (IV -44)$$

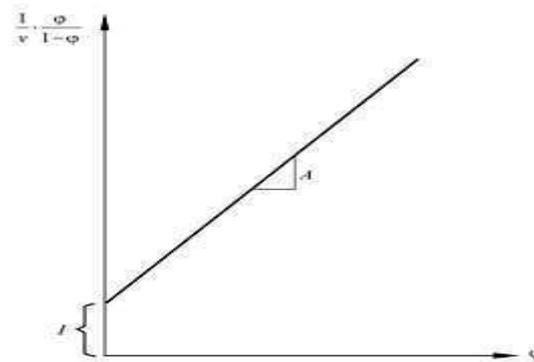


Figure (IV-7) Représentation de l'équation de linéarité de B.E.T.

K : est une constante relative au phénomène d'adsorption/désorption pour un liquide.

V : est la quantité adsorbée.

V_m : est la quantité quand la monocouche est atteinte totalement (saturation), quand l'adsorption du soluté est très importante.

$\square = \frac{C}{C_0}$: est la concentration réduite. C est la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre, et C_0 est la concentration initiale dans le solvant, à la même température.

$A = K - 1 / V_m K$: la pente de droite.

IV-7- Facteurs influençant sur l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbat et un adsorbant dépend de nombreux facteurs qui sont présentés dans les points suivants:

IV-7-1- Effet de la nature de l'adsorbat

La règle de **Lundelinus** dit que la substance est mieux adsorbée lorsque celle-ci est moins soluble dans le solvant. [72]

IV-7-2- Effet de la concentration

L'adsorption augmente avec l'augmentation de la substance. Toutefois, cette augmentation n'est pas proportionnelle à la concentration sur même substance. [60]

IV-7-3- Effet de la nature de l'adsorbant

Tous les solides sont des adsorbants potentiels [72]

IV-7-4- Effet du pH

Une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre, ainsi l'adsorption est à sa valeur maximale au point isoélectrique puisque les liaisons avec l'eau y sont minimum.[75]

IV-7-5- Effet de la polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'adsorbant ou pour le solvant avec lequel il entretient la polarité [57]

IV-7-6- Effet de la température

Le phénomène d'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit lors d'une baisse de température et sa vitesse est une fonction du type d'**Arrhenius**. La hausse de la température provoque donc la désorption.[75]

IV-7-7- Effet des ions adsorbés (ou mélange)

Une des caractéristique de l'adsorption est la sélectivité qui comprend en ce qu'un adsorbant adsorbe des ions (ou substance) de préférence à tous les autres, sachant que toutes les

autres conditions sont égales. La règle est justifiée d'après laquelle les ions formant avec l'ion à charge opposée du réseau sont particulièrement bien adsorbés par les adsorbants à réseau cristallin ionique que l'ion à charge opposée soit composés difficilement solubles ou peu dissociés [71].

IV-7-8- Effet de la surface spécifique

La quantité de substance adsorbée est proportionnelle à la surface du solide adsorbant non pas au son volume. Un adsorbant doit donc présenter une grande surface sous un petit volume: c'est le cas des poudres très fines comme le noir de platine ou les charbons actifs où la capacité d'adsorption a augmenté après un nettoyage à la vapeur et où la surface spécifique peut alors atteindre 1000 à 1500 m²/g [69].

IV-8- Les applications de l'adsorption en phase liquide

On peut distinguer deux parties des applications de l'adsorption en phase aqueuse : la première c'est le traitement des solutions diluées et la deuxième c'est le fractionnement des mélanges liquides.

Les applications industrielles se rapportant aux traitements des solutions diluées (purification et extraction) sont nombreuses. Les traitements les plus importants en tonnage concernant:

-la décoloration des jus sucrés.

-la purification de divers produits pétroliers de matières grasses animales et végétales.

-le traitement des eaux (élimination des métaux lourds, des odeurs, de la matière organique,....etc.[76,77]

-la dessiccation des produits organiques industriels [70]

MATERIELS ET METHODES

V-1- Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est réalisée à l'aide d'un appareil conçu au sein du laboratoire LCME à l'université de Savoie, France. Les paramètres utilisés sont une montée en température de 4 °C par minute sur une plage de 25 °C à 1200 °C avec une prise de résultat toutes les 30 secondes.

Cette analyse nous renseigne sur la stabilité thermique (argile + liquide ionique) ainsi que sur le pourcentage de matière organique et d'eau intercalée. [79]



Figure (V-1) Représentation du dispositif de l'Analyse Thermogravimétrique

V-2- Spectrophotométrie

V-2-1- Spectrophotométrie d’absorption dans l’ultraviolet et le visible

La Spectrophotométrie d’absorption dans l’ultraviolet et le visible est une méthode d’analyse largement exploitée en analyse quantitative, depuis fort longtemps.

V-2-2- Le domaine spectral UV-VIS

Ce domaine spectral est divisé en trois plages de longueurs d’onde appelées :

- proche UV (185-400 nm).
- VISIBLE (400-700 nm).
- très proche infrarouge (700 -1100 nm).

La plupart des spectromètres vont de 185 à 900 nm.

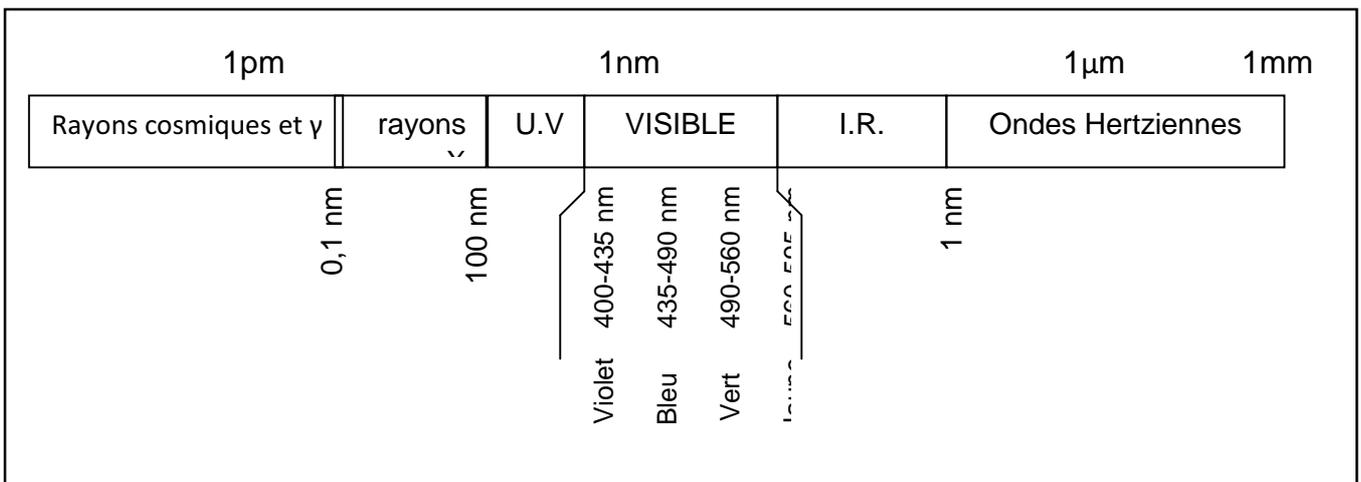


Figure (V-2) Représente le domaine spectral UV-VIS

V-2-3- Analyse quantitative (Loi de l'absorption moléculaire (loi de Beer-Lambert))

Les mesures de l'UV/visible reposent sur la loi de Beer et Lambert qui relie dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution.

Loi de Beer- Lambert : $A = \epsilon \cdot l \cdot c$

A : désigne l'absorbance (paramètre optique sans dimension).

ϵ : Coefficient d'absorption moléculaire ($\text{l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

l : l'épaisseur de la solution traversé ou trajet optique (cm).

c : la concentration molaire de l'échantillon dans la solution (mol/l).

$$\text{Ou : } A = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad \text{et} \quad T = \frac{I}{I_0}$$

D'où : **I_0** : intensité de faisceau lumineux incident (avant l'absorption).

I : intensité de faisceau lumineux sortant (après l'absorption).

T : transmittance (sans dimension).

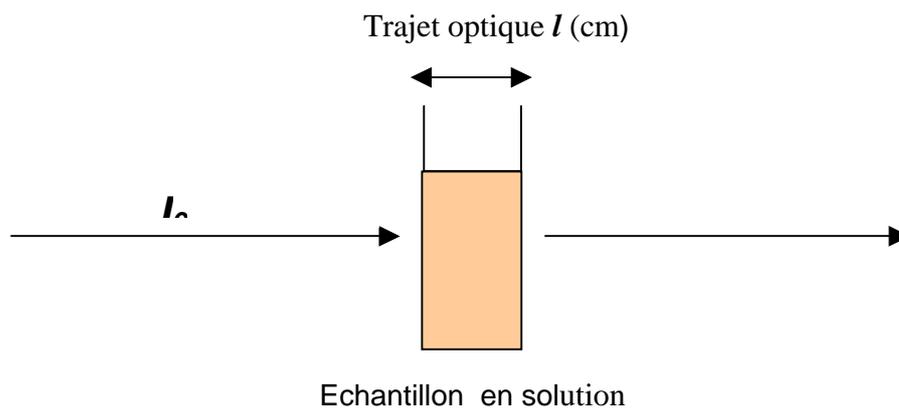


Figure (V-3) Représente le trajet optique

Appareillage que nous avons utilisé est :

V-2-4-- Spectrophotométrie UV. Visible

L'appareil utilisé est un spectromètre SHIMADZU 1650 PC. Son principe de travail est le même que celui des spectromètres à double faisceau. Cet appareil allie une technologie avancée à un logiciel de traitement performant (UV. Probe).

-Mode opératoire

1-Préparation l'échantillonnage

-Mettre 0.05 g d'argile (Montmorillonite soit Bentonite) dans des tubes de 30 ml avec différentes concentrations de liquides ioniques en utilisant l'eau UHQ ($v_{exp} = 25$ ml)



-Laisser le mélange (Argile-Liquide ionique) en contact sous l'agitation à l'aide d'un barreau aimant et un agitateur de 15 postes THERMO-VARIOMAG à 300 tours/min pendant 24 H à la température ambiante (20-22 °C).



2-La séparation

-Faire la séparation à l'aide de centrifugeuse de quatre postes (MSE made in England) de 3000 tours/min pour récupérer la solution et l'argile également.



3-Dosage

-Faire le dosage à l'aide de spectrophotomètre UV-Visible VARIAN-50 SCAN.



PARTIE EXPERIMENTATION

Expérimentation

VI-1- Préparation des Argiles

VI-1-1- Lavage (élimination des sels résiduel) [80]

Nous introduisons l'argile dans de l'eau, puis nous agitons le tout à l'aide d'un agitateur et d'un barreau aimanté, et ceci afin d'enlever les impuretés. La centrifugeuse nous permet de récupérer l'argile et la solution pour mesurer leurs pH. Nous répétons ce mode opératoire jusqu'à ce que le PH soit constant.

VI-1-1-1- Lavage de la montmorillonite

Tableau (VI-1) Lavage de la montmorillonite_

Lavage	Tours/min	Temps d'agitation (min)	PH de l'eau avant lavage et sa température	PH de l'eau après lavage et sa température	L'eau (L)
1	300	310	5,90 a 20,0 C°	9,40 a 19,6 C°	1,0
2	300	180	5,92 a 20,2 C°	8,59 a 19,5 C°	0,5
3	300	750	5,78 a 19,8 C°	7,71 a 19,3 C°	0,4
4	300	180	5,70 a 19,9C°	7,24 a 19,3 C°	0,4
5	300	840	5,70 a 20,2C°	7,19 a 19,2 C°	0,4

VI-1-1-2- Lavage de la bentonite

Tableau (VI-2) Lavage de la Bentonite

Lavage	Tours/min	Temps d'agitation (min)	PH de l'eau avant lavage et sa température	PH de l'eau après lavage et sa température	L'eau (L)
1	300	840	5,76 a 19,8 C°	10,29 a 18.5 C°	0,25
2	300	240	5,70 a 20 C°	9,68 a 19,1 C°	0,25
3	300	930	5,71 a 20,0 C°	9,54 a 20,0 C°	0,25
4	300	240	5,70 a 20,2 C°	9,42 a 20,7 C°	0,25

Vi-1-2- Séchage

Après lavage, nous avons mis l'argile mouillée dans le four à la température 230°C pendant 24 heures.

VI-1-3- Broyage

A l'aide d'un mortier et pilon agate, nous avons broyé la montmorillonite et Bentonite séchées.

VI-2-Analyse de l'interaction Liquides ioniques argiles

Dans notre travail, nous avons mis en évidence l'interaction de trois types de liquides ioniques à savoir: le BMImCl, OMImCl et OPyrBr avec les deux types d'argiles que nous avons citées auparavant.

VI-2-1- Interaction Liquide ionique BMImCl argiles

Avant d'entamer notre travail, nous avons représenté en premier lieu le tableau (V-3) et la droite d'étalonnage donnant la concentration de BMImCl en fonction de l'absorption schématisée dans la figure (V-1).

Tableau (VI-3) Concentration de BMImCl en fonction de l'absorption

C(mM)	ABS (211.1nm)
0	0
0,1	0,469
0,2	0,913
0,3	1,323
0,4	1,720

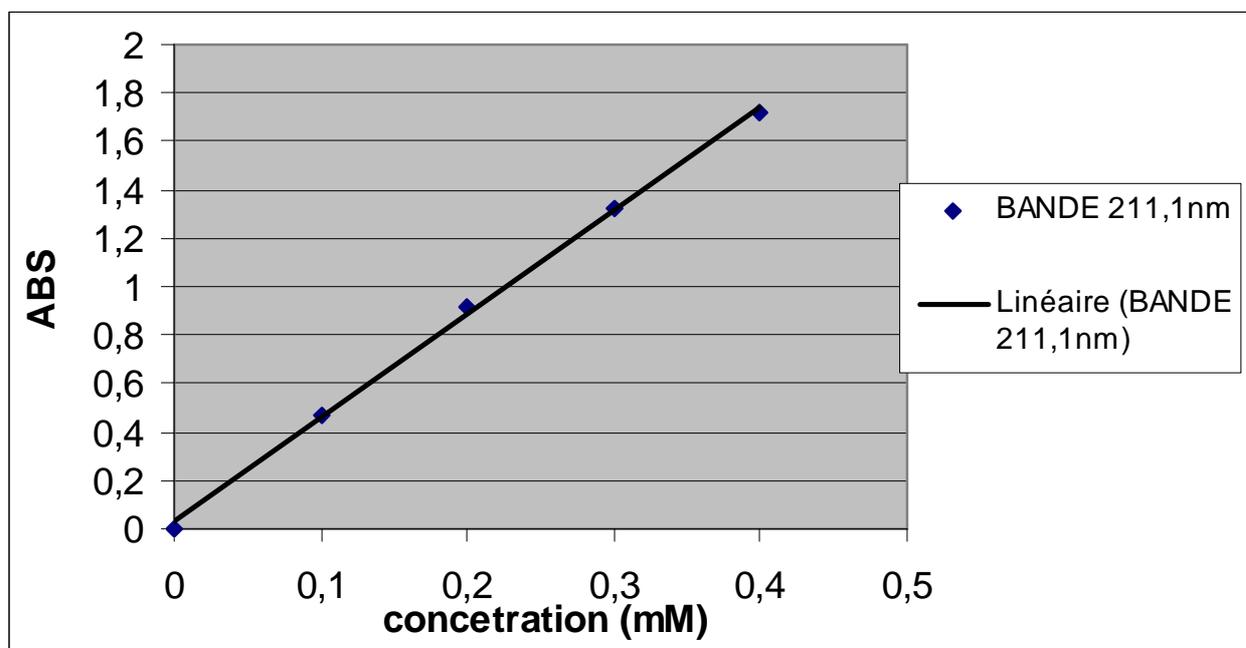


Figure (VI-1) Concentration de BMImCl en fonction de l'absorption [81,82]

Ensuite, nous avons mis 0,05 g d'argile (les deux types) dans des tubes de 30 ml avec différentes concentrations de LI pour former des solutions de 25 ml avec l'eau UHQ [5].

VI-2-1-1-1- Interaction Liquide ionique BMImCl montmorillonite

Concentration de saturation de la montmorillonite

La capacité d'échange cationique de montmorillonite est de 119 meq/100 g d'argile [84,85] et la masse molaire de BMImCl est de 174,67 g/mole donc 10.4 mg de LI s'adsorbe dans 0,05 g d'argile, donc la concentration de saturation est de 2.38 mM ($v_{exp}= 25$ ml).

Nous représentons un tableau récapitulatif qui regroupe les grandeurs chimiques de ces espèces:

Tableau (VI-4) Grandeurs chimiques de l'interaction BMImCl- montmorillonite

Cin(mM)	ABS	Cr(mM)	Ceq(mM)	Cinterc(mM)	m(mg)	qe(mmole/100g)
0	0	0	0	0	0	0
0,5	0,42	0,09170936	0,09170936	0,40829064	1,78290314	20,4145319
1,5	1,013	0,22980904	0,22980904	1,27019096	5,54660639	63,5095482
2	2,3	0,52952958	0,52952958	1,47047042	6,42117672	73,5235212
2,5	2,018	0,46385654	0,92771309	1,57228691	6,86578387	78,6143456
3	1,9457	0,4470191	1,34105729	1,65894271	7,24418808	82,9471355
4	1,8912	0,43432697	2,17163484	1,82836516	7,98401357	91,418258
5	1,975	0,45384257	3,176898	1,823102	7,96103067	91,1551001
6	1,995	0,45850023	4,1265021	1,8734979	8,18109697	93,6748952

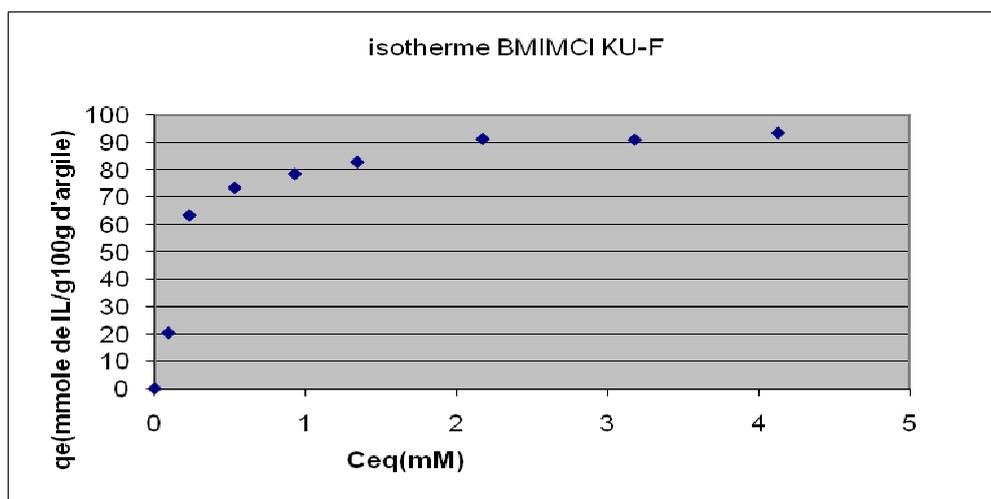


Figure (VI-2) Représentation de q_e (mmole/100g) en fonction de C_{eq} (mM) pour le BMImCl-montmorillonite

VI-2-1-1-2- Interaction Liquide ionique BMImCl Bentonite

Concentration de saturation de la Bentonite

La capacité d'échange cationique de la bentonite est de 78 meq/100 [85,80] d'argile et la masse molaire de BMImCl est de 174,67 g/mole donc 6,8 mg de LI qu'adsorbe dans 0,05 g d'argile, donc la concentration de saturation est de 1,56 mM dans 25 ml.

Nous représentons aussi un tableau récapitulatif qui regroupe les grandeurs chimiques de ces espèces :

Tableau (VI-5) Grandeurs chimiques de l'interaction BMImCl-Bentonite

Cin(mM)	ABS	Cr(mM)	Ceq(mM)	Cinterc(mM)	m(mg)	qe(mmole/100g)
0	0	0	0	0	0	0
0,25	0,542	0,120	0,120	0,130	0,567	6,494
0,5	0,814	0,183	0,183	0,316	1,382	15,827
1,5	1,534	0,351	1,053	0,447	1,950	22,329
2	1,353	0,309	1,545	0,455	1,987	22,753
2,5	1,273	0,290	2,032	0,467	2,041	23,374
3	0,946	0,214	2,570	0,429	1,876	21,476

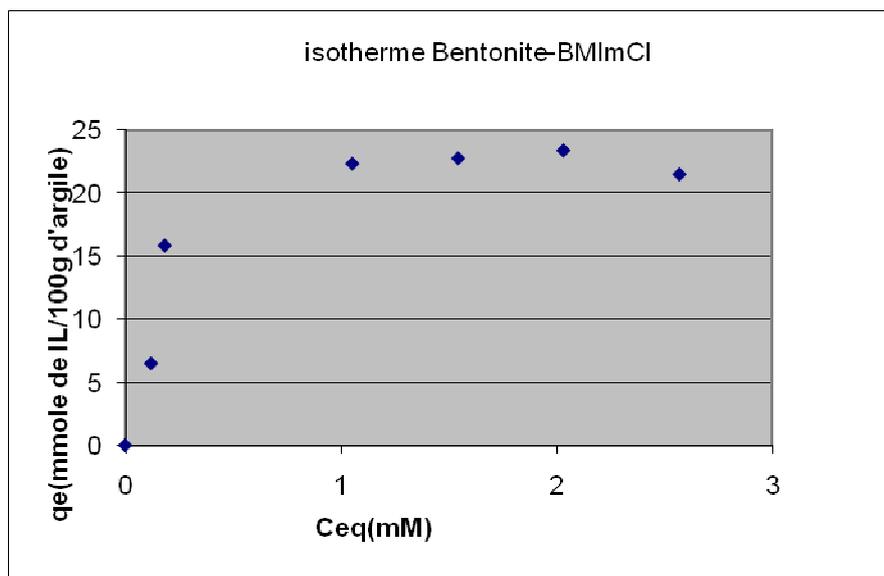


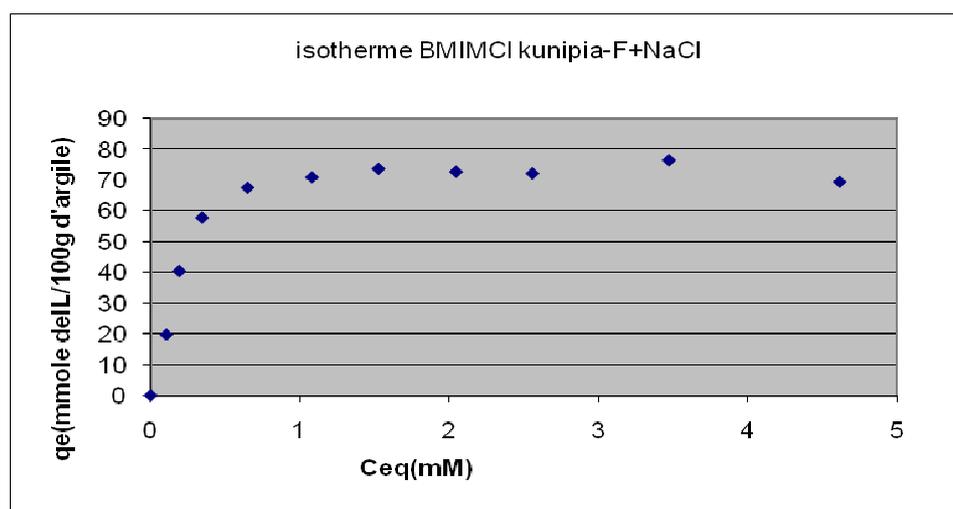
Figure (VI-3) Représentation de q_e (mmole/100g) en fonction de C_{eq} (mM) pour le BMImCl-Bentonite

Nous remarquons que l'adsorption de la Montmorillonite qui vaut 92 mmole de LI/100 g d'argile est très importante par rapport à celle de la Bentonite qui vaut 23 mmole de LI/100 g d'argile.

VI-2-1-2- Analyse de l'addition de NaCl avec le liquide ionique et son interaction avec l'argile Nous utilisons une concentration de NaCl de 0,1 M. VI-2-1-2-1- La montmorillonite

Tableau (VI-6) Grandeurs chimiques de l'interaction BMImCl- montmorillonite en présence de NaCl

Cin(mM)	ABS	Cr(mM)	Ceq(mm)	Cinterc(mM)	m(mg)	qe(mmole/100g)
0,5	0,476	0,105	0,105	0,395	1,726	19,762
1	0,848	0,191	0,191	0,809	3,531	40.431
1,5	1,502	0,344	0,344	1,156	5,049	57.816
2	1,419	0,324	0,649	1,351	5,901	67.564
2,5	1,185	0,270	1,079	1,420	6,203	71.027
3	1,117	0,254	1,524	1,476	6,445	73.791
3,5	1,123	0,255	2,043	1,457	6,361	72.829
4	1,123	0,255	2,554	1,446	6,313	72.287
5	1,09	0,248	3,468	1,532	6,688	76.581
6	1,126	0,256	4,610	1,39	6,069	69,488

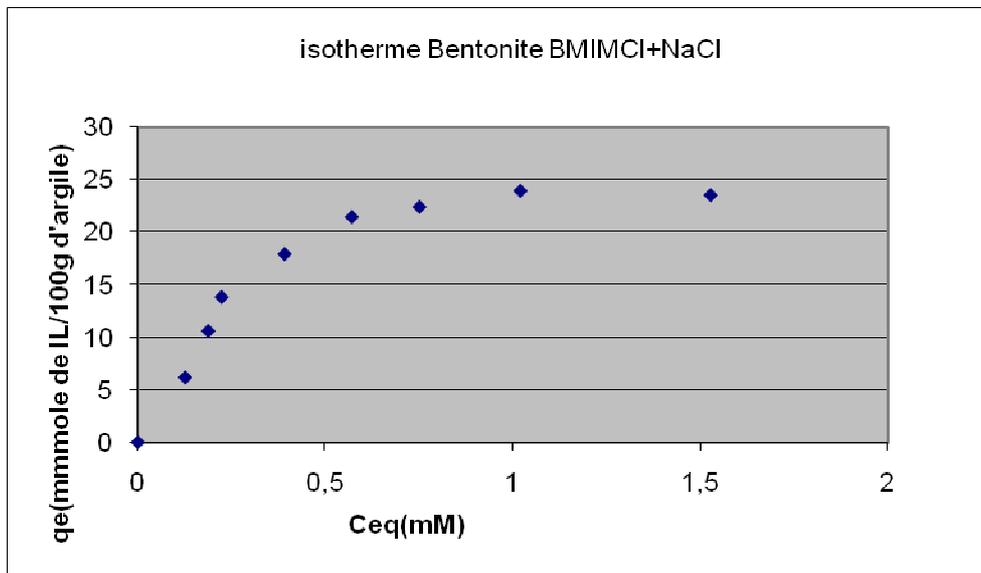


Figure(VI-4) Représentation de q_e (mmole/100g) en fonction de C_{eq} (mM) pour le BMImCl- montmorillonite en présence de NaCl

VI-2-1-2-2- La Bentonite

Tableau (VI-7) Grandeurs chimiques de l'interaction BMImCl-Bentonite en présence de NaCl

Cin(mM)	ABS	Cr(mM)	Ceq(mM)	Cinterc(mM)	m(mg)	qe(mmmole/100g)
0	0	0	0	0	0	0
0,25	0,570	0,127	0,127	0,123	0,539	6,165
0,40	0,834	0,188	0,188	0,212	0,925	10,588
0,50	0,987	0,224	0,224	0,276	1,206	13,805
0,75	1,710	0,392	0,392	0,358	1,563	17,884
1,00	1,253	0,2857	0,571	0,429	1,872	21,419
1,20	1,103	0,251	0,752	0,448	1,955	22,373
1,50	1,123	0,255	1,022	0,478	2,089	23,902
2,00	1,121	0,255	1,530	0,470	2,053	23,500
12,00	0,853	0,192	9,627	2,373	10,361	29,642

Figure (VI-5) Représentation de q_e (mmole/100g) en fonction de C_{eq} (mM) pour le BMImCl-Bentonite en présence de NaCl

Nous remarquons que l'adsorption de la montmorillonite qui vaut 72 mmole de LI /100 g d'argile est très importante par rapport à celle de la Bentonite qui vaut 23 mmole de LI/100 g d'argile présence de NaCl.

Nous pouvons résumer tous les isothermes en traçant le graphe suivant voir figure (VI-6).

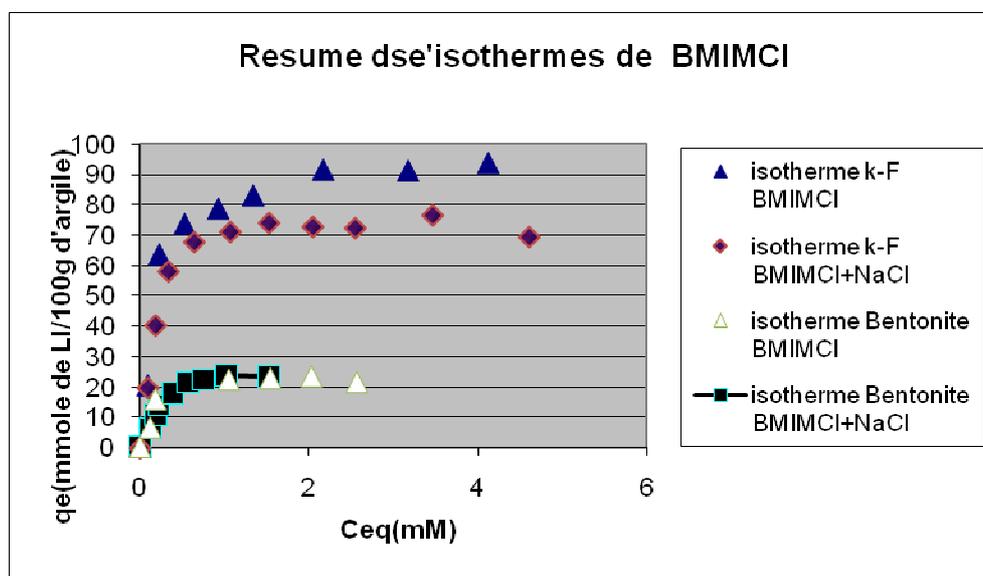


Figure (VI-6) Représentation de q_e (mmole/100g) en fonction de C_{eq} (mM) pour différents isothermes sans et en présence de NaCl pour le BMImCl

Si nous comparons les deux isothermes à savoir la montmorillonite et la Bentonite, nous remarquons, que l'interaction avec la montmorillonite qui est égale à 92 mmole de LI/100g d'argile est beaucoup plus importante que la Bentonite qui est égale à 23 mmole de LI/100g d'argile. Nous constatons l'abaissement de la capacité d'échange cationique de la montmorillonite à cause des cations Na^+ qui sont occupés par les sites des échanges cationiques (anions). Par contre, pour la bentonite la présence de NaCl n'a presque aucun effet sur la capacité d'échange.

VI-2-1-3- Analyse thermogravimétrique

VI-2-1-3-1- préparation de l'argile pour l'ATG Après la séparation des argiles et les solutions des IIs, nous avons mis l'argile dans un four à $80^\circ C$ pendant 24 heures, puis nous l'avons conservé dans un dessiccateur sous Ar [86].

VI-2-1-3-1-1- ATG de la montmorillonite Nous avons fait l'analyse thermogravimétrique pour confirmer la quantité qui a interagit avec le MMT. Nous remarquons que la perte de masse est d'environ 12 % de IL qui a déjà interagit par rapport à

100 % de l'argile, donc 78,07 mmole de IL dans 100gramme d'argile comme est représenté dans la figure (IV-7) suivante :

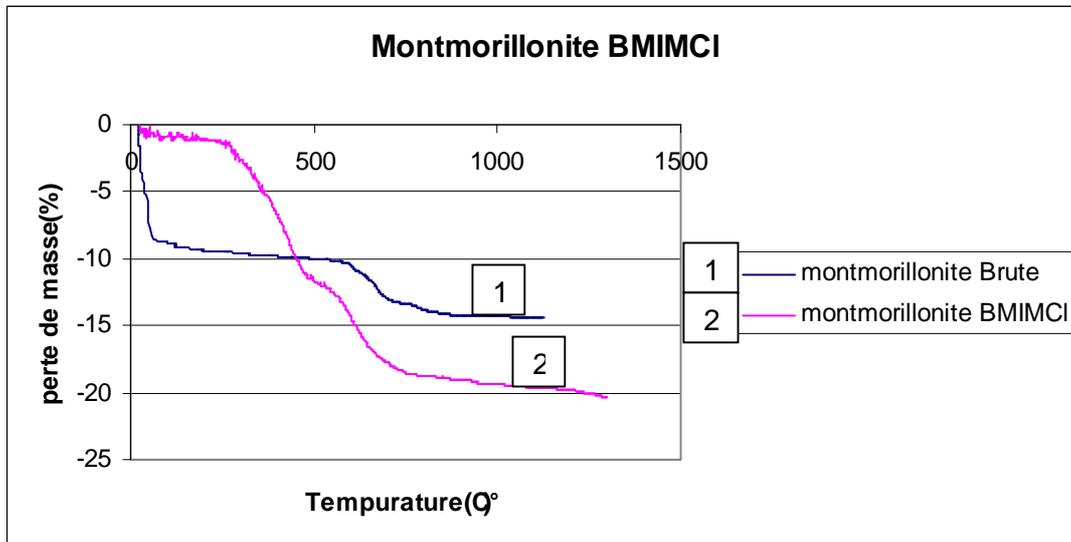


Figure (IV-7) Représentation de la perte de masse(%) de la montmorillonite en fonction de la température (°C) à l'état brute et avec le BMImCl

VI-2-1-3-1-2- ATG de la Bentonite On a fait l'analyse thermogravimétrique pour confirmer la quantité qui a interagit avec le MMT. Nous avons remarqué que la perte de masse est d'environ 8 % de IL qui a déjà interagit par rapport à 100 % de l'argile donc 49,78 mmole de IL dans 100 gramme d'argile comme est représenté dans le schéma de la figure (V-8) suivante

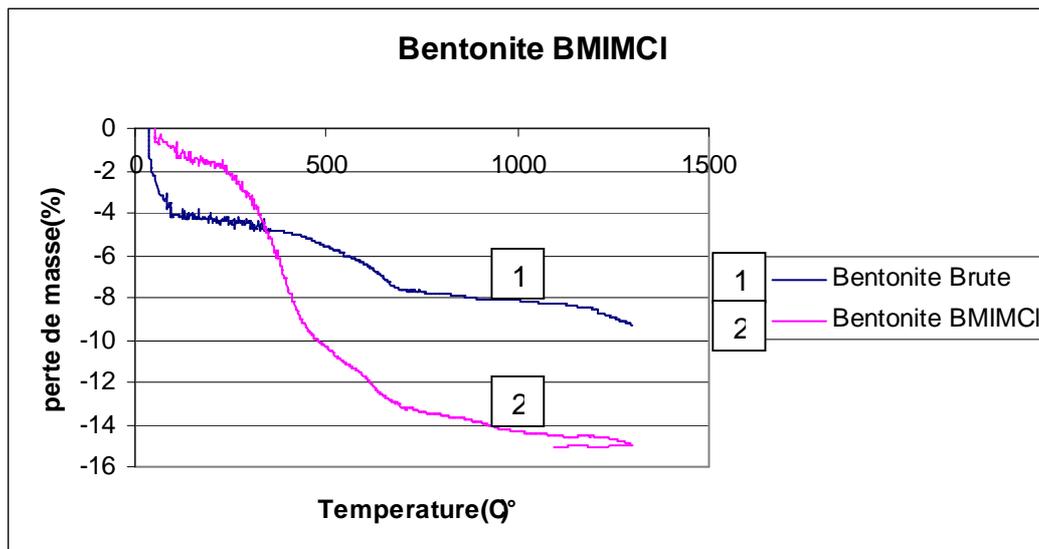


Figure (VI-8) Représentation de la perte de masse (%) de la Bentonite en fonction de la température (°C) à l'état brute et avec le BMIMCl

Nous distinguons trois grandes parties de la variation des paliers de perte de la masse de l'argile en fonction de l'augmentation de la température de l'ATG :

1-De 0 °C jusqu'à 250 °C, la petite variation prouve l'existence de trace d'eau dans l'argile.

2-De 250 °C jusqu'à 550 °C, c'est la partie la plus importante qui prouve l'existence de IL .

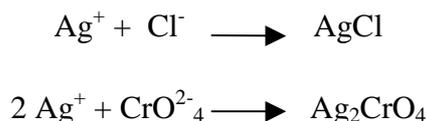
3-Au delà de 550 °C, la variation indique que l'eau cristalline se situe au niveau des feuillets argileux .

Nous remarquons une perte de masse d'environ 12 %, donc il y'a eu 78,07 mmole de LI qui a interagit avec 100gramme de montmorillonite, et 8 % pour la Bentonite, donc il y'a eu 49,7807 mmole de LI qui a interagit avec 100 gramme de Bentonite.

VI-2-1-4- Dosage de chlore**VI-2-1-4-1- Principe du dosage (dosage de mohr) [87]**

Les ions chlorures sont dosés par les ions argent en présence d'ions chromate qui servent d'indicateur de fin de réaction grâce à l'apparition de la coloration rouge du chromate d'argent.

Deux réactions sont envisagées



Nous avons mis une quantité connue (volume) de LI (Cl⁻), et nous avons additionné de l'AgNO₃ de concentration et de volume connu jusqu'à l'indication du chromate d'argent (apparition de la couleur rouge). Nous avons fait le même travail avant et après l'échange.

VI-2-1-4-2- Dosage**VI-2-1-4-2-1- Avant échange pour la montmorillonite**

Pour une quantité de 5 ml de LI, nous avons besoin de 4,95 ml de AgNO₃ dont la concentration est de 0,02995 M. La concentration de Cl⁻ est de 0,02965 M qui a précipité en ajoutant la quantité qui reste quand la couleur rouge apparaît et qui vaut 0,941 10⁻⁵ M.

VI-2-1-4-2-2- Après échange pour la montmorillonite

Pour une quantité de 5 ml de LI, nous avons besoin de 4.95 ml de AgNO₃ dont la concentration est de 0.2995 M. La concentration de Cl⁻ après interaction est de 0.02965 M qui a précipité en ajoutant la quantité qui reste quand la couleur rouge apparaît et qui vaut 0,941 10⁻⁵ M.

Nous signalons que la concentration LI à l'expérience correcte est de 0,0288 M.

VI-2-1-4-2-3- Avant échange pour la Bentonite

Pour une quantité de 5 ml de LI, nous avons besoin de 2,1 ml de AgNO₃ dont la concentration est de 0,02995 M. La concentration de Cl⁻ est de 0,01258 M qui a précipité en ajoutant la quantité qui reste quand la couleur rouge apparaît et qui vaut 1,110 10⁻⁵ M.

VI-2-1-4-2-4- Après échange pour la Bentonite

Pour une quantité de 5 ml de LI, nous avons besoin de 2,07 ml de AgNO_3 dont la concentration est de 0,2995 M. La concentration de Cl^- après interaction est de 0,01240M qui a précipité en ajoutant la quantité qui reste quand la couleur rouge apparaît et qui vaut $1,112 \cdot 10^{-5}$ M.

Nous signalons que la concentration LI à l'expérience correcte est de 0,012 M.

Nous constatons aussi que la concentration de Cl^- avant et après l'échange ne change pas, ce qui indique que tous les anions restent dans la solution tandis que les cations se fixent préférentiellement dans l'argile et donc une séparation entre les anions et les cations ce qui prouve existence d'un échange cationique (ce résultat est très important).

VI-2-1-5- Mettre l'argile après interaction dans l'eau UHQ

Nous mettons l'argile après sa modification dans de l'eau. Ceci est le test le plus important pour voir si l'adsorption est réversible ou non. Nous trouvons 19 % de désorption pour la montmorillonite et 21 % pour la Bentonite.

VI-2-1-6-Diffraction des rayons X(DRX)

VI-2-1-6-1-Diffraction des rayons X de la montmorillonite

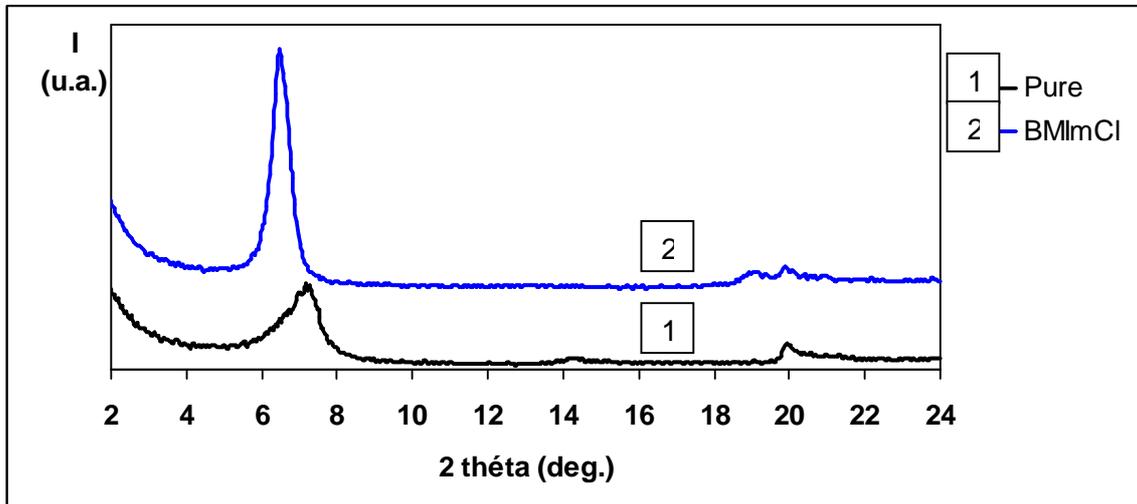


Figure (VI-9) Représentation de la diffraction des rayons X de BMImCl- montmorillonite
Nous remarquons une augmentation de la distance interfeuillet d_{100} de 13,38 Å pour la montmorillonite en raison de l'interaction du BMImCl

VI-2-1-6-2 Diffraction des rayons X de la Bentonite

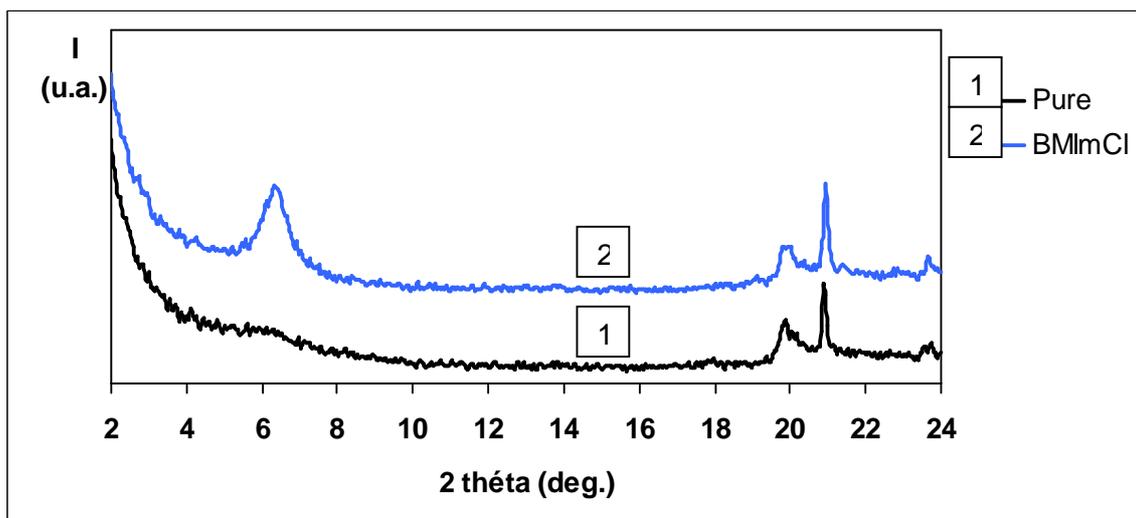


Figure (VI-10) Représentation de la diffraction des rayons X de BMImCl-Bentonite
Nous remarquons aussi une augmentation de la distance interfeuillet d_{100} de 13,69 Å pour la montmorillonite en raison de l'interaction du BMImCl

En analysant ces deux graphes figure (VI-9) et figure (VI-10), nous constatons que la distance interfeuillet d_{100} pour la montmorillonite est supérieure à celle de la Bentonite.

VI-2-2- Interaction Liquide ionique OMImCl argiles

Avant d'entamer notre travail, nous avons représenté en premier lieu le tableau (VI-8) et la droite d'étalonnage donnant la concentration de OMImCl en fonction de l'absorption schématisée dans la figure (VI-11).

Tableau (VI-8) Concentration de OMImCl en fonction de l'absorption

CON(mM)	ABS(211.1nm)
0	0
0,1	0,494
0,3	1,282
0,2	0,934
0,4	1,745

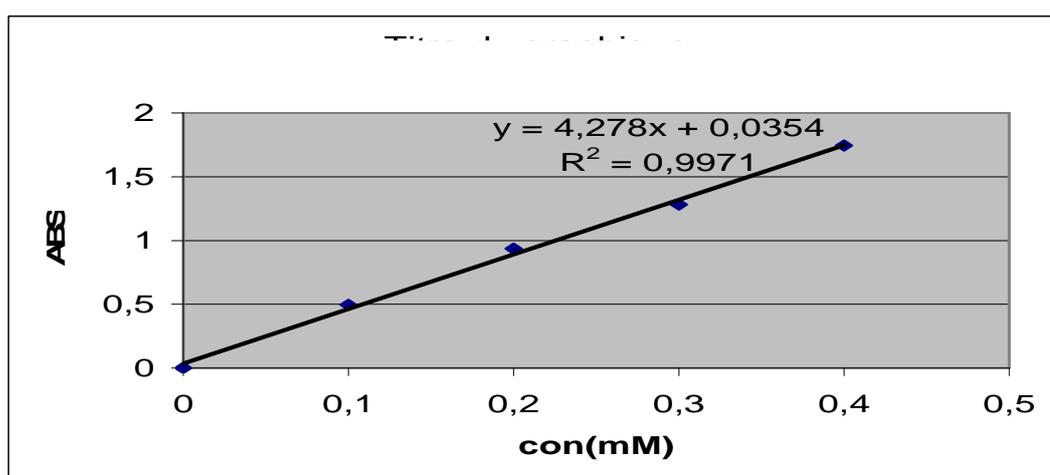


Figure (VI-11) Concentration de OMImCl en fonction de l'absorption [81,82]

Ensuite, nous avons mis 0,05 g d'argile (les deux types) dans des tubes de 30 ml avec différentes concentrations de LI pour former des solutions de 25 ml avec l'eau UHQ [88].

VI-2-2-1-1- Interaction Liquide ionique BMImCl montmorillonite

Concentration de saturation de la montmorillonite

La capacité d'échange cationique de montmorillonite est de 119 meq/100 d'argile [83,84] et la masse molaire de OMImCl est de 230,78 g/mole donc 13,73 mg de LI qu'adsorbe dans 0,05 g d'argile, donc la concentration de saturation est de 2,38 mM dans 25 ml.

Nous représentons un tableau récapitulatif qui regroupe les grandeurs chimiques de ces espèces

Tableau (VI-9) Grandeurs chimiques de l'interaction OMImCl- montmorillonite

Cin(mM)	ABS	Cr(mM)	Ceq(mM)	Cinterc(mM)	m(mg)	qe(mmmole/100g)
0	0	0	0	0	0	0
1	0,300	0,062	0,062	0,938	5,413	46,907
1,5	1,292	0,292	0,294	1,206	6,959	60,313
2	1,370	0,312	0,624	1,376	7,939	68,803
2,5	1,195	0,271	1,084	1,416	8,168	70,788
3	1,212	0,275	1,650	1,350	7,788	67,489
3,5	1,172	0,266	2,125	1,374	7,930	68,726

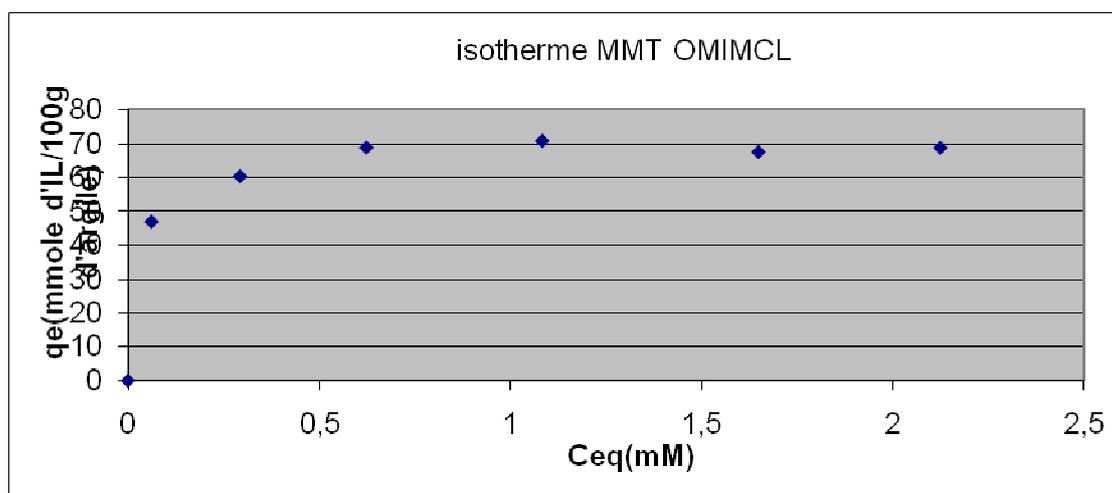


Figure (VI-12) Représentation de q_e (mmole/100g) en fonction de C_{eq} (mM) pour le OMImCl- montmorillonite

VI-2-2-1-2- Interaction Liquide ionique OMImCl Bentonite

Concentration de saturation de la Bentonite

La capacité d'échange cationique de la Bentonite est de 78 meq/100 d'argile et la masse molaire de l'OMImCl est de 230,78 g/mole donc 9 mg de LI qu'adsorbe dans 0,05 g d'argile, donc la concentration de saturation est de 1,56 mM dans 25 ml.

Nous représentons aussi un tableau récapitulatif qui regroupe les grandeurs chimiques de ces espèces

Tableau (VI-10) Grandeurs chimiques de l'interaction OMImCl-Bentonite

Cin(mM)	ABS	Cr(mM)	Ceq(mM)	Cinterc(mM)	m(mg)	qe(mmmole/100g)
0,25	0,484	0,105	0,105	0,145	0,837	7,257
0,4	0,595	0,131	0,131	0,269	1,553	13,450
0,5	0,824	0,184	0,184	0,316	1,821	15,783
0,75	1,524	0,348	0,348	0,402	2,319	20,102
1	1,154	0,261	0,523	0,477	2,752	23,852
1,2	1,002	0,226	0,678	0,522	3,013	26,108
1,5	1,052	0,238	0,9503	0,549	3,170	27,473
2	1,028	0,232	1,392	0,608	3,507	30,393

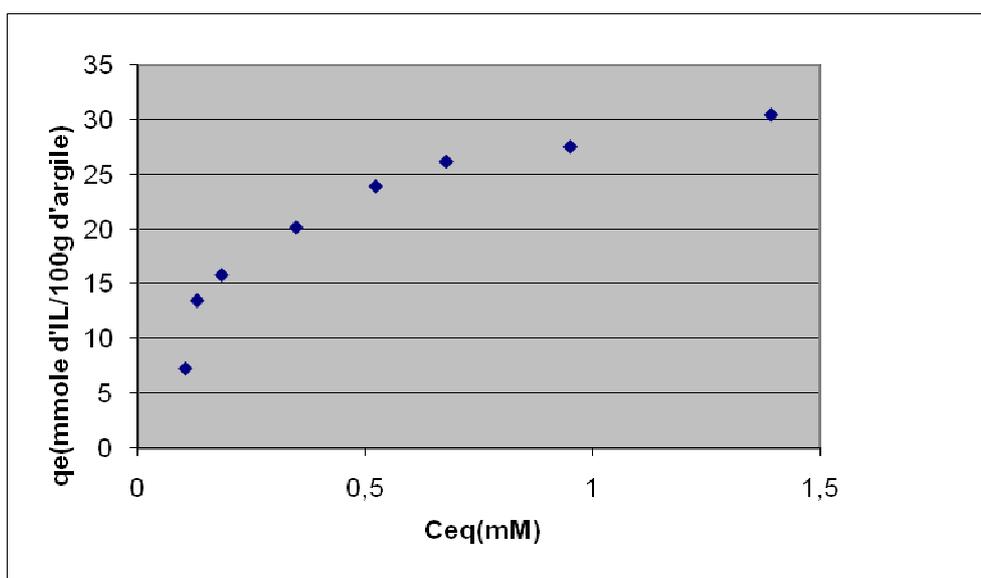


Figure (VI-13) Représentation de q_e (mmole/100g) en fonction de C_{eq} (mM) pour le OMIImCl-
Bentonite

Nous remarquons que l'adsorption de la montmorillonite qui vaut 70 mmole de LI/100 g d'argile est très importante par rapport à celle de la Bentonite qui vaut 30 mmole de LI/100 g d'argile.

VI-2-2-2- Analyse de l'addition de NaCl avec le liquide ionique et son interaction avec l'argile Nous utilisons une concentration de NaCl de 0,1M.

VI-2-2-2-1- La montmorillonite

Tableau (VI-11) Grandeurs chimiques de l'interaction OMIImCl- montmorillonite en présence de NaCl

Cin(mM)	ABS	Cr(mM)	Ceq(mM)	Cinterc(mM)	M(mg)	q_e (mmole/100g)
0,5	0,306	0,063	0,063	0,437	2,517	21,811
1	0,812	0,181	0,181	0,818	4,716	40,874
1,5	2,016	0,463	0,463	1,037	5,976	51,788
2	1,942	0,446	0,891	1,109	6,389	55,365
2,5	1,452	0,331	1,324	1,175	6,774	58,701
3	1,26	0,286	1,789	1,211	6,978	60,472
3,5	1,281	0,291	2,256	1,243	7,165	62,098
4	1,259	0,286	2,789	1,211	6,980	60,491
5	1,246	0,283	3,749	1,250	7,206	62,448
6	1,249	0,284	4,752	1,248	7,193	62,339

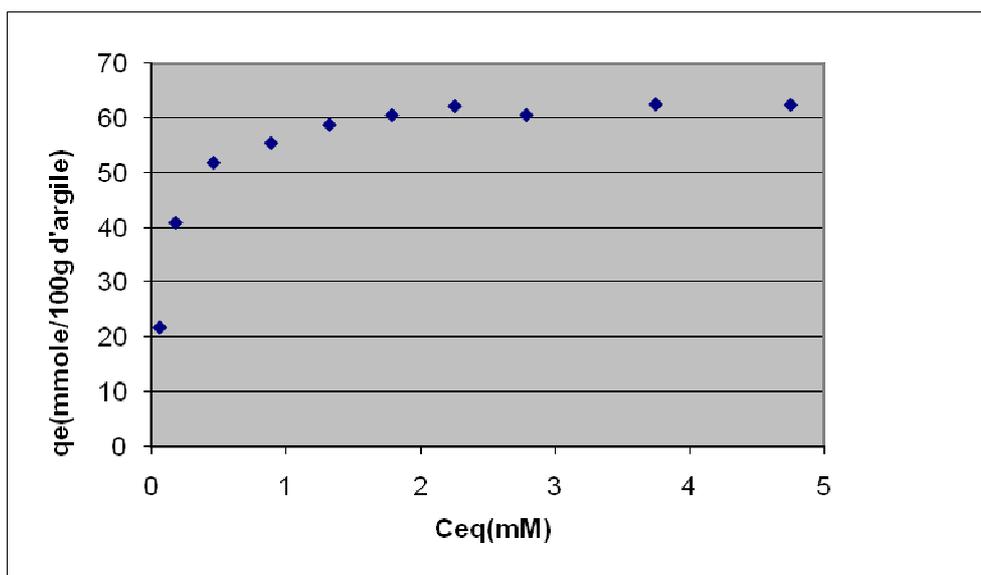


Figure (VI-14) Représentation de q_e (mmole/100g) en fonction de C_{eq} (mM) pour le OMIImCl-montmorillonite en présence de NaCl

VI-2-2-2-2- La Bentonite

Tableau (VI-12) Grandeurs chimiques de l'interaction OMIImCl-Bentonite en présence de NaCl

C_{in} (mM)	ABS	Cr(mM)	C_{eq} (mM)	C_{interc} (mM)	m(mg)	q_e (mmole/100g)
0,25	0,342	0,072	0,072	0,178	1,028	8,906
0,4	0,704	0,156	0,156	0,244	1,404	12,171
0,5	1,138	0,258	0,258	0,242	1,396	12,098
0,75	1,795	0,411	0,411	0,339	1,952	16,914
1	1,403	0,320	0,639	0,361	2,078	18,010
1,2	1,228	0,279	0,836	0,364	2,096	18,162
1,5	1,228	0,279	1,115	0,385	2,218	19,222
2	1,190	0,270	1,619	0,381	2,193	19,009

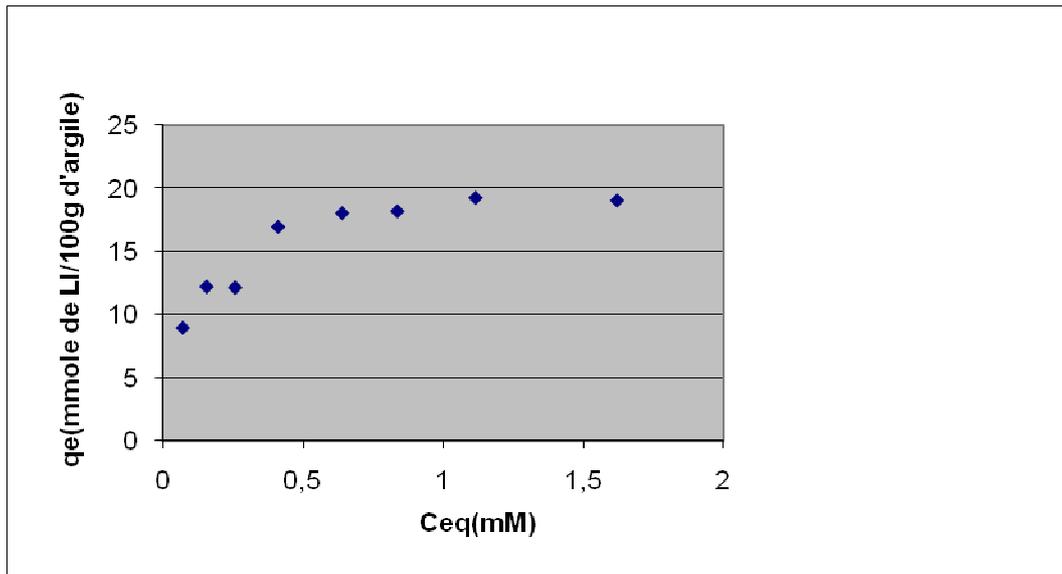


Figure (VI-15) Représentation de q_e (mmole/100g) en fonction de C_{eq} (mM) pour le OMIMCl-Bentonite en présence de NaCl

Nous remarquons que l'adsorption de la montmorillonite qui vaut 62,5 mmole de LI/100 g d'argile est très importante par rapport à celle de la Bentonite qui vaut 19 mmole de LI/100 g d'argile présence de NaCl.

Nous pouvons résumer tous les isothermes en traçant le graphe suivant voir figure (VI-16).

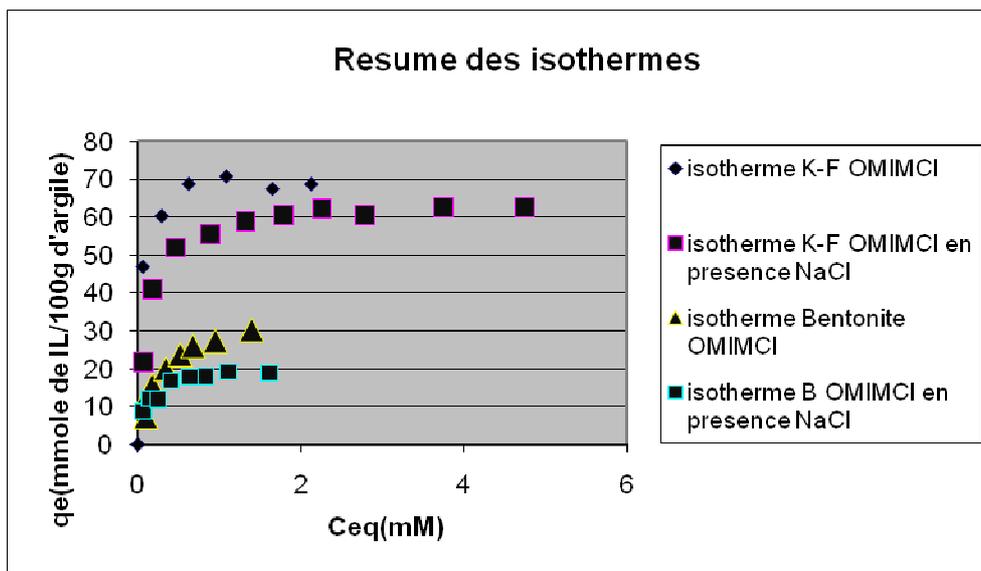


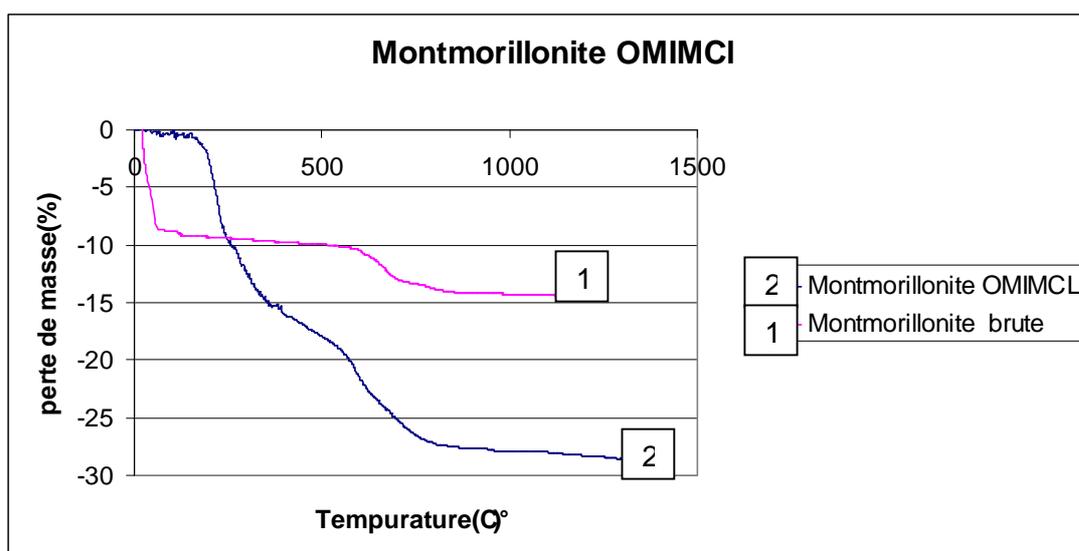
Figure (VI-16) Représentation de q_e (mmole/100g) en fonction de C_{eq} (mM) pour différents isothermes sans et en présence de NaCl pour l'OMIMCl

Si nous comparons les deux isothermes à savoir la montmorillonite et la Bentonite, nous remarquons, que l'interaction avec la montmorillonite qui est égale à 70 mmole de LI/100 g d'argile est beaucoup plus importante que la Bentonite qui est égale à 30 mmole de LI/100g d'argile. Nous constatons une petite variation de la capacité d'échange cationique de la montmorillonite ou Bentonite à cause des cations Na^+ qui sont occupés par les sites des échanges cationiques (anions)

VI-2-2-3- Analyse thermogravimétrique (ATG)

VI-2-2-3-1- préparation de l'argile pour l'ATG Après la séparation des argiles et les solutions des liquides ioniques, nous avons mis l'argile dans un four à 80°C pendant 24 heures, puis nous l'avons conservé dans un dessiccateur sous Ar [6].

VI-2-2-3-1-1- ATG de la montmorillonite Nous avons fait l'analyse thermogravimétrique pour confirmer la quantité qui a interagit avec la montmorillonite. Nous remarquons que la perte de masse est d'environ 15 % de IL qui a déjà interagit par rapport à 100 % de l'argile, donc 76,46 mmole de IL dans 100 gramme d'argile comme est représenté dans la figure (VI-17) suivante



Figure

(VI-17) Représentation de la perte de masse(%) de la montmorillonite en fonction de la température ($^\circ\text{C}$) à l'état brute et avec le OMImCl

VI-2-2-3-1-2- ATG de la Bentonite On a fait l'analyse thermogravimétrique pour confirmer la quantité qui a interagit avec le MMT. Nous avons remarqué que la perte de masse est d'environ 7 % de IL qui a déjà interagit par rapport à 100 % de l'argile donc 32,61 mmole de IL dans 100 gramme d'argile comme est représenté dans le schéma de la figure (VI-18) suivante

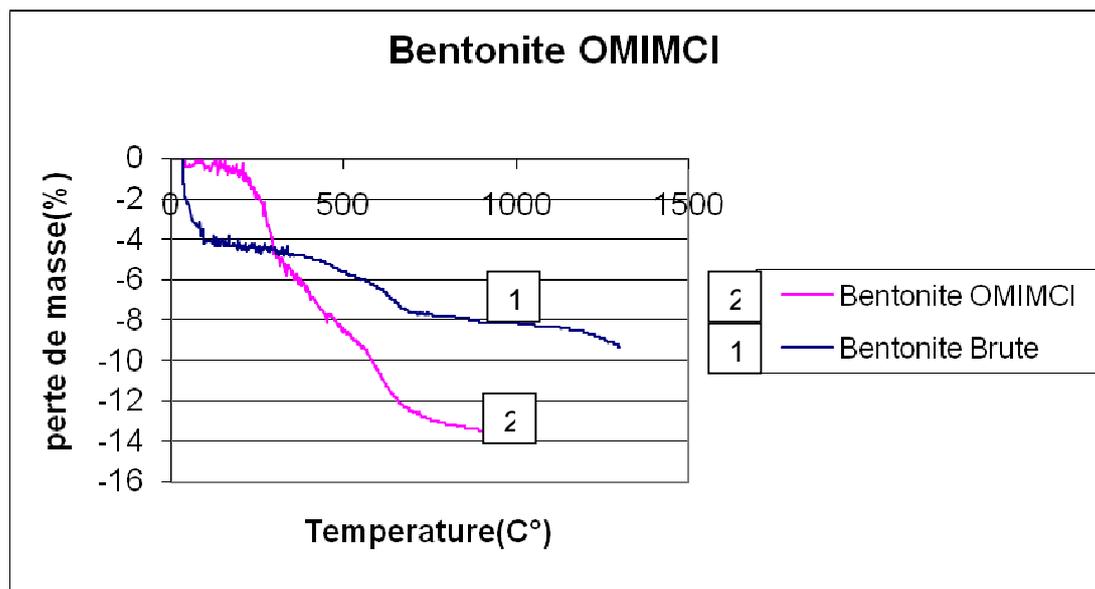


Figure (VI-18) Représentation de la perte de masse (%) de la Bentonite en fonction de la température (°C) à l'état brute et avec le BMImCl

Nous distinguons aussi trois grandes parties de la variation des paliers de perte de la masse de l'argile en fonction de l'augmentation de la température de l'ATG, comme nous avons vu précédemment pour le liquide ionique BMImCl.

Nous remarquons une perte de masse d'environ 15 %, donc il y'a eu 76,46 mmole de LI qui a interagit avec 100 gramme de montmorillonite, et 7 % pour la Bentonite, donc il y'a eu 32,61 mmole de LI qui a interagit avec 100 gramme de Bentonite.

VI-2-2-4- Dosage de chlore

VI-2-2-4-1- Principe du dosage (dosage de mohr) [87] Le principe est le même que celui trouvé précédemment.

VI-2-2-4-2- Dosage

VI-2-2-4-2-1- Avant échange pour la montmorillonite

Pour une quantité de 5 ml de LI, nous avons besoin de 4,90 ml de AgNO_3 dont la concentration est de 0,02995 M. La concentration de Cl^- est de 0,02935 M qui a précipité en ajoutant la quantité qui reste quand la couleur rouge apparaît et qui vaut $0,943 \cdot 10^{-5}$ M.

VI-2-2-4-2-2- Après échange pour la montmorillonite

Pour une quantité de 5 ml de LI, nous avons besoin de 4,90 ml de AgNO_3 dont la concentration est de 0,2995 M. La concentration de Cl^- après interaction est de 0,02935 M qui a précipité en ajoutant la quantité qui reste quand la couleur rouge apparaît et qui vaut $0,943 \cdot 10^{-5}$ M.

Nous signalons que la concentration LI à l'expérience correcte est de 0,0288 M.

VI-2-2-4-2-3- Avant échange pour la Bentonite

Pour une quantité de 5 ml de LI, nous avons besoin de 2,1 ml de AgNO_3 dont la concentration est de 0,02995 M. La concentration de Cl^- est de 0,01258 M qui a précipité en ajoutant la quantité qui reste quand la couleur rouge apparaît et qui vaut $1,110 \cdot 10^{-5}$ M.

VI-2-2-4-2-4- Après échange pour la bentonite

Pour une quantité de 5 ml de LI, nous avons besoin de 2,1 ml de AgNO_3 dont la concentration est de 0,2995 M. La concentration de Cl^- après interaction est de 0,01258 M qui a précipité en ajoutant la quantité qui reste quand la couleur rouge apparaît et qui vaut $1,110 \cdot 10^{-5}$ M.

Nous signalons que la concentration LI à l'expérience correcte est de 0,012 M.

Nous constatons aussi que la concentration de Cl^- avant et après l'échange ne change pas, ce qui indique que tous les anions restent dans la solution tandis que les cations se fixent

préférentiellement dans l'argile et donc une séparation entre les anions et les cations ce qui prouve existence d'un échange cationique (ce résultat est très important).

VI-2-2-5- Mettre l'argile après interaction dans l'eau UHQ

Nous mettons l'argile après sa modification dans de l'eau. Ceci est le test le plus important pour voir si l'adsorption est réversible ou non. Nous trouvons 13 % de désorption pour la montmorillonite et 17 % pour la Bentonite.

VI-2-2-6- Diffraction des rayons X(DRX)

VI-2-2-6-1-Diffraction des rayons X de la montmorillonite

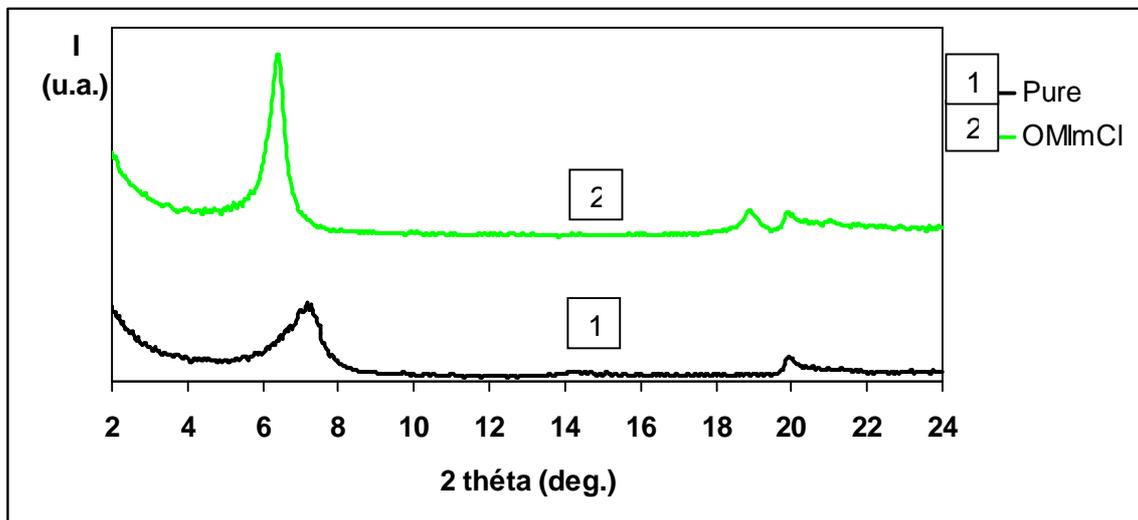


Figure (VI-19) Représentation de la diffraction des rayons X de OMImCl- montmorillonite. Nous remarquons une augmentation de la distance interfeuillet d_{100} de $13,79 \text{ \AA}$ pour la montmorillonite en raison de l'interaction du OMImCl.

VI-2-2-6-2 Diffraction des rayons X de la Bentonite

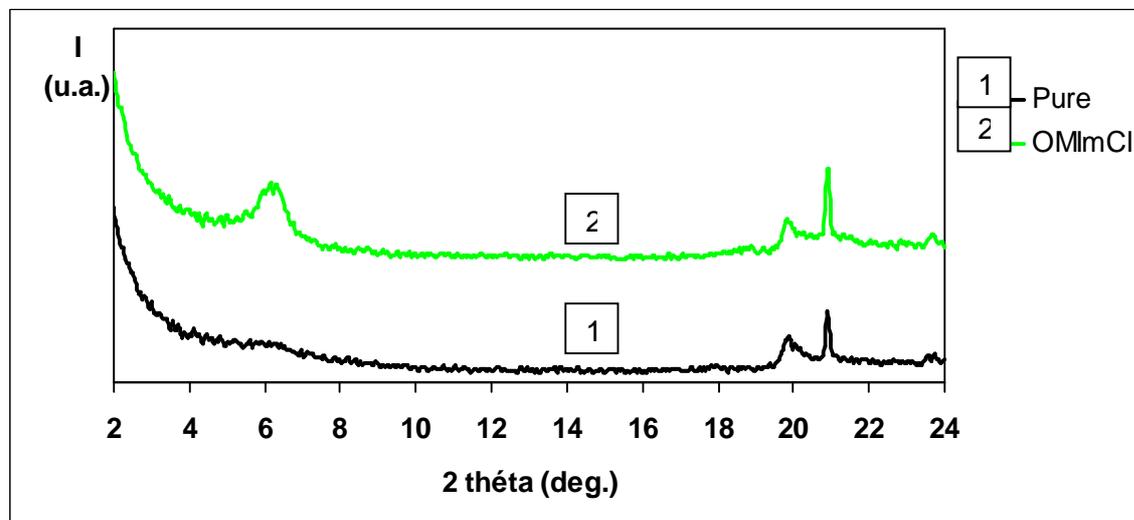


Figure (VI-20) Représentation de la diffraction des rayons X de OMImCl-Bentonite

Nous remarquons aussi une augmentation de la distance interfeuillet d_{100} de 13,90 Å pour la montmorillonite en raison de l'interaction de l'OMImCl

En analysant ces deux graphes figure (VI-19) et figure (VI-20), nous constatons que la distance interfeuillet d_{100} pour la Bentonite est supérieure à celle de la montmorillonite.

VI-2-3- Interaction Liquide ionique OPyrBr argiles :

Avant d'entamer notre travail, nous avons représenté en premier lieu le tableau (V-13) et la droite d'étalonnage donnant la concentration de l'OPyrBr en fonction de l'absorption schématisée dans la figure (V-21).

Tableau (VI-13) Concentration de OMIImCl en fonction de l'absorption

Con(mM)	ABS(259,1nm)
0	0
0,1	0,431
0,2	0,825
0,3	1,217
0,4	1,618

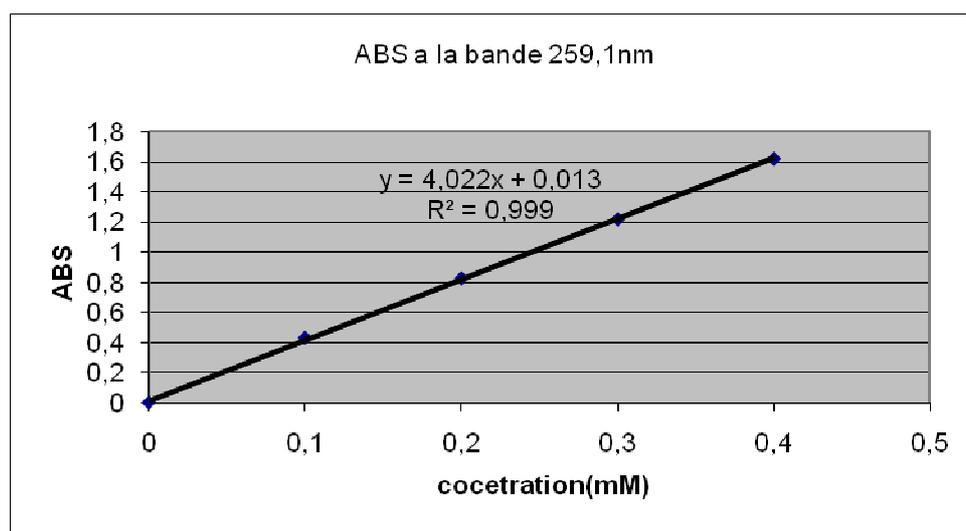


Figure (VI-21) Concentration de OMIImCl en fonction de l'absorption [81,82]

Ensuite, nous avons mis 0,05 g d'argile (les deux types) dans des tubes de 30 ml avec différentes concentrations de LI pour former des solutions de 25ml avec l'eau UHQ [88].

VI-2-3-1-1- Interaction Liquide ionique OPyrBr montmorillonite

Concentration de saturation de la montmorillonite

La capacité d'échange cationique de montmorillonite est de 119 meq/100 d'argile et la masse molaire de OPyrBr est de 272,23 g/mole donc 16,20 mg de LI qu'adsorbe dans 0,05 g d'argile, donc la concentration de saturation est de 2,38 mM dans 25 ml.

Nous représentons un tableau récapitulatif qui regroupe les grandeurs chimiques de ces espèces

Tableau (VI-14) Grandeurs chimiques de l'interaction OPyrBr- montmorillonite

Cin(mM)	ABS	Cr(mM)	Ceq(mM)	Cinterc(mM)	m(mg)	qe(mmole/100g)
0,5	0,100	0,022	0,022	0,478	3,256	24,116
1	0,400	0,096	0,096	0,904	6,151	45,562
1,5	0,514	0,125	0,125	1,375	9,361	69,340
2	1,796	0,443	0,443	1,557	10,594	78,477
2,5	0,933	0,229	0,915	1,585	10,787	79,906
3	0,910	0,223	1,338	1,662	11,310	83,779
3,5	0,966	0,237	1,896	1,604	10,919	80,884
4	0,990	0,243	2,429	1,571	10,691	79,192
5	0,992	0,243	3,408	1,592	10,836	80,270
6	1,006	0,247	4,444	1,556	10,589	78,440

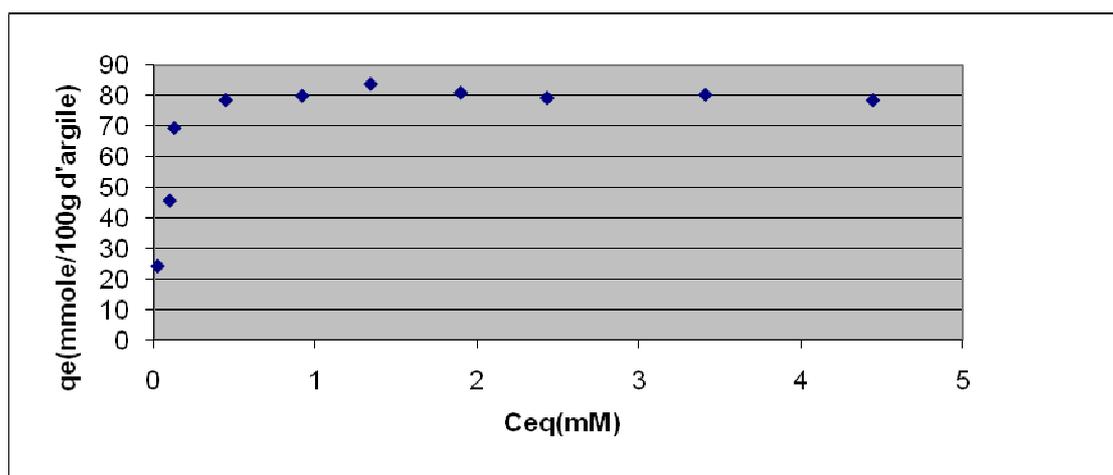


Figure (VI-22) Représentation de q_e (mmole/100g) en fonction de C_{eq} (mM) pour le OMIImCl-montmorillonite [89,90]

VI-2-3-1-2- Interaction Liquide ionique OPyrBr Bentonite

a- Concentration de saturation de la Bentonite

La capacité d'échange cationique de la Bentonite est de 78 meq/100 d'argile et la masse molaire de OPyrBr est de 272,23 g/mole donc 10.62 mg de LI qu'adsorbe dans 0,05 g d'argile, donc la concentration de saturation est de 1,56 mM dans 25 ml.

Nous représentons aussi un tableau récapitulatif qui regroupe les grandeurs chimiques de ces espèces

Tableau (VI-15) Grandeurs chimiques de l'interaction OPyrBr-Bentonite

Cin(mM)	ABS	Cr(mM)	Ceq(mM)	Cinterc(mM)	m(mg)	qe(mmole/100g)
0,25	0,305	0,073	0,073	0,177	1,207	8,943
0,4	0,326	0,078	0,078	0,322	2,193	16,242
0,5	0,563	0,137	0,137	0,363	2,472	18,313
0,75	0,811	0,198	0,198	0,552	3,754	27,807
1	1,554	0,3833	0,383	0,617	4,198	31,098
1,2	2,100	0,519	0,519	0,681	4,635	34,336
1,5	1,055	0,259	0,777	0,723	4,919	36,437
2	1,030	0,253	1,264	0,736	5,007	37,089

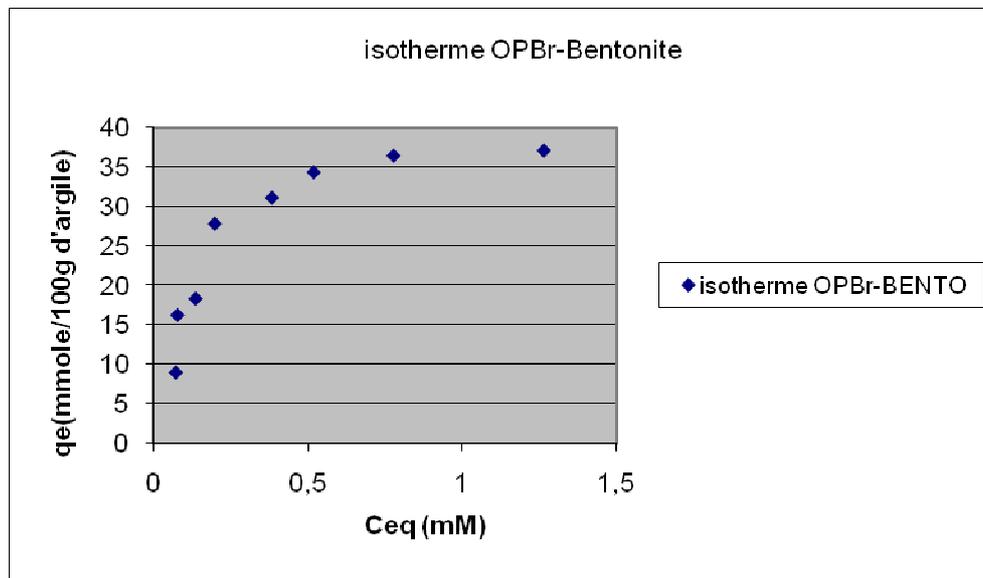


Figure (VI-23) Représentation de q_e (mmole/100g) en fonction de C_{eq} (mM) pour le OPyrBr-Bentonite

Nous remarquons que l'adsorption de la montmorillonite qui vaut 80 mmole de LI/100 g d'argile est très importante par rapport à celle de la Bentonite qui vaut 37 mmole de LI/100 g d'argile.

VI-2-3-2- Analyse de l'addition de NaCl avec le liquide ionique et son interaction avec l'argile

Nous utilisons une concentration de NaCl de 0,1 M.

VI-2-3-2-1- La montmorillonite

Tableau (VI-16) Grandeurs chimiques de l'interaction OPyrBr- montmorillonite en présence de NaCl

Cin(mM)	ABS	Cr(mM)	Ceq(mM)	Cinterc(mM)	m(mg)	qe(mmole/100g)
0,5	0,244	0,057	0,057	0,4426	3,012	22,311
1	0,419	0,101	0,101	0,899	6,119	45,324
1,5	1,036	0,254	0,254	1,246	8,478	62,796
2	0,881	0,216	0,647	1,353	9,205	68,187
2,5	1,067	0,262	1,048	1,452	9,880	73,188
3	1,057	0,260	1,557	1,443	9,8177	72,724
3,5	1,026	0,252	2,015	1,485	10,107	74,867
4	1,026	0,252	2,519	1,483	10,082	74,679
5	1,111	0,273	3,822	1,178	8,017	59,387
6	1,026	0,252	4,534	1,466	9,980	73,927

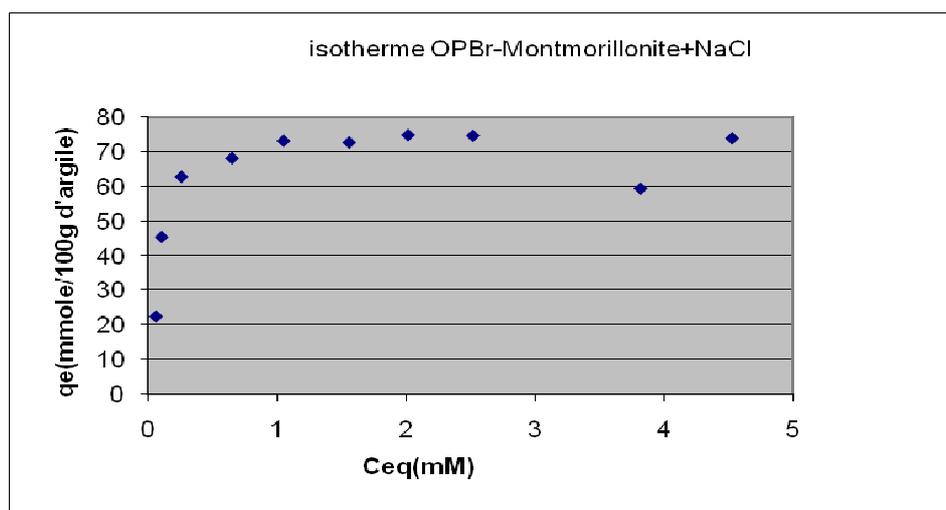
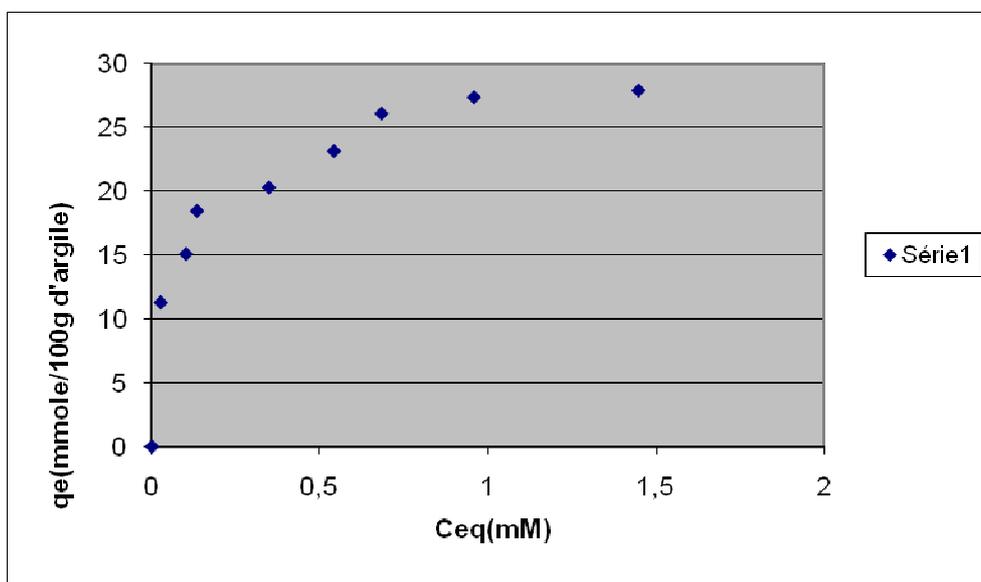


Figure (VI-24) Représentation de q_e (mmole/100g) en fonction de C_{eq} (mM) pour le OMIImCl- montmorillonite en présence de NaCl

Vi-2-3-2-2- La Bentonite

Tableau (VI-17) Grandeurs chimiques de l'interaction OPyrBr-Bentonite en présence de NaCl

Cin(mM)	ABS	Cr(mM)	Ceq(mM)	Cinterc(mM)	m(mg)	qe(mMole/100g)
0	0	0	0	0	0	0
0,25	0,118	0,026	0,026	0,224	1,524	11,287
0,4	0,420	0,101	0,101	0,299	2,034	15,064
0,5	0,553	0,134	0,134	0,366	2,481	18,438
0,75	1,412	0,348	0,348	0,402	2,737	20,274
1	2,189	0,541	0,541	0,459	3,124	23,138
1,2	1,386	0,341	0,683	0,517	3,520	26,076
1,5	1,297	0,319	0,958	0,542	3,690	27,337
2	1,177	0,289	1,447	0,553	3,763	27,876

Figure (VI-25) Représentation de q_e (mmole/100g) en fonction de C_{eq} (mM) pour le OPyrBr-Bentonite en présence de NaCl

Nous remarquons que l'adsorption de la montmorillonite qui vaut 74,5 mmole de LI/100 g d'argile est très importante par rapport à celle de la Bentonite qui vaut 27,5 mmole de LI/100 g d'argile présence de NaCl.

Nous pouvons résumer tous les isothermes en traçant le graphe suivant:

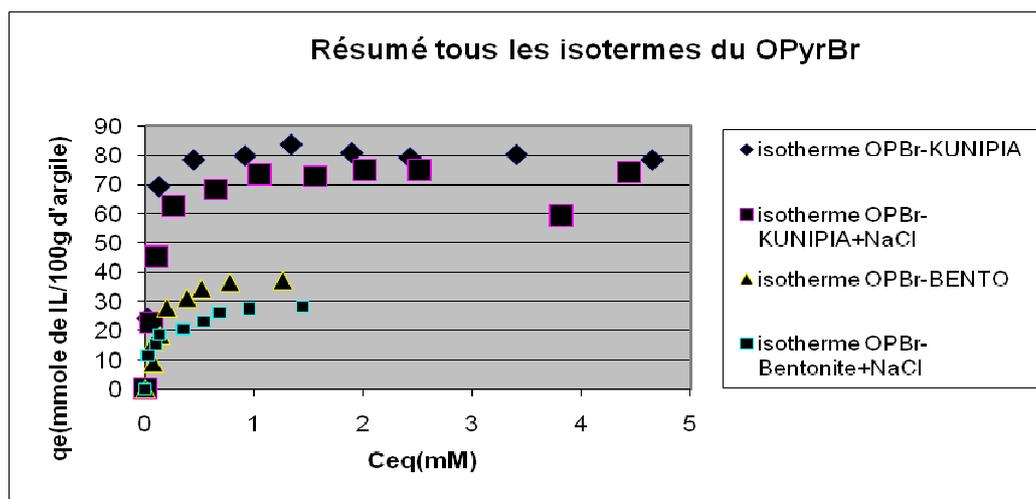


Figure (VI-26) Représentation de q_e (mM/100g) en fonction de C_{eq} (mM) pour différents isothermes sans et en présence de NaCl pour l'OPyrBr

Si nous comparons les deux isothermes à savoir la montmorillonite et la Bentonite, nous remarquons, que l'interaction avec la montmorillonite qui est égale à 80 mmole de LI/100 g d'argile est beaucoup plus importante que la Bentonite qui est égale à 37 mmole de LI/100 g d'argile. Nous constatons une petite variation de la capacité d'échange cationique de la montmorillonite ou Bentonite à cause des cations Na^+ qui sont occupés par les sites des échanges cationiques (anions)

VI-2-3-3- Analyse thermogravimétrique

VI-2-3-3-1- préparation de l'argile pour l'ATG Après la séparation des argiles et les solutions des IIs, nous avons mis l'argile dans un four à 80°C pendant 24 heures, puis nous l'avons conservé dans un dessiccateur sous Ar.

VI-2-3-3-1-1- ATG de la montmorillonite Nous avons fait l'analyse thermogravimétrique pour confirmer la quantité qui a interagit avec la montmorillonite. Nous remarquons que la perte de masse est d'environ 15 % de IL qui a déjà interagit par rapport à 100 % de l'argile, donc 76,46 mmole de IL dans 100 gramme d'argile comme est représenté dans la figure (VI-27) suivante :

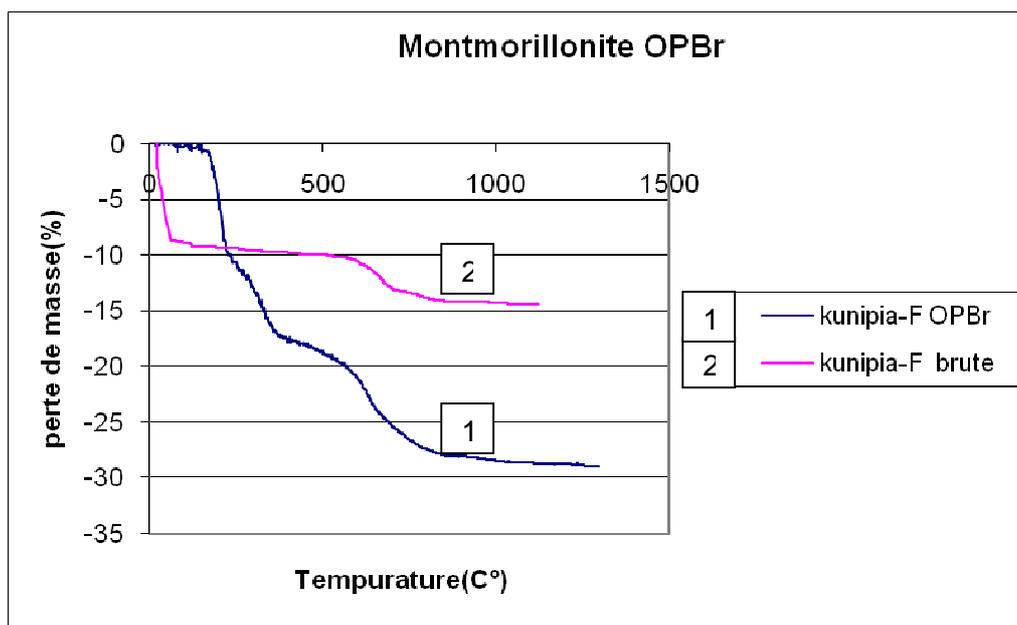


Figure (VI-27) Représentation de la perte de masse(%) de la montmorillonite en fonction de la température (°C) à l'état brute et avec l'OMImCl

VI-2-3-3-1-2- ATG de la Bentonite On a fait l'analyse thermogravimétrique pour confirmer la quantité qui a interagit avec le MMT. Nous avons remarqué que la perte de masse est d'environ 7 % de IL qui a déjà interagit par rapport à 100 % de l'argile donc 32,61 mmole de IL dans 100 gramme d'argile comme est représenté dans le schéma de la figure suivante :

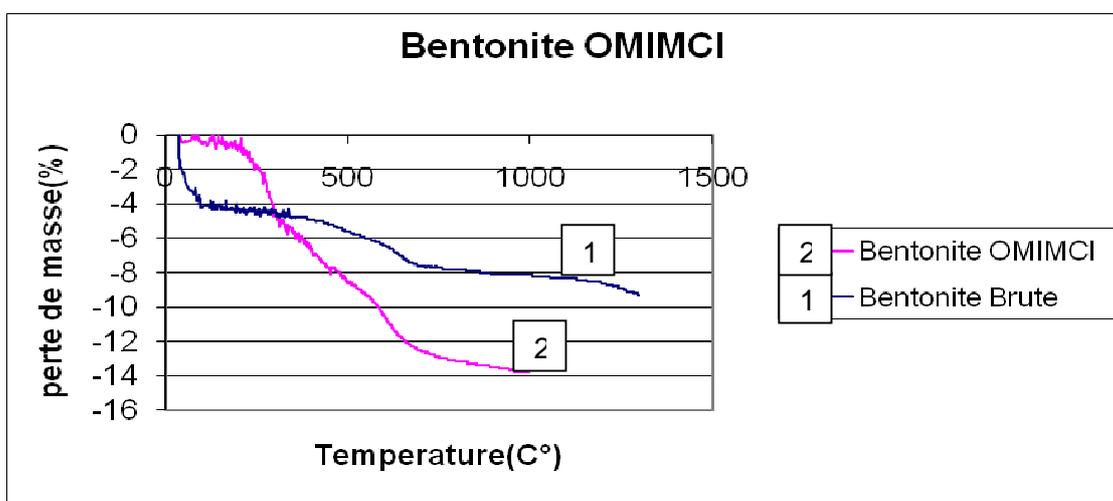


Figure (V-28) Représentation de la perte de masse (%) de la Bentonite en fonction de la température (°C) à l'état brute et avec le BMImCl

Nous distinguons trois grandes parties de la variation des paliers de perte de la masse de l'argile en fonction de l'augmentation de la température de l'ATG, comme nous avons vu précédemment pour le liquide ionique BMImCl.

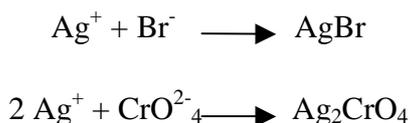
Nous remarquons une perte de masse d'environ 15 %, donc il y'a eu 76,46 mmole de LI qui a interagit avec 100 gramme de montmorillonite, et 7 % pour la bentonite, donc il y'a eu 32,61 mmole de LI qui a interagit avec 100 gramme de Bentonite.

VI-2-3-4- Dosage de brome

VI-2-3-4-1- Principe du dosage

Les ions bromures sont dosés par les ions argent en présence d'ions chromate qui servent d'indicateur de fin de réaction grâce à l'apparition de la coloration rouge du chromate d'argent.

Deux réactions sont envisagées :



Nous avons mis une quantité connue (volume) de LI (Br^-), et nous avons additionné de l' AgNO_3 de concentration et de volume connu jusqu'à l'indication du chromate d'argent (apparition de la couleur rouge). Nous avons fait le même travail avant et après l'échange.

VI-2-3-4-2- Dosage

VI-2-3-4-2-1- Avant échange pour la montmorillonite

Pour une quantité de 5 ml de LI, nous avons besoin de 4,80 ml de AgNO_3 dont la concentration est de 0,02995 M. La concentration de Br^- est de 0,02870 M qui a précipité en ajoutant la quantité qui reste quand la couleur rouge apparaît et qui vaut $2,866 \cdot 10^{-8}$ M.

VI-2-3-4-2-2- Après échange pour la montmorillonite

Pour une quantité de 5 ml de LI, nous avons besoin de 4,80 ml de AgNO_3 dont la concentration est de 0,2995 M. La concentration de Br^- après interaction est de 0,02870 M qui a précipité en ajoutant la quantité qui reste quand la couleur rouge apparaît et qui vaut $2,866 \cdot 10^{-8}$ M.

Nous signalons que la concentration LI à l'expérience correcte est de 0,0288 M.

VI-2-3-4-2-3- Avant échange pour la bentonite

Pour une quantité de 5 ml de LI, nous avons besoin de 2,07 ml de AgNO_3 dont la concentration est de 0,02995 M. La concentration de Br^- est de 0,01240 M qui a précipité en ajoutant la quantité qui reste quand la couleur rouge apparaît et qui vaut $3,363 \cdot 10^{-8}$ M.

VI-2-3-4-2-4- Après échange pour la bentonite

Pour une quantité de 5 ml de LI, nous avons besoin de 2,05 ml de AgNO_3 dont la concentration est de 0,2995 M. La concentration de Br^- après interaction est de 0,01230 M qui a précipité en ajoutant la quantité qui reste quand la couleur rouge apparaît et qui vaut $3,367 \cdot 10^{-8}$ M.

Nous signalons que la concentration LI à l'expérience correcte est de 0,012 M.

Nous constatons aussi que la concentration de Br^- avant et après l'échange ne change pas, ce qui indique que tous les anions restent dans la solution tandis que les cations se fixent préférentiellement dans l'argile et donc une séparation entre les anions et les cations ce qui prouve existence d'un échange cationique (ce résultat est très important).

VI-2-3-5- Mettre l'argile après interaction dans l'eau UHQ

Nous mettons l'argile après sa modification dans de l'eau. Ceci est le test le plus important pour voir si l'adsorption est réversible ou non. Nous trouvons 14 % de désorption pour la montmorillonite et 16 % pour la Bentonite.

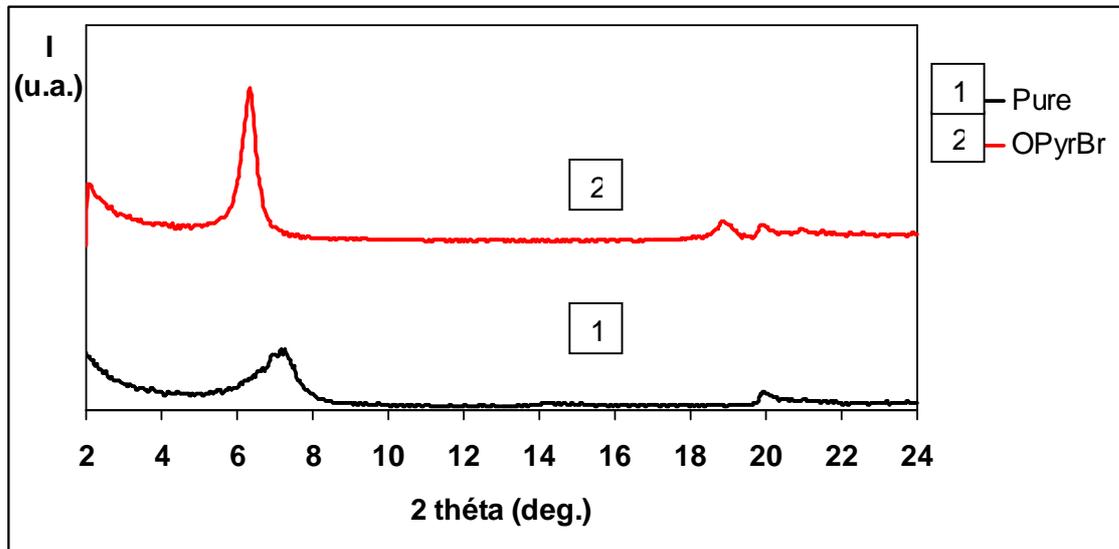
VI-2-3-6- Diffraction des rayons X(DRX)**VI-2-3-6-1-Diffraction des rayons X de la montmorillonite**

Figure (VI-29) Représentation de la diffraction des rayons X de OPyrBr- montmorillonite

Nous remarquons une augmentation de la distance interfeuillet d_{100} de 13,90 Å pour la montmorillonite en raison de l'interaction de l'OPyrBr

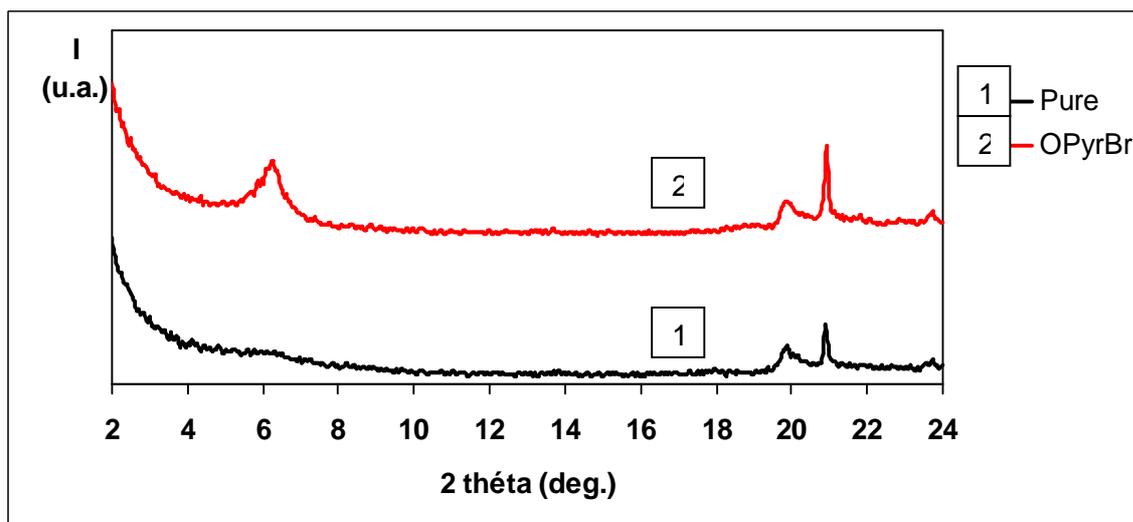
VI-2-3-6-2 Diffraction des rayons X de la Bentonite

Figure (VI-30) Représentation de la diffraction des rayons X de OPyrBr-Bentonite

Nous remarquons aussi une augmentation de la distance interfeuillet d_{100} de 14.12 Å pour la montmorillonite en raison de l'interaction de l'OPyrBr

En analysant ces deux graphes figure (29) et figure (30), nous constatons que la distance interfeuillet d_{100} pour la Bentonite est supérieure à celle de la montmorillonite.

VI-3- Résultats et discussions

VI-3-1- Interaction

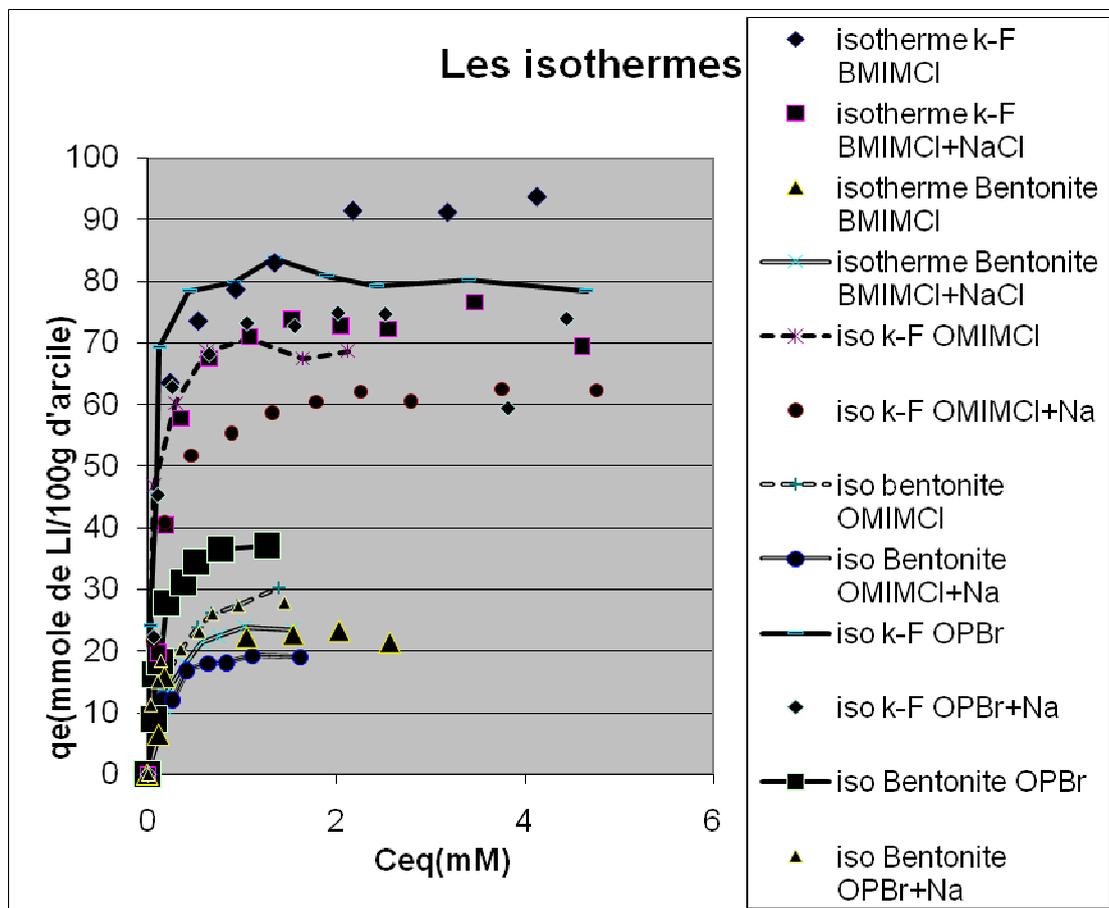
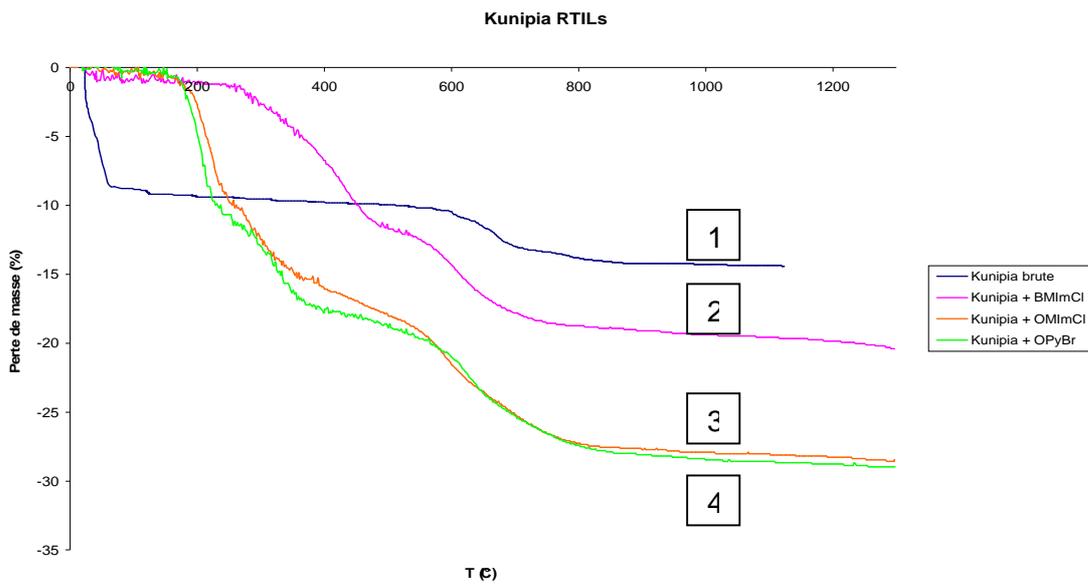
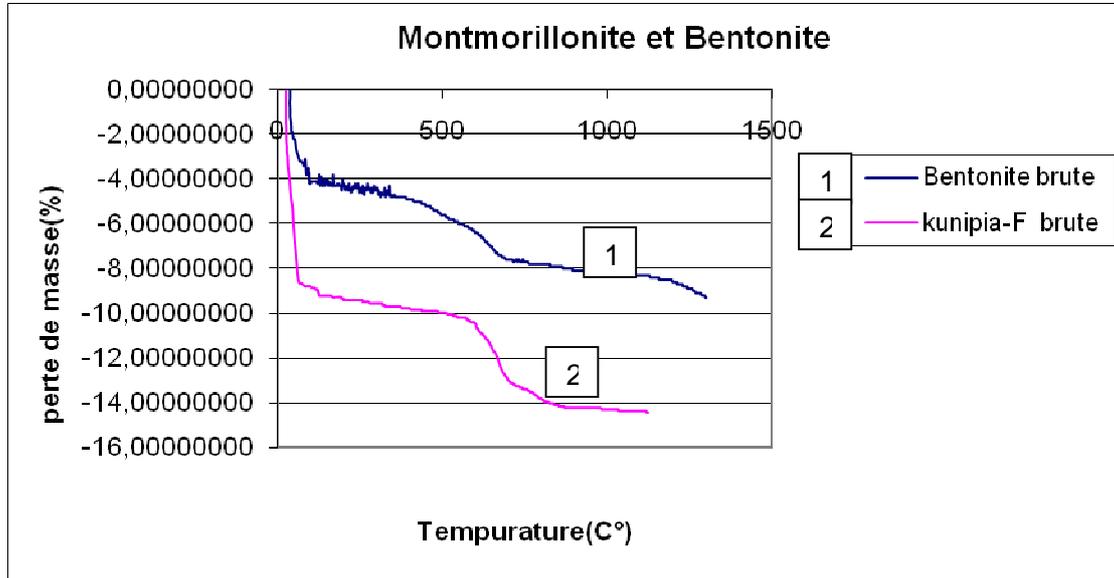


Figure (VI-31) Représentation de q_e (mmole/100g) en fonction de C_{eq} (mM) pour différents isothermes sans et en présence de NaCl

A partir des isothermes d'adsorption des liquides ioniques, on peut voir que la capacité d'adsorption a changé par rapport à la nature du liquide ionique et de l'argile adsorbée, et que cette capacité est beaucoup plus meilleure pour le BMIMCl, viens ensuite celle l'OPyrBr et enfin celle de l'OMIMCl, sans oublier que la capacité d'adsorption de la montmorillonite est toujours supérieure à la capacité d'adsorption de la Bentonite. Nous remarquons que lors de l'addition de NaCl on peut voir une diminution de la capacité d'adsorption.

VI-3-2- Analyse thermogravimétrique

Figure (VI-32) Représentation de la perte de masse (%) de la bentonite et de la montmorillonite en fonction de la température (°C) à l'état brute



Figure

(VI-33) Représentation de la perte de masse(%) de la montmorillonite en fonction de la température (°C) à l'état brute et avec tous les liquides ioniques

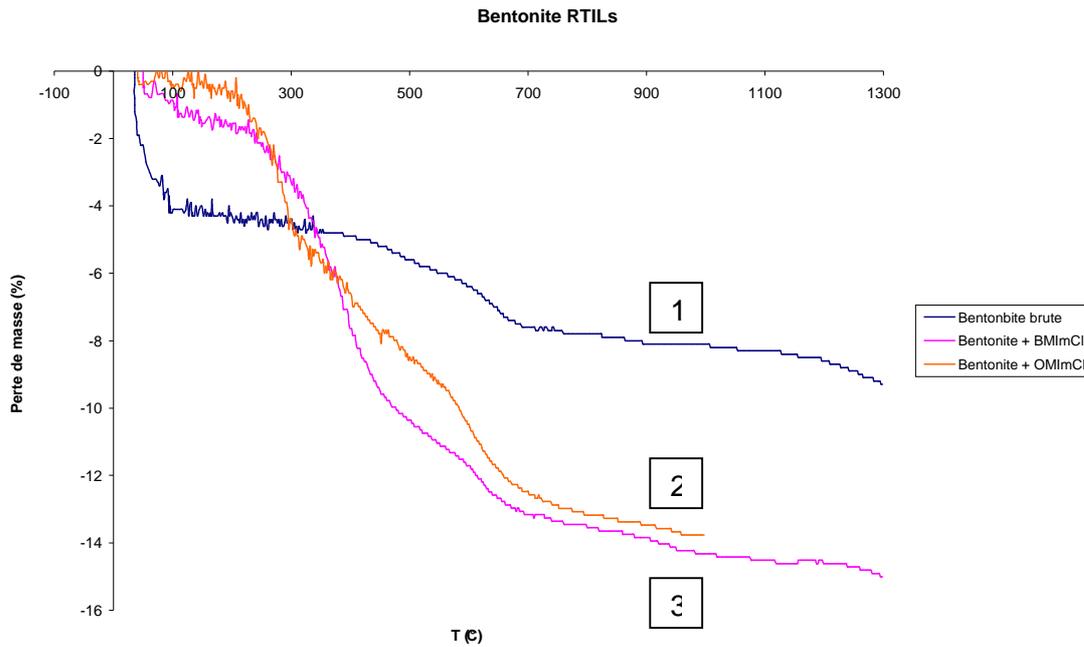


Figure (VI-34) Représentation de la perte de masse(%) de la bentonite en fonction de la température (°C) à l'état brute et avec tous les liquides ioniques

L'analyse thermogravimétrique nous montre que la perte de masse de la kunipia est supérieure à celle de la Bentonite et que cette perte est beaucoup plus grande pour l'OPyrBr, viens ensuite celle de l'OMImCl et enfin celle du BMImCl. Ceci est justifié par la grande interaction de l'OPyrBr.

VI-3-3- Diffraction des rayons X

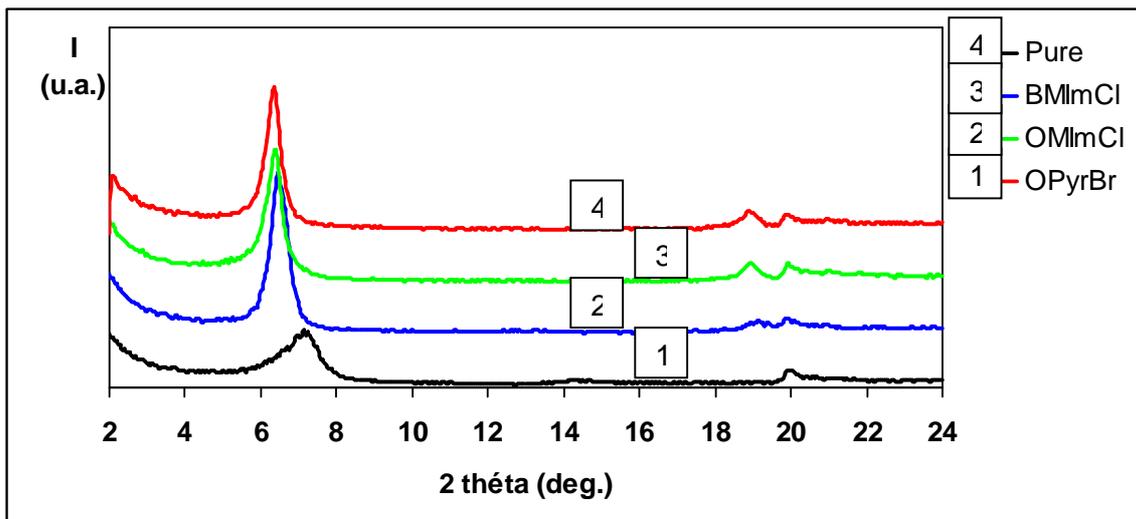


Figure (VI-35) Représentation de la diffraction des rayons X de tous les liquides Ioniques-montmorillonite

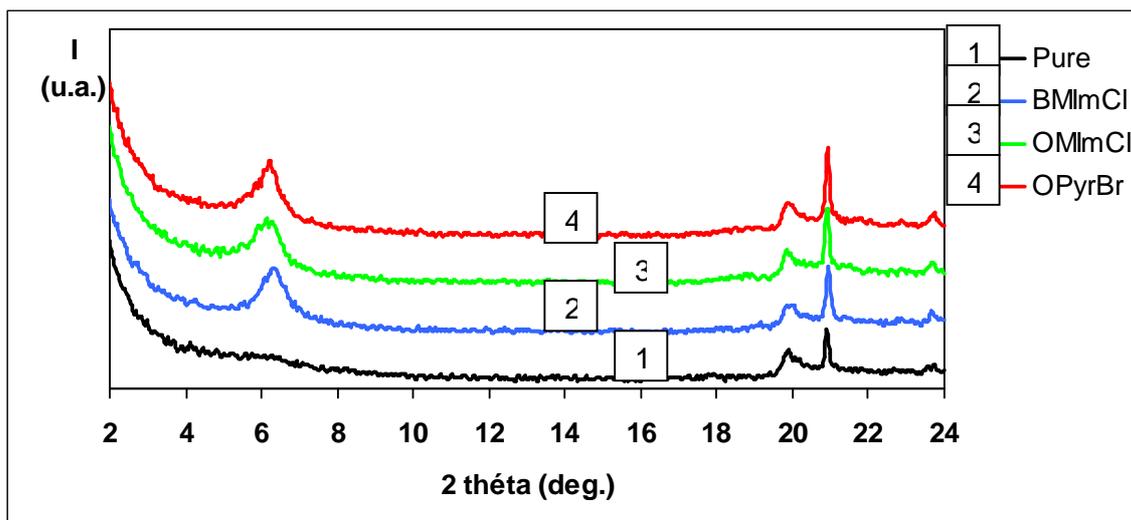


Figure (VI-36) Représentation de la diffraction des rayons X de tous LI-Bentonite

La diffraction des rayons X, montre l'existence d'une augmentation de la distance basale d_{001} de la montmorillonite de 12,3 Å à 14,1 Å.

L'augmentation de la distance basale s'effectue par ordre de grandeur du BMImCl à l'OPyrBr en passant par l'OMImCl

VI-3-4- Dosage

Nous remarquons que la concentration des anions reste encore constante avant et après l'interaction. Les anions sont restés en même quantités, donc les échanges cationiques se sont produits totalement et il n'y a pas eu d'accumulation des anions et des cations des liquides ioniques, sauf la fixation des cations organiques.

D'après la forme des deux cations des liquides ioniques, nous pouvons dire que le cation de l'OMIm possède une structure et une masse molaire supérieure à celle de l'OPyr, et donc il occupe une surface plus grande. Nous déduisons donc que la quantité de l'OPyr qui a interagit avec l'argile est supérieure à celle de l'OMIm. Les expériences que nous avons faites prouvent bien ces résultats.

D'autre part, le cation OMIm possède une chaîne aliphatique plus grande que celle du BMIm, qui provoque l'écartement interfeuillet et donc augmente le gonflement. En revanche, la grandisse du pole hydrophobie démunie la capacité d'échange cationique, donc on dise que le pole hydrophobie se dispose sur la surface d'échange, surface de contact, qui déränge

l'intercalation. Ceci explique bien que l'intercalation du BMIm est meilleure que celle de l'OMIm.

La capacité d'adsorption de la montmorillonite est toujours supérieure à celle de la Bentonite parce que la capacité d'échange cationique de la montmorillonite est plus grande.

L'addition de NaCl provoque l'augmentation des forces ioniques et la diminution de la capacité d'adsorption, on peut l'expliquer par la compétition entre les cations organiques et les cations de sodium.

L'application d'isotherme de Langmuir valide bien nos résultats trouvés, voir tableau (VI-18) et Figure (VI-37) Ceci explique bien l'adsorption monocouche.

	Langmuir	
	K_L	q_m
BMImCl MMT	5.78	92.21
BMImCl Bentonite	10	24.39
OMImCl MMT	35.75	69.93
OMImCl Bentonite	5.12	33.11
OPBr MMT	41	81.30
OPBr Bentonite	11.45	39.68

Tableau (VI-18) Constants de **Langmuir**

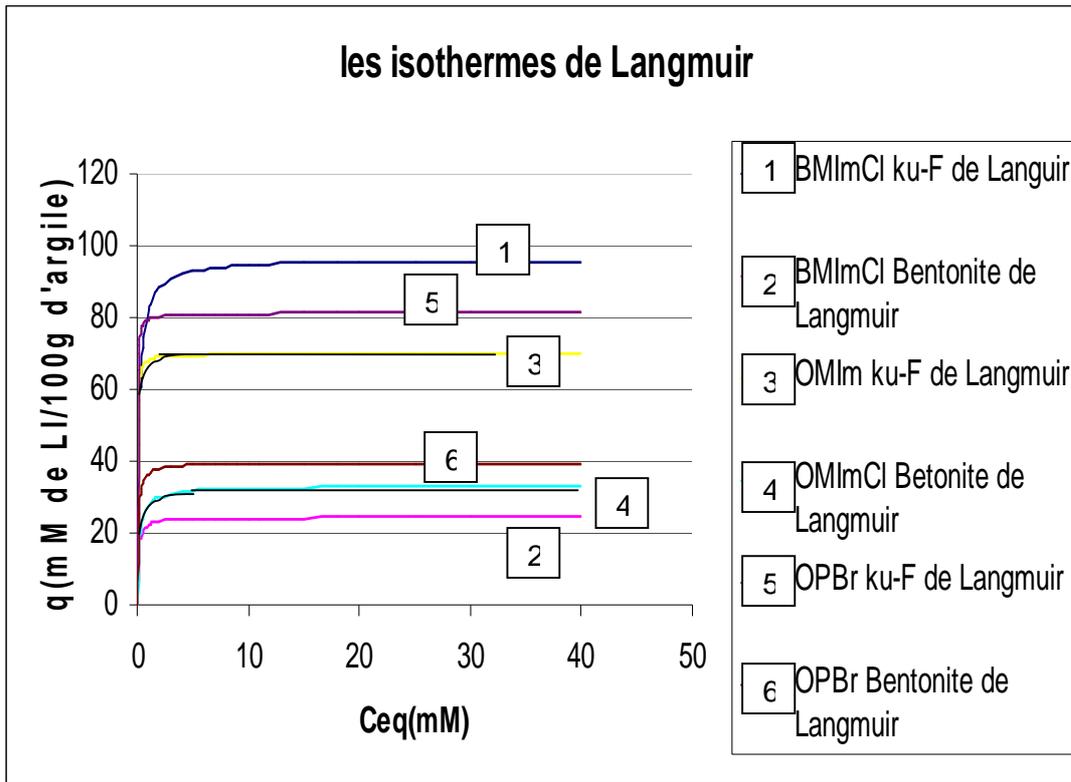


Tableau (VI-37) Représentation d'isothermes de Langmuir

CONCLUSION GENERALE

Conclusion

Ce travail c'est l'intercalation du liquide ionique dans les argiles. L'intercalation apparait avec l'augmentation de la distance basale d_{001} de la montmorillonite par les mesures de diffraction des rayons X, elle apparait aussi à l'aide du dosage de la concentration en halogénures (Cl^- et Br^-) et elle fait seulement du cation organique.

La capacité d'adsorption des substrats varie selon la longueur de la chaîne et la nature du cation du liquide ionique, qui est prouvée par plusieurs méthodes tels que:

- les isothermes d'adsorption des liquides ioniques.
- l'augmentation de la force ionique de la solution.
- les analyses thermogravimétriques.

Toutes les méthodes qui précèdent montrent que la capacité d'adsorption de la montmorillonite est plus grande que la capacité d'adsorption de la Bentonite.

Enfin, l'intercalation est forte grâce à la très faible désorption des cations des liquides ioniques, il y a des intercalations de liquides ioniques dans les argiles.

Signalons, que les liquides ioniques sont considérés comme les meilleurs moyens d'extraction et de récupération des métaux lourds comme : Cu^{2+} , Hg^{2+} , etc...

BIBLIOGRAPHIE

Références bibliographiques

- [1] M. Mertiche. Environnement : phénomène de pollution et techniques de protection, octobre 2004.
- [2] P. Belifet : chimie de l'environnement, Air, eau, sols,déchets, 2ème édition française.
- [3] WWW. Recy.net/actualites.
- [4] A. Kadi, la gestion de l'eau en Algérie, Hydrological science-journal-des sciences hydrologiques, 42(2) April 1997.
- [5] M. Baudu et P.G.C. Campbell Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science Volume 19, numéro 1, 2006, p. 23-31 ISSN : 1718-8598 (numérique)
- [6] <http://elmouja.over-blog.com/article-24781745.html>
- [7]The following overview reflects the principles of green chemistry as developed by Paul Anastas and John Warner, in Green Chemistry: Theory and Practice (Oxford: Oxford University Press, 1998). This summary is drawn from http://www.epa.gov/greenchemistry/whats_gc.html.
- [8] O. BOURAS, These: proprietes adsorbantes d'argiles pontees organophiles: synthese et caracterisation. N° d'ordre : 02 – 2003.
- [9] HOFMANN B.; ENDELL K., D ., Kristallstructure und Quellung von Montmorillonit . Z .Krisallogr ., 1933,86, 340-348 .
- [10] MARCHALL C.E ., Layer lattices and the base-exchange clays . Z. Kristallogr.1935 , 91,433-449.
- [11] HENDRISKS S.B., Lattice structure of clay minerals and some properties of clay .J.Geol ., 1942 ,50,276-290.
- [12] A. Mohanty, in: Proc. Pira Int. Conf., Miami, FL, February 22–24, 2005.
- [13] M. Kato, A. Usuki, in: T.J. Pinnavaia, G.W. Beall (Eds.), Polymer–Clay Nanocomposites, John Wiley & Sons Ltd., New York, 2000, p. 97.

- [14] DIDIER G., Gonflement cristallin des montmorillonites. Sa prévision. Thèse sci. : université clude benrnard, Lyon, 1972, 109 p.
- [15] MERRING J., PEDRO J., Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1. Bulletin du groupe français des argiles, 1969, 21, 1, 1-30.
- [16] GHERARDI B., organisation multi-échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique. Thèse chimie-physique: université d'orléans ,1998, 160 p
- [17] HELMY A.K., FERREIRO E.A., DE BUSSETI S.G., surface area evaluation of montmorillonite .J. Colloid Inter . sci., 1999, 210, 165-171.
- [18] MERING J ., On the hydration of montmorillonite . Trans. Faraday Soi ., 1946,42B, 205-219.
- [19] MATHIEU-SICAUD A .,MERING J ., PERRIN-BONNET I ., Etude au microscop electronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturées par differents cations..Bull .Soc.Miner. Cristal. 1951,74,439-455.
- [20] THOMAS F., MICHOT L.J ., VANTELON D, MONTARGES E., PRELOT B ., CRUCHAUDERT M ., DELON J.F., Layer charge and electrophoretic mobility of smectites . Colloid Surface A ,1999,159,351-358.
- [21] KAHR G., MADSEN F.T., determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite,illite and koalinite by methylene blue adsorption .Appl.Clay Sci.,1995, 9, 327-336
- [22] GHERARDI B., organisation multi-échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique. Thèse chimie-physique: université d'orléans ,1998, 160 p
- [23] GABORIAU H., Interstratification smectite-kaolinite de leur relation entre la structure, la texture et les propriétés de fonderie. Thèse Sci : Université d'Orléans , 1991,274 p.
- [24] MEDOUT-MARERE V., BELARBI H., THOMAS P., MORATO F., GIUNTINI J.M , thermodynamic analysis of the immersion of swelling clay . j . Colloid Interf . Sci ., 1998,20,139-148.
- [25] H. Zhao, S.V. Malhotra, R.G. Luo, Phys. Chem. Liquids 41 (2003)

487.

[26] SPOSITO G., GRASSO D., Electrical double layer structure, forces and fields at the clay-water interface .Surfactant Science Series ,1999,85,207-249.

[27] NORRISH K ., the swelling of montmorillonite .Discuss. Faraday Soi ., 1954 . 18, 120-134.

[28] Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. Chem Rev 1999; 99:2071-96.

[29] Rogers R D, Seddon KR. "Preface," In Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects, Rogers RD, Seddon KR. (Eds.); ACS Symposium Series 856; American Chemical Society: Washington DC; 2003.

[30] Rogers RD, Seddon KR. "Preface," In Ionic Liquids IIIB: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities - Transformations and Processes, Rogers RD, Seddon KR. (Eds.); ACS Symposium Series 902; American Chemical Society: Washington DC; 2005.

[31] Han X, Armstrong DW. Ionic liquids in separations. Acc Chem Res 2007;40:1079-86.

[32] Ranke J, Stolte S, Stormann R, Arning J, Jastorff B. Design of sustainable chemical products - The example of ionic liquids. Chem Rev 2007;107:2183-206.

[33] Plechkova NV, Seddon KR. Applications of ionic liquids in the chemical industry. Chem Soc Rev 2008;37:123-50.

[34] Stepnowski P, Zaleska AJ. Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of room temperature ionic liquids. Journal of Photochemistry and Photobiology. A, Chemistry 2005;170:45-50.

[35] Stepnowski P, Zaleska AJ. Comparison of different advanced oxidation the degradation of room temperature ionic liquids. Journal of Photochemistry and Photobiology. A, Chemistry 2005;170:45-50.

[36] Siedlecka EM, Mroziak W, Kaczynski Z, Stepnowski P. Degradation of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid in a Fenton-like system. J Hazard Mater 2008; 154:893-900.

[37] P. Wasserscheid, T. Welton, Ionic liquids in synthesis, Ed. Wiley-VCH, 2002.

[38] P. Walden, Bull. Acad. Imper. Sci. (St Petersburg), 1914, 1800

- [39] Kenta. F , Shiro. S, Shin-ichi.I , Liquid structure and conformation of a low viscosity ionic liquid, N-methyl-N-propyl-pyrrolidinium bis(fluorosulfonyl) imide studied by high-energy X-ray scattering. *Journal of Molecular Liquids* 143 (2008) 64-69
- [40] T. Wu, H. Wang, S. Su, C. Lin, Characterization of ionic conductivity, viscosity, density, and self-diffusion coefficient for binary mixtures of polyethyleneglycol (or polyethyleneimine) organic solvent with room temperature ionic liquid BMIBF₄ (or BMIPF₆). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 41 (2010) 315–325
- [41] Chengshuai Lin a,b,c, Fnabi Lib,*, Xiaomin Li a,b,c, oan zhang a, yaouk kurng a ,The effet of iron oxides and oxalate on the photodegradation of mercaptboenzothiazole
- [42] Minna. K, Manu .L, Jussi .V, Preparation and characterization of new low melting ammonium-based ionic liquids with ether functionality. *Journal of Molecular Structure* 922 (2009) 64–76
- [43] R. Del Sestoa, T. Mark McCleskeya, Bakerc, A. Burrell, Limited thermal stability of imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids. *Thermochimica Acta* 491 (2009) 118–120
- [44] G. Li a,b, Qing Zhoub, S . Zhangb, JianweiLi, Solubilities of ammonia in basic imid4azolium ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria* 297 (2010) 34–39
- [45] Jacob M. Crosthwaite, Joan F. Brennecke. Liquid phase behavior of imidazolium-based ionic liquids with alcohols: effect of hydrogen bonding and non-polar interactions. *Fluid Phase Equilibria* 228–229 (2005) 303–309
- [46] Z. Jun-Ling, Z. Xiao-gang , X, H. Feng-Ping. Effect of polar solvent acetonitrile on the electrochemical behavior of polyaniline in ionic liquid electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science* 287 (2005) 67–71
- [47] S. Wang , J. Jacquemin , Liquid–liquid miscibility and volumetric properties of aqueous solutions of ionic liquids as a function of temperature. *J. Chem. Thermodynamics* 41 (2009) 1206–1214
- [48] R. Fortunato, A.M. Afonso, M.A.M. Reis, G. Crespo, Supported liquid membranes using ionic liquids: study of stability and transport mechanisms. *Journal of Membrane Science* 242 (2004) 197–209
- [49] V. Strehmel , H . Rexhausen , P. Strauch. Synthesis of a new ionic spin probe for investigation of polar and non-polar solvents. *Tetrahedron Letters* 49 (2008) 7143–7145

- [50] Kitazume T. et al., *Green Chemistry* 2000, 2, 133
- [51] Wassercheid P., *Chem. Commun.* 2001, 2002
- [52] Yoshizawa M., *J. Mater. Chem.* 2001, 11, 105
- [53] Varma R.S., *Chem. Commun.* 2001, 643
- [54] D.M. Fox, S. Bellayer, M. Murariu, J.W. Gilman, P.H. Maupin, H.C. De Long, P.C. Trulove, in: C.S. Brazel, R.D. Rogers (Eds.), *Ionic Liquids in Polymer Systems*, ACS Symposium Series, vol. 913, American Chemical Society, Washington, DC, 2005, p. 175 (Chapter 12).
- [55] Holbrey, J.D.; Reichert, W.M.; Rogers, R.D. Heat Capacities of ionic liquids and their applications as thermal. 2003
- [56] Fredlake, C.P.; Crosthwaite, J.M.; Hert, D.G.; Aki, S.N.V.K.; Brennecke, J.F.-J. *Chem. Eng. Data* 49.954-964.2004
- [57] Ghatee, M.H.; Zolghadr, A.R. Surface tension measurements of imidazolium-based ionic liquids at liquid vapor equilibrium. 2008
- [58] Huddleston, J.G.; Visser, A.E.; Reichert, W.M.; Willauer, H.D.; Broker, G.A.; Rogers, R.D. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic RTIL incorporating the Imidazolium cation. *green chem* 2001(3).156-164
- [59] Calvar, N.; Gomez-E, B.; Gonzalez, B.; Dominguez, A. Experimental determination; correlation and prediction of physical properties. *J. Chem. Eng. Data* 2007(6)2529-2535
- [60] José, S., Rojo, F., Rodríguez. Estimation of toxicity of ionic liquids in *Leukemia Rat Cell Line* and *Acetylcholinesterase* enzyme by principal component analysis, neural networks and multiple linear regressions. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 182–194
- [61] X. He, T. Chan, New non-volatile and odorless organosulfur compounds anchored on ionic liquids. Recyclable reagents for Swern oxidation. *Tetrahedron* 62 (2006) 3389–3394
- [62] M. Yoshizawa-Fujita, M. Forsyth, A new Lewis-base ionic liquid comprising a mono-charged diamine structure: A highly stable electrolyte for lithium electrochemistry. *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 445–449

- [63] I .B. Lin , C. Vasam. Metal-containing ionic liquids and ionic liquid crystals based on imidazolium moiety. *Journal of Organometallic Chemistry* 690 (2005) 3498–3512
- [64] Ann E.Visser Richard P.Swatloski et al -Tast-specific ionic liquids for the extraction of metal ionis from aqueous solutions-*Chem.Commun.*,2001,135-136
- [65] Siddharth Pandey-Analytical applications of RTILs: Areview of recent efforts –*analytica Chimica Acta*556(2006)38-45
- [66] Chang-Eun Yeom, Hye Won Kim, Yong Je Shin and B. Moon Kim, Chiral bis(oxazoline)–copper complex catalyzed Diels–Alder reaction in ionic liquids: remarkable reactivity and selectivity enhancement, and efficient recycling of the catalyst. *Tetrahedron Letters* 48 (2007) 9035–9039
- [67] Sung. H, Ngoc .L, Yoon-Mo K. Butanol recovery from aqueous solution into ionic liquids by liquid–liquid Extraction. journal homepage: www.elsevier.com/locate/procbio.(2010)
- [68] V.Aléxéév.analyse quantitative.edition mir ,moscou,3^{ème} edition revu.moscou(1980).
- [69] Luis Robert:adsorption techniques de l'ingenieur, operations unitaires j2730 I (1989).
- [70] F.Edeline l'épuration physico-chimiques des eaux, théorie et technologie.edition CEBEDOC. Sprl,liege Belgique(1989).
- [71] encarta en cyclopédia deluxe2002
- [72] Memento.techniques de l'eau.tome l.dégrément.eddition du cinquanteaire.9^{ème} ED.France(1989).
- [73] Chems Eddine CHITOUR,physico-chimie des surfaces d'adsrption gaz-sol et liq-sol 2^{ème} tome , 2^{ème} édition 2004.
- [74] Jimmy.Humphry,George.E.Keller II.procéde de séparation,technique selection dimensionnement, Donod(2001)
- [75] B. Stephen Inbaraj , C.P. Chiu, B.H. Chen, Effects of temperature and pH on adsorption of basic brown 1 by the bacterial biopolymer poly(c-glutamic acid). *Bioresource Technology* 99 (2008) 1026–1035

- [76] J. Niu, B. Conway, Development of techniques for purification of waste waters: removal of pyridine from aqueous solution by adsorption at high-area C-cloth electrodes using in situ optical spectrometry. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 521 (2002) 16–28
- [77] Q. Jiuhui, Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review. *Journal of Environmental Sciences* 20(2008) 1–13
- [78] Fu.Y.Hansen,R.S.Bartell,F.E.J.physi-chem. 52,374(1948)
- [79] KIM N.H., MALHOTRA S.V., XANTHOS M. Modification of cationic nanoclays with
- [80] P. Stepnowski, W. Mroziak, J. Nischhauser, Adsorption of Alkylimidazolium and Alkylpyridinium Ionic Liquids onto Natural Soils, *Environmental Science and Technology*, 2007, Vol 41, N° 2, 511 - 516.
- [81] J.J. Beaulieu , J.L. Tank, M. Kopacz. Sorption of imidazolium-based ionic liquids to aquatic sediments. *Chemosphere* 70 (2008) 1320–1328
- [82]ZHANG .Y, ZHANG. J, CHEN .Y, ZHANG . S , Quality Control of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquid Precursors with HPLC. *The Chinese Journal of Process Engineering*. Vol.7 No.6. Dec. 2007 p 1094-1098
- [83]Sugahara, Y., Kuroda, K., Kato, C., 1984. Synthesis of β -sialon from a montmorillonite-polyacrylonitrile intercalation compound by carbothermal reduction. *J. Am. Ceram. Soc.* 67, C-247–C-248.
- [84] A. Ceklovsky , A. Czimerova , Spectral properties of TMPyP intercalated in thin films of layered silicates , *Journal of Colloid and Interface Science* 324 (2008) 240–245
- loid and Interface Science, 2006, Vol 302, 254 - 258.
- [86]R.H.Vora /*Materials Science and Engineering B* 132(2006)90-102
- [87] BRENON_AUDAT F;RAFFLEGEAU F;PREVOTEAU D; dans"chimie inorganique et générale,travaux pratiques commentés",dunod(éd.),2eme édition ,Vol.II,1995,p.251-253
- [88] Y. Ding, S. Wang, M. Zha, propriétés adsorbants d'argiles pontées organophilles: synthèse et caractérisation (02-2003)
- [89] S. Letaief, T.A. Elbokl, C. Detellier, Reactivity of ionic liquids with kaolinite : melt intersalation of ethyl pyridinium chloride in an urea-jaolinite pre-intercalate, *Journal of Col*

[90] D.J.GREENLAND, J.P. Quirk. Adsorption of 1-n-alkylpyridinium bromides by montmorillonite. p 485-499

abstrat

Various ionic liquids of the first generation (1-methyl-3-butylimidazolium chloride: BMImCl, 1-methyl-3-octylimidazolium chloride: OMImCl and 1-octylpyridinium bromide: OPyrBr) were intercalated into the layered structure of a synthetic Na-montmorillonite (MMT, Kunimine Industries, Japan) and a natural bentonite (Maghnia, Algeria). Intercalation was achieved in aqueous ionic liquid solutions by classical methods (agitation at room-temperature or under reflux) or by the use of non-conventional techniques (micro-wave heating or sonication using a 20 KHz probe or a 40 KHz bath). All intercalation techniques were proved to be efficient in the time range from 12.3 Å to 14.1 Å, as measured by X-ray diffraction. Cl⁻ and Br⁻ titrations of the solutions after adsorption clearly proved that the organic cations only were exchanged with the sodium cations. Adsorption isotherms of all ionic liquids by montmorillonite and bentonite were studied (at pH = 7 and room temperature); using UV-visible spectrophotometry for determining the ionic liquid concentration. Isotherms showed that the maximum adsorption uptake of both substrates depended on the nature of the organic cation and the length of the alkyl chain (OPyrBr > OMImCl > BMImCl). Whatever the ionic liquid, the adsorption capacity of the montmorillonite was always greater than that of bentonite. These results were correlated to thermogravimetric analyses. The increase of the ionic strength of the solution (by addition of a 0.1 M NaCl solution) led to a significant modification of the amount of organic cation adsorbed by both adsorbents, showing a competition between the sodium and organic cations. Only small amounts of ionic liquid were desorbed (< 5 mass %) after setting the intercalated substrates in desionised water for 24 hours, suggesting strong interactions between the organic cations and the mineral layers.

ملخص :

في هذه الدراسة أدرجنا السوائل الأيونية (1 ميثيل _ 3 بيتيل إمدزوليوم ، كلورير ، 1 ميثيل ، 3 أكتيل إيميدازوليوم ، كلورير و أكتيل بريدينيوم برومير) داخل صلصل مونتموريونين الصوديوم الصناعي (الياباني) . و داخل صلصل البنتونيت الطبيعي (مغنية ،الجزائري).

التبادل الأيوني استعمل بواسطة توزيع الصلصل داخل محلول السائل الأيوني بواسطة طرق تقليدية (التحريك الميكانيكي بواسطة القضيب المعدني في درجة حرارة المحيط) لمدة تتراوح بين الدقيقة ، و الساعتان.

مهما كانت الطريقة المستعملة نستنتج أنه هناك إدراج أو زيادة في المسافة بين الصفائح doo1 الصلصل المونتموريونيت بين 14.1A و 12.31A والذي قيس بواسطة الأشعة السينية.

والدليل الآخر يثبت انه يوجد إدراج بواسطة معايرة لتركيز الهالوبينات (بروم كلور) والذي يظهر تفكك السائل الأيوني وأن الإدراج يتم بالنسبة للكاتيونات العضوية فقط.

امتصاص السوائل الأيونية عند درجة حرارة ثابتة درسه على النوعين من الصلصلين عند درجة حرارة المحيط و $ph=7$ بواسطة تحديد تركيز السوائل الأيونية بمساعدة سيكطوفوتومتر.

- قدرة الامتصاص تختلف حسب طبيعة كاتيون وطول سلسلة السائل الأيوني, لاسيما قدرة امتصاص صلصال المونتموريونيت كينيسيات تكون أكبر منهما في البونتيونيت.

وهذه النتائج ربطت وأكدت بواسطة التحليل الحراري للكتلة، الزيادة في القوة الأيونية للمحلول (زيادة : NaCl) والذي أظهر تغيرا معتبرا في كمية الكاتيون الممتص بالنسبة للصلصالين.

كذلك انخفاض نسبة للكاتيونات للسوائل الأيونية بعد غسل الصلصال المدرج بواسطة الماء يظهر أن عملية الإدراج قوية.

Résumé

Des liquides ioniques de première génération (Chlorure de 1-méthyl-3-butylimidazolium: BMImCl, chlorure de 1-méthyl-3-octylimidazolium: OMImCl et bromure de 1-octylpyridinium: OPyrBr) ont été intercalés dans de la montmorillonite sodique synthétique (Kunimine Industriel, Japon) et dans une Bentonite naturelle (Maghnia, Algérie). Les échanges ioniques (1 min à 2 h) ont été réalisés par dispersion de l'argile dans une solution aqueuse de liquide ionique suivant des méthodes classiques (agitation mécanique à température ambiante ou sous reflux) ainsi que par des méthodes non conventionnelles (chauffage au four à micro-ondes ou agitation sous ultra-sous avec une sonde de 20 KHz ou un bac de 40 KHz). Quelle que soit la méthode utilisée, une augmentation de la distance basale d_{001} de la montmorillonite de 12.3 Å à 14.1 Å a été mesurée par diffraction des rayons X traduisant une augmentation de distance inter-lamellaire de l'argile suite à l'intercalation. Le suivi par dosage de la concentration en halogénures (Cl^- et Br^-) montre clairement la dissociation des liquides ioniques et la seule intercalation du cation organique. Les isothermes d'adsorptions des liquides ioniques ont été étudiées sur les deux argiles (à température ambiante et $\text{pH} = 7$) à partir de la détermination de concentration en liquide ionique par spectrophotométrie UV-visible. La capacité d'adsorption des substrats varie selon la nature du cation et la longueur de chaîne du liquide ionique ($\text{OPyrBr} > \text{OMImCl} > \text{BMImCl}$). Cependant, la capacité d'adsorption de la MMT est toujours supérieure à celle de la Bentonite. Ces résultats ont été corrélés à des analyses thermogravimétriques. L'augmentation de la force ionique de la solution (ajout de NaCl 0.1 mol.L^{-1}) a montré une modification significative de la quantité de cation organique adsorbée par les deux solides, qui s'explique par la compétition entre les cations (organique et sodium). La très faible désorption des cations des liquides ioniques après lavage des composés intercalés par l'eau (<5% en masse) révèle des intercalations fortes entre les cations organiques et la charpente minérale.

Clés : Liquide ionique, Imidazolium, Pyridinium, Montmorillonite, Bentonite, Intercalation, Adsorption, Désorption.