

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de
La Recherche Scientifique



Université Ibn Khaldoun-Tiaret-

Faculté des Sciences de la matière
Département de chimie

Mémoire En Vue De L'obtention Du Diplôme de magistère

Spécialité : Chimie

Option : Physico- chimie des matériaux

Thème

*Préparation des argiles modifiées par des liquides ioniques,
Applications à l'adsorption des polluants toxiques.*

Présenté par

Soutenu le : /06/2015

Devant Le Jury Composé de :

Melle : Dahamni Karima

M.HAOUZI Ahmed	Professeur	Université Ibn khaldoun-Tiaret-	Président
M. DEBDAB Mansour	MCA	Université Ibn khaldoun -Tiaret-	Examineur
M.KHARROUBI Mohamed	MCA	Université Ziane Achour - Djelfa-	Examineur
M. BELARBI EI-Habib	Professeur	Université Ibn khaldoun -Tiaret-	Encadreur
M.HADDAD Boumedienne	MCB	Université Dr MolayTaher -Saida-	Co-Encadreur

Année universitaire : 2014/2015

Sommaire

Dédicace

Remerciements

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Nomenclature

Introduction générale 1

Chapitre I : les Argiles. 6

Chapitre II : Etude bibliographique sur les liquides ioniques. 35

Chapitre III : le phénomène d'adsorption et les polluants toxiques. 56

Chapitre IV : Techniques et Méthodes expérimentales. 71

Chapitre V : Interprétation des résultats. 87

Conclusion générale 110

Annexes 113

DEDICACE

*Je tiens à dédier ce mémoire:
A ma très chère Mère et à mon cher Père
MOHAMMED en témoignage et en
gratitude de leur dévouement, de leur
soutien permanent durant toutes mes
années d'études, leur sacrifice illimité, leur
réconfort moral, eux qui ont consenti tant
d'effort pour mon éducation, mon
instruction et pour me voir atteindre ce
but, pour tout cela et pour ce qui ne peut
être dit, mes affections sans limite.*

A mes chère frères : Aissa, Daoud.

*A mes chères sœurs : Zohra, Daouia,
Nassira, Siham, Djamila*

A tous mes ami(e)s.

A tous mes enseignants et collègues.

*A tous ceux qui ont participé de près ou
de loin à la réalisation de ce travail.*

This document was created using

SOLIDCONVERTER

Purchase the product at

www.SolidDocuments.com

Remerciement

Ce travail a été effectué au laboratoire de *Synthèse et Catalyse (LSCT)*, Faculté des Science de la Matière, l'université Ibn Khaldoun de Tiaret, sous la direction de **Mr Belarbi El-Habib**, professeur à l'université de Tiaret.

Comme le veut la tradition, je vais tenter de satisfaire au difficile exercice de la page des remerciements, la seule section qui en happeaux critiques scientifiques. Je tiens à saluer ici les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la concrétisation de ce travail.

Je tiens à remercier en tout premier lieu Professeur **Belarbi El-Habib** pour avoir accepté de diriger cette thèse, et dont l'aide précieuse m'a été indispensable sur le plan scientifique et humain. Je lui présente également ma plus sincère gratitude pour la confiance et la sympathie qu'il m'a témoignées au cours de ces années de travail.

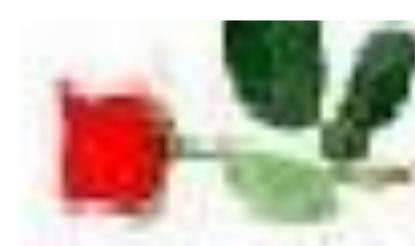
J'exprime toute ma gratitude à mon Co-directeur de thèse monsieur **Haddad boumedienne**, maître de conférences Al 'université de Saïda, pour son encadrement, sa disponibilité et bien sûr ses compétences scientifiques remarquables. Je retiens en particulier ses qualités humaines notamment sa vision de la science et son enthousiasme.

Je remercie vivement, Monsieur **Ahmed Haouzi**, Professeur à université de Tiaret de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de ce jury et l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Je remercie profondément Monsieur **Debdab Mansour**, MCA à Université de Tiaret, d'avoir pris la peine d'examiner ma mémoire et de m'honorer par sa présence parmi les membres du jury.

Je tiens aussi à remercier Monsieur **Kharroubi Mohamed**, MCA à université de Djelfa pour l'honneur qu'il ma fait en acceptant de juger ce travail.

Enfin, Mes plus grands remerciements vont naturellement aussi à mes parents, et à ma grande famille, ainsi que mes amies, qui m'ont toujours soutenu et encouragé en toutes circonstances.



Résumé

La bentonite fait partie des phyllosilicates dont la principale composante est la montmorillonite, la modification de l'argile par l'insertion d'espèces chimiques organiques entre les feuillets a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs. De nombreux travaux ont été introduits pour obtenir des propriétés voisines de celles des charbons actifs. Le matériau modifié présente des propriétés importantes telles qu'une grande capacité d'échange cationique et une remarquable adsorption.

Le but du travail que nous proposons est de vérifier qu'une nouvelle **classe d'argiles modifiées** par des **liquides ioniques** peut être capable d'adsorber effectivement les **polluants toxiques**. Ceci consiste à modifier la surface d'argile par l'intermédiaire de liquides ioniques, afin d'évaluer leur potentiel d'applications en adsorption.

L'objectif principal de ce travail est de modifier la structure de l'argile par un liquide ionique choisi afin d'espacer le plus possible le volume interlamellaire des feuillets du minéral argileux et lui donner un caractère hydrophobe et organophile.

L'analyse portera sur l'effet de certains paramètres à savoir **le temps de contact adsorbant/adsorbat**, et la **concentration initiale du polluant**.

Mots clés : les argiles modifiées, liquides ioniques, polluants toxiques, adsorption.

Abstrat

Bentonite is one of the silicates layer whose main component is montmorillonite, modification of the clay by the insertion of organic chemical species between the layers to attracted the interest of many researchers. Many works have been introduced for neighboring properties than activated carbons. The modified material has important properties such high cation exchange capacity and a remarkable adsorption.

The purpose of the work we propose is to verify that a new class of clays modified with ionic liquids may be able to effectively adsorb toxic pollutants. This is to modify the clay surface via ionic liquids. To assess their potential for adsorption applications.

The main objective of this work is to modify the clay structure by an selected ionic liquid to space as much as possible the volume of interlayered clay mineral and give it hydrophobic and organophilic character.

The analysis will focus on the effect of certain parameters like the time of contact the adsorbent / adsorbate, and the initial concentration of the pollutant.

Keywords: modified clays, ionic liquids, toxic pollutants, adsorption

ملخص

البنتونيت واحدة من عناصر فيلوسيليكات التي تحتوي على مونتورينيت ، و يتم تعديل الطين بإدخال الأنواع الكيميائية العضوية بين الطبقات حيث جذب اهتمام العديد من الباحثين. و قد قدم العديد من الأعمال للحصول على مواد ذات خواص قريبة من خواص الفحم المنشط. المواد المعدلة لها خصائص هامة مثل القدرة العالية على تبادل الأيونات الموجبة مع قدرة عالية للإمتصاص. الغرض من هذا العمل المقترح هو التحقق من أن طبقة جديدة من الطين تم تعديلها مع السوائل الأيونية فهي قادرة على الإمتصاص بشكل فعال للملوثات السامة. يعود هذا التعديل لسطح الطين عن طريق السوائل الأيونية. و هذا لتقييم قدرتها على تطبيقات الإمتصاص. الهدف الرئيسي من هذا العمل هو تعديل هيكل الطين من قبل السائل الأيوني المحدد إلى مساحة أكبر قدر ممكن ما بين الصفائح الطين المعدنية وإعطائها خاصية غير قابلة لإمتصاص الماء و قابلة لإمتصاص المواد العضوية. و سوف نركز في التحليل على تأثير عوامل معينة لمعرفة مدة الاتصال ماص / ممتص، وتركيز الأولي للملوثات

كلمات مفتاحية: الطين المعدلة؛ السوائل الأيونية. الملوثات السامة؛ الإمتصاص

Liste des figures :

Chapitre I : Les argiles

Figure (I -01) : Résumé pour les constituants en général de l'argile	11
Figure (I -02): Structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argiles	12
Figure (I -03): Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type 1 :1. (Dion P, 1998)	13
Figure (I -04) : Structure 3D d'une kaolinite, feuillet à 7 Å, motif dit TO	13
Figure (I -05) : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type 2 :1. (Dion P, 1998)	14
Figure (I -06) : Structure 3D d'une smectite potassique, feuillet à 10 Å, motif dit TOT	14
Figure (I -07) : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type 2 :1. (Dion P, 1998)	15
Figure (I -08) : Structure 3D d'un chlorite, feuillet à 14 Å, motif dit TOT O	16
Figure (I -09) : Structures des minéraux interstratifiés (Dion P, 1998)	16
Figure (I -10) : Structure cristalline de la montmorillonite	20
Figure (I -11) : Schéma de la structure multi-échelles des argiles	21
Figure (I -12): Domaines d'études des argiles	25
Figure (I-13) : Rôle des argiles dans l'environnement	26

Chapitre II : Etude bibliographique sur les liquides Ioniques :

Figure (II -01) : Cations des liquides ioniques	36
Figure (II -02) : Anions des liquides ioniques	36
Figure (II -03) : Nombre de publications par année portant sur les liquides ioniques	38
Nombre de publications par année portant sur les liquides ioniques	
Figure (II -04): Synthèse des liquides ioniques de sels de N, N'-dialkyl imidazolium (a)	44
Figure (II -05): Synthèse des liquides ioniques de sels de N, N'-dialkyl imidazolium (b)	45
Figure (II -06): diverses applications des liquides ioniques	46

Chapitre III : le phénomène d'adsorption et les polluants toxiques :

Figure (III-01) : Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un Solide	53
Figure (III-02): Différentes formes des isothermes d'adsorption (Do, 1998) et (Keller & Staudt, 2005)	56

Chapitre IV: Techniques et Méthodes expérimentales

Figure (IV-01):Schéma représentant le principe de la diffraction	70
Figure (IV-02): Schéma de principe de base de DSC	71
Figure (IV-03):Principe de mesure par Calorimétrie Différentielle (DSC)	72
Figure (IV-04): Schéma décrivant les différentes étapes de purification de la bentonite naturelle	77
Figure (IV-05) : Schéma décrivant la deuxième étape de purification de la bentonite naturelle	78
Figure (IV-06) : Schéma de la préparation du mélange bentonite purifiée –liquide Ionique	79

Chapitre V: Interprétation des résultats :

Figure (V -01) : Spectre DRX de la bentonite naturelle	84
Figure (V -02) : Spectre DRX de la bentonite purifiée	85
Figure (V -03) : Spectre DRX de l'argile-(BrPrMIM ⁺ , Br ⁻)	87
Figure (V -04) : DRX de la bentonite modifiée par l'imidazolium (BMIM ⁺ , Br ⁻)	87
Figure (V -05): DRX de la bentonite modifiée par le pipéridinium (MPrPPI ⁺ , 2Br ⁻)	88
Figure (V -06): DRX de la bentonite modifiée par le pipéridinium (MPrPI ⁺ , Br ⁻)	88
Figure (V-07): DRX des bentonites modifiées (1) bentonite, (2) bentonite purifiée, (3) B-[MPrPI] (4) B-[MPrPPI] (5) B-[BMIM] (6) B-[BrPrMIM]. (a) Les valeurs q de 0,08-0,50 (en Angströms) ,(b) Les angles de diffraction 2θ de 4–8°	89
Figure (V-08) : d001 correspondant à une monocouche.	92
Figure (V-09): Courbes de DTG de la bentonite brute et purifiée	94
Figure (V-10) : Courbes d'ATG des bentonites naturelles et modifiées	95
Figure (V-11) : Courbes DTG des bentonites modifiées	96
Figure (V-12): Courbes DSC des bentonites naturelle et purifiée	97
Figure (V-13) : Courbes DSC des bentonites modifiées.	97
Figure (V-14) : Effet du temps de contact sur l'adsorption du Cuivre ;(C ₀ :5mmol/l)	100
Figure (V-15) : Effet du temps de contact sur l'adsorption du Cuivre	101
Figure (V-16) : Quantité de Cuivre adsorbé sur l'argile modifiée en fonction de sa concentration initiale; (temps : 2h)	102
Figure (V-17) : effet de la concentration initiale du cuivre sur l'adsorption	103

Liste des tableaux :

Chapitre I : Les argiles :

Tableau (I -01): Pourcentage moyen en éléments présents dans l'argile	11
Tableau (I -02) : La classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces	17
Tableau (I -03) : Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques	23
Tableau (I-04): Valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses	24

Chapitre II : Etude bibliographique sur les liquides Ioniques :

Tableau (II -01): Nomenclature utilisée pour la dénomination des liquides ioniques	38
--	----

Chapitre III : le phénomène d'adsorption et les polluants toxiques :

Tableau (III -01) : principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	55
Tableau (III -02): Classification périodique des éléments	60
Tableau (III -03) : Propriété physico-chimique de métal cuivre	61
Tableau (III -04): émission de quelques métaux lourds dans l'environnement(en milliers de tonnes/an) (Nriagu et al ,1988)	62
Tableau (III -05): Effets nocifs de quelques métaux lourds sur la santé humaine (Keck Verus, 2002) et (Andrés et al. 2007)	62

Chapitre IV: Techniques et Méthodes expérimentales :

Tableau (IV-01) : Caractéristiques physico-chimique de la bentonite de Maghnia	74
Tableau (IV-02) : Composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia	75

Chapitre V: Interprétation des résultats :

Tableau (V -01) : Distances interfoliaire de la bentonite naturelle et purifiée	85
Tableau (V -02) : Structure des cations des liquides ioniques utilisés dans ce travail	86
Tableau (V-03) : Distance intercalaire des bentonites modifiées	90
Tableau (V-04) : Températures de transitions des bentonites naturelles et modifiées déterminées à partir des courbes de DTG.	93
Tableau (V-05) : Adsorption du Cuivre sur l'argile modifiée- effet du temps de contact; (C ₀ : 5mmol/l)	99
Tableau (V-06) : Adsorption du cuivre sur l'argile modifiée en fonction de sa Concentration initiale ; (temps : 2h)	102

Annexes :

Tableau (01) : Effet du temps de contact sur l'adsorption du Cuivre ;(C_0 : 10mmol/l)	109
Tableau (02) : Effet du temps de contact sur l'adsorption du Cuivre ;(C_0 : 20mmol/l)	109
Tableau (03) : Effet du temps de contact sur l'adsorption du Cuivre ;(C_0 : 30mmol/l)	109
Tableau (04) : Effet du temps de contact sur l'adsorption du Cuivre ;(C_0 : 40mmol/l)	109
Tableau (05) : Effet du temps de contact sur l'adsorption du Cuivre ;(C_0 : 50mmol/l)	110
Tableau (06) : Effet du temps de contact sur l'adsorption du Cuivre ;(C_0 : 60mmol/l)	110
Tableau (07) : Effet du temps de contact sur l'adsorption du Cuivre ;(C_0 : 80mmol/l)	110
Tableau (08) : Effet du temps de contact sur l'adsorption du Cuivre ;(C_0 : 90mmol/l)	110
Tableau (09) : Effet du temps de contact sur l'adsorption du Cuivre ;(C_0 : 100mmol/l)	111
Tableau (10) : Quantité de Cuivre adsorbé sur l'argile modifiée en fonction de sa concentration initiale; (temps : 4h)	111
Tableau (11) : Quantité de Cuivre adsorbé sur l'argile modifiée en fonction de sa concentration initiale; (temps : 6h)	111
Tableau (12) : Quantité de Cuivre adsorbé sur l'argile modifiée en fonction de sa concentration initiale; (temps : 8h)	111
Tableau (13) : Quantité de Cuivre adsorbé sur l'argile modifiée en fonction de sa concentration initiale; (temps : 10h)	112
Tableau (14) : Quantité de Cuivre adsorbé sur l'argile modifiée en fonction de sa concentration initiale; (temps : 12h)	112
Tableau (15) : Quantité de Cuivre adsorbé sur l'argile modifiée en fonction de sa concentration initiale; (temps : 14h)	112
Tableau (16) : Quantité de Cuivre adsorbé sur l'argile modifiée en fonction de sa concentration initiale; (temps : 16h)	112
Tableau (17) : Quantité de Cuivre adsorbé sur l'argile modifiée en fonction de sa concentration initiale; (temps : 18h)	113
Tableau (18) : Quantité de Cuivre adsorbé sur l'argile modifiée en fonction de sa concentration initiale; (temps : 20h)	113
Tableau (19) : Quantité de Cuivre adsorbé sur l'argile modifiée en fonction de sa concentration initiale; (temps : 22h)	113
Tableau (20) : Quantité de Cuivre adsorbé sur l'argile modifiée en fonction de sa concentration initiale; (temps : 24h)	113

Nomenclature:

CEC : capacité d'échange cationique

CIA : Complexes inorgano- argileux

COA : complexe organo-argileux

COIA : complexe organo-inorgano-argileux

CTMA : Chlorure de cethyl triméthylammonium

K : La constante de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$)

K_F : constante de Freundlich ($L \cdot g^{-1}$)

O : octaédrique

PH : Potentiel d'hydrogène

PTMA: phenyl triméthyl ammonium

s. s : surface spécifique

SiO_4 :Silicate

S/L : Solide/Liquide

SAXS : Petits Angles Scattering X-ray (Small angles X-Ray Scattering)

T : Température ($^{\circ}C$)

T : tétraédrique

IUPAC : Union Internationale de chimie pure et appliquée.

V : Volume

n_F : Second coefficient de l'isotherme de Freundlich

$1/n$: paramètre de Freundlich

ΔH : Variation de l'Enthalpie (cal/mole)

ΔS : Variation de l'Entropie (cal/mole K)

d_{hkl} : distance interfeuillelet (Å)

tpm : tours par minute

Chimique :

LI : liquide ionique

Cations :

BMIM : 1-butyl-3- méthylimidazoliuom

BBIM : 1.3-dibutylimidazoliuom

BMMIM : 1-byutl-2.3-diméthylimdazoliuom

DMIM : 1-décyl-3- méthylimidazoliuom

EMIM : 1 -ethyl-3-méthylimidazoliuom

HMIM : 1-hexyl-3- méthylimidazoliuom

OMIM : 1-octyl-3- méthylimidazoliuom

Anions :

Br^- : bromure

BF_4^- : tétrafluoroborate

Cl^- : Chlorure

CH_3CO_2^- : acetate

CF_3CO_2^- : (fluorés) trifluoroacetate

CF_3SO_3^- (=OTf) : trifluoromethylsulfonate

I^- : Iodure

NO_3^- : Nitrate

$\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ (=NTf2) : Bis-(trifluoromethylsulfonyl) imide

PF_6^- : hexafluorophosphate

SO₄⁻ : Sulfate

PPI : Pipéridinium

MPrPPI⁺, 2Br⁻ : Bromure de triméthylène bis méthyl pipéridinium

MPrPI⁺, Br⁻ : Bromure de N-méthyl N-propyl pipéridinium

Techniques :

ATG : analyse thermique gravimétrique

DTG : thermogravimétrie dérivée

DRX : diffraction des rayons X

DSC: Differential Scanning Calorimetry

PAF : Perte au feu

UV : Ultra violet

Unités :

µm: Micromètre

nm : nanomètre

eq : équivalents

h : hour

g : gram

mL : milliliter

mn : minute

°C : degree Celsius

tr/mn : Tours par minute

mg : milligram

mmol : millimole

K : degree Kelvin

Kcal : Kilocalorie

Å : Angstrom

Introduction générale

La pollution des eaux et sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants, métaux,...) ou agricole (Pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale. [01]

De leur côté, les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de pollutions impliquées directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

Les métaux lourds qui s'infiltrent dans l'environnement aquatique proviennent de sources naturelles et de sources anthropogènes. Parmi les importantes sources naturelles, figurent l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. Pour ce qui est des sources anthropogènes, il y a les effluents d'extractions minières, industriels, domestiques et les sources atmosphériques, par exemples ; la combustion de carburants fossiles, l'incinération des déchets et les émissions industrielles. Cependant, l'industrie reste responsable de la quasi-totalité des rejets de métaux, sous leurs différentes formes dans l'eau. Les métaux qui se trouvent dans les eaux usées sont en général le Cu, As, Zn, Pb, Cd, Al, Co, Mn, Ni, Ag, Cr, etc. [02]

Plusieurs techniques sont utilisées dans l'enlèvement des cations métalliques : l'électrodéposition, l'électrocoagulation, l'osmose inverse, la précipitation à la chaux, l'échange d'ions, la cimentation et l'adsorption sur charbon actif, etc.

Parmi ces techniques l'adsorption qui est l'objet de cette étude, a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles. Par exemple, elle s'est avérée très simple et efficace pour l'élimination de certains métaux lourds véhiculés par certains effluents industriels. Cependant la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépendent d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc. [03]

L'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement de divers effluents et apporté ainsi des réponses aux exigences réglementaires pour la protection de l'environnement. Plusieurs adsorbants sont utilisés pour le traitement de ces eaux [04].

Introduction générale

Le charbon actif est l'un des moyens les plus efficaces pour éliminer une vaste gamme de contaminants [05]. Efficace sur les eaux usées provenant des industries, il est largement utilisé pour le traitement des lixiviats de décharge ou des sols pollués [06].

Cependant, un privilège particulier est accordé ces dernières années à l'utilisation des produits d'origine naturelle. Parmi ces matériaux naturels ; les argiles et les polysaccharides qui ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption.

Les argiles jouent un grand rôle dans une gamme variée de problèmes environnementaux et les applications augmentent sans cesse:

- Dans le transport des polluants organiques (pesticides, herbicides) dans les sols
- Dans le transport des éléments métalliques dans les sols
- Dans le transport des isotopes radioactifs
- Dans la conception de barrières d'étanchéité dans les décharges
- Dans des problèmes de santé.

Quant à la rétention des éléments traces, dans les eaux naturelles et dans les sols, l'efficacité des argiles dépend des propriétés et de la concentration du réactant. Les argiles interviennent suite à leurs propriétés d'absorption qui consiste en l'accumulation d'espèces chimiques à la surface des argiles, et d'adsorption qui regroupe les processus d'incorporation des polluants dans la structure argileuse. [07]

De nos jours, une nouvelle famille de solides microporeux à porosité contrôlée semblable aux zéolites, appelés communément argiles modifiées est très largement étudiée par de nombreux chercheurs de différents horizons pour des applications variées dont notamment l'adsorption et la catalyse. De nombreux travaux rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation de ces argiles.

Notre travail repose sur les étapes suivantes :

1. Purification de la bentonite provenant du gisement de hammam boughrara, qui est située à 15 km au nord-est de la ville de maghnia et à 3 km au nord-ouest du village de hammam boughrara.
2. préparation de nouvelles bentonites modifiées par des liquides ioniques (imidazolium, périidinium) dans l'espace inter feuillet de la bentonite.

Introduction générale

3. application des bentonites préparées dans l'adsorption des métaux lourds (cuivre(Cu)).

Ce mémoire s'organise en cinq chapitres.

Dans la première partie de ce travail, Nous présentons l'étude bibliographique. Nous commençons par introduire dans un premier chapitre les différentes caractéristiques des argiles connues telles que : la structure, le type, la surface spécifique, l'origine etc....

Le second chapitre comporte une synthèse bibliographique sur les liquides ioniques, consacré à leur définition, leur historique, leur synthèse, leurs importantes propriétés physico-chimiques et leurs applications dans l'industrie, particulièrement dans les procédés de séparation.

Dans le troisième chapitre, nous abordons le phénomène d'adsorption; une étude détaillée est présentée en définissant tous les types d'adsorption et les principales théories qui le régissent.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude expérimentale. Nous présentons les techniques et les protocoles expérimentaux utilisés ainsi que la technique d'analyse.

Le cinquième et dernier chapitre est consacré à la caractérisation des matériaux étudiés (la bentonite naturelle et bentonite modifiée).

A la fin de ce travail, **une conclusion générale** qui représente les résultats les plus importants de ce mémoire est donnée.

Références bibliographiques :

- [01] « MEMOIRE DE FIN D'ETUDE MASTER en Chimie(2012)- DSpace dspace.univ-tlemcen.dz/.../Preparation-et-Characterisation-d ». .
- [02] « www.ummtto.dz/IMG/.../Memoire_Magister_de_FERHAT_MOURAD.pd (2012) ». .
- [03] « tizaoui memoire(2013).pdf - DSpace - Université de Tlemcen dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/3952/1/tizaoui%2 ». .
- [04] « Boussahel R., (2001) Recherche et dosage des pesticides présents dans l'eau en vue de leur élimination, Thèse de l ». .
- [05] « A. Houas, I. Bakir., M. Ksibi et E. ElalaluiL, (1999) « Étude de l'élimination du bleu de méthylène dans l'eau par ». .
- [06] « G. McKay(1982), Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions with activated carbon I: Equilibrium and batch cont ». .
- [07] « Chapitre I - DSpace - Université de Tlemcen dspace.univ-tlemcen.dz/.../(2012)Intercalation-de-dendrimeres-a-traver ». .

This document was created using
SOLID CONVERTER
Purchase the product at
www.SolidDocuments.com

CHAPITRE I:
LES ARGILES.

This document was created using
SOLID CONVERTER
Purchase the product at
www.SolidDocuments.com

Chapitre I : Les argiles

A- Généralité sur l'argile :

1- Introduction	9
2- Définition	9
3- Historique des argiles	11
4 -Structure des minéraux argileux	11
5 - Classification des minéraux argileux	12
1)-Minéraux de type1 :1(ou T-O)	12
2)-Minéraux de type2 :1(ou T-O-T)	14
3)-Minéraux de type2 :1 :1(ou T-O-T- O)	15
4)-Minéraux interstratifiés	16
6- Principaux types d'argile	17
1- Kaolinite	17
2-Illite	18
3- Montmorillonite	18
7- Les bentonites	18
1- Qu'est ce que la bentonite	18
2- Les différents types de bentonite	19
1- Bentonites calciques	19
2- Bentonites sodiques	19
3- Bentonites permutées	19
4-Bentonites activées	19
8- Montmorillonite	19
1-Données géométriques	19
2-Niveau d'organisation	20
1- Le feuillet	21
2- La particule primaire	21
3- L'agrégat	21
9- Propriétés des minéraux argileux	22
1- Degré d'hydratation	22
2- La capacité d'échange cationique	22

SOMMAIRE

3- Charge des surfaces argileuses	23
4- Surface spécifique des argiles	23
10-Domains d'études	24
11- Utilisation des argiles dans le domaine l'environnement	25
<u>B- Argiles modifiées :</u>	26
1- Généralités	26
1- Famille des complexes organo-argileux	27
2-Famille des complexes inorgano-argileux	27
3-Famille des complexes inorgano-organo-argileux	27
2-Facteurs influençant la modification des argiles	28
Conclusion	29
Références Bibliographiques	30

This document was created using
SOLID CONVERTER
Purchase the product at
www.SolidDocuments.com

A- Généralité sur l'argile :

1- Introduction :

Les matériaux argileux (ou plus simplement "argiles") sont ubiquistes à la surface de la terre. Du fait de leur mode de formation, ce sont en général des matériaux polyphasiques, composés à la fois de phases minérales et organiques [01]. Les phases minérales pures, dites "minéraux argileux", représentent alors des proportions variables du matériau global. Cependant, des conditions hydrothermales ont parfois favorisé la formation de matériaux argileux formés de phases d'une plus grande pureté.

Grâce à leurs micro et macroscopiques, les argiles, jouent aussi un rôle important dans le stockage propriétés, les argiles sont utilisables pour différentes applications. Outre la fabrication de matériaux de construction, elles sont utilisées, à titre d'exemple, pour l'élaboration de matériaux polymères ou encore le raffinage d'huile alimentaire, la cosmétique ou la médecine. Grâce à leurs propriétés des déchets. A cet égard, les argiles ont des intéressantes pour constituer une barrière imperméable autour de déchets. Au contact des eaux souterraines, la barrière argileuse va se saturer Progressivement. Ses propriétés, tant mécaniques qu'hydrauliques et physico-chimiques vont évoluer au cours de cette phase de saturation. En particulier, le spectre de porosité de l'argile va être profondément modifié [02].

Donc, par leur faible perméabilité, leur capacité d'échange de cations permettant le rôle de "piège" face aux pollutions métalliques, les argiles soient sous forme modifiées soient l'état brut sont d'excellents matériaux utilisés pour centres de stockage de déchets [03, 04].

2 - Définition :

L'argile est une matière première utilisée depuis long temps dans les différentes activités de la vie Humaine [05]. Dans la littérature, on trouve fréquemment les deux termes argiles et minéraux argileux(en anglais Clay and Clay Minéral) qui ne sont pas synonymes. Le mot argile provient du mot grec<<Argos>> ou de latin <<argilo>> qui veut dire blanc [05]. C'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom [06].

Chapitre I :les Argiles.

Les argiles, ou roches argileuses sont un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines. Souvent hydratés, de forme lamellaire ou fibreuse. Telles que les argiles sableuses, les argiles calcaires ou marnes et les argiles bitumeuses [07].

Le terme "ARGILE" désigne non seulement une formation rocheuse, mais définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$) [08].

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 de charges électriques sur ces surfaces,
- L'échangeabilité des cations interfoliaires responsables de l'hydratation et du gonflement, ce qui confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés.

Les impuretés sont constituées de :

- * Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- * Minéraux ferrifères : l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 .
- * Carbonates : la calcite CaCO_3 , la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.
- * Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- * Matières organiques [09].

L'argile est essentiellement constituée de silicates d'alumine hydratés, dans lesquels sont imbriqués des éléments minéraux qui lui donnent sa coloration. Ces éléments présents en quantités réduites sont des oxydes d'alumine, de titane, de calcium, de magnésium, de potassium et de sodium [10].

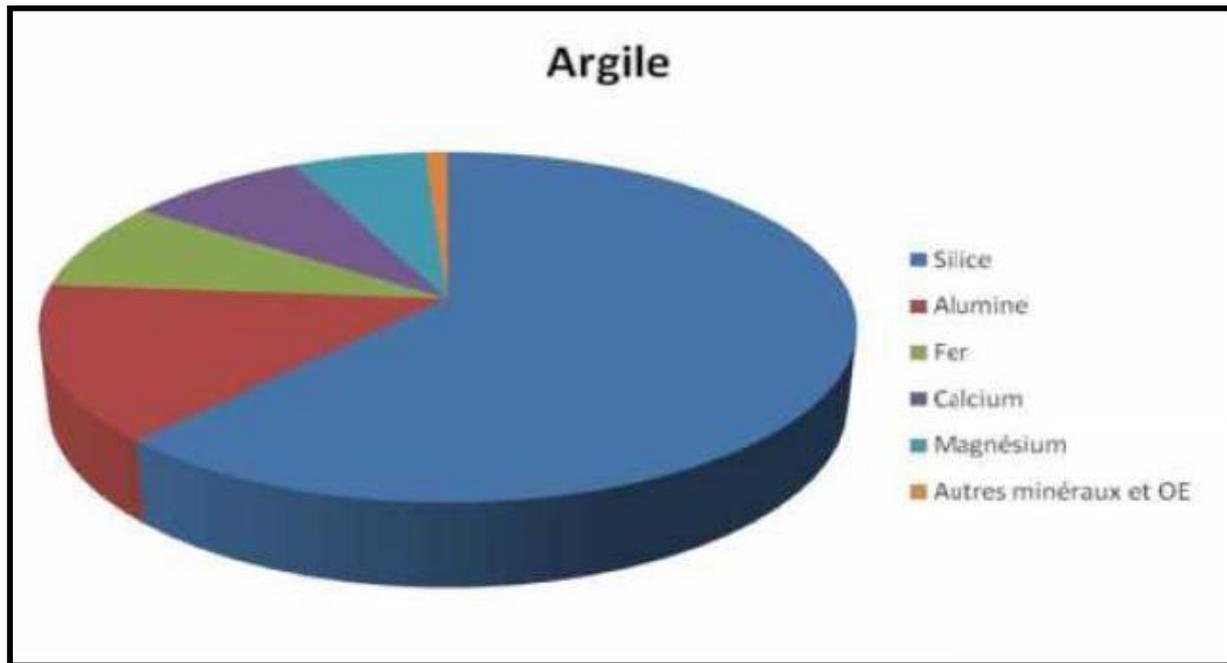


Figure (I-01) : Résumé pour les constituants en général de l'argile.

Tableau (I-01) : Pourcentage moyen en éléments présents dans l'argile [10].

Eléments	Silice	Alumine	Fer	Calcium	Potassium	Magnésium	Autre sels minéraux
Pourcentage	4 à 60	15 à 48	0.5 à 4	0.15 à 5	0.85 à 4	0.05 à 2	4 à 15

3 -Historique des argiles :

La Bentonite fût découverte, en 1888 à Fort Benton, région de Roche-Greek dans le Wyoming (Etats Unis d'Amérique). Le nom de Bentonite lui fût donné par Knight qui a publié déjà une étude très complète [11]. Son principal constituant est la montmorillonite, minérale dont le nom fût proposé en 1847 par Domour et Salvétat [12]. La bentonite est un minerai friable à grains fins contenant comme minéral prédominant, la montmorillonite (Plus de 82%), associée à d'autres minéraux argileux comme la Kaolinite, l'illite, la chlorite, en présence d'impuretés sous forme de quartz et de carbone [12].

4 -Structure des minéraux argileux:

Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllosilicates, empilements de feuillets bidimensionnels silicatés [13].

Les feuillets qui constituent le motif de base de ces matériaux, sont formés par l'assemblage d'une ou de deux couches de tétraèdres siliceux SiO_4 et d'une couche d'octaèdres alumineux, ferriques ou magnésiens.

Les silicates constituent le modèle de base. Ils sont formés par un agencement de tétraèdres de SiO_4^- dans lesquels un atome de Si est entouré de 4 atomes d'oxygène.

Les hexagones s'agencent et forment une double chaîne. Dans les phyllosilicates, les tétraèdres forment des feuillets composés de 6 tétraèdres.

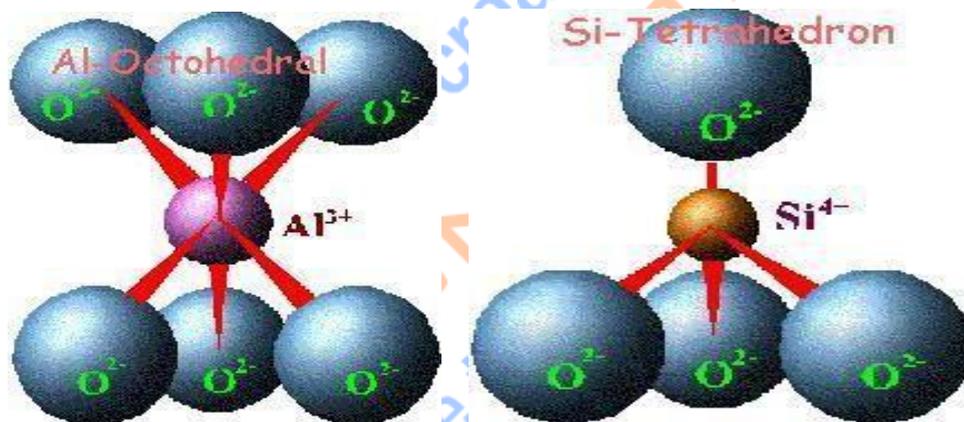


Figure (I -02): Structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argiles. [14]

5 - Classification des minéraux argileux :

Il existe différentes classifications des argiles .La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [15].

1)-Minéraux de type 1 :1(ou T-O) :

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. L'équidistance caractéristique est d'environ $7,1\text{\AA}$. A ce type correspond le groupe de la Kaolinite (Figure (I -03), Figure (I -04)).

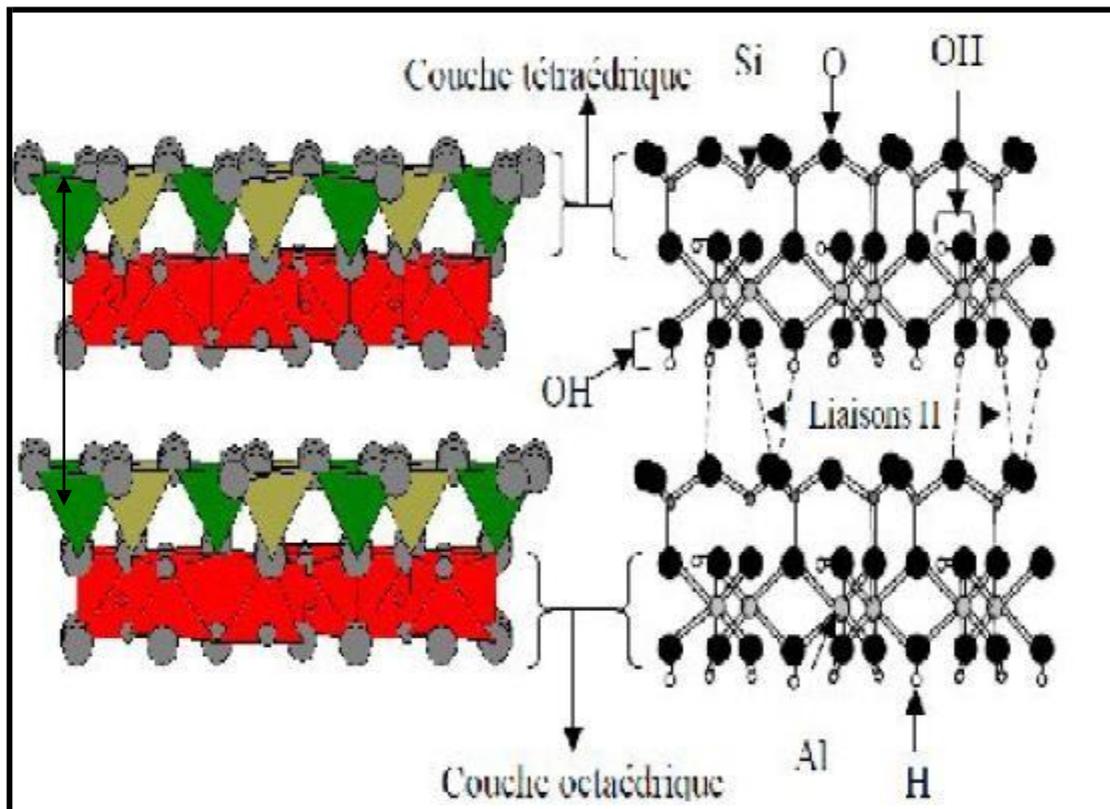


Figure (I -03): Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type 1 :1. (DionP, 1998) [16]

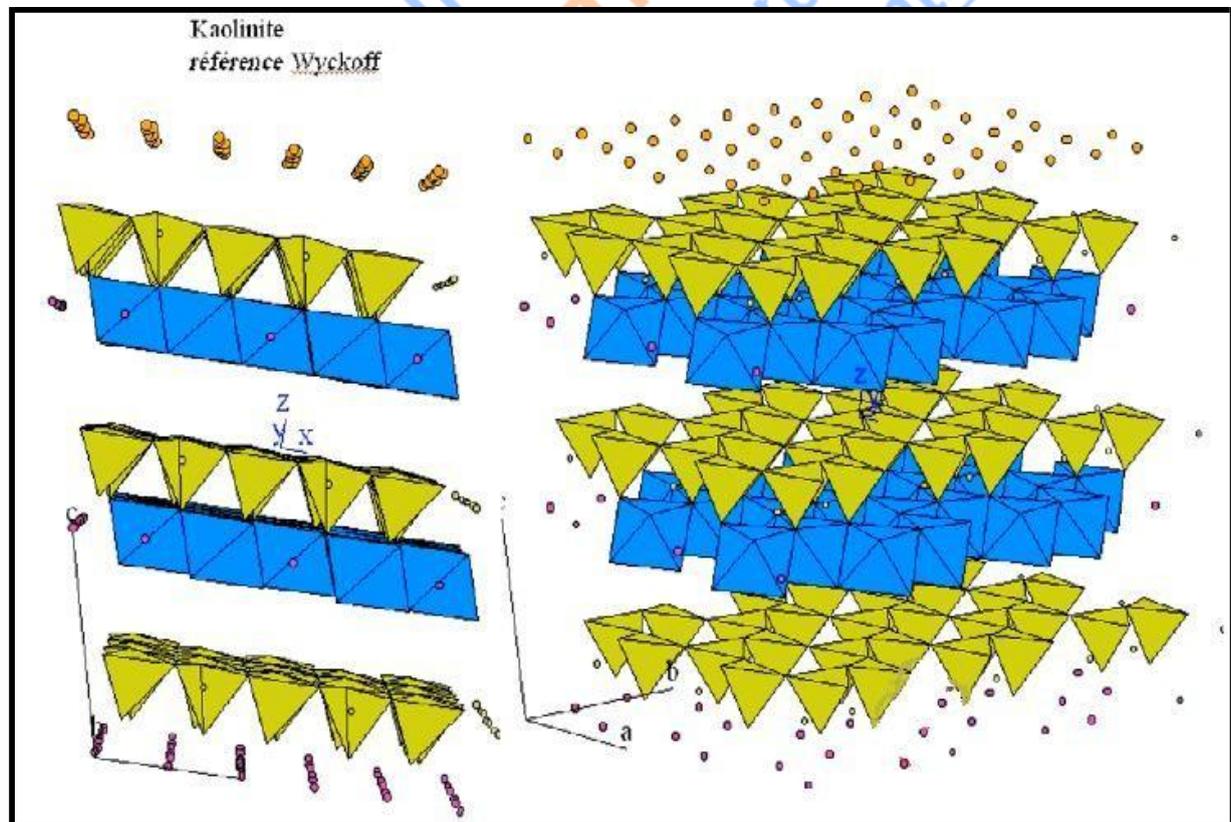


Figure (I -04): Structure 3D d'une kaolinite, feuillet à 7 Å, motif dit TO [17]

2)-Minéraux de type 2 :1(ou T-O-T) :

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche d'octaèdres. L'équidistance caractéristique Varie de 9,4 à 15 Å selon le contenu de l'inter feuillet. A ce type correspond le groupe du talc, des **smictites**, des vermiculites et des micas (Figure (I-05), Figure (I-06)).

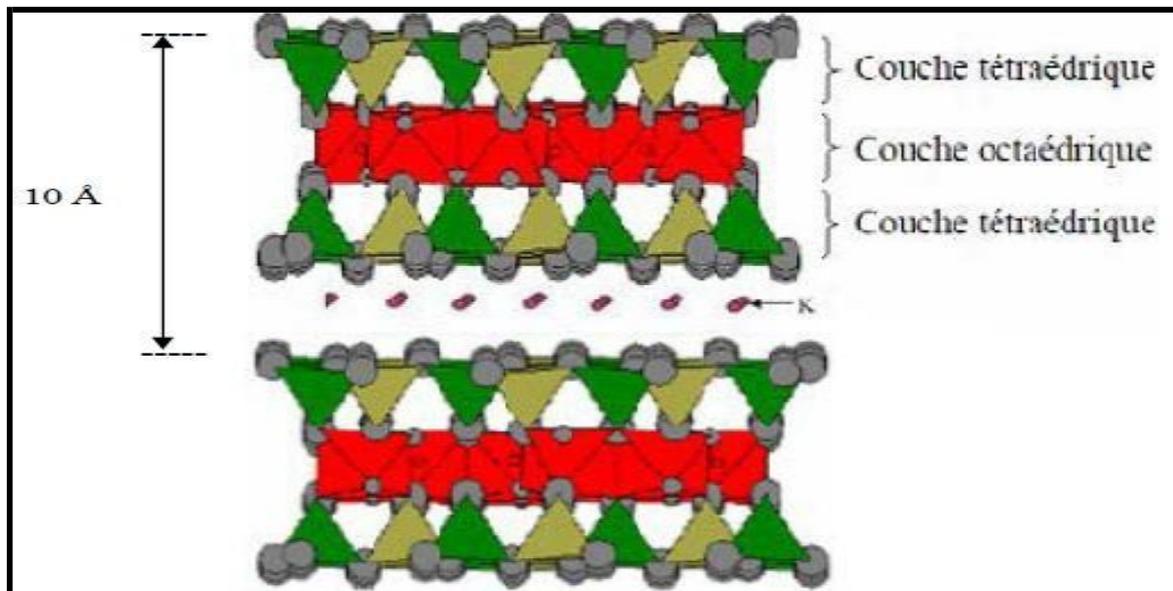


Figure (I-05): Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type 2 :1. (Dion P, 1998) [16]

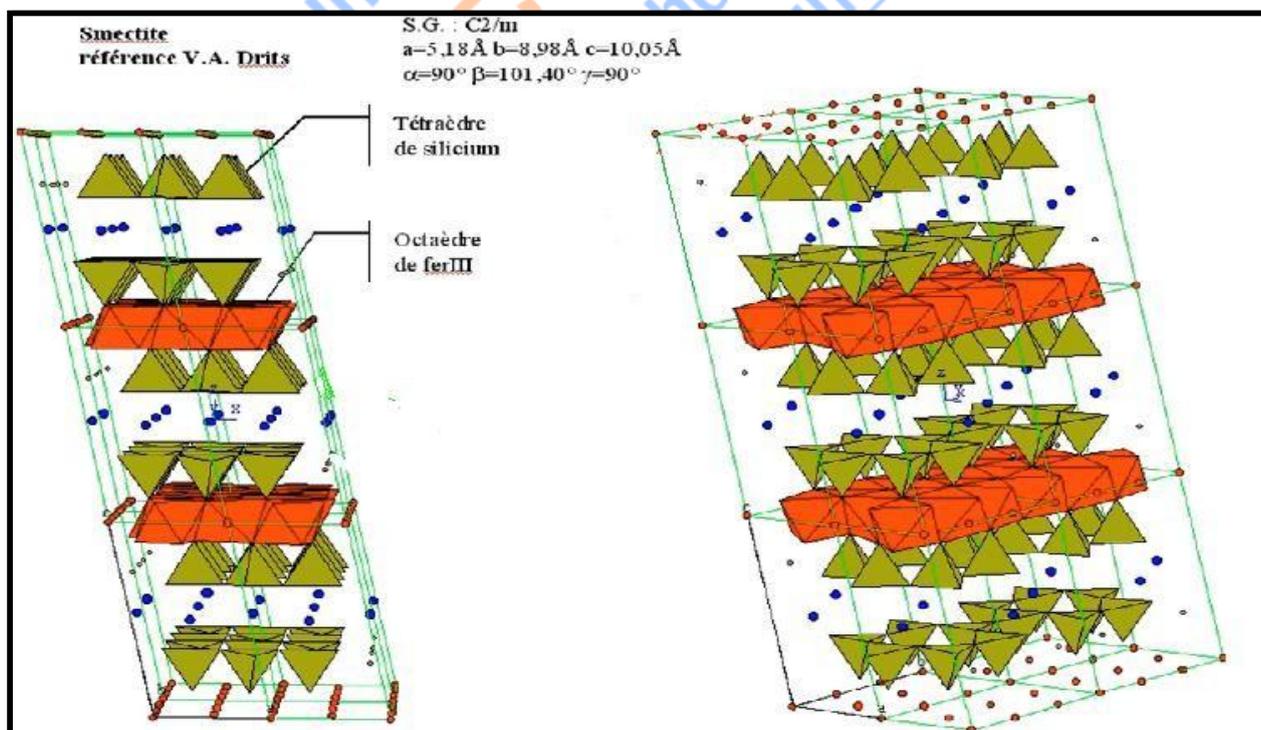


Figure (I - 06): Structure 3D d'une smectite potassique, feuillet à 10 Å, motif dit TOT[18].

3)-Minéraux de type 2 :1 :1(ou T-O-T- O) :

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T-O-T et de couche octaédriques inter foliaire.

L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å, à ce type correspond le groupe du chlorite (Figure (I -07), Figure (I -08)).

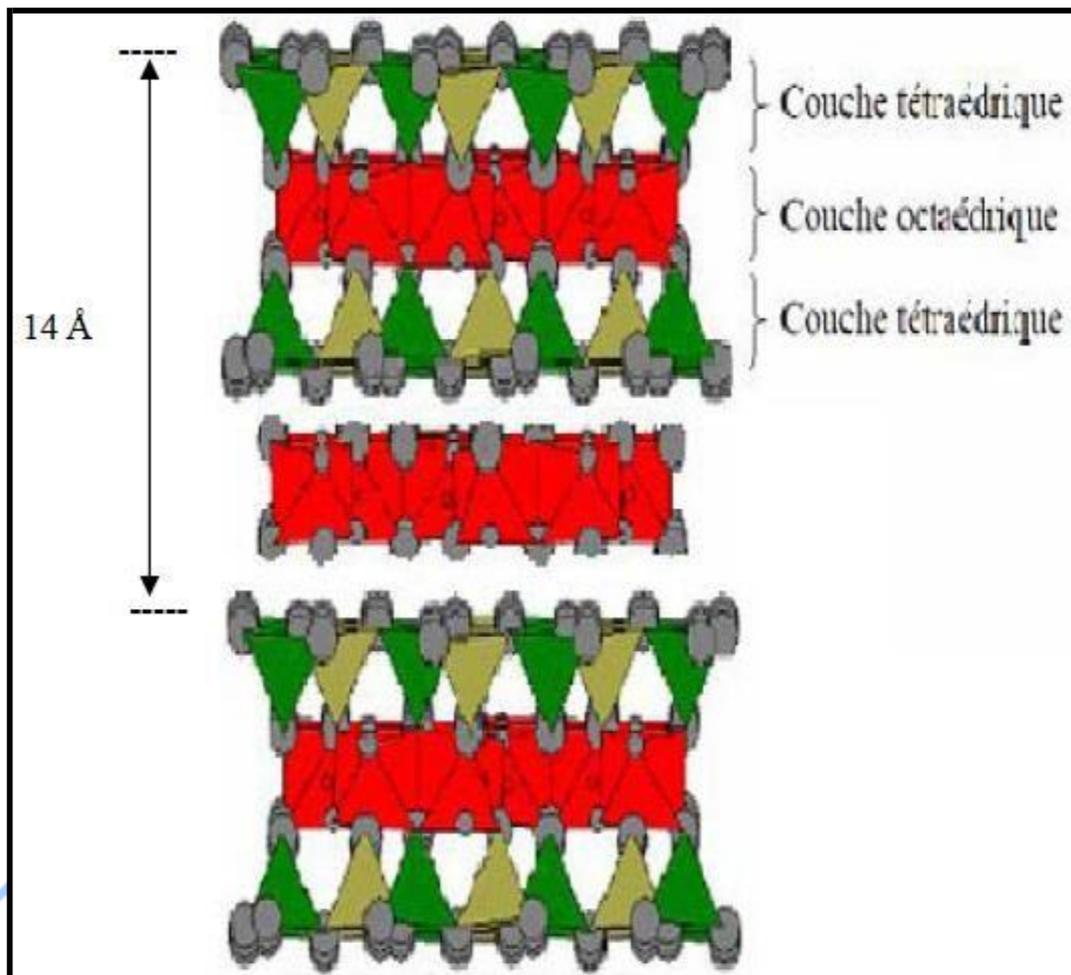


Figure (I -07) : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type 2 :1.(DionP,1998). [16]

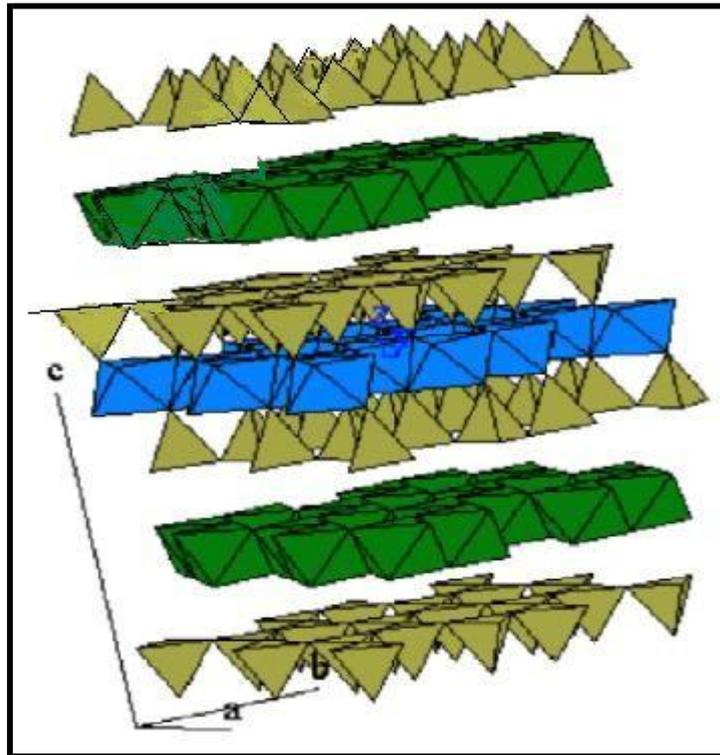


Figure (I-08) : Structure 3D d'un chlorite, feuillet à 14 Å, motif dit TOT O [17]

4)-Minéraux interstratifiés :

Il existe bien entendu des minéraux interstratifiés, formés 'un empilement régulier ou irrégulier de feuillets est de type smectites, le comportement peut s'avérer gonflant. C'est le cas de la kaolinite-montmorillonite, la saponite -chlorite, la montmorillonite-mica, l'illite-montmorillonite Figure (I-09).

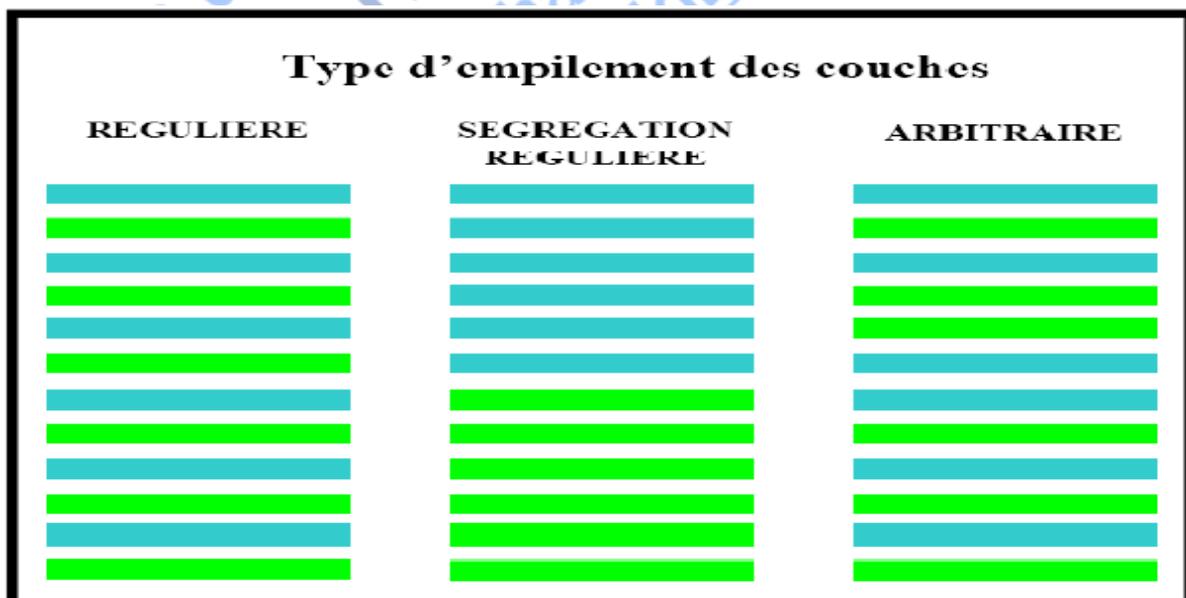


Figure (I-09) : Structures des minéraux interstratifiés (Dion P, 1998) [18].

Chapitre I :les Argiles.

Tableau (I-02) : La classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces [09].

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T = couche de tétraèdre O = couche d'octaèdre
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites Illites Vermiculites Micas	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite Illite Vermiculite Muscovite Biotite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T ↑ H ₂ O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O

6- Principaux types d'argile:

Parmi les deux cents types d'argile on rencontrera dans les travaux liés à la géotechnique essentiellement les argiles monominérales suivantes : la kaolinite, l'illite et la montmorillonite [19].

6-1- Kaolinite:

La kaolinite ne présente aucune substitution isomorphe, les charges disponibles pour la fixation de cations hydratés ne se trouvent qu'en bordure des feuillets élémentaires. Le diamètre de la particule est de l'ordre de 1µm.

Le feuillet élémentaire est 1/1, la particule élémentaire comporte quelques dizaines de feuillets.

N'ayant pas de substitution isomorphe les **liaisons** entre feuillets sont **très stables**.

6-2-Illite:

Le feuillet élémentaire est 2/1.

Dans les couches tétraédriques un cation Si^{4+} sur quatre est remplacé par un cation Al^{3+} . Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des ions potassiums K^+ anhydres situés entre les feuillets.

Le potassium situé entre les feuillets compense les charges internes et bloque toute hydratation et expansion foliaire .

La **particule primaire** d'illite comporte une dizaine de feuillets qui lui donne une largeur de $0,3 \mu\text{m}$ et une épaisseur de 10 nm.

6-3- Montmorillonite:

Le feuillet élémentaire est 2/1.

Pour la montmorillonite, le déficit de charge interne aux feuillets est provoqué par des substitutions de cations Al^{+3} en couche octaédrique par des cations Mg^{+2} . Ce déficit de charge qui en résulte est compensé par des cations hydratés échangeables localisés entre les feuillets.. L'épaisseur des feuillets dépendra de l'état d'hydratation.

Le nombre de feuillets dépend des paramètres minéralogiques, la nature des cations échangeables et la concentration en sels de la solution. L'unité morphologique est un assemblage bord à bord de particules primaires qui constituent des rubans plus ou moins chiffonnés.

7- Les bentonites :

1- Ou'est ce que la bentonite ?

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites de formule brute :

$\text{Si}_4 (\text{Al}_{(2-x)} \text{R}_x) (\text{O}_{10}, \text{H}_2\text{O}) (\text{Cex}, n\text{H}_2\text{O})$ ou $\text{Si}_4 (\text{Al}_{(2-x)} \text{R}_x) (\text{H}_2\text{O}) n$ avec :

- R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni

- Ce (cations échangeables) = Ca, Na, Mg.

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs,...).

Chapitre I :les Argiles.

Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiantes de bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études [20].

2- Les différents types de bentonite :

1-Bentonites calciques:

Elles constituent la plus grande part de gisements exploités dans le monde. Elles contiennent essentiellement des ions (Ca^{2+}) en position interfoliaire. Ces argiles présentent un taux de gonflement de 3 à 7 fois le volume initial [21].

2-Bentonites sodiques:

Ce sont des argiles rares. Leur ion interfoliaire ou échangeable est Na^+ . Elles ont un pouvoir de gonflement très élevé (12 à 18 fois) [22].

3-Bentonites permutées:

Ce sont des bentonites calciques et dopées par des ions Na^+ .

4-Bentonites activées:

Bentonites permutées activées par des adjuvants tels que les polymères hydrosolubles.

8-Montmorillonite:

1-Données géométriques

La figure (I -10) représente la structure cristalline de la montmorillonite.

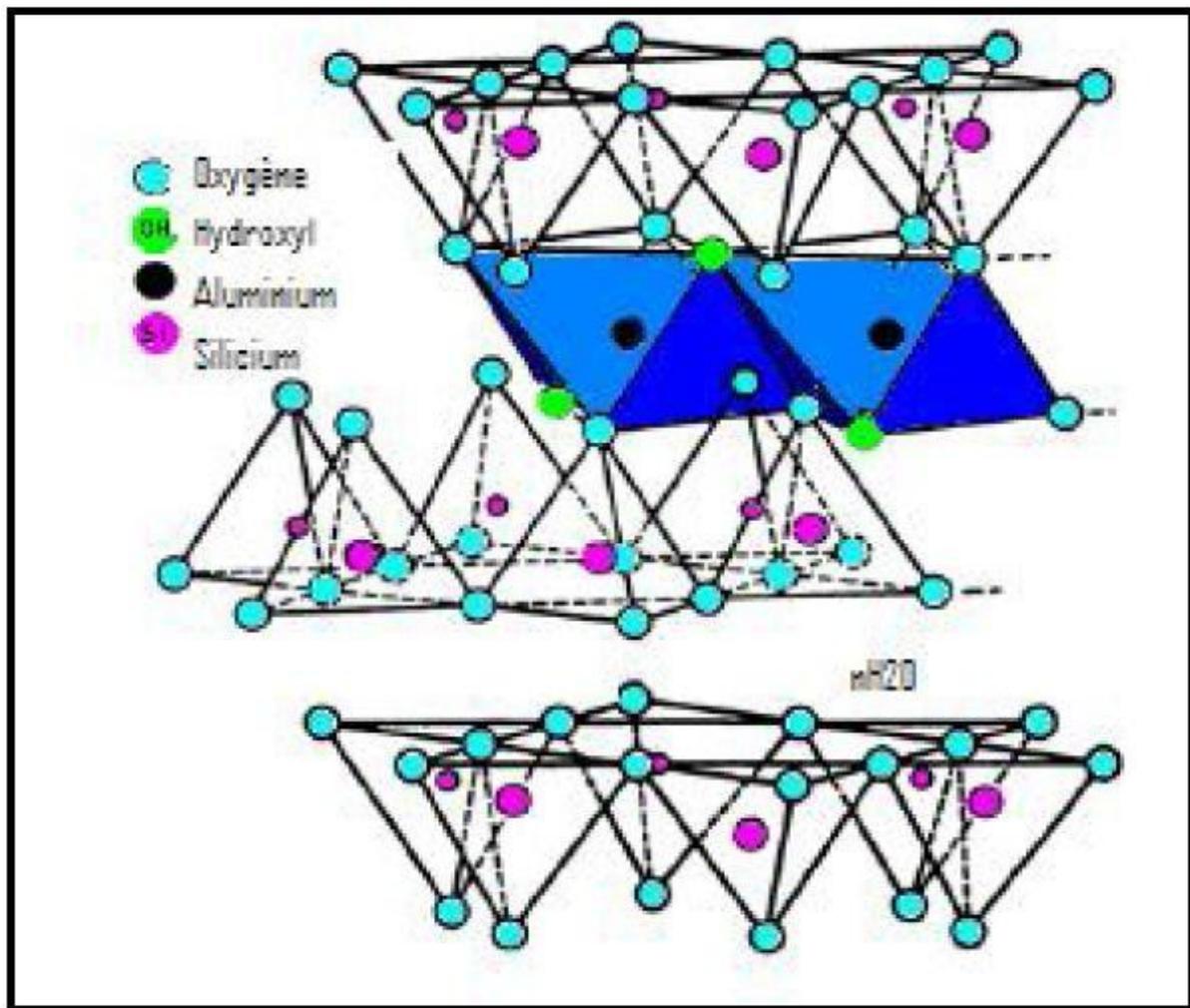


Figure (I-10) : Structure cristalline de la montmorillonite [23].

Les cations coordonnés sont essentiellement des cations Si^{+4} dans les sites tétraédriques et Al^{+3} dans les sites octaédriques. Dans une couche octaédrique, ils existent des substitutions isomorphiques des cations par des cations de charge différente (Mg^{+2} , Fe^{+2} , ou Fe^{+3} et Si^{+4} peuvent être remplacés par Al^{+3}), cela a pour conséquence de rompre l'électro-neutralité du feuillet. La présence des cations dans l'espace interfoliaire permet alors de compenser ce déficit de charge et conserver l'électro-neutralité de la particule.

2-Niveau d'organisation :

Les montmorillonites ont différentes présentations structurales par rapport à la méthode de mesure de leur échelle [24]. Les différents caractères spécifiques structuraux 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:

Chapitre I :les Argiles.

Les empilements de feuillets des particules ou tactoïdes(a), qui s'agrègent en structure plus large (b). A chaque échelle correspond une nouvelle porosité : interfoliaire, interparticulaire et intergranulaire.

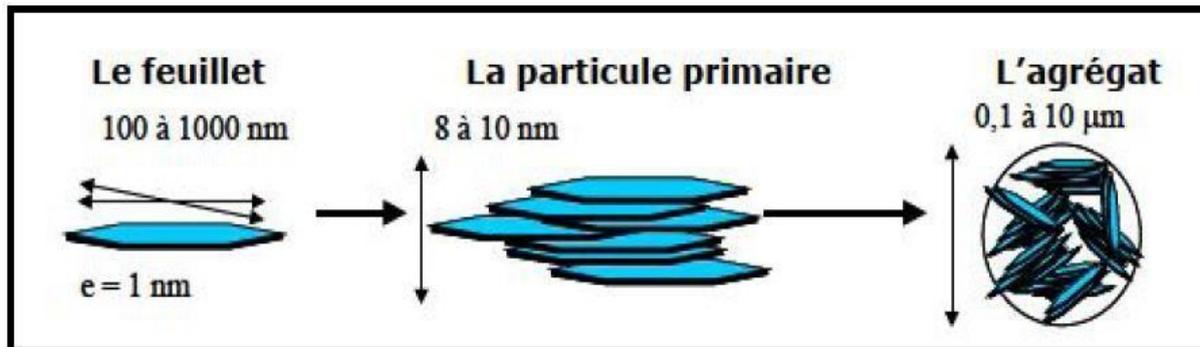


Figure (I -11) : Schéma de la structure multi –échelles des argiles [25].

3-1- Le feuillet:

La répétition de la maille dans les directions x et y forme un feuillet, dont la forme est assimilable à une plaquette ou un disque, de dimension latérale variant de 500 à 700 nm et d'épaisseur proche du nanomètre. Ces dimensions anisotropes confèrent une surface spécifique très élevée, de l'ordre de 600 à 800 m²/gramme. C'est la combinaison de ces deux propriétés, anisotropie et surface d'interaction important qui rend ce matériau intéressant comme renfort dans les nanocomposites. La densité de la montmorillonite, caractéristique importante dans le domaine du renforcement des polymères, est de 2,6 [26].

3-2- La particule primaire :

Elle est constituée de cinq à dix feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur [27,28].

La taille des particules est à peu près constante, c'est -à -dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule.

3-3- L'agrégat :

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions .Les agrégats ont une taille qui varie de 0.1 à 10 microns. Cette structure multi-échelle développe différents niveaux de porosité, qui expliquent l'aptitude de la montmorillonite au gonflement.

Chapitre I :les Argiles.

L'adsorption d'eau se fait à plusieurs niveaux : par l'hydratation des cations compensateurs mais aussi par capillarité au sein des galeries et des porosités interparticulaires et interagrégats. [29]

9- Propriétés des minéraux argileux :

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille des particules, à la structure en feuillet et à leur charge variable.

1- Degré d'hydratation :

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de l'espace interfoliaire en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes qui constituent ainsi une réserve d'eau facilement échangeable. Les smectites et les vermiculites offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses

2- Capacité d'échange cationique :

Les minéraux argileux peuvent avoir des charges variables induites par des substitutions isomorphiques, pouvant être tétraédrique (Si^{4+} par Al^{3+}) ou octaédrique (Al^{3+} par Fe^{2+} , Mg^{2+} ou bien Mg^{2+} par Li^{+}), créant un déficit de charges positives au sein du cristal. Ce déficit de charges positives au sein de la structure des argiles est compensé par la présence des cations interfoliaires (exp : Na^{+} , Ca^{2+} , ...) liés électrostatiquement aux feuillets, généralement en surface. Ces faibles liaisons permettent à ces cations présents dans le minéral argileux de s'échanger avec les cations de la solution externe. La concentration en cations échangeables est dite capacité d'échange cationique, souvent mesurée en milliéquivalent par 100 grammes d'argile.

Chapitre I :les Argiles.

Tableau (I-03) : Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques [30].

Echantillons	CEC (meq/100g)
Kaolinite	1-3
Halloysite 2H ₂ O	5-10
Halloysite4	10-40
Illite	10-40
Chlorite	10-40
Montmorillonite	80-150
Vermiculite	100-150
Sépiolite-Attapulgite	20-30

3- Charge des surfaces argileuses :

La charge des surfaces argileuses est connue par les travaux de Brindley[31]et Bailey[32]. Cette charge est variable et dépend de la structure du feuillet. Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre. Sa capacité d'échange cationique est très faible. Les feuillets adhèrent les uns aux autres par l'interaction des forces de Van Der Waals. Pour les Smectites, le feuillet est chargé négativement à cause des substitutions isomorphiques. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée.

Enfin pour l'illite, les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables ce qui donne une capacité d'échange cationique faible.

4- Surface spécifique des argiles :

C'est la surface des feuillets et de celle de leurs bordures, exprimée en m² ou cm² par gramme d'argile. La mesure de la surface spécifique présente plusieurs difficultés :

- La disposition ou la superposition des feuillets n'est pas uniforme et ordonnée pour estimer théoriquement la surface spécifique.
- L'eau adsorbée par l'argile n'est jamais désorbée en totalité. Sing [33], lors de ses expériences d'adsorption d'azote sur les minéraux argileux, mesure une surface spécifique

Chapitre I :les Argiles.

apparente inférieure à la surface réelle. Cette surface apparente croît à mesure qu'on désorbe l'eau contenue dans l'argile.

Pour Caillère et coll [34], il y a deux types de surfaces qu'on mesure par deux techniques différentes (azote et glycérol ou bleu de méthylène). L'azote présente une faible affinité pour les espaces interfoliaires et mesure par conséquent la surface externe. Le glycérol ou le bleu de méthylène peut au contraire solvater les cations échangeables. On met alors en évidence toutes les surfaces susceptibles d'entrer en contact avec le liquide; c'est la surface totale. La surface interne est calculée par soustraction de la surface externe à la surface totale [35] .

Tableau (I-04) : valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses.

Argile	Surface spécifique (m ² /g)		
	Interne	Externe	Totale
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	<1	750
Illite	5	25	30
Kaolinite	0	15	15
Chlorite	0	15	15

10-Domains d'études :

Selon sa variété, l'argile se révèle être un minéral très utile. On peut ainsi faire des tuiles et briques, des poteries en jouant sur sa capacité de modelage une fois mélangé à l'eau. L'argile sert aussi à la fabrication du ciment. Les argiles apportent aux géologues des informations sur les conditions environnementales (source, condition de formation, diagenèse...).

Les ingénieurs pétroliers déduisent les conditions thermiques des gisements (degré de maturation). Les ingénieurs en génie civile s'intéressent aux propriétés des argiles en tant que matériel industriel (réfractaires, matériaux de construction). Les agronomes analysent les propriétés d'hydratation et d'adsorption des argiles pour concevoir les fertilisants (Figure (I - 12)).

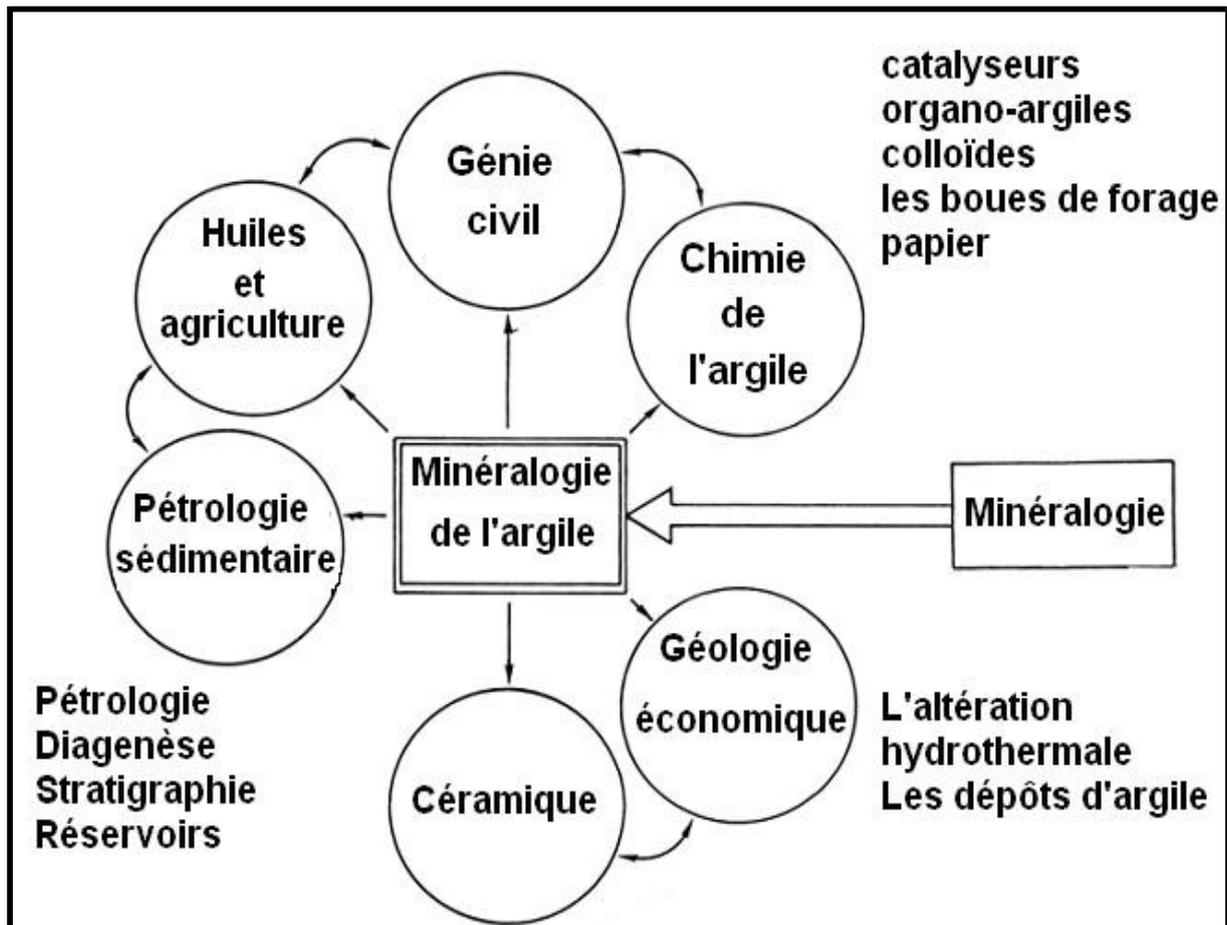


Figure (I -12): Domaines d'études des argiles.

11-Utilisation des argiles dans le domaine l'environnement :

Les argiles jouent un rôle significatif pour réduire les problèmes de pollution de l'environnement et leurs applications augmentent sans cesse. Parmi celles-ci [36,37]

- Le rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs (rétention du Cs 137 après l'accident de Tchernobyl).
- Leur rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols.
- Le rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges.

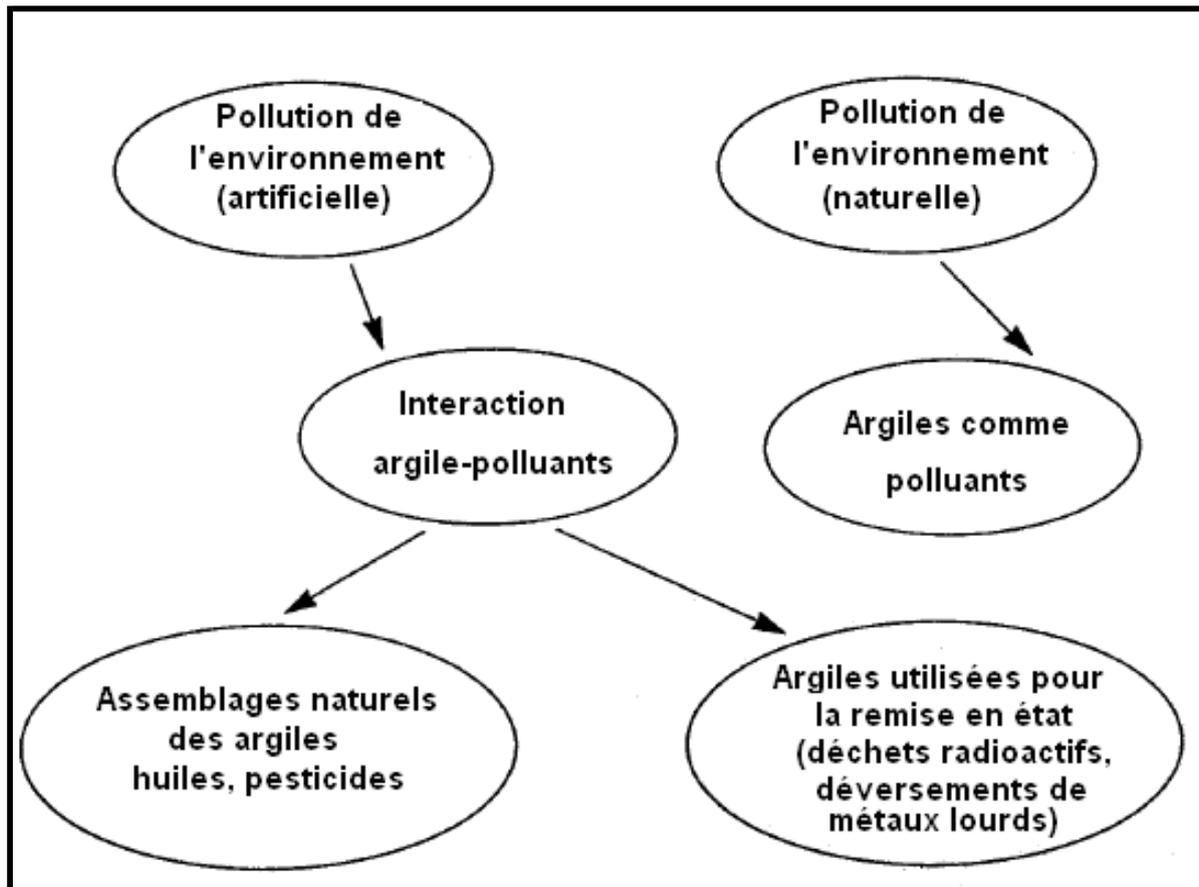


Figure (I-13) : Rôle des argiles dans l'environnement.

B-Argiles modifiées :

1-Généralités :

Les premiers travaux sur la synthèse et les propriétés texturales des argiles modifiées inorganiques et similaires à celles des zéolites ont été réalisés par quelques laboratoires pionniers [38,39].

A cause de leur grande performance et surtout leurs stabilités thermiques et dans une dynamique de recherches scientifiques pluridisciplinaires, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques de différents horizons et de différentes spécialités se sont intéressés aux argiles modifiées. De nouvelles équipes et laboratoires auront de nouvelles perspectives sur les différentes méthodes de préparation des argiles modifiées et surtout leur utilisation.

La modification des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire.

Chapitre I :les Argiles.

De nombreux travaux sur les argiles modifiées rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation texturales.

Dans le domaine de l'adsorption et malgré leurs instabilités thermiques, les complexes organoargileux (COA), hydrophobes et organophiles, ont été largement utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que des phénols, des pesticides, des colorants, ...

Quelques autres laboratoires ont développé une troisième catégorie de matrices absorbantes désignées sous l'appellation "complexes organo-inorgano-argileux" (COIA) ou argiles modifiées pontées mixtes destinées essentiellement au traitement des eaux par adsorption.

On peut donc classer les argiles modifiées en trois grandes catégories : les complexes organoargileux, les inorgano-argileux et les organo-inorgano-argileux.

1- Famille des Complexes Organo-Argileux:

Les argiles [40] modifiées par des composés organiques décrites initialement par Barrer qui introduisit dans l'espace interfoliaire des ions alkylammoniums et qui ont ensuite été développées par d'autres auteurs à partir du 1,4 diazobicyclo (2, 2,2) octane [41]. Leur utilisation comme catalyseurs a été restreinte à des réactions effectuées à des températures inférieures à 300°C, au-delà de laquelle, les intercalaires organiques sont décomposées, conduisant à l'effondrement de la structure microporeuse.

2- Famille des Complexes Inorgano-Argileux:

Les argiles modifiées par des composés organométalliques, particulièrement intéressant en catalyse, ont été développées par Pinnavaia et al. Selon une méthode qui consiste à immobiliser dans l'argile des espèces cationiques de type catalyseurs de Wilkinson telles que par exemple : $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ir}(\text{CO})_{12}$, $\text{Cl}_2\text{PdIINC}_5\text{H}_4\text{CH}_2^+$ [42]. Ils conduisent à des activités et des sélectivités particulières dans les réactions d'hydrogénation et d'isomérisation.

3- Famille des complexes inorgano-argileux:

Pour s'affranchir de l'inconvénient que représente la faible stabilité thermique des organo-argileux, l'idée fut de synthétiser des structures pseudo chlorites qui sont des argiles modifiées par des composés inorganiques. Ceci est le plus aisément réalisé à partir

d'hydroxydes de cations facilement hydroxylables tels que l'aluminium [43,44] et étendu ensuite au Zr [45], Ti [46], Fe [47], et Si [48], Ti, Ga, Nb, V et n'importe quel oxyde métallique en solution, qui forme une espèce polynucléaire par hydrolyse [49]. Ce type d'argile modifiée a été introduit par Brindley et Semples [49] en 1977 en utilisant une solution d'hydroxyde d'aluminium. Lahav et al. [50] Et Shabatai[51] se sont intéressés à la modification des montmorillonites par l'insertion, entre les feuillets, des polycations (Keggin ions ou Al_{13}) $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]_7^+$. Par la suite ce type de traitement ainsi que par les cations $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]_8^+$ ont été les plus étudiés.

2-Facteurs influençant la modification des argiles :

Les facteurs influençant le pontage des argiles sont nombreux, nous les citons comme suit :

- La nature du cation échangeable initial de l'argile joue un rôle certain, puisque la première étape du traitement est une intercalation par échange cationique. Souvent ce cation est le sodium, ce qui permet d'avoir une argile de départ bien dispersée où l'échange est plus facile à réaliser.
- La nature de l'argile elle-même est très importante, tant du point de vue minéralogique (composition des feuillets, origine de la charge, densité de la charge et sa distribution) que du point de vue textural (dimension et forme des feuillets et ses agrégats).
- La concentration initiale de l'argile dans l'eau joue sur la taille des agrégats. A des concentrations très faibles (< 0,1 %), il peut y avoir disparition complète des tactoïdes.
- L'anion utilisé comme source de polymère (nitrate, chlorures, sulfates,...) n'est pas innocent dans le mécanisme de la modification des argiles.

Le rôle du pH qui est lié à la fois aux concentrations initiales et au rapport OH/Al.

- Le rôle de la température de traitement.
- Le temps et la température de maturation de l'argile dans la solution du polymère.
- Le rôle de la dialyse, qui semble mieux organiser les polymères dans l'espace interlamellaire.

Chapitre I :les Argiles.

- Le mode de séchage. La lyophilisation crée une porosité plus élevée (macroporosité) des argiles trioctaédriques [52].

Conclusion:

Dans ce premier chapitre, nous avons rapporté une étude bibliographique sur les minéraux argileux, ainsi différents traitements réalisés sur les argiles, en l'occurrence la modification de l'argile, afin d'améliorer les propriétés physicochimiques de ces matériaux, en particulier l'augmentation de la surface spécifique, du volume poreux, la capacité d'adsorption des polluants minéraux et organiques et l'organisation des feuillets.

Le traitement des argiles par la technique de modification dépend de nombreux paramètres dont on cite la nature de l'argile de départ, du polymère intercalé et de l'objectif attendu de l'utilisation du matériau modifiée final.

This document was created using
SOLID CONVERTER
Purchase the product at
www.SolidDocuments.com

Références Bibliographiques

- [01] « Grim r.E. (1953)- Clay mineralogy, Édité par R.R. Shrock (McGraw-Hill series in Geology, Londres), et référen ». .
- [02] « Ben Rhaïem H. (1999) –Analyse multiéchelle de phyllosilicates tunisiens par diffraction aux petits angles des RX ». .
- [03] « Shackelford C. D, Craig H., Benson C. H., Katsumi T. , Edil T. B., Lin L. (2000) ». .
- [04] « Egloffstein T. A. (2001)- Natural bentonites-influence of the ion exchange and partial desiccation on permea ». .
- [05] « Bendou Samira ; Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, thèse de magistère ». .
- [06] « Boulekrah Hafida ; Etude compative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, thèse de magistère d ». .
- [07] « Bouktah H.(2008). «Etude comparative d'adsorption du plomb sur différents adsorbant » mémoire de magister en chim ». .
- [08] « Belaïb F.(2006).« Etude expérimentale de l'effet de la l'enrobage de supports solides par des polymères conducteu ». .
- [09] « Benguella B.(2009).« Valorisation des argiles Algériennes application a l'adsorption des colorants textiles en ». .
- [10] « etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite www.univ-skikda.dz/doc.../memoireBOUGDAH_NAB ». .
- [11] « W.C.Knight, Engin. 1898. Miner. Jour. 66, 491. ». .
- [12] « C.Jouenne: Traité de céramique et matériaux minéraux. Tome II, (1964), p40. ». .
- [13] « Caillère S. (1982).Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature. Edition Masson. ». .
- [14] « Caillère S. (1982).Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature. Edition Masson. ». .
- [15] « N. Jozja, étude de matériaux argileux albanais : caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne .Impact ». .
- [16] « UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI OUZOU - Université ...www.ummto.dz/.../pdf/Memoire_Magister_de_FERHAT_MOURAD.p ». .
- [17] « Murielle Perronnet ; Réactivité des matériaux argileux dans un contexte de corrosion métallique, thèse de doctora ». .

Chapitre I :les Argiles.

- [18] « Ferhat Mourad ; Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculant minéral et bio ». .
- [19] « C. PLUMELLE, B6 Chapitre1 (version 8/10/02) CNAM Paris -GEOTECHIQUE ». .
- [20] « Abdelouahab C., Ait Amar H., Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires »,. .
- [21] « Koch D., 2002. Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cutoff walls, App ». .
- [22] « Bérend, I., "Mécanismes d'hydratation des montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures ». .
- [23] « Michel Fontanille.y ves Gnanou. "Structure moléculaire et morphologie des polymères". Technique de l'ingénieur, ». .
- [24] « G. EMSCHWILLER., chimie physique (II) [press universitaire de France 1961]. ». .
- [25] « Lepluard L., Nanocomposites epoxy/amine/ montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morpholog ». .
- [26] « B Sylvain, Développement de formulations polyoléfines/ silicates, thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2004), p25-7 ». .
- [27] « S Hibon, Elaboration de formulation Polyuréthane / nanocharges minérales : influence des charges sur la synthès ». .
- [28] « F Chivrac, Nano-biocomposites : systèmes structurés à base d'amidon plastifié et d'argiles, thèse de doctorat, ». .
- [29] « MERING J ., On the hydration of montmorillonite . Trans. Faraday Soi ., 1946,42B,205-219. ». .
- [30] « Mariem Ghayaza ; Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières argileuses des sites de stoc ». .
- [31] « Brindley G.W. (1966).Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyl ». .
- [32] « Bailey S.W., Brindley G.W., Johns W.D., Martin R.T and Ross M. (1971).Summary of national and international recom ». .
- [33] « Sing K.S and Gregg J. (1982).Adsorption, surface area and porosity. Edition Academy Press, New York. ». .
- [34] « Caillère S., Hénin S and Rautureau M. (1982). Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature Tome I. Edi ». .
- [35] « Benguella B. (2009).« Valorisation des argiles Algériennes application a

- l'adsorption des colorants textiles en s ». .
- [36] « Didier G. (1972). Gonflement cristallin et macroscopique de bentonite. Thèse de ». .
- [37] « Besq A. (2000). Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique - E ». .
- [38] « Brindley G. W., Yamanaka S. (1979)- A study of hydroxy-chromiummontmorillonites and the form of the hydroxy-chrom ». .
- [39] « Lahodny S., Khalaf H. (1994)- Some considerations of the influence of source clay material and synthesis condition ». .
- [40] « Barrer R.M., MacLeod D.M. (1955)- Truns. Faraday Soc., 51, 1290. ». .
- [41] « Mortland M. M., Shaobai S., Boyd S. A. (1986)- Clays organic complexes as adsorbents for phenols and chlorophenols ». .
- [42] « Choudary B.M., Prasad A. D., Bhuma V., Swapna S. (1992)- Chromium pillared clay as a catalyst for benzylic oxidat ». .
- [43] « Sapag K., Mendioroz S. (2001)- Physicochemical and Engineering Aspects. Colloids and Surfaces, 187-188,141-149. ». .
- [44] « Klopogge J.T., Evans R., Hickey L., Frost R.L. (2002)- Characterisation and Al-pillaring of smectites from Miles ». .
- [45] « Gil A., Vicente M.A. (2000)- Microporous and Mesoporous Materials, 34, 115-125. ». .
- [46] « Sychev M., Shubina T., Rozwadowski M., Sommen A.P.B., De Beer V.H.J., Van Santen R.A. (2000)- Microp. Mesop. Mat ». .
- [47] « Balci S., Gokcay E. (2002)- Mater. Chem. And Phys., 76, 46-51. ». .
- [48] « Fetter G., Tichit D., Menorval L.C., Figueras F. (1995)- Applied Catalysis A: General, 126, 165-176. ». .
- [49] « Lahodny S., Khalaf H. (1994)- Some considerations of the influence of source clay material and synthesis condition ». .
- [50] « Lahav N., Shani U., Shabtai J. (1978)- Cross-linked smectites I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminum m ». .
- [51] « Shabtai J. (1980)- US Patent, 4, 238,364. ». .
- [52] « Pinnavaia T.J. (1984-a)- Heterog. Catal., 142-164. ». .

CHAPITRE II :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR
LES LIQUIDES IONIQUES.

This document was created using
SOLID DOCUMENT CONVERTER
Purchase the product at
www.SolidDocuments.com

Chapitre II : Etude bibliographique sur les liquides ioniques :

1-Introduction	35
2-Definition	35
3- Historique	37
4- Nomenclature et acronymes des LI	38
5- Synthèses	38
1 -Réaction de quaternisation du noyau imidazole	39
2- Réaction d'échange de l'anion	39
6-Propriétés générales des liquides ioniques	40
1- Viscosité	40
2 - Température de fusion	40
3- Solubilité	41
4- Stabilité chimique	41
7-Propriétés électrochimiques des liquides ioniques	42
1-Conductivité	42
2-Stabilité thermique	43
3-Stabilité électrochimique	43
8- Quelques exemples de synthèse des liquides ioniques	44
1- Synthèses des liquides ioniques, dérivés d'imidazolium (N-alkyl imidazolium)	44
2- Synthèses des Nouveaux liquides ioniques types bis (N-alkyl pipéridinium)	44
9- Toxicité et dangers	45
10- Les applications	45
1- Liquides ioniques en synthèse organique	46
2- Applications dans le domaine des procédés de séparation	46
3- Applications en électrochimie	47
Conclusion	47
Références Bibliographiques	48

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 [01,02]. C'est pourquoi, les liquides ioniques ont été classés comme des solvants organiques et analytiques dans les procédés de réaction et de séparation [03-04]. Principalement basés sur leur tension de vaporisation négligeable, les liquides ioniques sont considérés potentiellement non dangereux pour l'environnement [05]. 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.

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

2-Définition :

Les liquides ioniques (LIs) sont des sels liquides se différenciant de l'ensemble des fondus par une température de fusion inférieure à 100 °C [06], (la limite 100 °C n'a de pertinence que du point de vue historique. Elle provient de la volonté originale de recherche des sels qui seraient liquides lors du chauffage à l'aide d'un bain marie. Arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition d'eau) [07]. La plupart d'entre eux sont liquides à la température ambiante [06].

Les liquides ioniques sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique et les combinaisons cations/anions possibles sont très nombreuses [06]. A l'heure actuelle, les liquides ioniques les plus utilisés ont une structure composée de cations centrés sur l'azote (tétraalkylammonium, alkylpyridinium, alkylimidazolium), le phosphore (phosphonium), ou le soufre (sulfonium). Les anions ont la plus grande diversité structurale peut être trouvée et sont régulièrement employés comme des ions halogénures, acétate, trifluoroacétate, triflate, bitrifilimide, alkylsulfate, sulfonate, tétrafluoroborate, tétraarylbore, hexafluorophosphate, etc... [07].

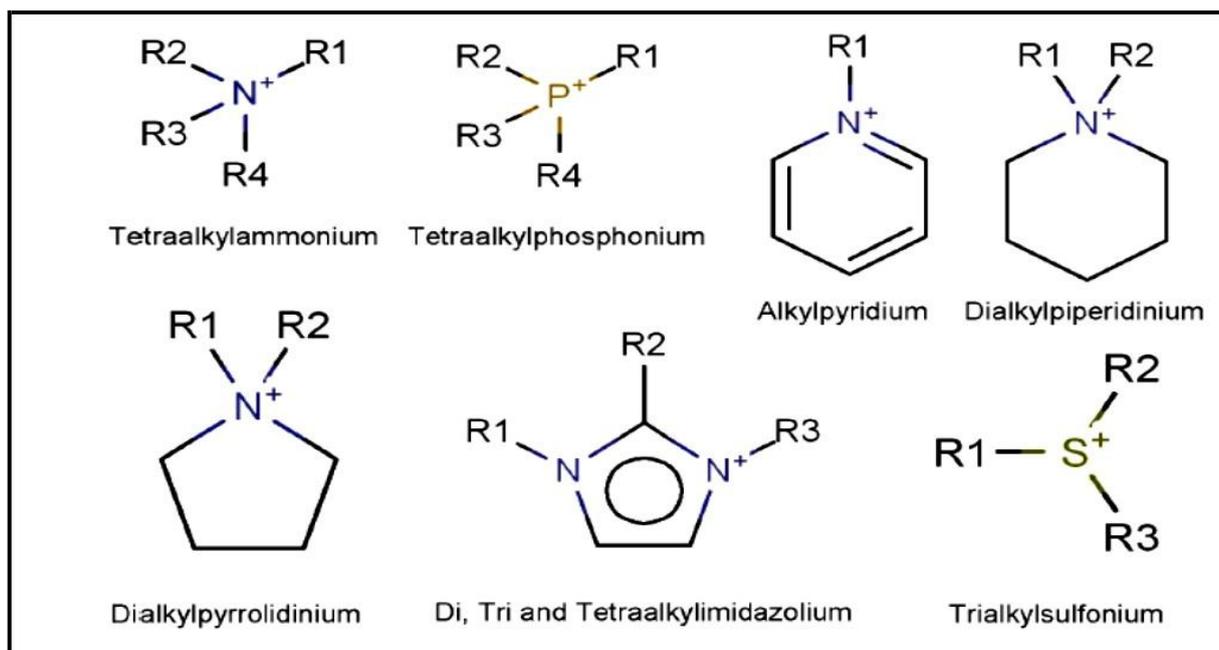


Figure (II-01): Cations des liquides ioniques [07].

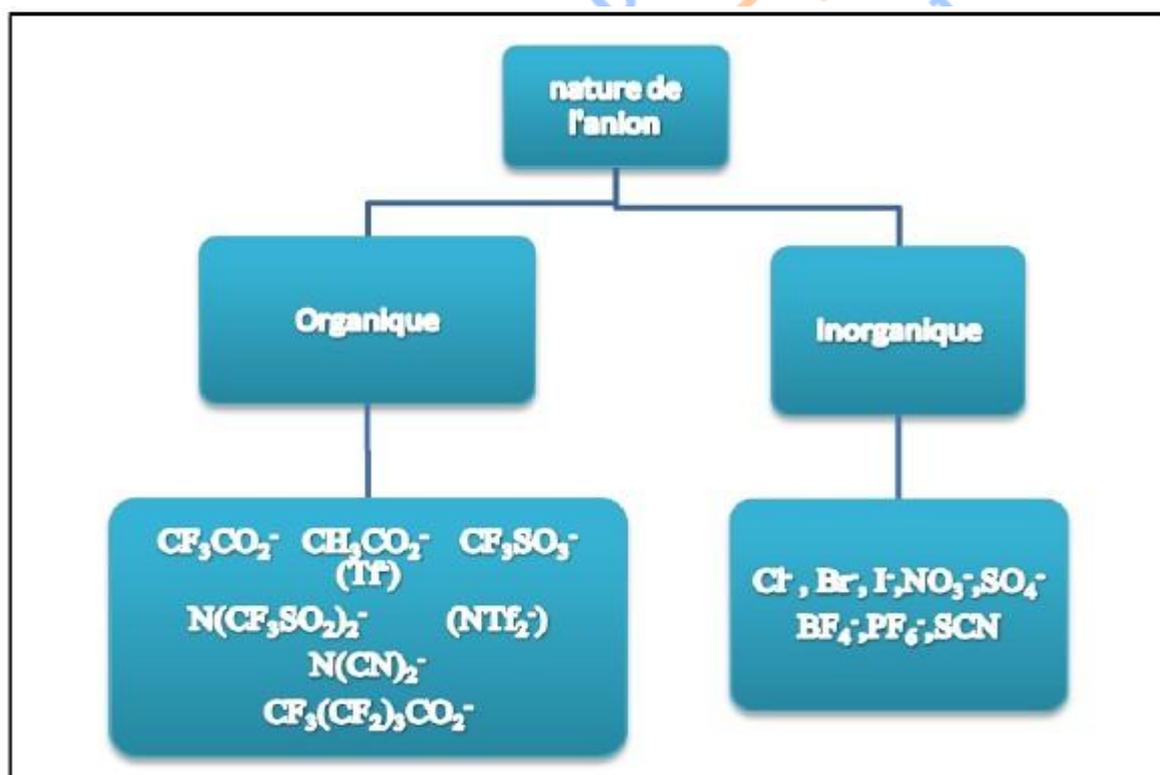


Figure (II-02): Anions des liquides ioniques [08].

3- Historique:

Les LIs ne sont pas des matériaux très récents, le premier sel obéissant à la définition

date déjà du 19^{ème} siècle. Il a été détecté lors d'une réaction Friedel-Crafts et nommé 'red oil'. par contre le premier LI officiellement appelé liquide ionique à température ambiante [RTIL] fut le nitrate d'éthylammonium $[\text{EtNH}_3]^+ [\text{NO}_3]^-$ [Walden, 1914] dont la température de fusion est de 12°C. En 1914 durant la première guerre mondiale, en cherchant de nouveaux explosifs.

En 1951, ont mis au point la première synthèse des liquides ioniques à base d'anions chloraluminates dans le développement d'électrodeposition de l'aluminium à basse température.

Durant les années 1970 et 1980, les liquides ioniques ont été utilisés principalement dans le domaine de l'électrochimie. Au milieu des années 1980, ce nouveau type de composés a été mis en oeuvre comme solvant pour des synthèses organiques. Depuis les années 1990 et jusqu'à maintenant, les liquides ioniques ont connu un réel engouement de la part de nombreux chercheurs, dans les domaines de l'électrochimie, de la synthèse organique et de la catalyse et plus récemment, dans le domaine des sciences séparatives :

L'extraction liquide – liquide, la chromatographie en phase gazeuse et en phase liquide et l'électrophorèse capillaire [09].

L'intérêt croissant pour les LIs est démontré par l'explosion bibliographique qui a eu lieu dans ce domaine depuis 15 ans. Ainsi le nombre de publications portant sur les LIs est passé de 50 par an en 1995 pour atteindre 450 par an en 2002, et finalement plus de 2400 en 2009 (Figure (II -03)). Cette croissance remarquable est forcément due à la découverte par les industriels de l'importance des LIs dans beaucoup d'applications en raison de leur propriété très remarquable [10].

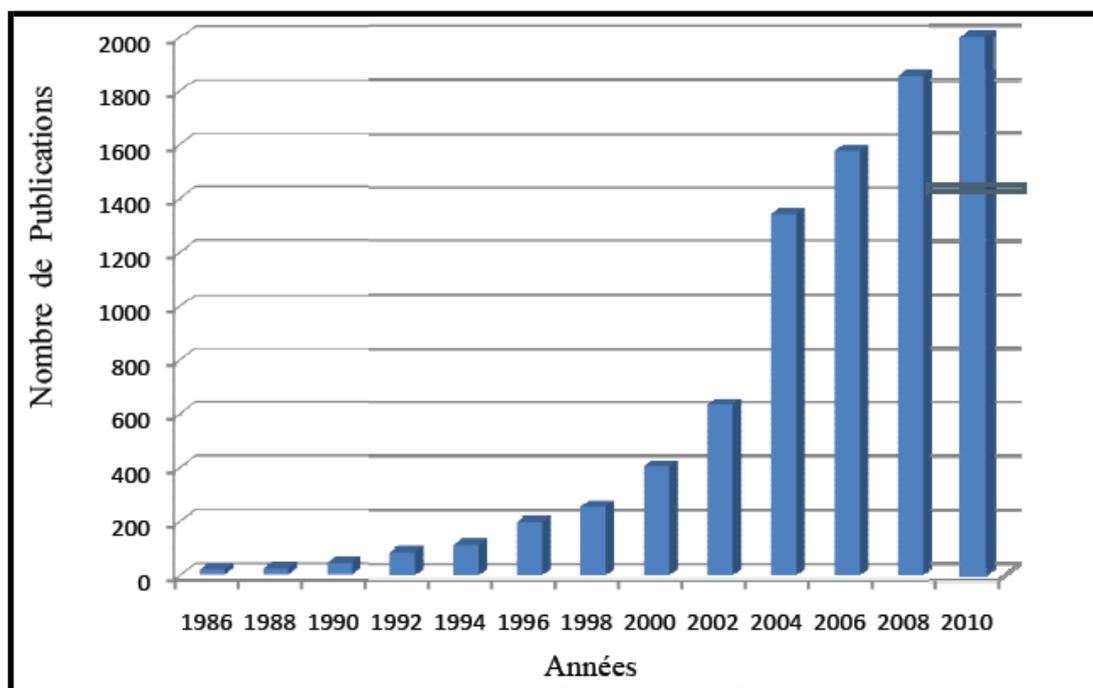


Figure (II -03): Nombre de publications par année portant sur les liquides ioniques [11].

4- Nomenclature et acronymes des liquides ioniques:

La dénomination des cations imidazolium (R1R2R3IM) utilisés par la suite est présentée dans le tableau suivant :

Nom du cation	acronyme	R1	R2	R3
1-ethyl-3-méthylimidazoliuom	EMIM	CH ₃	H	C ₂ H ₅
1-butyl-3- méthylimidazoliuom	BMIM	CH ₃	H	C ₄ H ₉
1-hexyl-3- méthylimidazoliuom	HMIM	CH ₃	H	C ₆ H ₁₃
1-octyl-3- méthylimidazoliuom	OMIM	CH ₃	H	C ₈ H ₁₇
1-décyl-3- méthylimidazoliuom	DMIM	CH ₃	H	C ₁₀ H ₂₁
1.3-dibutylimidazoliuom	BBIM	C ₄ H ₉	H	C ₄ H ₉
1-byutl-2.3diméthylimdazoliuom	BMMIM	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉

Tableau (II - 01): Nomenclature utilisée pour la dénomination des liquides ioniques [06]. .

5-Synthèses:

Comme de nombreuses association de cations et d'anions sont possibles,nous restreint cette partie à la préparation de LI dérivés d'imidazolium.

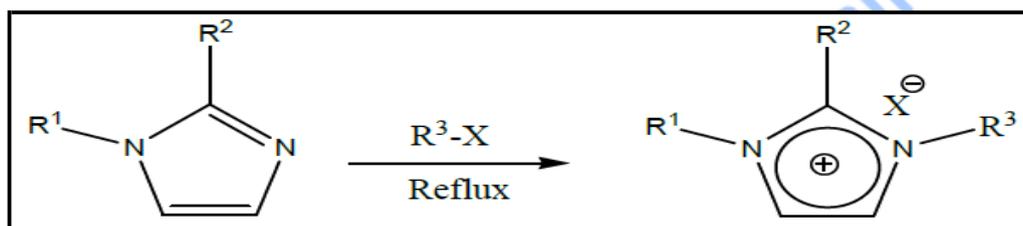
La synthèse de ces LI s'effectue en deux étapes :

- ✓ la quaternisation du noyau imidazole
- ✓ l'échange d'anion

5-1- Réaction de quaternisation du noyau imidazole:

La préparation du cation peut être effectuée soit par protonation en milieu acide soit par quaternisation d'une amine par un halogénure d'alcane (schéma1).

* La protonation des imidazoles par un acide conduit directement aux sels d'imidazoliums désirés. Cette technique ne permet pas la préparation de sels d'imidazoliums alkylés en position3 [12].



R₁, R₂ et R₃ = alkyl ; X = Cl, Br, I, OTf ou OTs

Schéma1: réaction de quaternisation du noyau imidazole.

* La substitution nucléophile d'halogénures d'alcane par les imidazoles conduit avec de bons rendements aux halogénures d'imidazoliums correspondants [12]

. Cette méthode a l'avantage d'utiliser des réactifs commerciaux et bon marché mais nécessite souvent la distillation des réactifs et des temps de réaction importants (plusieurs jours avec les chloroalcane) même s'ils peuvent être réduits par utilisation des micro-ondes [13,14] , des ultrasons [15] ou en opérant sous pression.

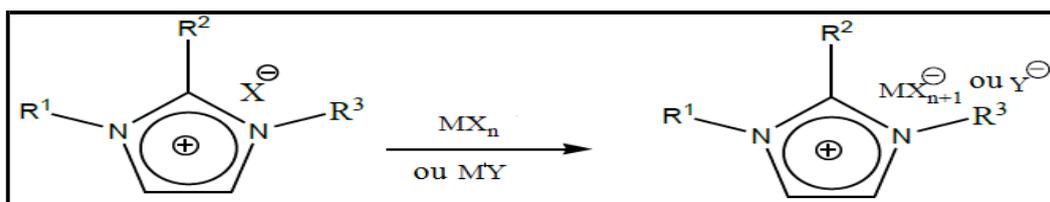
5-2- Réaction d'échange de l'anion:

La réaction d'échange de l'anion peut se diviser en deux catégories : traitement direct du sel d'imidazolium par un acide de Lewis ou réaction d'échange par métathèse d'anions (schéma2)

* Le traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis MX_n conduit à la formation d'un contre-ion métallique [12,16].

Cette réaction est relativement exothermique et doit être réalisée en conditions anhydres.

* Il est possible de réaliser l'échange de l'anion des sels d'imidazoliums avec un autre sel inorganique : [17]



R_1, R_2 et R_3 = alkyl ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OTf}$ ou OTs ; $\text{M} = \text{Al}, \text{Cu}, \text{Sn}, \text{Fe}, \text{Zn}$; $\text{MY} = \text{LiNTf}_2, \text{NaOTf}, \text{NaPF}_6, \text{NaBF}_4$

Shéma2 : Réaction d'échange de l'anion.

Les LI obtenus par ces voies de synthèse sont généralement des liquides incolores bien que les sels d'imidazoliums à base de PF_6 ou BF_4 puissent présenter une légère coloration jaune. Il est indispensable de caractériser la pureté de ces composés et il est parfois nécessaire de les purifier avant usage.

6-Propriétés générales des liquides ioniques :

Nous allons détailler les propriétés en suit:

6-1- Viscosité:

Les liquides ioniques sont généralement des liquides incolores avec une grande viscosité [18]. 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 chaînes des cations, et peut être diminuée en augmentant légèrement la température ou bien en ajoutant de faibles quantités de Co-solvant organiques [19].

6-2- Température de fusion:

L'augmentation de la taille de l'anion fait baisser la température de fusion [20]. De faibles interactions intermoléculaires et une bonne distribution de la charge dans le cation abaissent également la température de fusion [21].

Celle-ci est réduite par l'augmentation de la taille des cations du nombre de substitutions asymétriques et l'augmentation de la taille de l'anion en gardant la même charge fait diminuer la température de fusion. La force des liaisons carbonehétéroatome 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 [22].

6-3- 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 [23]. Liquides ioniques se comportent comme un solvant non polaire avec les solutés non polaires et de façon polaire avec les solutés polaires [24,25]. 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 [26].

Si ces derniers ont un constant diélectrique élevé, 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 diéther à cause de leur constant diélectrique faible.

6-4- Stabilité chimique:

La manipulation des liquides ioniques dépend de la stabilité de l'anion vis-à-vis de l'hydrolyse [27]. 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 [28].

7- Propriétés électrochimiques des liquides ioniques:

Les liquides ioniques ont été développés il y a plus d'une vingtaine d'années dans le domaine de l'électrochimie pour la recherche de nouveaux systèmes d'énergie.

À l'origine, le développement basé sur des chloroaluminates est intimement lié à l'amélioration des propriétés électrochimiques des sels fondus, notamment dans le cadre d'applications pour les batteries [29,30]. Cependant, il est apparu très rapidement que le principal frein au développement des applications des ILs étaient le manque de données sur les propriétés physicochimiques des ILs, particulièrement la stabilité thermique et la conductivité.

7-1- Conductivité:

La conductivité d'un solvant est un critère fondamental pour les applications électrochimiques. Dans le cas des liquides ioniques, elle est fortement modifiée en présence d'impuretés ou d'eau, ce qui explique que des valeurs différentes soient publiées dans la littérature pour un même liquide ionique.

D'une façon générale, une augmentation de la taille du cation induit une diminution de la conductivité, probablement due à une mobilité plus faible pour les cations les plus gros [31]:

imidazolium > sulfonium > ammonium > pyridinium.

En revanche, l'existence d'une corrélation simple entre la taille ou la nature de l'anion et la conductivité est controversée. Par ailleurs, la conductivité ionique apparaît fortement corrélée à la viscosité [32]. Enfin, la conductivité augmente avec la température et ces variations peuvent suivre une loi d'Arrhenius [33], mais ceci est loin d'être toujours vérifié. Ainsi, selon plusieurs auteurs, [EMIM⁺] [BF₄⁻] suit ou ne suit pas une loi d'Arrhenius.

Dans ce dernier cas, la loi de Vogel-Tammam-Fulcher est employée avec succès [34]. La conductivité sera d'autant plus importante que la dissociation entre le cation et l'anion sera plus marquée. Ce sont donc les liquides ioniques possédant les interactions intermoléculaires les plus faibles qui seront les plus conducteurs.

7-2- Stabilité thermique:

La température maximale d'utilisation des LIs est fixée par sa température de décomposition. Généralement, les cations imidazolium ont des températures de décomposition supérieures à celles des cations ammonium, permettant leur utilisation à des températures supérieures à 250°C et dans certains cas supérieures à 400°C. La stabilité thermique pour un liquide ionique constitué d'un cation imidazolium dépend essentiellement de la structure de l'anion [35].

7-3- Stabilité électrochimique:

Les liquides ioniques possèdent un domaine de stabilité électrochimique élevé, compris suivant les liquides ioniques entre 3 V et 5,4 V et peuvent atteindre 6 V pour des tétraalkylammonium, qui sont de ce point de vue bien supérieur aux imidazolium [36].

Comme cela est bien connu, les valeurs limites, tant anodiques que cathodiques, dépendent fortement du type d'électrode employé [37]. La limite cathodique est due à la réduction du cation organique et la limite anodique à l'oxydation du contre-anion [38].

On trouvera dans la référence [39] des indications sur les réactions d'électrolyse de [BMIM⁺][BF₄⁻]. Plus précisément, la limite cathodique est déplacée dans les sens (1) : pyridinium < imidazolium < sulfonium < ammonium.

Cependant, Bonhôte en 1996 ainsi que MacFarlane et al. en 1998 [40,41] montrent également que cette limite correspond à la réduction des protons de l'hétérocycle dans la famille des imidazolium, le proton en position 2 étant le plus facilement réductible selon Dias [41]. Selon cette interprétation, lorsque cette position est substituée par un groupement alkyle non réductible, la limite cathodique est considérablement reculée, ce qui est vérifié expérimentalement : [EMIM⁺][NTf₂⁻] : 4,1 V et [EMMIM⁺][NTf₂⁻] : 4,7 V. La limite anodique, quant à elle, évolue dans le sens correspondant à une oxydation de plus en plus difficile : halogénures < BF₄⁻ < PF₆⁻ < CF₃SO₃⁻ < Tf₂N⁻, mais les différences d'un anion à l'autre peuvent être minimales.

Enfin, notons que l'ordre de stabilité anodique obtenu pour des tétraalkylonium (qui sont essentiellement des composés ioniques plutôt que des liquides ioniques) ne recoupe que partiellement l'ordre précédent [41]

8- Quelques exemples de synthèse des liquides ioniques :

8-1- Synthèses des liquides ioniques, dérivés d'imidazolium (N-alkyl imidazolium) :

D'une façon générale, la première étape réactionnelle fait intervenir une réaction de quaternarisation par addition d'un halogénure d'alkyle sur un dérivé imidazole, aboutissant au sel d'halogénure. Ce dernier donne ensuite le sel ionique via une réaction de métathèse par un échange mutuel d'anion, selon le schéma réactionnel suivant :

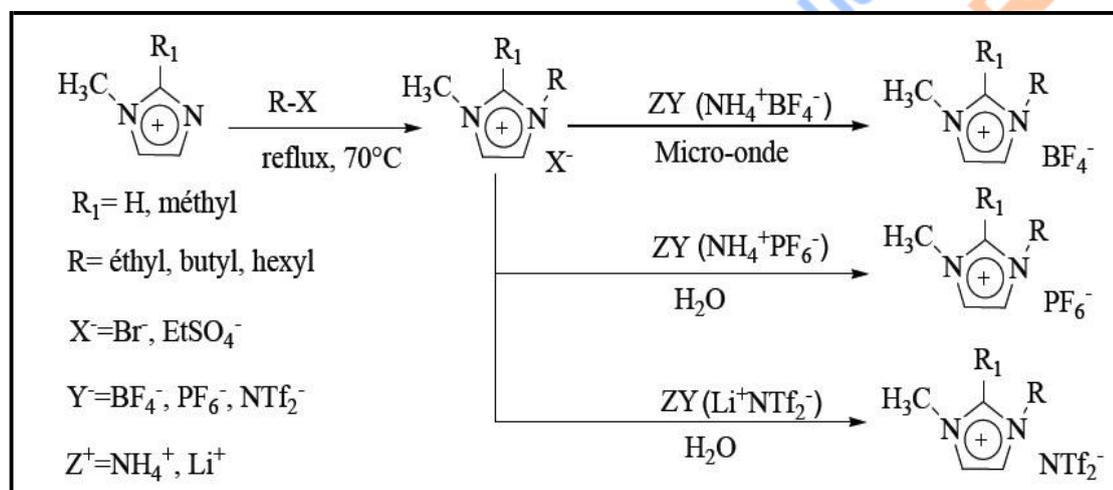


Figure (II-04): Schéma général de synthèse des liquides ioniques dérivés d'imidazolium [42,43] .

8-2- Synthèses des Nouveaux liquides ioniques types bis (N-alkyl pipéridinium) :

La synthèse des liquides ioniques est généralement réalisée en deux étapes, nous rappelons dans le schéma ci-après (figure II-05) les différentes méthodes de synthèse de ces sels. Pour remplir cet objectif, nous avons dans un premier temps synthétisé pour la première fois le bis (N-alkyl pipéridinium) à partir de N-alkyles pipéridines en présence de dérivés halogénés afin de fonctionnaliser le noyau pipéridine. Ces synthèses présentent l'avantage d'être rapides, d'avoir de bons rendements et de pouvoir être réalisées à l'échelle du gramme.

8-2-1-Choix du cation :

Les sels de pipéridinium sont essentiellement synthétisés par la réaction de bis-alkylation des N-alkyles pipéridines en présence de dérivés halogénés. Nous nous sommes alors inspirés des travaux d'Ohno et al. [44] fondés sur la synthèse des bis imidazolium. Ce mécanisme

rappelle celui reporté par Kim et al. [43]. Le procédé d'alkylation présente tout d'abord l'avantage d'avoir une large gamme d'halogénoalcanes disponibles commercialement et peu onéreuse, mais aussi le fait que la réaction est douce et a lieu généralement à des températures raisonnables. De plus, les sels d'halogénures peuvent être facilement convertis avec d'autres anions. D'une façon générale la première étape est une réaction d'alkylation afin d'obtenir le cation souhaité, et la seconde, une réaction d'échange d'anions. Dans la plupart des cas, il est possible d'obtenir commercialement, et à faible coût, le cation souhaité sous forme d'halogénure. De ce fait, la synthèse des liquides ioniques se résume à la réaction d'échange d'anions.

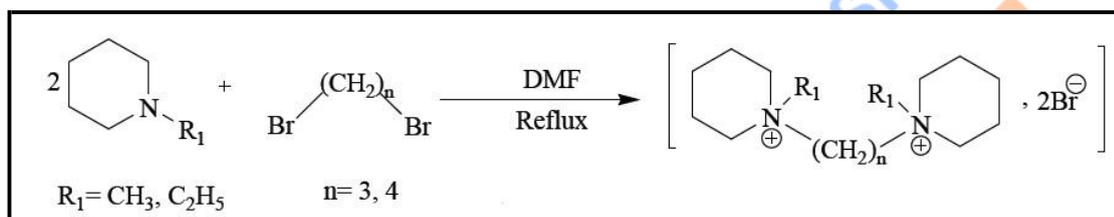


Figure (II -05): Schéma général de synthèse des liquides ioniques.

9- Toxicité et dangers:

Selon la littérature, une seule publication fait état d'une étude très limitée, de toxicité [44]. Ce seul chiffre publié ne permet pas d'émettre un avis raisonnable et raisonné sur la question. Très récemment, des études systématiques ont été entreprises par le groupe de Hoffmann en 2003 [45,46]. Toutefois, la très faible volatilité de ces produits, ainsi que leur caractère non inflammable, limitent les dangers encourus, même à température élevée et en présence d'oxygène où les risques d'auto-inflammation sont très réduits du fait de cette très faible volatilité.

10- Les applications :

Depuis une dizaine d'années, les liquides ioniques ou sels fondus représentent un domaine en plein essor pour leurs applications en synthèse organique, en catalyse, comme phase stationnaire ou encore électrolytes suivant les domaines d'application. ...etc. Un tel engouement est dû au fait que les liquides ioniques sont thermiquement stables, électrochimiquement inertes dans une large gamme de potentiel et surtout ne présentent pas de tension vapeur. Les liquides ioniques sont envisagés pour diverses applications (voir la figure (II -07)).

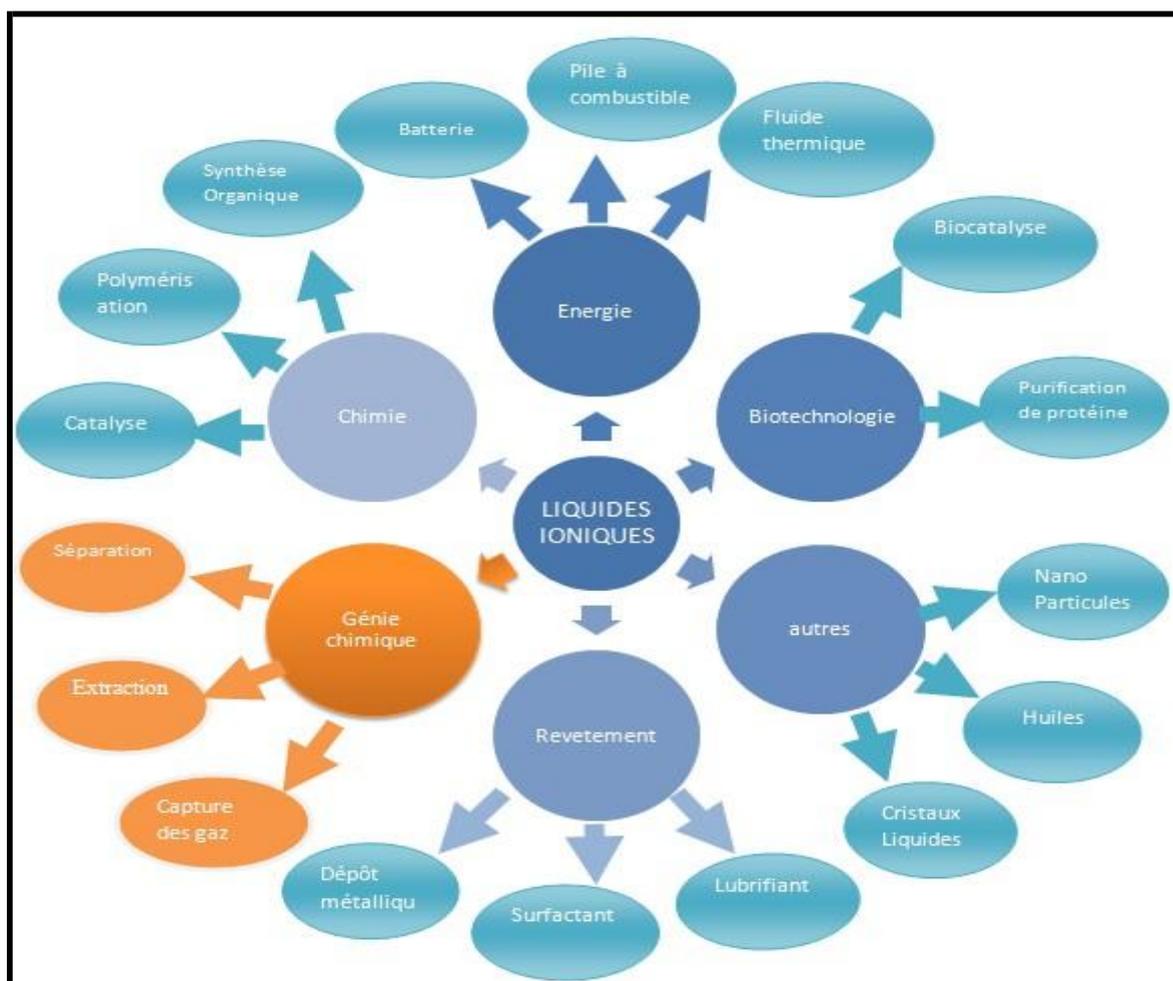


Figure (II-06) : diverses applications des liquides ioniques [49].

Quelques exemples d'applications des liquides ioniques dans les domaines de la synthèse organique, la catalyse et des procédés d'analyse seront discutés, mais une plus grande attention sera donnée aux applications électrochimiques.

10-1- Liquides ioniques en synthèse organique:

La synthèse organique et la catalyse sont certainement les deux domaines en expansion dans l'utilisation des liquides ioniques. Il existe de nombreuses applications des liquides ioniques dans ces domaines [50,51].

10-2- Applications dans le domaine des procédés de séparation :

Les différentes propriétés originales des liquides ioniques, présentent un très grand intérêt dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse chimique. Leurs capacités à

dissoudre des composés organiques apolaires aussi bien que des composés inorganiques ioniques en ont fait des milieux de choix pour les sciences séparatives.

L'extraction liquide-liquide, l'extraction des produits organiques du soluté, l'extraction en métal à partir de soluté, séparation du gaz et séparations de membrane [54,55] est certainement les domaines dans lequel l'évaluation des liquides ioniques est la plus avancée.

10-3- Applications en électrochimie:

Les liquides ioniques sont des sels fondus possédant un point de fusion inférieur à 100°C et une tension de vapeur quasiment nulle (ils sont non-volatiles). Ils constituent une alternative de plus en plus sérieuse aux solvants moléculaires classiques et sont d'ores et déjà très utilisés en électrochimie. La propriété commune et primordiale à tous les liquides ioniques est la conductivité ionique. C'est surtout pour cette raison qu'ils ont eu l'intérêt des électrochimistes aux alentours de 1995.

Conclusion:

Les LI sont des liquides formés généralement par un cation organique volumineux et un anion organique ou inorganique et ayant une température de fusion inférieure à 100°C malgré tout les LI présentent des avantages:

- Un point de fusion variable en fonction des ions choisis.
- Une viscosité modulable [similaire à l'huile d'olive].
- Une grande stabilité thermique.
- Une grande stabilité chimique.
- Une faible pression de vapeur saturante.
- Une solubilité adaptable.

Ces Propriétés ont éveillé un grand intérêt du à leurs applications Potentielles dans des nombreux domaines industriels. Parmi ces applications, les procédés des séparations sont au cœur de l'industrie chimique tel que la distillation extractive et l'extraction liquide-liquide.

Chapitre II : Etude bibliographique sur les liquides ioniques.

Références Bibliographiques :

- [01] « Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. Chem Rev 1999; 99:2071-96. » .
- [02] « Rogers R D, Seddon KR. “Preface,” In Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and ».
- [03] « Rogers RD, Seddon KR. “Preface,” In Ionic Liquids IIIB: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities - Tr ». .
- [04] « Han X, Armstrong DW. Ionic liquids in separations. Acc Chem Res 2007;40:1079-86. »
- [05] « Ranke J, Stolte S, Stormann R, Arning J, Jastorff B. Design of sustainable chemical products - The example of ioni ». .
- [06] « A.L.Revelli.(2010), Etude thermodynamique des liquides ioniques : Application a la protection de l'Environnement. Thes ». .
- [07] « P.Dunod.(2010), “Liquides ioniques” .http://www.perso.univ rennes1.fr/mathieu.Pucheault/-PDF/Publis/2010-Pucheault- ». .
- [08] « F.J.Hernandez-Fernandez and A.P.de los Rios, selective extraction of organic ». .
- [09] « B.Aoun (2010), Liquide ionique : structure et dynamique, Thèse doctorat ». .
- [10] « Y. François (2006), Utilisation d'EC pour la caractérisation des liquides ». .
- [11] « J.Harman (2008), Utilisation de la fonction (méth) acrylique pour accéder à de ». .
- [12] « Welton, T. Chem. Rev. 1999, 99, 2071-2083. ».
- [13] « Deetlefs, M.; Seddon, K. R. Green Chem. 2003, 5, 181-186. ».
- [14] « Namboodiri, V. V.; Varma, R. S. Tetrahedron Lett. 2002, 43, 5381-5383. ».
- [15] « Leveque, J.-M.; Luche, J.-L.; Petrier, C.; Roux, R.; Bonrath, W. Green Chem. 2002, 4, 357-360. » .
- [16] « Abbott, A. Chem. Soc. Rev. 1993, 22, 435-440. ».
- [17] « Wasserscheid, P.; Welton, T. Ionic Liquids in Synthesis; Wiley-VCH: Weinheim ». .
- [18] « Kenta. F, Shiro. S, Shin-ichi.I, Liquid structure and conformation of a low viscosity ionic liquid, N-methyl-N-pr ». .
- [19] « T. Wu, H. Wang, S. Su, C. Lin, Characterization of ionic conductivity, viscosity, density, and self-diffusion coef ». .
- [20] « Chengshuai Lin a,b,c, Fnabi Lib,*, Xiaomin Li a,b,c, oan zhang a, yaouk kurng a, The ». .
- [21] « Minna. K, Manu .L, Jussi .V, Preparation and characterization of new low melting ». .
- [22] « R. Del Sestoa, T. Mark McCleskeya, Bakerc, A. Burrell, Limited thermal stability of ».

Chapitre II : Etude bibliographique sur les liquides ioniques.

- [23] « G. Li a,b, Qing Zhou, S. Zhang, Jianwei Li, Solubilities of ammonia in basic imidazolium ionic liquids. *Fluid P* ». .
- [24] « Jacob M. Crosthwaite, Joan F. Brennecke. Liquid phase behavior of imidazolium-based ionic liquids with alcohols: ». .
- [25] « Z. Jun-Ling, Z. Xiao-gang, X. H. Feng-Ping. Effect of polar solvent acetonitrile on the ». .
- [26] « S. Wang, J. Jacquemin, Liquid-liquid miscibility and volumetric properties of aqueous solutions of ionic liquids ». .
- [27] « R. Fortunato, A.M. Afonso, M.A.M. Reis, G. Crespo, Supported liquid membranes ». .
- [28] « V. Strehmel, H. Rexhausen, P. Strauch. Synthesis of a new ionic spin probe for ». .
- [29] « Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, *Chem. Int. Ed.*, 1996, 34, 2698. ». .
- [30] « C. Thomazeau, H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, S. Luts, B. Gilbert, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 5264. ». .
- [31] « N. Jain, A. Kumar, S. Chauhan, S. M. S. Chauhan, *Tetrahedron.*, 2005, 61, 1015. ». .
- [32] « M. Fields, G. V. Huston, K. R. Seddon, Gordon, C. M. US patent 2002, 379,634. ». .
- [33] « Krause, C., Sangoro, J.R., Jacob, C., Kremer, F., *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114, 382. ». .
- [34] « J. G. Huddleston, A. E. Visser, V. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.*, 2001, 3, ». .
- [35] « Revelli (2010), étude thermodynamique des liquides ioniques: application à la ». .
- [36] « C. Chiappe, D. Pieraccini, *J. Org. Chem.*, 2004, 69, 6059. ». .
- [37] « P. C. Trulove, H. C. DeLong, R. A. Mantz, (Eds), *Electrochem. Soc. Proceedings (Molten Salts XIII)*, 2002, 973. ». .
- [38] « 141 H. Matsumoto, M. Yanagida, K. Tanimoto, M. Nomura, Y. Kitagawa, Y. Miyazaki, *Chem. Lett.*, 2000, 922. ». .
- [39] « J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. DeLong, D. Haworth, *Chem. Commun.*, 1994, 299. ». .
- [40] « J.J. Golding, D.R. MacFarlane, L. Spiccia, M. Forsyth, B.W. Skelton, A. H. White, *Chem. Commun.*, 1998, 1593. ». .
- [41] « P. Bonhôte, A. -P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 1168. ». .
- [42] « S. Pitula, A-V. Mudring, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12, 7056. ». .
- [43] « P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.), « *Ionic Liquids in Synthesis* », Wiley-VCH, Verlag, Weinheim., 2003. ». .
- [44] « H. Nakajima, H. Ohno, *Polymer.*, 2005, 46, 11499. ». .
- [45] « J. Young Kim, T. Ho Kim, D. Young Kim, N.G. Park, K.D. Ahn, *J. Power Sources.*,

Chapitre II : Etude bibliographique sur les liquides ioniques.

2008,175, 692. »

[46] « J. Pernak, A. Czepukowicz, R. Pozniak, Ind. Eng. Chem. Res. 40, 2001, 2379. » .

[47] « Jastorff, B., Störmann, R., Ranke, J., Mölter, K., Stock, F., Oberheitmann, B., Hoffmann, W., Hoffmann, J., Nüchte » . .

[48] « Ranke, J., Mölter, K., Stock, F., Bottin-Weber, U., Poczobutt, J., Hoffmann, J., Ondruschka, B., Filser, J. and Jas » . .

[49] « A. L. Revelli. (2010), "Etude thermodynamique des liquides ioniques: Applications à la protection de l'Environne » . .

[50] « Liu, S., Xiao, J., J. Mol. Catal. A: Chem, 2007, 2701-43. » .

[51] « H. Olivier-Bourbigou, , L. Magna, J. Mol. Catalysis A., 2002, 182, 419. » .

[52] « I. Billard, G. Moutiers, A. Labet, A. El Azzi, C. Gaillard, C. Mariet, K. Lutzenkirchen, Inorg. Chem., 2003, 42, 1 » . .

[53] « A.E. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, S.T. Griffin, R.D. Rogers, Ind. Eng. Chem.Res. 2001, 39, 4596 » . .

This document was created using
SOLID CONVERTER
Purchase the product at
www.SolidDocuments.com

CHAPITRE III

LE PHENOMENE D'ADSORPTION ET LES POLLUNTS TOXIQUE

This document was created using
SOLID DOCUMENTER
Purchase the product at
www.SolidDocumenter.com

Chapitre III : le phénomène d'adsorption et les polluants toxiques :

A- Phénomène d'adsorption :

1- Définition	53
2-Types d'adsorption	54
1- Physisorption	54
2-Chimisorption	54
3- Cinétique d'adsorption	55
4- Isothermes d'adsorption	56
1- Types des isothermes	56
2- Les modèles d'adsorption	56
1-Le modèle de Langmuir	56
2-Le modèle de Freundlich	57
5- Facteurs affectant l'adsorption	58
A- Propriétés de l'adsorbat	58
B- Propriétés de l'adsorbant	58
6-Applications	58

B- l'adsorption des polluants toxiques :

1- Introduction	59
2- Définition des métaux lourds	59
• Cuivre	60
3-Pollution par les métaux lourds et effets sur l'environnement	61
Conclusion	63
Références Bibliographiques	64

A -Phénomène d'adsorption :

1 -Définition:

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide ou solide-gaz[01] .

Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Elle implique dans tous le cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions.

Quantitativement, l'adsorption est caractérisée par une concentration de surface [02]. Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais on ne peut pas écarter les autres phénomènes de rétention [01] .L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement [03].

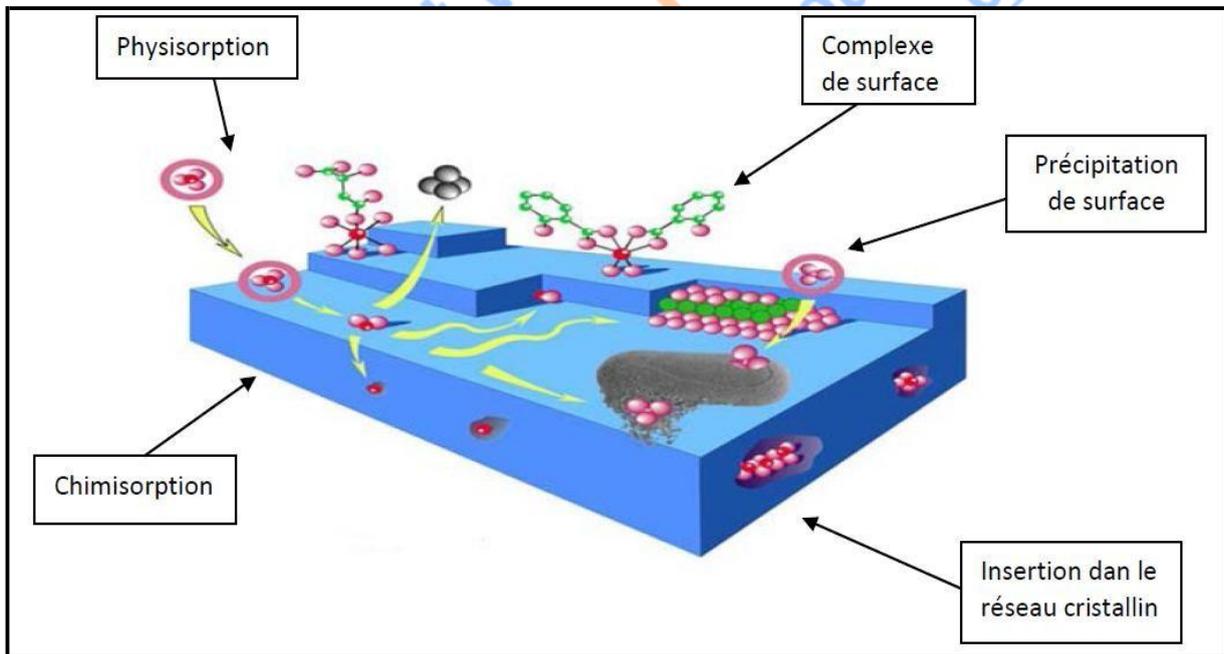


Figure (III -01) : Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide [04].

2- Types d'adsorption :

2-1- Physisorption :

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van Der Walls ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques KJ par mole.

Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température [01].

Ce type d'adsorption se caractérise par [05] :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre, entre la phase adsorbée (liquide) et la phase solide, qui dépendent de la température du milieu et de la concentration de l'adsorbat.

La diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température.

- Une chaleur d'adsorption faible de l'ordre de 40KJ/mole.

- Une réversibilité relativement facile.

2-2- Chimisorption :

Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoque un transfert ou mise en commun d'électrons et en conséquence, destruction de l'individualité des molécules et formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant.

Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée. [01]

Ce type d'adsorption se caractérise par [05] :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée (liquide) et le milieu adsorbant (solide).

- Une chaleur d'adsorption comparable aux chaleurs de réactions chimiques (de 50/200KJ/mole).

- irréversible.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
-Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
-Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
-Liaisons entre gaz-solide	Physiques : Wan der Waals	Chimiques
-Spécificité cristallographique	Processus non spécifique (pratiquement indépendant de la géométrie atomique extérieure)	Processus très spécifique
-Désorption	Facile	Difficile
-prise de saturation	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches
-La distance entre les molécules et la surface de solide	Grande	Petite
-La vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
-Les énergies de liaison-	0 et 40 KJ/mol	>40 KJ/mole
-nature de sorbat	La quantité d'adsorbant enlevée dépend davantage de l'adsorbant que sur l'adsorbant	dépend de l'adsorbant et de l'adsorbant

Tableau (III -01) : principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

3- Cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbant.

La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbant, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu [06]

Elles ont montré que l'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente [07,08]

4- Isothermes d'adsorption :

4-1- Types des isothermes: [09]

-**Type I:** Langmuir (logarithmique) courbe simple complète.

-**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.

-**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).

-**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 [10].

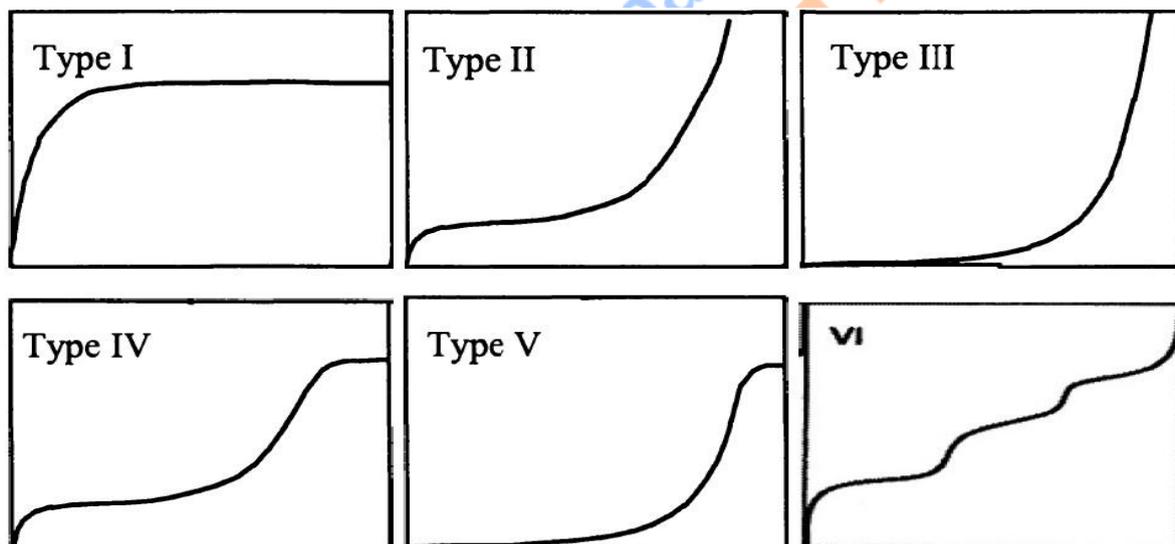


Figure (III -02): Différentes formes des isothermes d'adsorption (Do, 1998) et (Keller & Staudt, 2005) [11].

4-2- Les modèles d'adsorption :

Différents modèles mathématiques ont été établis pour représenter l'équilibre d'adsorption. Les modèles les plus souvent utilisés sont :

4-2-1- Le modèle de Langmuir :

Établi en 1918, ce modèle d'adsorption en monocouche est basé sur les hypothèses suivantes :

- La molécule est adsorbée sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- Chaque site ne peut fixer qu'une molécule.

Chapitre III : le phénomène d'adsorption et les polluants toxiques.

➤ L'énergie d'adsorption est identique pour chaque site et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (pas d'interaction entre les molécules) [12,13].

L'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

$$q_e = q_m \times \left[\frac{K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \right]$$

Où

- q_e : quantité de l'adsorbat adsorbée par unité de masse de l'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).
- q_m : capacité maximale de l'adsorbant appelée aussi capacité ultime ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).
- K : constante de Langmuir (l/mg).
- C_e : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

La linéarisation de cette équation donne :

$$q_e = q_m \cdot K \cdot C_e \quad \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m}$$

4-2-2-Le modèle de Freundlich :

En 1926, Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution dilués. Il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. L'équation de Freundlich s'écrit comme suit:

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n}$$

K_f et n sont des constantes de Freundlich qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température et sont uniques pour un composé donné. K_f caractérise le pouvoir adsorbant du support et $1/n$ l'affinité du soluté pour l'adsorbant [12,13].

L'équation de Freundlich est cependant utile sous sa forme logarithmique, soit :

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e$$

5- Facteurs affectant l'adsorption :

Les facteurs qui affectent le procédé d'adsorption sont les propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbant [14].

A- Propriétés de l'adsorbant :

Le taux d'adsorption augmente lorsque :

- La polarité diminue ;
- La concentration de l'adsorbant augmente ;
- L'ionisation ou la dissociation diminue ;
- La solubilité diminue ;
- La température augmente : l'adsorption chimique est endothermique, le taux est donc plus élevé à haute température (cependant, l'adsorption physique est exothermique).

B- Propriétés de l'adsorbant :

Pour déterminer si un contaminant sera adsorbé et selon quel ordre de grandeur, les propriétés suivantes de l'adsorbant doivent être considérées :

- La surface spécifique .
- La distribution des tailles de pore .
- La nature physico-chimique de la surface .
- Le pH : le taux d'adsorption est maximal au point isoélectrique de l'adsorbant (neutralité électrique).

10-Applications :

Les nombreuses applications de l'adsorption on cite: [15]

- Le raffinage des produits pétroliers ;
- Le séchage, la purification, la déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- La catalyse ;
- La récupération de solvants et d'alcool dans le processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides ;
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné).

B- l'adsorption des polluants toxiques :

1- Introduction :

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant.

Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur le charbon actif présente de nombreux avantages: elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que : les métaux lourds ... [16].

2- Définition des métaux lourds :

Les métaux sont des corps simples caractérisés par leur bonne conductivité de la chaleur et de l'électricité et leur pouvoir de refléter la lumière sans la modifier (réflexion métallique) (le Coarer, 2003).

On parle généralement de métaux lourds pour les éléments métalliques naturels, caractérisés par une densité élevée, supérieure à $5\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (Andrés et al, 2007), parmi lesquels on peut citer : le vanadium(V), le chrome(Cr), le manganèse (Mn), le mercure(Hg), le molybdène(Mo), le plomb(Pb), l'étain (Sn), le fer(Fr), le cobalt(Co), le nickel(Ni), le cuivre(Cu), le zinc(Zn), le cadmium(Cd) et le platine(Pt) [17].

Les métaux lourds montrés dans le tableau (III -2), sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles sous forme de traces. Il s'agit de tous les éléments de transition possédant une orbital d insaturée, y compris les lanthanides et les actinides (bloc d et f de la classification de Mendeleïev), à l'exception du scandium, du titane et de l'yttrium. On classe de même parmi les métaux lourds, les éléments intermédiaires les moins électronégatifs du bloc p, parmi lesquels figurent le plomb et l'étain [18].

Chapitre III : le phénomène d'adsorption et les polluants toxiques.

Tableau (III -02) : Classification périodique des éléments [18].

Bloc s		<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="width: 20px; height: 20px; background-color: #cccccc; margin-right: 5px;"></div> Métaux lourds de densité > 5 </div>										Bloc p						
H																		
Li	Be	Bloc d										B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Bloc f															
Lanthanides		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Transuraniens		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr			

- **Cuivre:**

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29, il appartient au groupe 11 et de période 4. Sa masse atomique est de 63.546 g/mol, il est représenté sur notre planète par deux isotopes stables : Cu^{63} (69,17 %), Cu^{65} (30,38%).

Le cuivre est un métal malléable et ductile, et présente sur ses surfaces fraîches une teinte rosée à pêche, excellent conducteur de la chaleur et de l'électricité, très peu altéré dans ses propriétés fonctionnelles par l'exposition à l'air sec.

Le cuivre existe dans la croûte terrestre avec une concentration d'environ 50mg/Kg.

Les principaux minerais du cuivre sont : soit des sulfures, comme la covellite (CuS), le chalcocite (Cu_2S), la chalcopirite (CuFeS_2) et la bornite (Cu_3FeS_3), soit des oxydes, comme la malachite [$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$], le chrysocolle ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et la chalcantite ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

En raison de ses propriétés, le cuivre est utilisé dans des nombreuses industries. Parmi ces industries les plus importantes sont : l'électrotechnique (75 % de la production), les matériaux de couverture des bâtiments, le matériel de cuisine, le matériel des laboratoires de chimie ou de Pharmacie et la production des alliages.

Tableau (III -03) : Propriété physico-chimique de cuivre [19,20].

Métal	Cu
Numéro atomique	29
Configuration électronique	[Ar] 3 d10 4S1
Masse atomique (g/mole)	63,546
Point de fusion (°C)	1083
Point d'ébullition à 1atom (°C)	2595
Electronégativité(v)	1,9
Potentiel normal Mn+/M(v)	+0,522/+0,345
Rayon atomique (Å)	0,0128
Rayon ionique (Å)	0,0096
Masse Volumique à 20°C (g.cm ⁻³)	8,9
Energie de 1ère ionisation (kJ. mol ⁻¹)	743,5
Energie de 2ème ionisation (kJ. mol ⁻¹)	1946
Energie de 3ème ionisation (kJ. mol ⁻¹)	
Energie de 4ème ionisation (kJ. mol ⁻¹)	
Energie de 5ème ionisation (kJ. mol ⁻¹)	

3- Pollution par les métaux lourds et effets sur l'environnement : [17].

La toxicité d'un métal est directement liée a sa réactivité avec la matière vivante (Thi My Dung Huynh, 2009).A l'état de trace, la plupart des métaux considérés comme toxique sont en fait indispensable a la vie (Viala A, 1998) et de ce fait, le contrôle émissions de métaux lourds dans l'environnement doit se référer a une échelle de toxicité.

Les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car :

- Ils sont non dégradables au cours du temps.
- Ils sont toxiques à de très faibles concentrations.
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organiques vivants et à se concentrer au coursdes transferts de matière dans les chaines trophiques (Laffont, 2009).

Le tableau (III -05), illustre les différents effets nocifs de quelques métaux sur la santé humaine.

Chapitre III : le phénomène d'adsorption et les polluants toxiques.

Le travail de Nriagu et al (1988), permet d'apprécier au niveau mondial la dimension du problème posé par la dispersion des métaux dans l'environnement. Le tableau (III -04), suivant reprend les émissions de quelques uns de ces métaux dans l'air, l'eau et le sol.

Tableau (III -04): émission de quelques métaux lourds dans l'environnement(en milliers de tonnes/an) (Nriagu et al ,1988).

Métal	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Air	18	7,6	31	35	3,6	56	332	132
Eau	41	9,4	142	12	4.6	113	138	226
Sol	82	22	906	954	8.3	325	796	1372
Total	141	39	1069	1001	16.5	494	1266	1730

Tableau (III -05): Effets nocifs de quelques métaux lourds sur la santé humaine (Keck Verus, 2002) et (Andrés et al. 2007).

Métal	Formes toxiques	Mode d'atteinte	Effets toxique
Pb	Inorganique (dissous) Organique (tetraethyl Pb)	Par ingestion d'eau, de sol ou poussière contaminés. Par passage via la barrière placentaire.	Toxique pour le système nerveux central et périphérique, induisant pour les enfants une encéphalopathie et des troubles du comportement. Interfère dans la système de l'hémoglobine. Endommage le fonctionnement du rein. Classé avec ses dérivés comme cancérigènes potentiels.
Cd	Métal et cation	Ingestion d'aliments contaminés (céréales et légumes) Tabac de la cigarette (inhalation)	S'accumule principalement dans les reins induisant la protéinurie et dans les poumons. Interfère dans le métabolisme du Ca, de la Vitamine D et du collagène, et cause la dégénération des os (ostéoporose).
Hg	Inorganique (vapeur) Organique	Inhalation de la vapeur du métal. Ingestion de mercure ou de mé	Affection du système nerveux central (retard mental, surdité, cécité,...) et du système cardiovasculaire (tension

Chapitre III : le phénomène d'adsorption et les polluants toxiques.

	(méthylmercure)	thylmercure avec les aliments. Passage via la barrière placentaire.	artérielle, maladies cardiaques,.....).Effets sur le rein.
AS	Inorganique : AS (III) ou As(V) organique	Consommation d'eau contenant de fortes teneurs.	Cause l'arsenicisme qui est l'effet de l'intoxication par l'arsenic sur une longue période. Cause aussi les cancers de la peau, de la vessie et des poumons.
Cr	Cr (VI) (très toxique), Cr (III)	Inhalation Exposition de la peau	Irritation de l'appareil respiratoire jusqu'au stade cancer, effets circulatoire, effets sur l'estomac et le sang, Réponse allergique (asthme, dermatite, eczéma) suite a l'exposition de la peau
Cu	Sels solubles Fumées (soudure)	Ingestion inhalation	Intoxication graves : vomissements et dysenterie entraînant un collapsus ; « fièvre du fondeur » accompagnée d'une fatigue, de douleurs diffuses et de maux de tête conjonctivites et rhinites atrophiques.
Co	Forme métallique	Inhalation (forte dose) longue exposition (faible dose)	Irritation sévère des voies respiratoire, avec risque de fibrose pulmonaire , Eczéma de mécanisme allergique, irritation des voies respiratoire.
Zn	Sels solubles	Ingestion inhalation	Irritation des muqueuses gastro-intestinales , irritation des muqueuses respiratoires, dermatoses et ulcération de la muqueuse nasale, fièvre du fondeur

Conclusion :

Le phénomène d'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliqué aux traitements de divers effluents. La modélisation des isothermes d'adsorption permet d'apporter des informations thermodynamique sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide, qui sont deux paramètres qui influent sur l'adsorption.

Références Bibliographiques:

- [01] « Arris S. (2008) « Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sou ». .
- [02] « GherbiN. (2008). « Etude expérimentale et identification des processus de rétention des cations métalliques par maté ». .
- [03] « Bouziane N. (2007). « Elimination du 2-mercaptobenthiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite ». .
- [04] « Magali S. (2007). « Spéciation du Cadmium, du Plomb et du Zinc dans les poussières d'émissions atmosphériques d'orig ». .
- [05] « Benguella B.(2009).« Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en s ». .
- [06] « Guignard D. (1992). L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique ». .
- [07] « Degremont E.G. (1996). Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physico-chimique: Application au traitemen ». .
- [08] «Perche F. (2004). Adsorption de polycarboxylates et lignosulfonates sur poudre ». .
- [09] « Chems Eddine CHITOUR, physico-chimie des surfaces d'adsorption gaz-sol et liq-sol 2ème tome , 2ème édition 2004. ». .
- [10] « G. Li a,b, Qing Zhou, S. Zhang, JianweiLi, Solubilities of ammonia in basicimidazolium ionic liquids. Fluid Ph ». .
- [11] « Keller J.U. & Staudt,R.(2005). « Gas adsorption equilibria, Experimental Methods and a Adsorption Isotherms ». .
- [12] « A.BOUCIF, ALLAM, Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (Durion et Metribuzine) sur un charbon actif en pou ». .
- [13] « L.AMIROUCHE, OUTIOUA, Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les benton ». .
- [14] « Lajoie S.(1999).« Enlèvement du phosphore des eaux usées par marais épurateurs construite » mémoire pour obtention ». .
- [15] « Koller E.« Génie chimique aide-mémoire » 2ème édition DUNOD (2004) Paris (France). ». .
- [16] « O. Ferandon, G. Mas, M.T. Waais, Tribune de l'Eau 51 -25, 1998. ». .
- [17] « www.ummo.dz/IMG/.../Memoire_Magister_de_FERHAT_MOURAD.pd... ». .

- [18] « Bensaha S. (2010) « La décontamination des eaux usées sur un support naturel»
Mémoire de magister de l'université ». .
- [19] « Arris S. (2008) « Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et
inorganiques par adsorption s ». .
- [20] « Belhouche N. (2006). « Extraction liquide-liquide et par membrane liquide
supportée des métaux lourds desextract ». .

This document was created using
SOLID CONVERTER
Purchase the product at
www.SolidDocuments.com

CHAPITRE IV :
TECHNIQUES ET METHODES
EXPERIMENTALES.

This document was created using
SOLIDWORKS PAPER
Purchase the product at
www.SolidDocuments.com

Chapitre IV: Techniques et Méthodes expérimentales :

Introduction	68
<u>A- Techniques de caractérisation :</u>	68
1- Diffraction des rayons X (DRX)	68
1- Introduction	68
2- Principe de la méthode	69
2- Analyse thermogravimétrique (ATG)	70
3- Analyse Thermogravimétrie dérivée (DTG)	70
4- Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	70
1-Principe de l'appareil	71
5-Spectrophotomètre UV visible	72
1-Le domaine spectral UV-VIS	73
2-Principe de la loi de Beer-Lambert	73
<u>B-Préparation des matériaux argileux :</u>	74
1-Nature et origine de l'échantillon argileux	74
2- Composition de la bentonite	75
3- Purification de La Bentonite	75
1-Préparation des échantillons d'argile	75
2-Traitement de la bentonite brute	76
3-Protocole de purification	76
1- purification	76
2-L'élimination des matières organique par H ₂ O ₂	78
4-Modification des bentonites	78
5- Etude de l'adsorption des polluants sur les argiles	79
1-Optimisation de l'adsorption du Cu sur la bentonite	79
2- Cinétique d'adsorption	80
Conclusion	80
Références Bibliographiques	81

Chapitre IV: Techniques et Méthodes expérimentales.

Introduction:

Le but de ce chapitre est de présenter les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés.

Nous présentons en premier lieu, les techniques de caractérisation des solides: la diffraction des rayons X(DRX) et Analyse Thermogravimétrique (ATG) et Thermogravimétrie dérivée (DTG), le différentiel la calorimétrie (Differential Scanning Calorimetry DSC), ont été utilisées pour caractériser les bentonites modifiées.

Nous donnons également un aperçu sur la spectrophotométrie ultraviolet/visible.

En deuxième lieu, nous décrirons les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption des polluants toxiques (métaux lourds,...) sur la bentonite modifiée par des **liquides ioniques**.

A) -Techniques de caractérisation :

La caractérisation de la bentonite est basée sur les méthodes suivantes :

1- Diffraction des rayons X (DRX):

1- Introduction:

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette méthode ne s'applique, jusqu'à récemment, qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique et ordonné des atomes dans des plans réticulaires (hkl) tridimensionnels. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres...) des produits cristallisés. La diffraction des rayons X sur poudre est une méthode d'analyse de phases non destructive. Au début de son introduction (années 1910), la diffraction des rayons X était utilisée surtout pour déterminer les structures des cristaux [01].

Grâce à l'avancée technologique moderne, qui a introduit la diffractométrie, la diffraction permet la détermination des structures nouvellement élaborées, et d'identifier en quelques minutes les phases cristallisées présentes dans tout matériau par comparaison automatisée avec un fichier de références réactualisé annuellement et comportant actuellement les données de plus de 69 500 composés. Elle permet également d'étudier les conditions de formation de phases, leur évolution en fonction de la température ou de l'atmosphère, donc de connaître le comportement d'un matériau dans les conditions

Chapitre IV: Techniques et Méthodes expérimentales.

d'utilisation telles que la température, le balayage gazeux, etc. D'autres applications de la diffraction des RX ont été aussi développées.

On citera :

- La détermination des macrocontraintes et microcontraintes résiduelles
- La détermination du degré de texture ou d'orientation préférentielle,
- L'analyse des dépôts en films minces, jusqu'à quelques centaines d'angströms (diffraction en incidence rasante).
- L'analyse des couches minces par réflectométrie, ...etc.

Le diffractomètre de poudres, compte parmi les appareils les plus utilisés actuellement dans le monde industriel et de la recherche, à cause de sa simplicité et de sa généralité d'emploi. Par contre, le diffractomètre pour monocristaux qui permet l'étude des structures des cristaux est surtout utilisée dans les instituts de cristallographie de chimie et de biologie. Actuellement on assiste à l'utilisation de synchrotrons dont la technique est basée sur le principe de l'émission d'un rayonnement par des particules chargées accélérées à des vitesses proches de celle de la lumière. Cette technique permet d'étudier les couches minces et très récemment les matériaux amorphes.

2- Principe de la méthode :

La diffraction des rayons X consiste en l'enregistrement des rayons diffractés par un échantillon (réflexion des plans d'indices de Miller (hkl) parallèles au support) en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le fonctionnement en mode $\theta / 2\theta$ du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forment toujours des angles égaux avec le support. Un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg : $n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$

d_{hkl} : distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl en Å.

θ : angle de Bragg (angle entre le faisceau incident et le réseau de plan).

λ : longueur d'onde du faisceau incident en Å.

n : l'ordre de la diffraction.

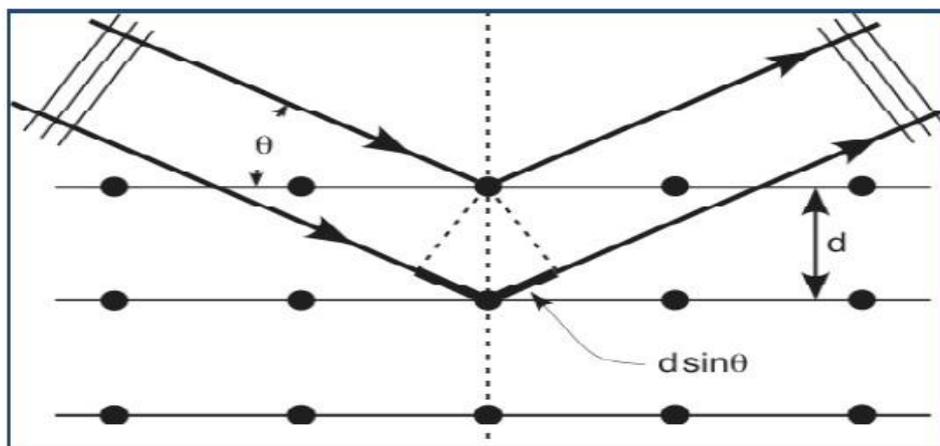


Figure (IV -01) : Schéma représentant le principe de la diffraction. [02]

La loi de Bragg permet d'associer chaque pic à un plan atomique. Ces plans sont désignés par des indices de miller (hkl) qui sont associés aussi pics de diffraction

2- Analyse thermogravimétrique (ATG):

L'analyse thermogravimétrique est réalisée à l'aide d'un appareil (NETZSCH STA 449) conçu au sein du laboratoire à l'université de France. Les paramètres utilisés sont une montée en température de 5 °C par minute sur une plage de 20 à 400°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. [03]

3- Analyse Thermogravimétrie dérivée (DTG) :

L'analyse thermique différentielle consiste à suivre en continu la variation de la dérivée de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Elle nous permet de connaître la température maximale où se passe la réaction de la perte.

4- Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :

La mesure par calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry, DSC) est une technique largement employée pour étudier le comportement des matériaux lorsqu'ils sont chauffés [04,05]. Un dispositif DSC mesure les températures et les flux de chaleur associés aux transitions d'un matériau en fonction du temps et de la température sous une atmosphère contrôlée.

Ces mesures donnent des informations qualitatives et quantitatives concernant des changements physiques et chimiques à partir des processus endothermiques, exothermiques

Chapitre IV: Techniques et Méthodes expérimentales.

ou des changements de la capacité calorifique. D'une façon générale, la DSC permet de contrôler et d'analyser :

1- la température de transition vitreuse T_g , les températures de cristallisation T_{cry} , de fusion T_m et d'ébullition T_b .

2- les enthalpies de fusion ΔH_m .

3- la température de dégradation T_d .

4-1-Principe de l'appareil :

La calorimétrie à balayage différentielle est une technique utilisée pour étudier ce qui arrive aux polymères lorsqu'ils sont chauffés. Cette technique sert à étudier les transitions thermiques d'un polymère. Les transitions thermiques sont les changements qui interviennent dans un polymère quand vous le chauffez. La fonte d'un polymère cristallin ou la transition vitreuse en sont des exemples.

Ainsi comment peut-on étudier ce qui arrive à un polymère lorsqu'on le chauffe? La première étape consiste à le chauffer, évidemment. C'est ce que l'on fait dans la Calorimétrie à Balayage Différentiel, DSC pour les intimes.

Le polymère est chauffé dans un dispositif qui ressemble à cela :

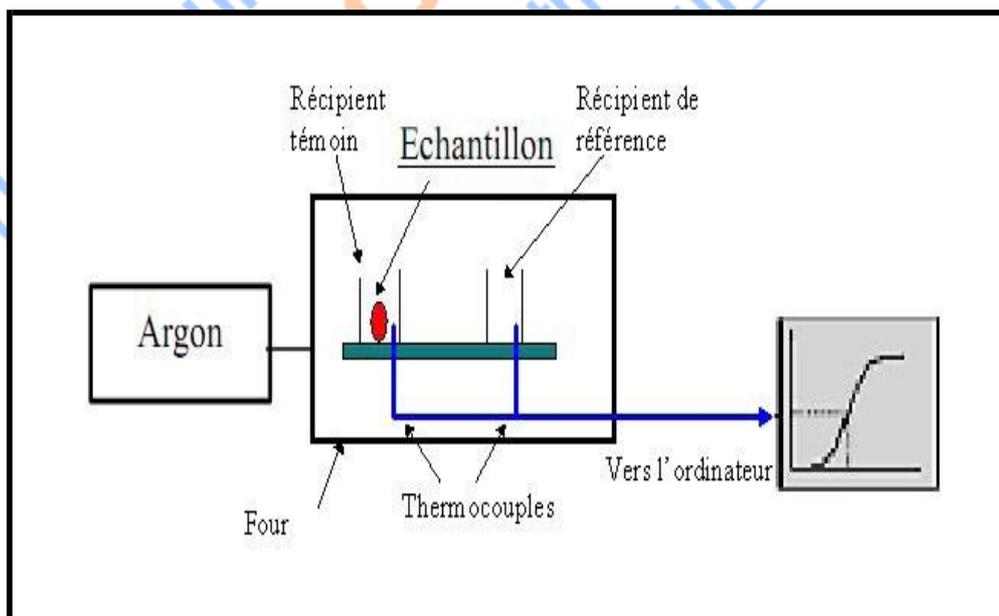


Figure (IV-02): Schéma de principe de base de DSC.

Chapitre IV: Techniques et Méthodes expérimentales.

Il y a deux récipients. Dans l'un des deux, le récipient témoin, vous mettez votre échantillon de polymère. L'autre, que vous laissez vide, est le récipient de référence. Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe habituellement à quelque chose comme 5°C/minute. Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.

L'échantillon de polymère représente de la matière supplémentaire dans le récipient témoin par rapport au récipient de référence. La présence de cette matière supplémentaire et son "inertie thermique" (plus y'a de matière, plus il faut de temps pour que tout soit chaud!) font que le récipient témoin ne sera pas à la même température que le récipient de référence.

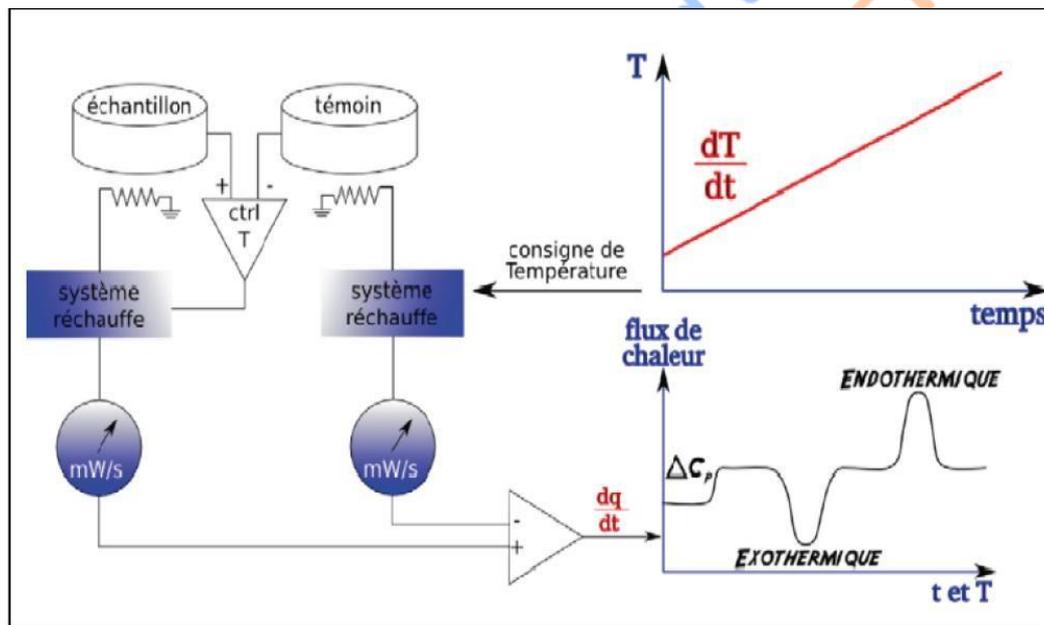


Figure (IV-03): Principe de mesure par Calorimétrie Différentielle (DSC)

La caractérisation par DSC (NETZSCH 204 F) a été effectuée avec un système de calorimétrie différentielle, dont les vitesses maximales de chauffe et de refroidissement sont de 5°C min⁻¹, dans une plage de température allant de 20°C jusqu'à 400°C. La sensibilité de mesure du flux de chaleur est de 0,002 mW.

5-Spectrophotomètre UV visible :

L'analyse spectrophotométrie UV-Visible est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par milieu (solution), en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer Lambert.

Chapitre IV: Techniques et Méthodes expérimentales.

5-1-Le domaine spectral UV-VIS :

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

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

La plupart des spectromètres vont de 185 à 900 nm.

5-2-Principe de la loi de Beer-Lambert :

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration C contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur I (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu.

Cette loi permet de définir deux grandeurs :

Transmittance T : exprimée en % , Absorbance A

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon l C} \quad A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon.l.C$$

Avec :

I^0 : intensité du faisceau incident,

I : intensité du faisceau émergeant de la solution,

ϵ : coefficient d'extinction molaire (L/mole.cm),

l : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm),

C : concentration de la solution à analyser.

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer l'absorbance et la concentration. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre **UV/visible SCHUMADZU** avec un ordinateur intégré. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 400 et 600 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées [06]

B - Préparation des matériaux argileux :

Notre travail est articulé autour de deux grandes parties :

- La première partie concerne la préparation de nouvelles bentonites modifiées par intercalation de liquides ioniques types bis (imidazolium, pipéridinium) dans l'espace interfeuillet de la bentonite.
- La deuxième partie du travail concerne l'application des bentonites préparées dans l'adsorption d'un polluant (cuivre)

1- Nature et origine de l'échantillon argileux :

L'argile brute utilisée au cours de notre étude a été prélevée sur le site dénommé Roussel du gisement de Hammam Boughrara .ce gisement est situé à 25 km au nord est de Maghnia et ses réserves actuelles d'argiles sont estimées à 8,2 millions de tonnes. Le gisement est exploité actuellement par l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles(ENOF).

L'échantillon argileux que nous avons utilisé, est extrait du gisement sous forme de blocs de diamètre supérieur à 1cm et inférieur à 15 cm, il se présente en masse onctueuse, blanche à blanc grisâtre, faible par temps sec et bourgeonnant en gonflant par temps humide.

Après traitement mécanique, L'échantillon brut, est réduit en grains de diamètre inférieur ou égal à 0,2mm. Elle est caractérisée par une surface spécifique moyennement importante de l'ordre de 80 m²/g et un pH légèrement acide (Tableau IV-01). Sa composition en oxydes métallique est diversifiée (Tableau IV -02).

Surface spécifique (m ² /g)	Cations échangeables (meq/100g)				PH
	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Na ⁺	K ⁺	
80	30,6	12,8	36,2	9,5	6,2

Tableau (IV-01) : Caractéristiques physico-chimique de la bentonite de Maghnia. [07,08]

Chapitre IV: Techniques et Méthodes expérimentales.

2- Composition de la bentonite :

L'argile utilisée est une montmorillonite naturelle extraite de gisement de Roussel provenant de Maghnia (Algérie). La composition chimique est donnée dans le tableau suivant:

Tableau (IV-02): Composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia (% en poids) [07,08]

Constituants		%
1	SiO ₂	62,4
2	Al ₂ O ₃	17,33
2	Fe ₂ O ₃	1, 2
4	CaO	0,3
5	MgO	3,56
6	Na ₂ O	0,33
7	K ₂ O	0,8
8	TiO ₂	0,2
9	AS	0,05
10	PAF	13

PAF: perte au feu à 900 °C.

De point de vue minéralogique, l'analyse semi-quantitative par diffraction des rayons X de la bentonite naturelle a montré la présence montmorillonite en grande proportion (85 %).

La composition inclut également le quartz (10 %), la cristoballite (4,0 %) et le beidellite (moins de 1 %).

3- Purification de La Bentonite:

1-Préparation des échantillons d'argile :

Pour commencer, on doit avoir une poudre fine de cette bentonite. Pour cela, on lui fait subir les opérations unitaires suivantes:

- Concassage de la roche bentonitique en morceaux en utilisant un mortier.
- Le broyage de petites parties concassées jusqu'à obtention de poudre blanche très fine.
- Tamisage de la poudre de bentonite à l'aide de 4 tamis de différents diamètres (400µm, 250µm, 200µm, et 63µm).

Chapitre IV: Techniques et Méthodes expérimentales.

2- Traitement de la bentonite naturelle :

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle consiste à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite,.....) que de la matière organique.

Ce procédé est réalisé selon le mode opératoire suivant:

3- Protocole de purification :

1^{er}- étape : purification :

20 g de la bentonite naturelle est dispersé dans un litre d'eau distillé et laissé sous agitation magnétique (250 tr/min) pendant 2h à une température ambiante.

Ensuite la suspension argileuse est laissée au repos pendant 24 h dans une éprouvette de 1 litre, le prélèvement de la fraction supérieur se fait sur une hauteur de 15 cm par siphonage avec un écoulement lent pour éviter la perturbation du milieu, Après décantation, la partie surnageant est séchée à 70 °C. Le produit obtenu broyé au mortier, tamisé et stocké dans un dessiccateur.

Les étapes de la procédure de traitement sont décrites dans le schéma suivant :

This document was created using
SOLID CONVEYER
Purchase the product at
www.SolidDocuments.com

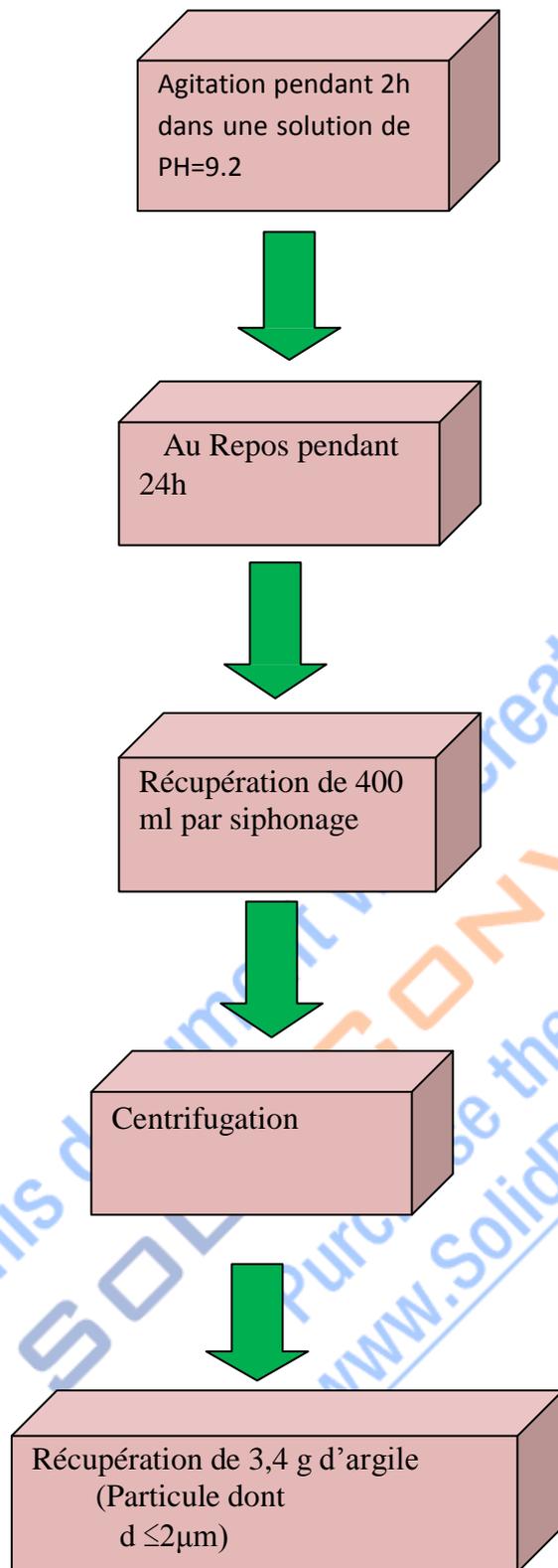


Figure (IV-04): Schéma décrivant les différentes étapes de purification de la bentonite naturelle.

Chapitre IV: Techniques et Méthodes expérimentales.

2^{ème} - étape : L'élimination des matières organique par H₂O₂ :

20 g d'argile séchée (obtenue après le traitement précédent), sont dispersés dans 500ml de H₂O₂ à concentration 50% et mis sous agitation magnétique pendant 2 heures (250tr/min), Le mélange est filtré par centrifugation à 4600 tr/min. Ensuite chauffé à 70 °C pendant 30 mn.

L'argile est séchée, broyée, tamisée et stockée dans un dessiccateur.

A la fin de ces divers traitements notre bentonite est purifiée.

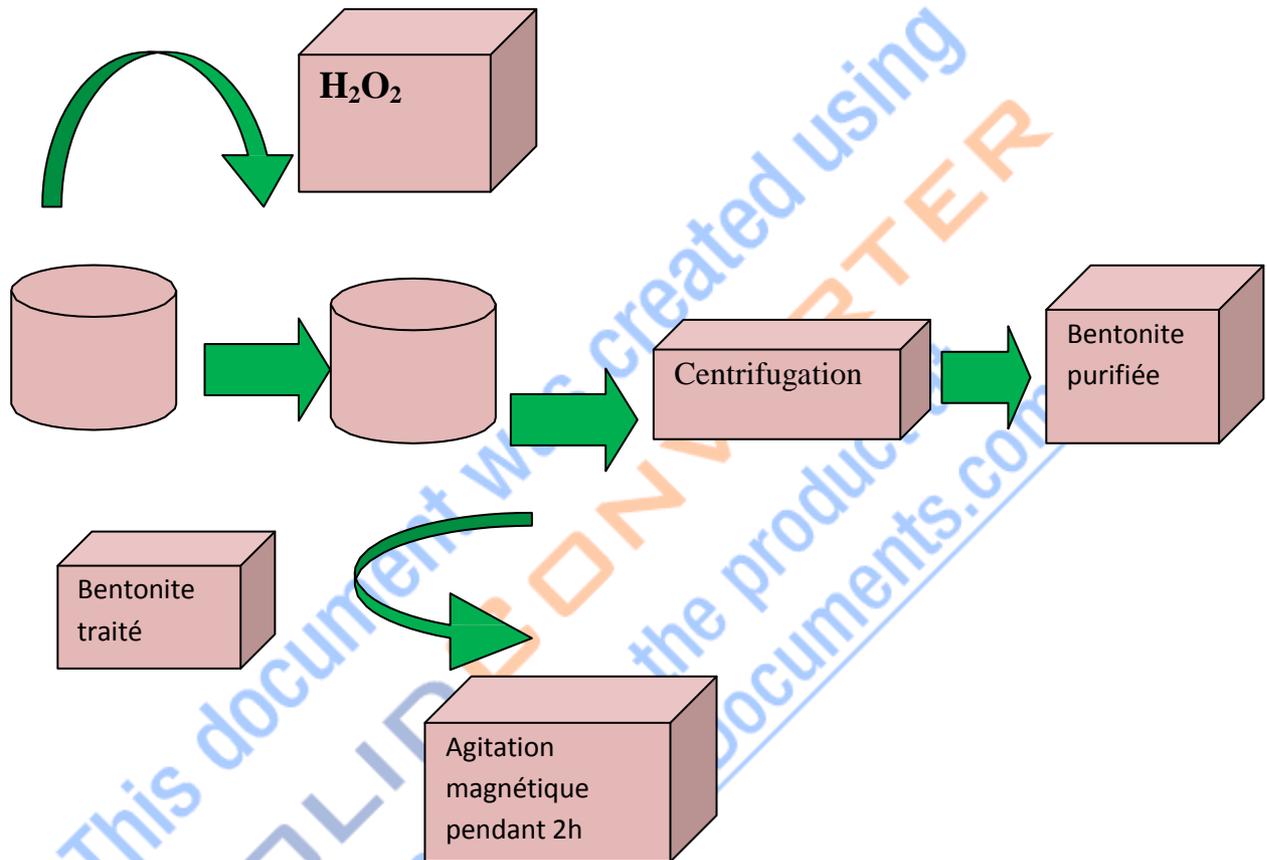


Figure (IV-05) : Schéma décrivant la deuxième étape de purification de la bentonite naturelle.

4- Modification des bentonites :

Pour la modification des bentonites par différents liquides ioniques ((BMIM⁺, Br⁻), (BrPrMIM⁺, 2Br⁻), (MPrPPI⁺, 2Br⁻) (MPrPI⁺, Br⁻)).

Le protocole suivant a été adapté : On pèse 4 masses identiques, (5g) de chaque d'argile sèche purifiée.

Chapitre IV: Techniques et Méthodes expérimentales.

- dans un ballon de 100 ml, on agite 5 g de bentonite purifiée avec 50 ml d'eau distillée et 5 g de liquide ionique imidazolium (BMIM⁺, Br⁻) jusqu'à l'obtention d'une suspension (boue). On laisse le mélange pendant 24 h en agitation (agitateur horizontale).
- Après l'insertion, on centrifuge ensuite sèche dans un étuve sous température moins de 70°C, est broyée après le séchage.

En appliquant la même méthode pour les autres liquides ioniques.

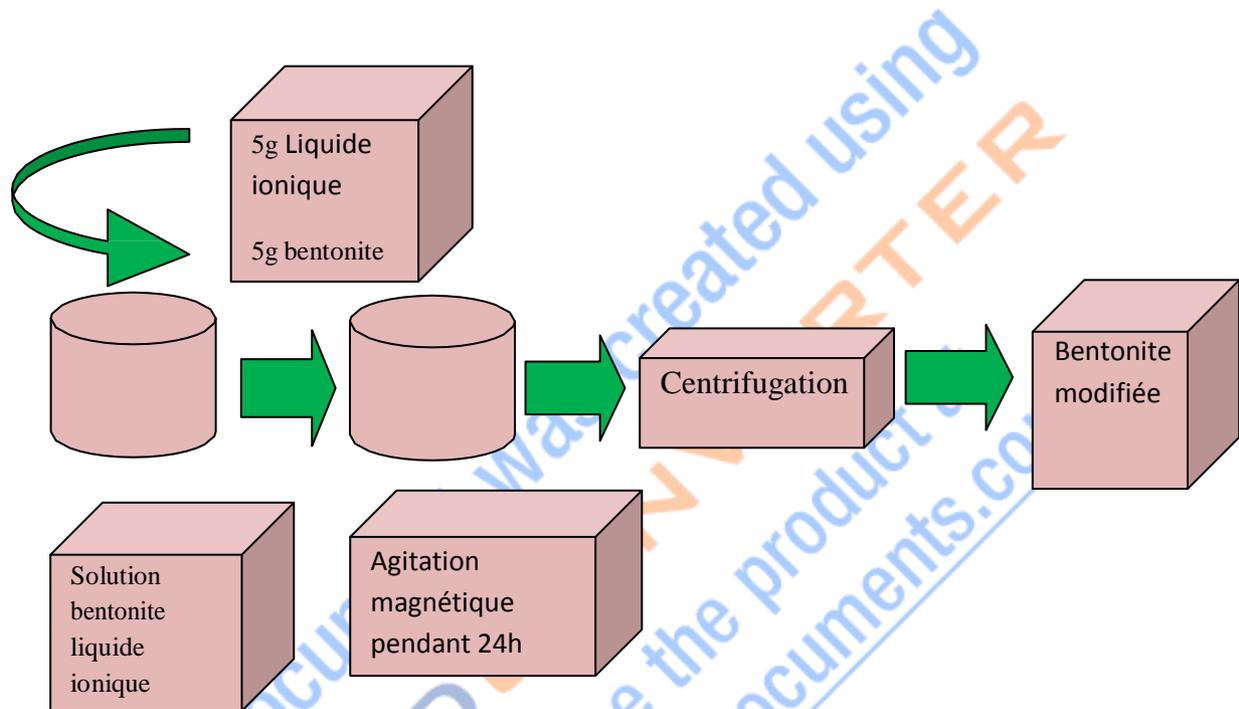


Figure (IV-06) : Schéma de la préparation du mélange bentonite purifiée – liquide ionique.

5- Etude de l'adsorption des polluants sur les argiles :

5-1- Optimisation de l'adsorption du Cu sur la bentonite :

Cette étude consiste à mettre en contact, sous agitation pendant une durée déterminée, une masse de support et un volume déterminé d'adsorbat en solution de concentration connue.

Concernant notre travail, nous avons réalisé tout d'abord les cinétiques d'adsorption afin de déterminer le temps de contact entre le support et la solution de polluant (cuivre) à l'équilibre. Ensuite, l'étude de l'influence de divers paramètres expérimentaux tels que : le temps de contact, et la concentration initiale du polluant.

Chapitre IV: Techniques et Méthodes expérimentales.

5-2- Cinétique d'adsorption :

Pour étudier la cinétique d'adsorption de métal Cu, dans différentes solution sur la bentonite modifiée à 20°C un volume de 0,025 litre de solution métallique à la concentration variant entre (5- 100 mmol/l) , est mis en contact avec une quantité précise d'adsorbant à raison de 0,1 gramme et ce à des intervalles de temps allant de 2h à 24 h.

Après agitation durant la période voulue (250-400 tours/mn), les suspensions sont centrifugées à 4500 trs/min pendant 10 min, une quantité de surnageant est prélevée pour le dosage.

L'évolution spectrale et les mesures de l'adsorption des solutions de ce polluant, à différents temps de réaction, ont été suivies par spectrophotométrie UV/visible. Les spectres UV-Vis des solutions sont réalisés sur un spectrophotomètre model " SCHUMADZU UV 1650". Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. Un pH-mètre HANNA a été utilisé pour les mesures du pH des solutions. Les expériences se sont déroulées en "batch method" (dans un erlenmeyer simple de 100 ml), à température ambiante (25°C) et à une vitesse d'agitation de 250 tours/minutes. Il est à noter que le contrôle de pH a été effectué par simple lecture au pH mètre.

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté en détail les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration. Puis les techniques de caractérisation, à savoir la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) qui permet une étude de la stabilité thermique, et la diffraction des rayons X qui permet de caractériser les propriétés physico-chimique des minéraux argileux. Les essais sont ensuite présentés.

Les résultats obtenus de cette étude sont présentés dans le cinquième chapitre.

Références Bibliographiques:

- [01] « J. Protas, Diffraction des rayonnements, Dunod éd., 1999. » .
- [02] « <https://www.pnst.cerist.dz/detail.php?id=34868.bu.umbb.dz/bu/ressources-electroniq/thèses-n/.../BEND.,2009> » .
- [03] « KIM N.H., MALHOTRA S.V., XANTHOS M. Modification of cationic nanoclays with » .
- [04] « W. Hemminger, G. Höhne, Verlag Chemis, Weinheim., 1984. » .
- [05] « A. Marcilla, J. A. Reyes-Labarta, F. J. Sempere. Polymer., 2001,42, 5343. » .
- [06] « Williams D.H and Fleming I. (1973). Spectroscopic method in organic chemistry. 2nd Edition John Wiley, New York. » .
- [07] « L. YOUCEF, S.ACHOUR. Etude de l'élimination des fluorures des eux de boisson par adsorption sur bentonite, Larhy » .
- [08] « S. ACHOUR, L. YOUCEF, élimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodique et calcique, Larhyss Journal, » .

This document was created using
SOLID CONVERTER
Purchase the product at
www.SolidDocuments.com

CHAPITRE V :
INTERPRETATION DES
RESULTATS.

This document was created using
SOLID CONVERTER
Purchase the product at
www.SolidDocuments.com

SOMMAIRE

Chapitre V: Interprétation des résultats :

Introduction	84
<u>A-Caractérisation des argiles :</u>	84
1-Analyse par DRX	84
1-Caractérisation de la bentonite naturelle et de la bentonite purifiée	84
1-Analyse par DRX de la bentonite naturelle	84
2-Caractérisation de la bentonite purifiée	85
2-Caractérisation des complexes Organo-bentonite	86
1-Diffraction des rayons (D-RX)	86
2-Analyse calorimétrique (ATG-DTG-DSC)	92
1-Caractérisation de la bentonite naturelle et purifiée	93
2-Caractérisation de la bentonite modifiée	99
<u>B-Adsorption des polluants toxiques par les bentonites modifiées :</u>	98
1-Introduction	98
2-Adsorption du cuivre sur la bentonite modifiée	98
3- Résultats de l'adsorption	99
a) Effet de temps de contact	99
b) Effet de la concentration initiale du cuivre(Co)	101
Conclusion	103
Références Bibliographiques	104
Conclusion générale	111

Chapitre V : Interprétation des résultats.

Introduction:

Dans ce chapitre nous présenterons et discuterons les résultats de différentes caractérisations et mesures réalisées tout au long de ce travail, en passant par la comparaison entre les échantillons de bentonite naturelle et purifiée et bentonite modifiée par des liquides ioniques.

A-Caractérisation des argiles :

Nous avons utilisé pour la caractérisation de nos produits, les techniques d'analyse suivantes :

- la diffraction des rayons X (DRX)
- l'analyse Calorimétrique différentielle (DSC).
- l'analyse Thermogravimétriques (ATG) .
- thermogravimétrie dérivée (DTG).

1-Analyse par DRX :

1-Caractérisation de la bentonite naturelle et de la bentonite purifiée :

1-1-Analyse par DRX de la bentonite naturelle :

Le spectre de diffraction des rayons X des phases de l'échantillon de la bentonite naturelle est montré sur la (Figure (V-01)).

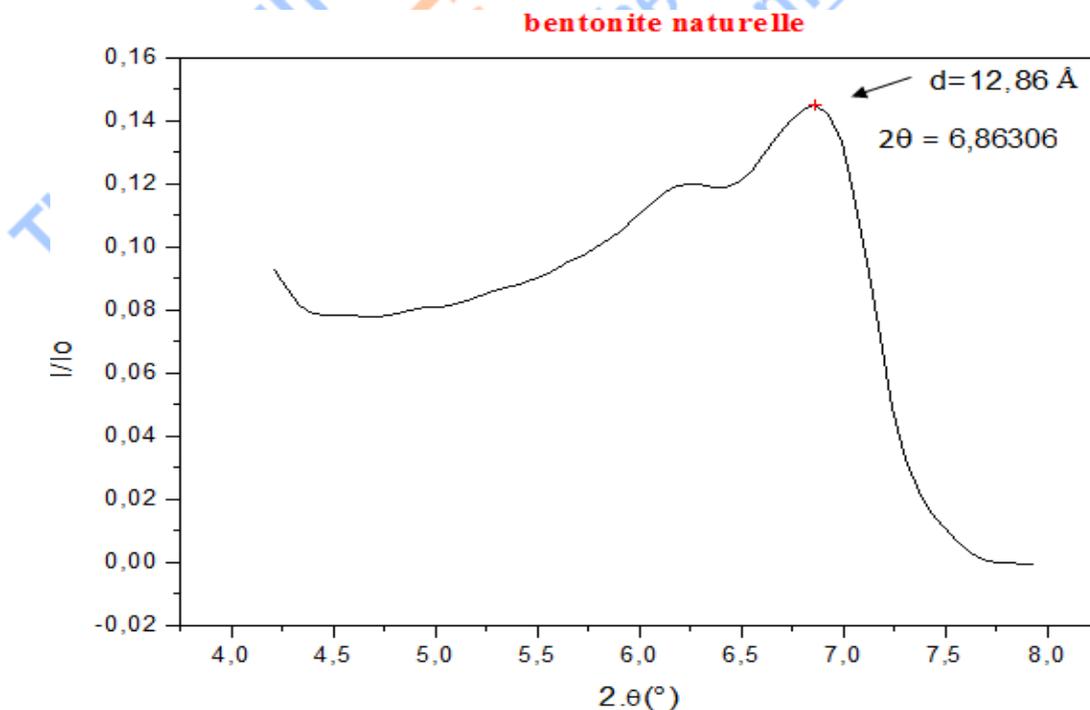


Figure (V-01) : Spectre DRX de la bentonite naturelle.

1-2- Caractérisation de la bentonite purifiée :

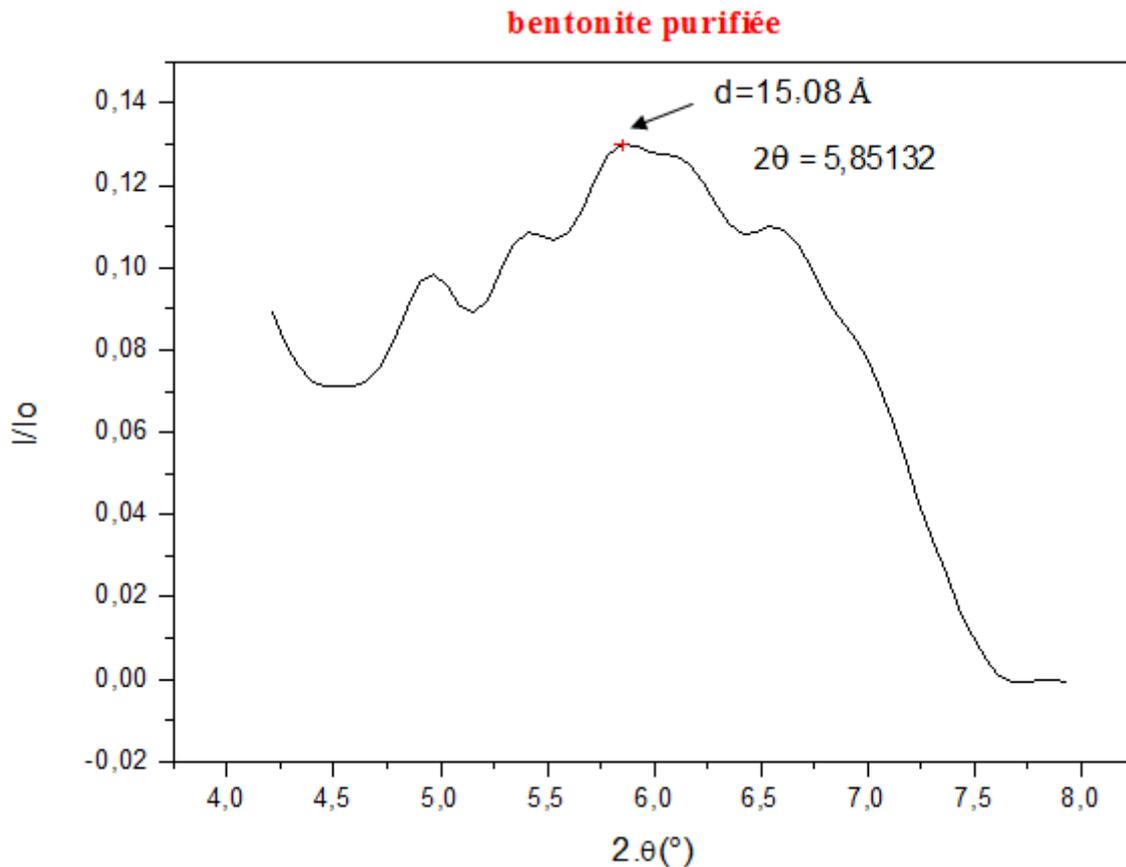


Figure (V-02) : Spectre DRX de la bentonite purifiée.

Les caractéristiques de l'échantillon étudié (distance interfoliaire) de la phase bentonite sont présentées dans le tableau (V-01).

	bentonite naturelle	bentonite purifiée
d_{001} (Å)	12,86	15,08

Tableau (V-01) : Distance interfoliaire de la bentonite naturelle et purifiée.

Nous remarquons que la distances interfoliaire a subi une augmentation (elle passe de **12,86Å** dans la Bentonite naturelle à **15,08Å** dans la Bentonite purifiée). Cette différence est due à la présence de l'eau dans la bentonite purifiée qui n'a pas été séchée à une température suffisante.

Chapitre V : Interprétation des résultats.

2- Caractérisation des complexes Organo-bentonite (bentonite modifiée):

Les bentonites modifiées par des liquides ioniques sont présentées dans le tableau suivant :

Nomenclatures	Acronymes/ masse molaire	Structures
Bromure de 1-butyl-3-méthylimidazolium	[BMIM ⁺][Br ⁻] 219,12	
Bromure de 1-méthyl 1-propyl pipéridinium	[MPrPI ⁺][Br ⁻] 222 17	
Bromure de triméthylène bis-méthyl pipéridinium	[MPrPPI ⁺][2Br ⁻] 400,24	
Bromure de bromure 1-propyl -3-méthylimidazolium	[BrPrMIM ⁺][Br ⁻] 283,99	

Tableau (V-02) : Structure des liquides ioniques utilisés dans ce travail.

2-1- Diffraction des rayons (DRX):

Les diffractogrammes DRX des bentonites modifiées permettent de suivre l'évolution de la distance interfoliaire en fonction de la nature du liquide ionique introduit.

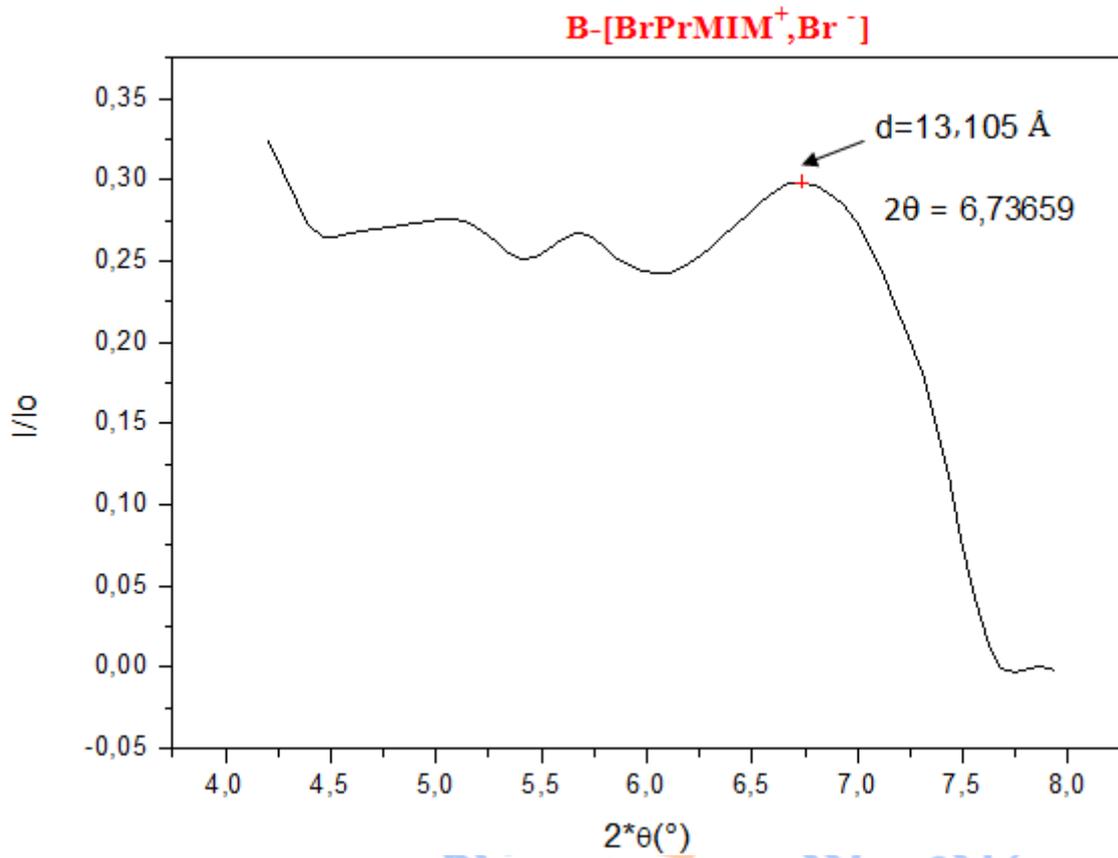
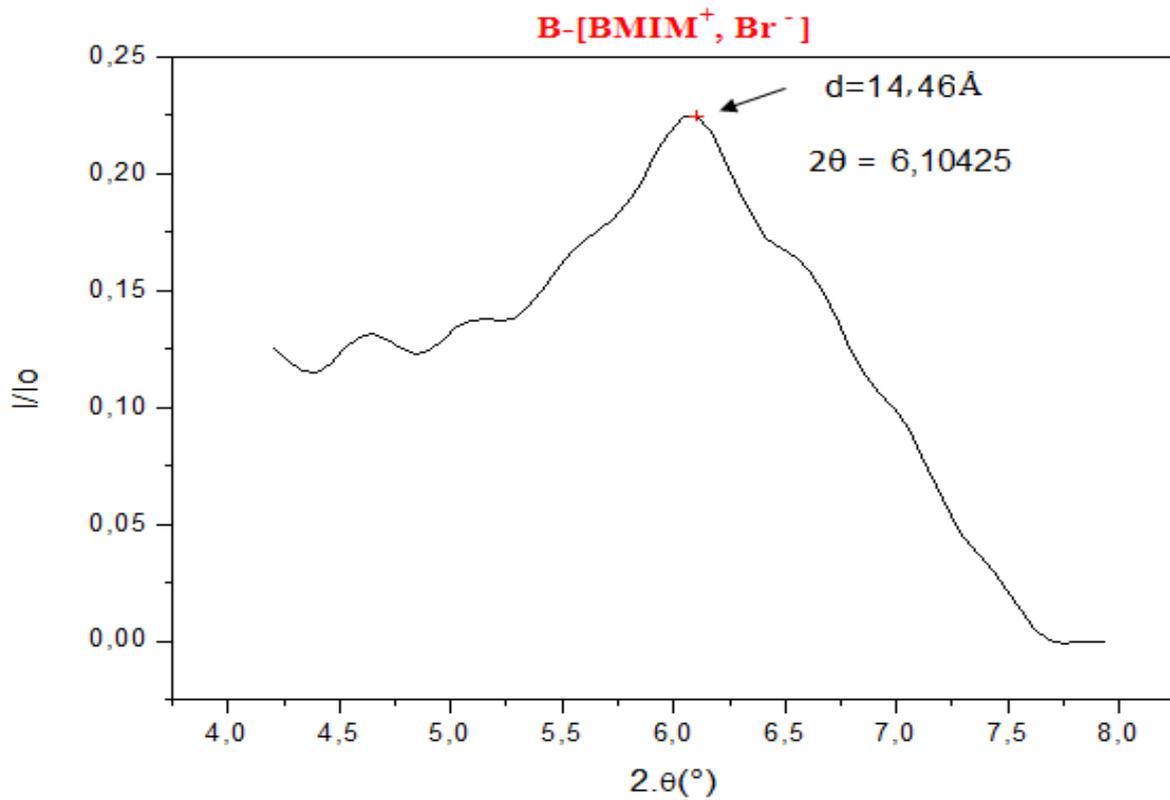


Figure (V-03) : DRX de la bentonite modifiée par le (BrPrMIM⁺, Br⁻).



Chapitre V : Interprétation des résultats.

Figure (V-04) : DRX de la bentonite modifiée par l'imidazolium (BMIM^+ , Br^-).

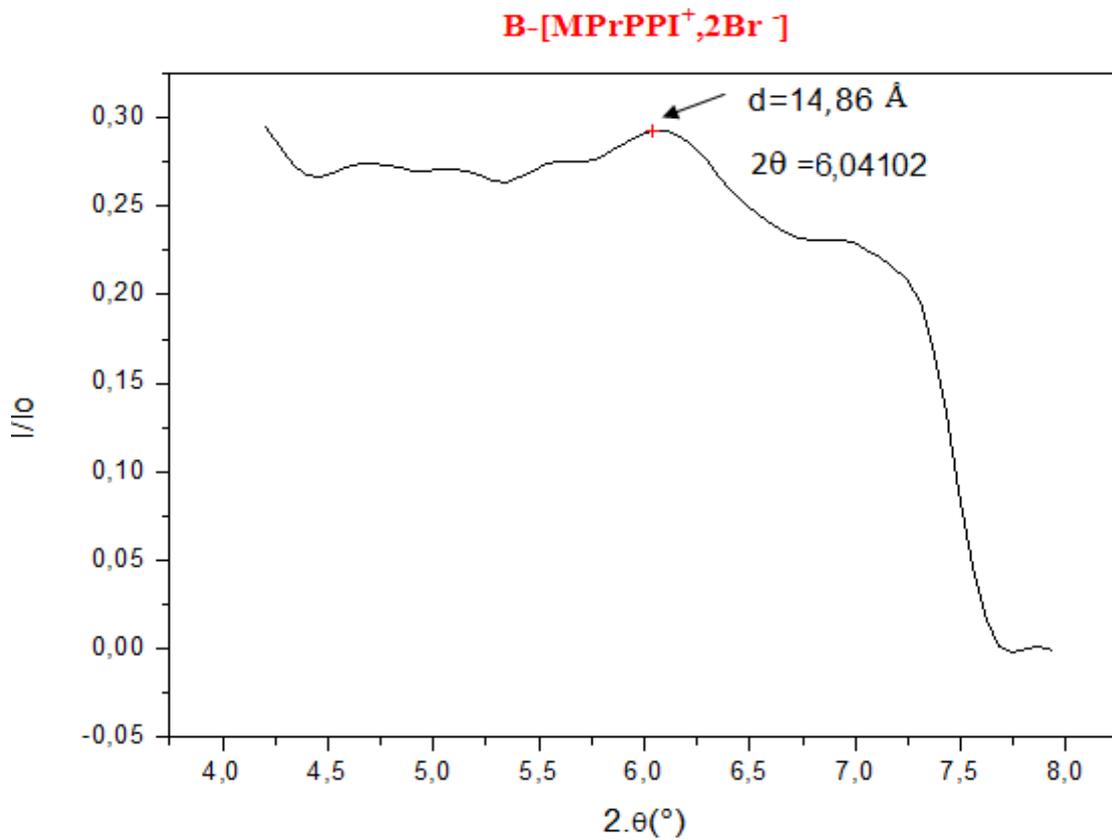


Figure (V-05) : DRX de la bentonite modifiée par le pipéridinium (MPrPPI^+ , 2Br^-).

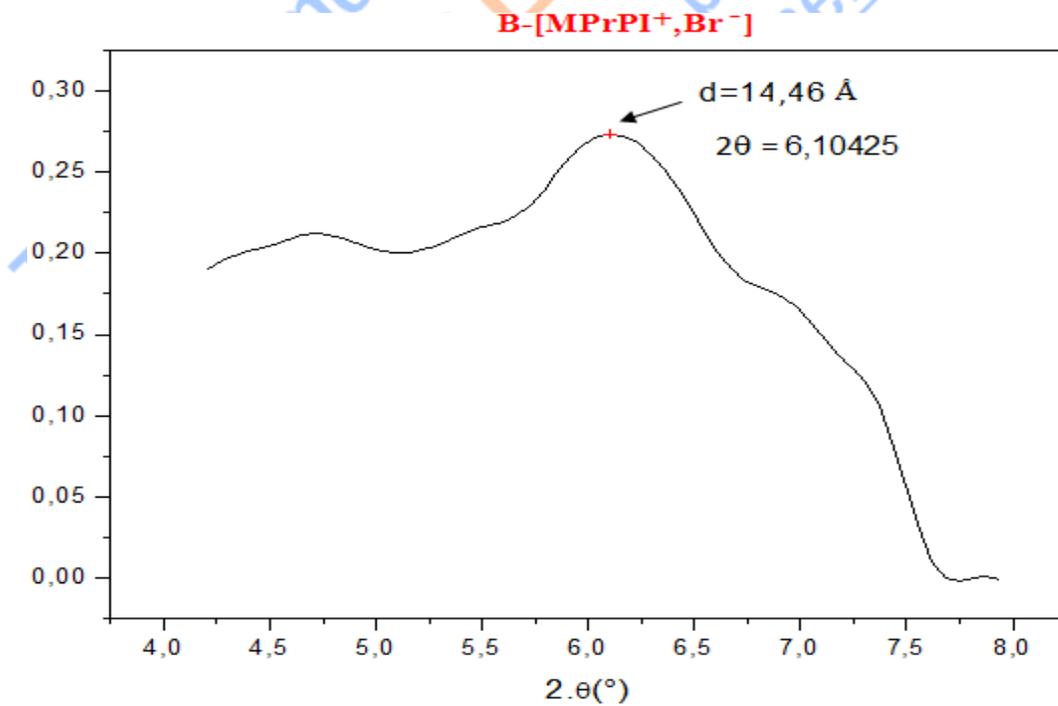


Figure (V-06) : DRX de la bentonite modifiée par le pipéridinium (MPrPI^+ , Br^-).

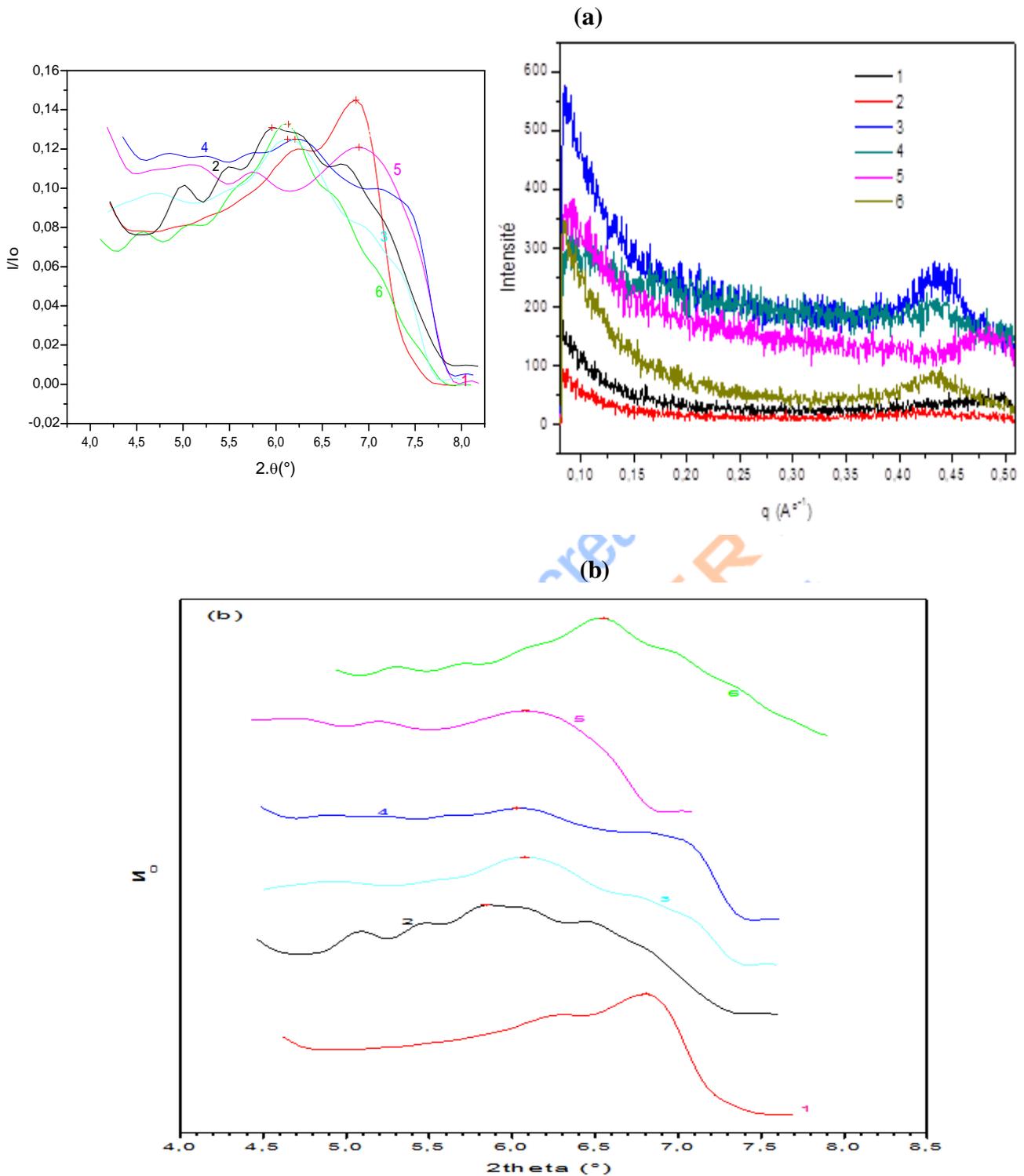


Figure (V-07): DRX des bentonites modifiées (1) bentonite, (2) bentonite purifiée, (3) B-[MPrPI] (4) B-[MPrPPI] (5) B-[BMIM] (6) B-[BrPrMIM]. (a) Les valeurs q de 0.08-0.50, (en Angströms) ;(b) Les angles de diffraction 2θ de 4–8°.

Chapitre V : Interprétation des résultats.

Tableau (V-03) : Distance intercalaire des bentonites modifiées.

échantillons de la bentonite naturelle et modifiée	2 θ (°)	Distances interfoliaires (Å)	Variation de la distance d / BN (Å)
BN	6,86	12,86	0,00
BP	5,85	15.,08	+2,22
B-[MPrPI ⁺ , Br ⁻]	6,10	14,46	+1,60
B-[MPrPPI ⁺ , 2Br ⁻]	6,04	14,86	+2,00
B-[BMIM ⁺ , Br ⁻]	6,10	14,46	+1,60
B-[BrPrMIM ⁺ , Br ⁻]	6,73	13,10	+0,24

L'argile utilisée dans ce travail est une bentonite appartenant à la famille des montmorillonites. C'est un matériau cristallin dont l'espace interfoliaire est ouvert avec une grande distance entre les feuillets [01]

Sur les figures (V-03), (V-04), (V-05) et (V-06) nous avons représenté les spectres de diffractions des rayons X des quatre échantillons étudiés de la bentonite modifiée. La confirmation de l'insertion est principalement vérifiée par la mesure de l'augmentation de la distance interfoliaire d (Tableau V-03).

On constate que l'insertion obtenue par l'utilisation de liquide ionique di-cationique (MPrPPI⁺, 2Br⁻) est la plus importante, la distance interfoliaire passe de 12,86 Å dans la bentonite naturelle à 14,86 Å dans le (MPrPPI⁺, 2Br⁻)-bentonite.

La distance interfoliaire est égale à 14,86 Å et 14,46 Å pour (MPrPPI⁺, 2Br⁻)-bentonite et (MPrPI⁺, Br⁻)-bentonite, respectivement.

L'augmentation de la distance interfoliaire observée dans les bentonites modifiées est due à l'insertion des liquides ioniques (imidazolium, pipéridinium) dans l'espace interfoliaire de la bentonite.

Cette augmentation suit la séquence suivantes pour les différents liquides ioniques

$(\text{MPrPPI}^+, 2\text{Br}^-)\text{-bentonite} > (\text{MPrPI}^+, \text{Br}^-)\text{-bentonite} \approx (\text{BMIM}^+, \text{Br}^-)\text{-bentonite} > (-[\text{BrPrMIM}^+, \text{Br}^-]\text{-bentonite} .$
--

Chapitre V : Interprétation des résultats.

L'augmentation obtenue par l'utilisation du liquide ($\text{MPrPPI}^+, 2\text{Br}^-$) est plus importante par rapport à celle obtenue par les liquides ($\text{MPrPI}^+, \text{Br}^-$), ($\text{BMIM}^+, \text{Br}^-$) et de $-(\text{BrPrMIM}^+, \text{Br}^-)$. Cette différence peut être expliquée par la taille des molécules et leur mode d'arrangement dans les galeries de la bentonite.

• L'augmentation de la distance interfoliaire de **12,86 Å** pour l'argile naturelle à **13,10 14,46 et 14,86 Å** pour les argiles modifiées, confirme l'insertion des ions (pipéridinium, imidazolium) dans l'espace occupé initialement par les cations compensateurs et les molécules d'eau.

La faible augmentation de la distance interfoliaire dans le cas du ($\text{BrPrMIM}^+, \text{Br}^-$) qui est de +0,24 Å seulement par rapport à la bentonite naturelle est probablement due à un encombrement stérique du cation contenant l'atome Br.

Le diagramme de diffraction de rayons X récapitulatif (Figure (V-07) (b)) de la bentonite naturelle présente un pic centrée à $2\theta = 6,86^\circ$ correspondant à un espacement d de **12,86 Å** (tableau V-03). Pour la bentonite modifié par des liquides ioniques, le pic caractéristique de l'argile a été décalé afin d'abaisser les valeurs de l'angle de diffraction (Figure (V-07) (b)), conduisant à une augmentation de l'espacement interfoliaire (tableau (V-03)). Ce changement est la signature de l'insertion des liquides ioniques entre les couches de la bentonite. Pour les différents cations imidazolium ou pipéridinium, les distances entre les feuillets sont clairement influencées par la nature du cation ainsi que la longueur du chaîne alkyle greffés sur les différents liquides ioniques. En comparant les distance interfoliaires des bentonites modifiées au ($\text{BMIM}^+, \text{Br}^-$) avec celle modifiée par ($\text{MPrPI}^+, \text{Br}^-$) on constate qu'elles sont les mêmes malgré que la chaîne alkyle est plus longue dans le premier liquides. On pense que cette effet e est compensé par la taille du noyau pipéridinium plus importante que celle de l'imidazolium. On constate aussi que l'espacement interfoliaire est plus important dans le cas du liquide ionique dicationique ($\text{MPrPPI}^+, 2\text{Br}^-$) que celui correspondant au monocationique avec un effet de la chaîne alkyle plus important dans le premier cas. Ces résultats suggèrent que le gonflement de l'argile est directement liée à la taille des cations du liquide ionique inséré et les conclusions tirées sont en bon accord avec des études précédentes [02,03].

Chapitre V : Interprétation des résultats.

Le pic (001) de la bentonite est devenu plus nette et plus symétrique après intercalation des différents liquides ioniques. La forme étroite des pics suggère que les liquides ioniques induisent un meilleur empilement des feuilles (Figure (V-07) (b)). Les valeurs d'expansion des distances d d'un maximum de 2 Å suggèrent que les cations pipéridinium et imidazolium ont probablement été insérés à plat entre les feuilles des minéraux étudiés et disposés en monocouches, parallèles aux feuilles (Figure V-08).

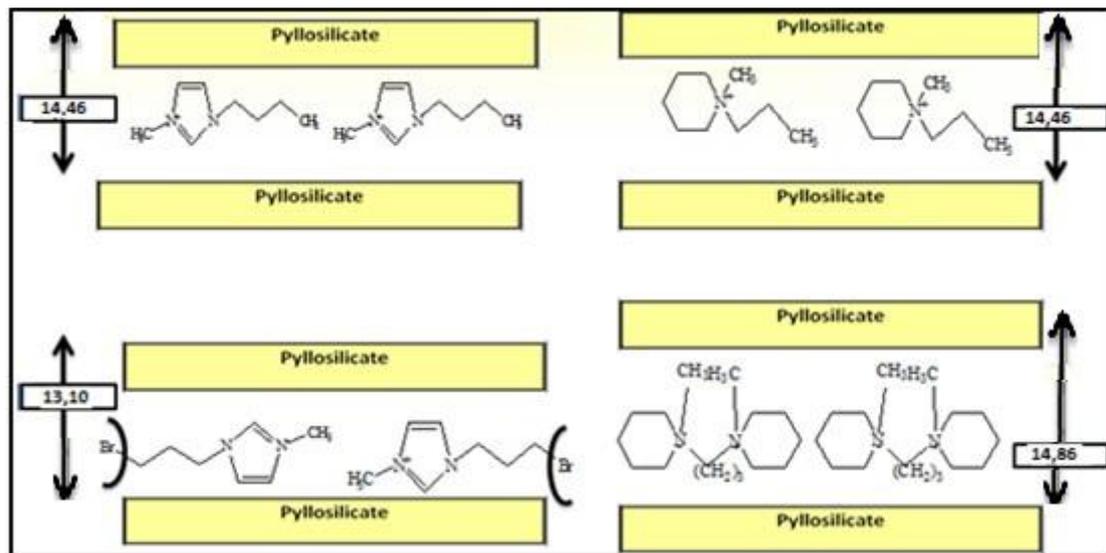


Figure V-08: d_{001} correspondant à une monocouche.

2- Analyses thermiques (ATG -DTG -DSC) :

Comme mentionné auparavant, un des objectifs de la modification de l'argile en utilisant des liquides ioniques à base de cation l'imidazolium ou piperidinium est d'obtenir des argiles modifiées qui ont une stabilité thermique améliorée, qui est une caractéristique importante dans les applications technologiques. Pour ce raison et pour évaluer les propriétés thermique de ces argiles modifiées, trois modes d'analyse thermique ont été utilisé, il s'agit de l'ATG, la DTG et DSC

Chapitre V : Interprétation des résultats.

2-1- Caractérisation de la bentonite naturelle et purifiée :

En premier lieu, la stabilité thermique des bentonites modifiées brute et purifiée a été déterminée par ATG/ DTG. Les températures de transitions de la courbe DTG sont récapitulées dans le tableau (V-04). Les bentonites brute et purifiée accusent les pertes de masse respectives de 9,4% et 10% avant 150°C en raison du départ de l'eau hydratation des cations métalliques échangeables de bentonite.

bentonite	Température de transition étape I (°C)	Température de transition étape II (°C)
BN	94	-
PB	112	-
B-[MPrPI ⁺]	78	255
B-[MPrPPI ⁺]	61	261
B-[BMIM ⁺]	65	290
B-[BrprMIM ⁺]	83	306

Tableau (V-04) : Températures de transitions des bentonites naturelles et modifiées déterminées à partir des courbes de DTG.

Les courbes de DTG des bentonites brute et purifiée (figure V -09) montrent un pic endothermique à 76°C qui est attribué au départ de l'eau de la bentonite brute et l'autre pic à 112°C correspond au départ de l'eau physiquement adsorbée dans la bentonite purifiée. La valeur différente de température est liée au pourcentage de l'eau d'hydratation dans l'espace interfeuillet.

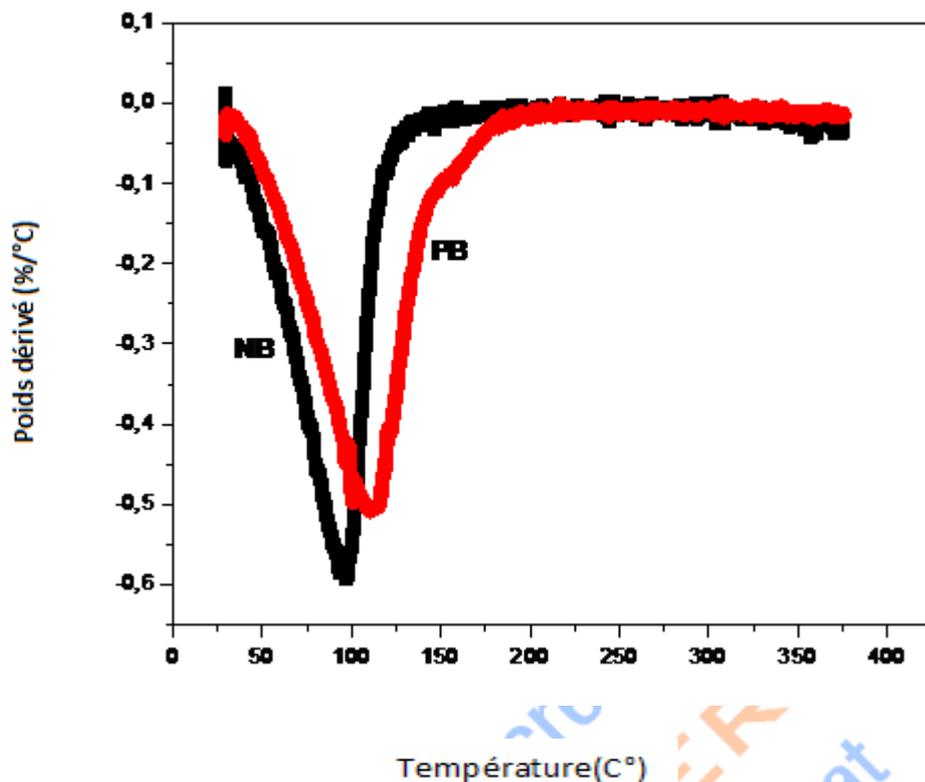


Figure (V-09) : Courbes de DTG de la bentonite brute et purifiée

2-2- Caractérisation de la bentonite modifiée :

Les quatre bentonites modifiées (B-[MPrPI⁺], B-[MPrPPI⁺], B-[BMIM⁺], et [BrprMIM⁺]) ont montré 7,7 %, 8,1 %, 8,2% et 8,5 % de perte de masse respectivement. Ces valeurs déterminées à partir des courbes d'ATG (figure V -10). Cependant, dans le cas de B-[MPrPI⁺], la perte de masse, qui attribué à la décomposition de l'IL, correspond une valeurs de 13,20 % et la pertes de masse totale du B-[MPrPPI⁺] était de 22,08 %. Dans le cas B-[MPrPPI⁺], la perte de masse attribuée à la décomposition de l'IL, est de 12,08 et la perte de masse totale du B-[MPrPI⁺], 18,48%. Pour le B-[BMIM⁺] la perte de poids, qui est attribuée à la décomposition de l'IL, a été observée à 6,78 et la perte de masse totale du B-[BMIM⁺] était de 17,63%

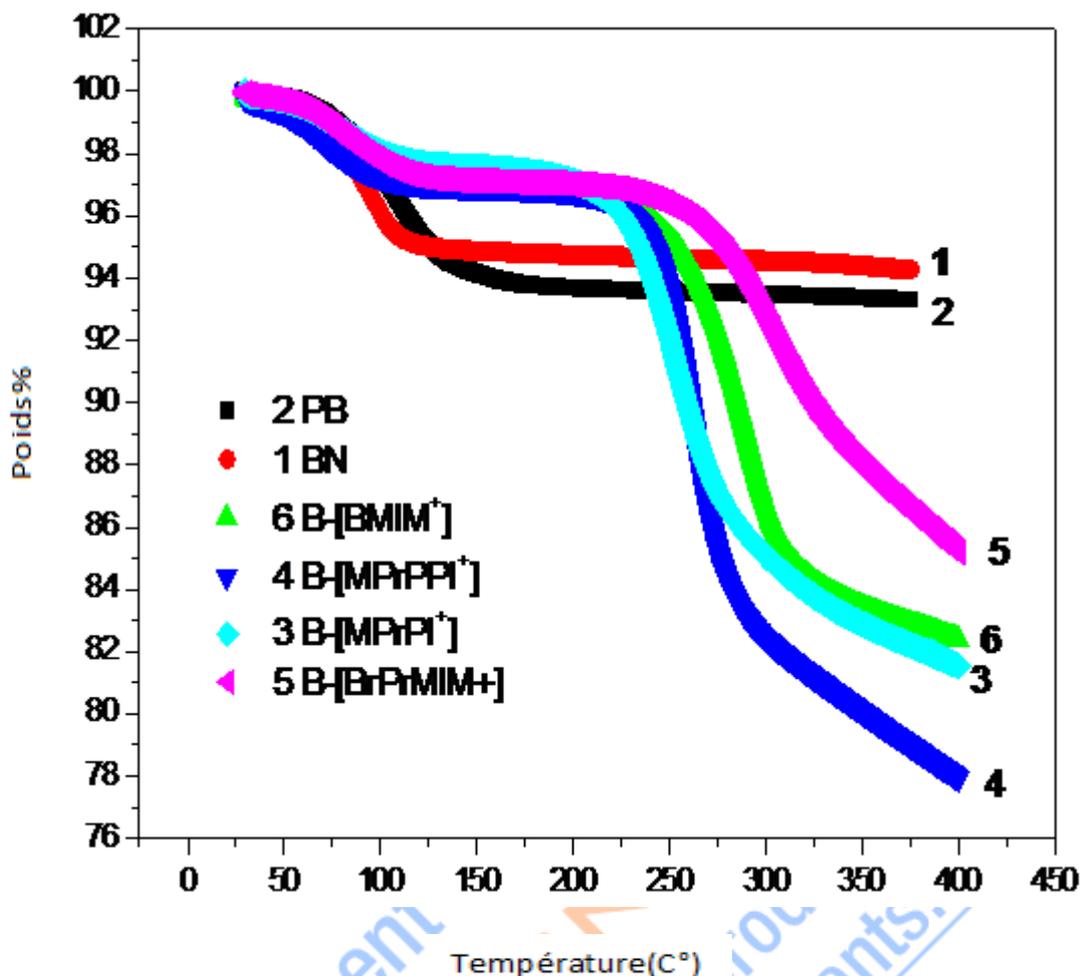


Figure (V-10) : Courbes d'ATG des bentonites naturelles et modifiées.

Les courbes de DTG des bentonites modifiées (figure V-11) montrent deux pics dans l'intervalle de température de 50-400°C, le premier correspond à la déshydratation des bentonites et départ de l'eau interfoliaire. Cette perte d'eau se fait selon l'ordre suivante B-[MPrPI] > B-[MPrPPI] > B-[BMIM] > B-[BrPrMIM] en raison de leur caractère hydrophobe causé par l'organomodification. Le deuxième pic correspond à la décomposition des liquides ioniques qui peut commencer à 200 °C et se complète à 350°C, selon le type du liquide ionique. Les résultats sont en bon accord avec les résultats de la littérature en général et un comportement semblable a été par Awad et al. où les ses piperidinium possèdent d'habitude une stabilité thermique que celle des imidazolium [04,05].

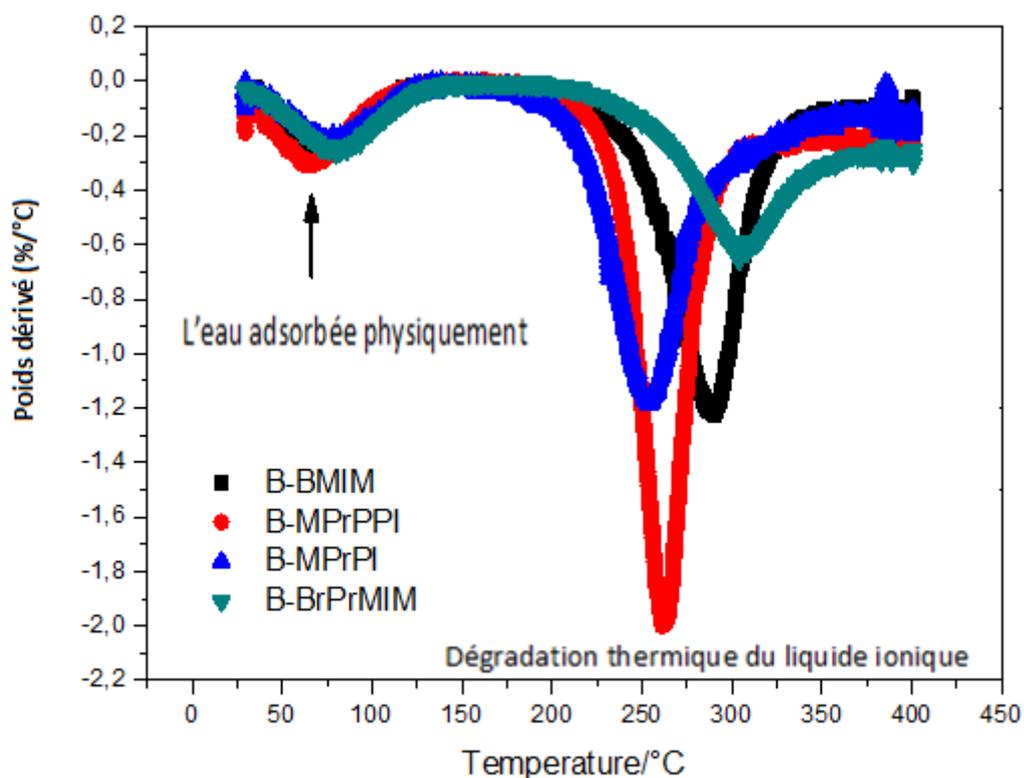


Figure (V-11) : Courbes DTG des bentonites modifiées

Des thermo-grammes des bentonites modifiées, il était clair que la stabilité thermique suit l'ordre suivant:



De plus, aucune décomposition thermique de déhydroxylation et départ des OH des structures des bentonites n'a été car la température d'étude a été limitée à 400 °C.

Les courbes de DTG (figure V- 11) montrent pic de perte de masse relatifs à B-[MPrPI⁺], B-[MPrPPI⁺] correspondant respectivement à des températures de 249°C et 264°C et des pics relatifs à B-[BMIM⁺], [BrPrMIM⁺] correspondant respectivement à des températures de 287 °C et 323°C, ce qui montrent clairement que les bentonites modifiées par des liquides ioniques à base l'imidazolium résistent mieux et sont plus stable que celles modifiées par le piperidinium.

Toutes les observations faites à partir des courbes d'ATG et de DTG sont confirmées par les courbes de DSC (figures V- 12et V- 13)

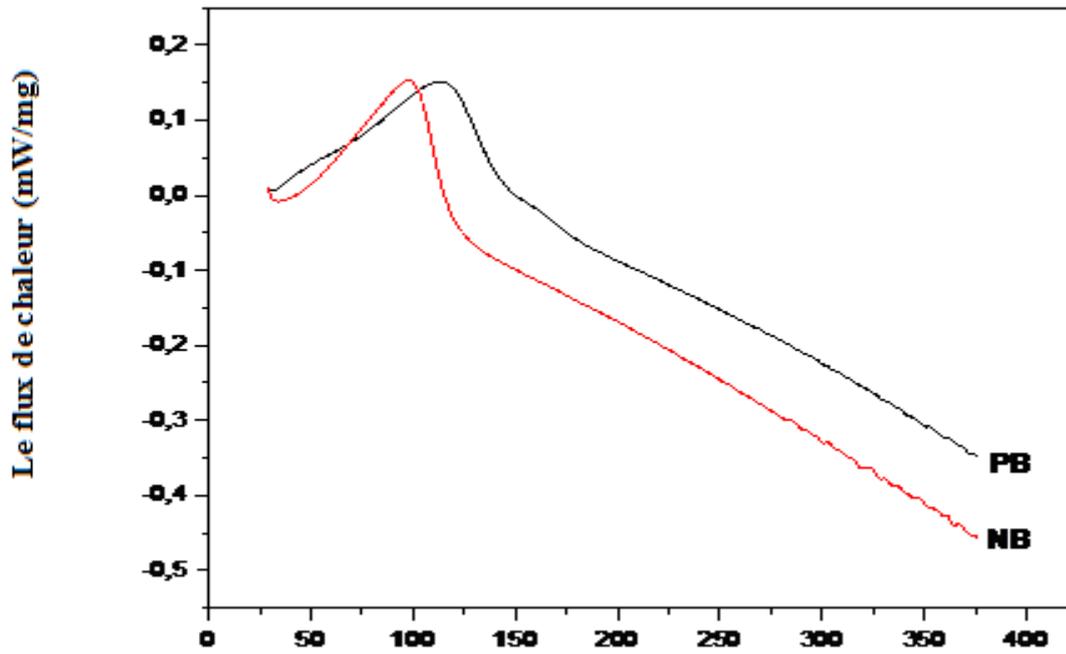


Figure (V-12): Courbes DSC des bentonites naturelle et purifiée

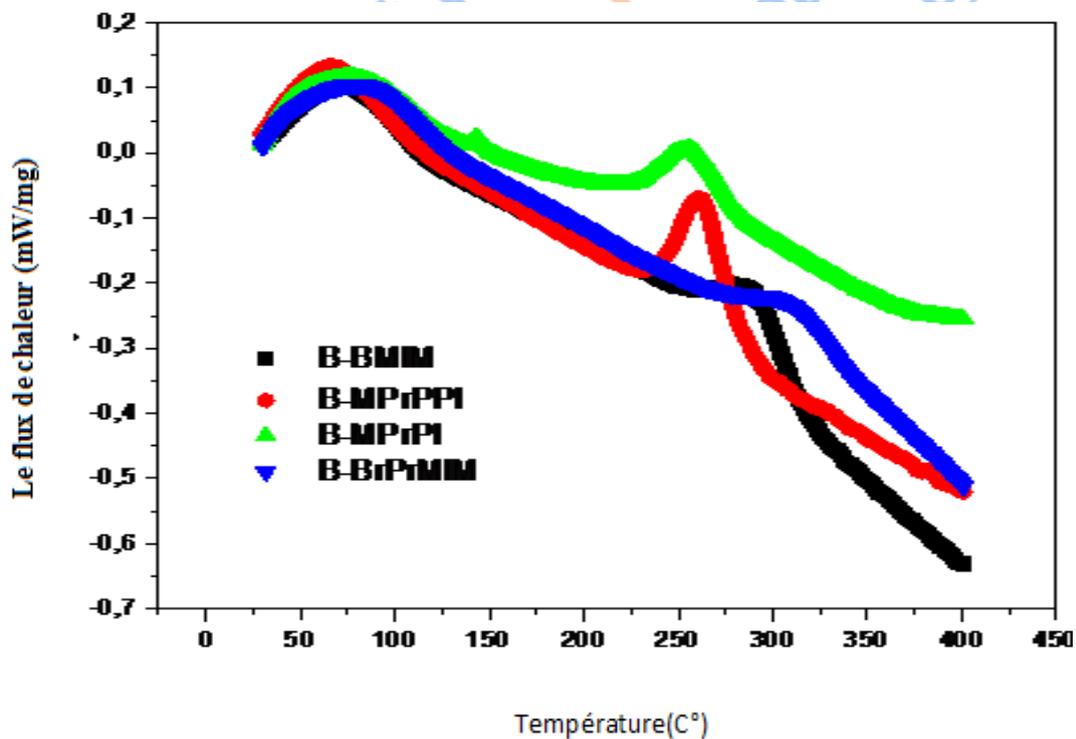


Figure (V-13): Courbes DSC des bentonites modifiées.

Chapitre V : Interprétation des résultats.

Les courbes de DTG/DSC des bentonites brute et purifiée montre un seul autour de 100 °C, qui correspond au départ de l'eau libre n'appartenant pas à la structure de l'argile. Comparativement avec les bentonites modifiées, la perte de masse dans cette gamme de température est observée à des températures plus basses, une explication possible de ce phénomène est que la présence des liquides ioniques abaisse l'énergie de surface et convertit cette surface d'hydrophile à hydrophobe [06].

B-Adsorption des polluants toxiques par les bentonites modifiées :

1-Introduction :

Dans cette partie de travail, nous nous sommes intéressés à l'adsorption de polluants toxiques par les bentonites modifiées.

L'adsorption est un phénomène physicochimique due aux interactions entre les particules de l'interface solide-liquide. Elle est utilisée dans de nombreux procédés tels que l'épuration et dépollution.

Nos expériences consistent à étudier l'adsorption à partir d'une solution préparée de Cu^{2+} sur une bentonite modifiée par les sels d'imidazolium : (BMIM^+ , Br^-). Les autres bentonites modifiées n'ayant donné des résultats exploitables.

2-Adsorption du cuivre sur la bentonite modifiée :

Nous nous sommes intéressés à l'adsorption du cuivre par les bentonites modifiées par (BMIM^+ , Br^-).

Le caractère hydrophobe et organophile de ces bentonites modifiées nous permettra de favoriser l'adsorption du métal sur la surface du matériau.

La solution du cuivre a été préparée à partir du chlorure de cuivre ($\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) solide.

Selon les conditions suivantes :

Sachant que la masse molaire M du CuCl_2 est 170,48 g/mol.

La molarité de la solution est donnée par $C = m/M \cdot V \Rightarrow m = C \cdot M \cdot V$ où la masse du chlorure de cuivre.

Chapitre V : Interprétation des résultats.

Des solutions de chlorure de cuivre de molarités allant de 5 à 100 mmol/litre ont été préparées.

25 ml de la solution de chlorure de cuivre à différentes concentrations ont été mise en contact avec 0,1 g d'argile modifiée sèche.

L'étude de l'adsorption du cuivre par l'argile modifiée a été réalisée par spectroscopie UV/Visible

3-Résultats de l'adsorption:

a) Effet du temps de contact :

Les expériences d'adsorption ont été réalisées pour différents temps de contact (de 2 h à 24 h) et ce dans l'objectif de déterminer le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre de fixation du cuivre.

Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans les conditions opératoires suivantes :

- ✓ Concentration du Cuivre 5 mmole/l.
- ✓ Volume de la solution 25 ml.
- ✓ Masse de l'adsorbant 0,1g.
- ✓ Température ambiante

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Temps de contact (h)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
Q (mg/g)	0,03	0,091	0,132	0,216	0,319	0,339	0,339	0,35	0,355	0,363	0,45	0,459

Tableau (V-05) : Adsorption du Cuivre sur l'argile modifiée- effet du temps de contact; (C_0 :5 mmol/l).

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences, représentés sur la figure (V-14) montrent que : L'évolution des courbes d'adsorption des adsorbats par les argiles modifiées peut être décomposée en trois phases: une première très rapide, suivie d'une deuxième étape où l'évolution en fonction du temps est très lente, puis une troisième étape où l'évolution est appréciable de nouveau par rapport à la deuxième.

Chapitre V : Interprétation des résultats.

Ce phénomène peut être expliqué en première étape par l'existence des sites d'adsorption facilement accessibles, suivie d'une diffusion vers des sites d'adsorption moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés.

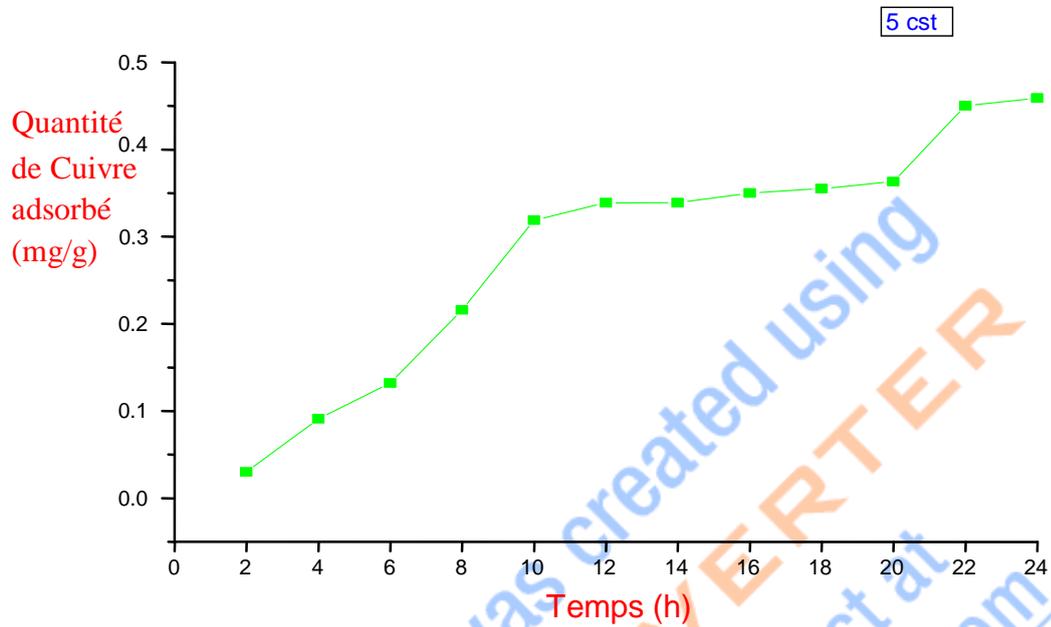


Figure (V-14) : Effet du temps de contact sur l'adsorption du Cuivre ; (C_0 : 5 mmole/l).

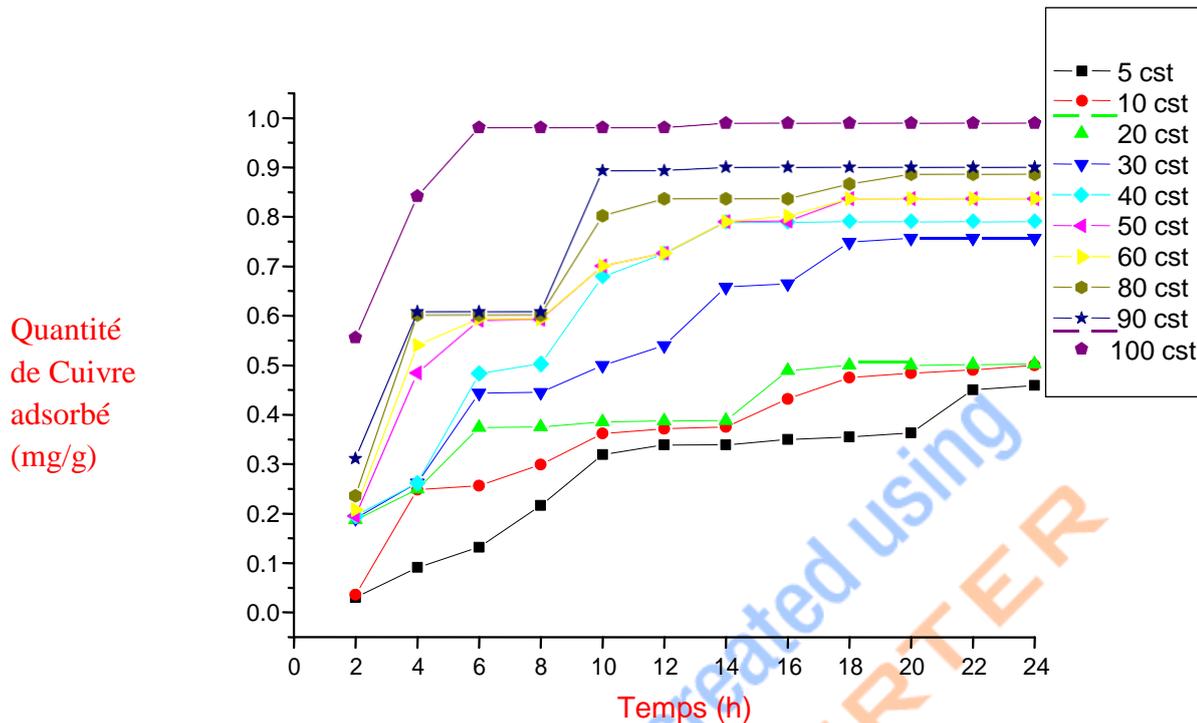


Figure (V-15) : Effet du temps de contact sur l'adsorption du Cuivre.

La figure (V-15), représente la quantité du polluant adsorbé (Cuivre) par la bentonite modifiée en fonction du temps de contact. Cette dernière montre qu'il y a une forte augmentation de l'adsorption du polluant par le l'adsorbant pour les premières minutes de contact avec la bentonite modifiée **B-(BMIM⁺, Br⁻)**, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Le temps nécessaire pour atteindre dans certains cas **18** heures, et la quantité du polluant adsorbé par la bentonite modifiée à l'équilibre est d'environ **0,98** mg/g avec $C_0=100$ mmol/l, cela peut être expliqué par le fait que la surface accessible de l'adsorbant soit saturée. On estime le temps optimal d'équilibre à **10h** minimum de contact de la bentonite modifiée avec le polluant.

b) Effet de la concentration initiale du cuivre(C₀) :

Cette étape d'étude a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes :

- ✓ Concentration de l'adsorbant : 4g/l (0,1g d'adsorbant dans 25ml solution de Cuivre)
- ✓ Temps de contact : 24 h.
- ✓ Température ambiante du laboratoire (20°C + ou -2°C).

Chapitre V : Interprétation des résultats.

Les résultats obtenus concernant la quantité de cuivre adsorbée en fonction de la concentration initiale C_0 du polluant (cuivre) sont résumés dans le tableau suivant:

C_0 (mmole/l)	5	10	20	30	40	50	60	80	90	100
Q (mg/g)	0,030	0,360	0,187	0,190	0,195	0,195	0,208	0,236	0,311	0,555

Tableau (V-06) : Adsorption du cuivre sur l'argile modifiée en fonction de sa concentration initiale; (temps de contact: 2h).

C_0 : Concentration initiale du cuivre.

Q (mg/g) : Quantité de cuivre adsorbé

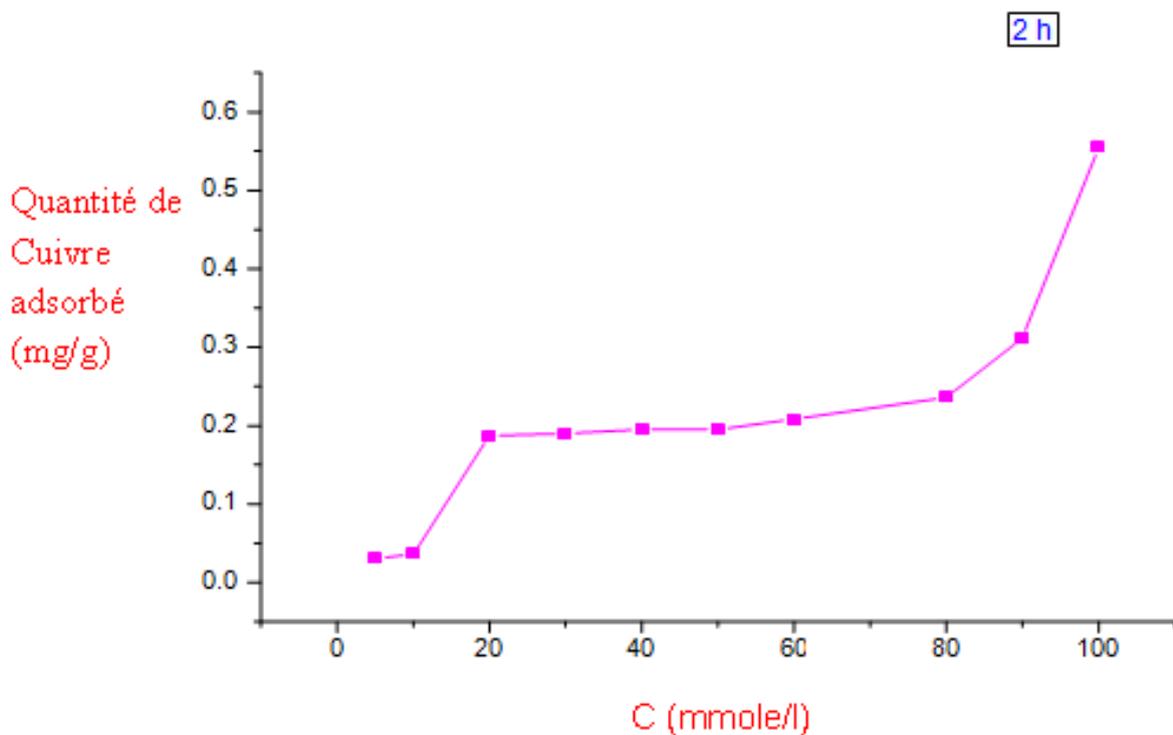


Figure (V-16) : Quantité de Cuivre adsorbé sur l'argile modifiée en fonction de sa concentration initiale; (temps de contact : 2h)

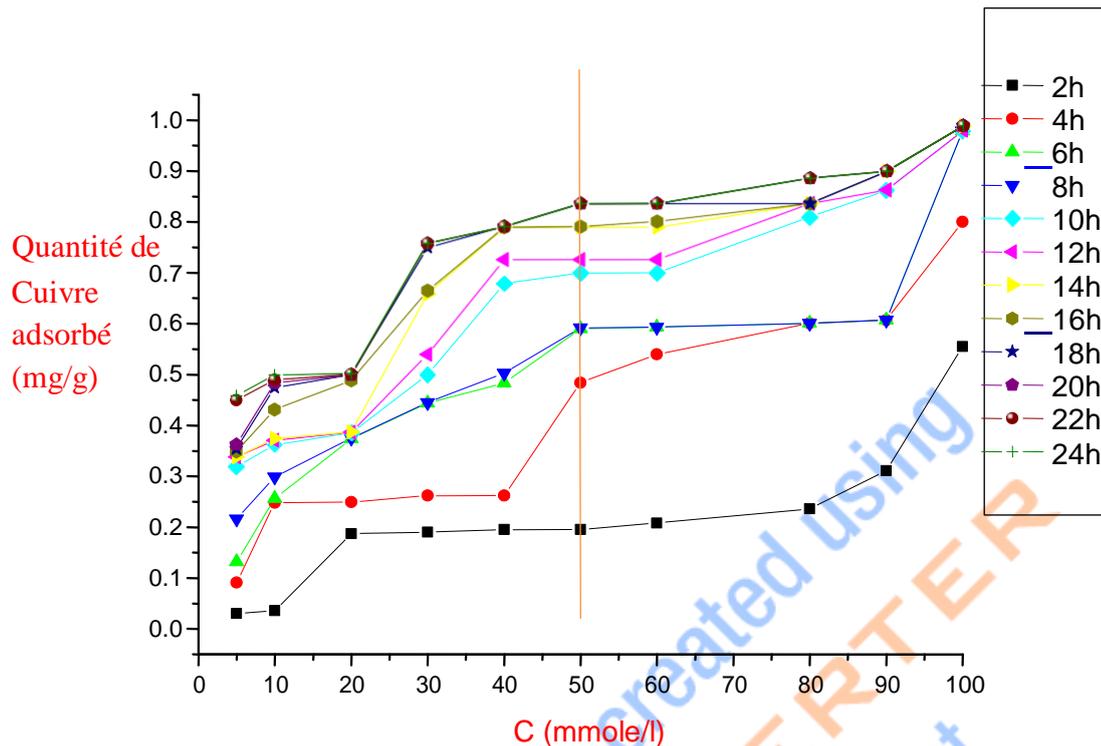


Figure (V-17) : Effet de la concentration initiale du cuivre sur l'adsorption.

La courbe (figure V-16) montre qu'il y a une forte augmentation de la quantité du polluant adsorbé (cuivre) sur la bentonite modifiée en fonction de la concentration du polluant jusqu'à l'atteinte d'un palier. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à partir d'une certaine quantité du polluant fixé, les sites accessibles par le polluant sont saturés. Nous avons considéré la concentration de **100 mmole/l** comme concentration optimale du polluant.

La figure (V-17) récapitule les résultats de l'adsorption en fonction de la concentration initiale correspondant à différents temps de contact. On observe sur cette figure qu'une saturation peut être obtenue avec une concentration moyenne de 50 mmol/l pour un temps de contact optimale de 10 heures environ.

Conclusion:

En conclusion Les cation de cuivre ont été adsorbés en solution par l'argile modifiée. Les capacités d'adsorption par l'argile modifiée étudiée sont influencées par les concentrations initiales et le temps de contact de la solution.

Références Bibliographiques :

- [01] « Ben Fredj et D. Mihoubi1, «Séchage par Infrarouge de la bentonite et du kaolin, Partie 1: Caractérisation physico (2008) » . .
- [02] «J.W. Gilman, W.H. Awad, R.D. Davis, J. Shields, R.H. Harris Jr., C. Davis, A.B. (2002). » .
- [03] « N.H. Kim, S.V. Malhotra, M. Xanthos, Modification of cationic nanoclays with ionic liquids, Microporous and Mesoporous M(2006) » . .
- [04] « W. H. Awad, J. W. Gilman, M. Nyden, R. H. Harris, T. E. Sutto, J. Callahan, P. C. Trulove, H. C. DeLong, et D. 2004 » . .
- [05] « L. Reinert, K. Batouche, J.-M. Lévêque, F. Muller, J.-M. Bény, B. Kebabi, et L. Duclaux«Adsorption of imidazol and pyridinium ionic liquids onto,2012». .
- [06] « R. R. Tiwari, K. C. Khilar, et U. Natarajan, «Synthesis and characterization of novel organo-montmorillonite,2008 » . .

This document was created using
SOLID CONVERTER
Purchase the product at
www.SolidDocuments.com

CONCLUSION GÉNÉRALE

This document was created using
SOLID3D CONVERTER
Purchase the product at
www.SolidDocuments.com

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a porté d'une part sur l'élaboration et la caractérisation d'une bentonite modifiée par des liquides ioniques et d'autre part sur l'étude du pouvoir d'adsorption du cuivre par cette argile.

Au terme de la partie relative à la caractérisation des bentonites naturelle, purifiée et modifiée, il ressort que:

L'analyse par Diffraction des Rayons X a fait apparaître une augmentation de la distance interfoliaire, elle était de **12,86 Å** pour l'argile naturelle et elle a atteint les **13,10 14,46 14,86 Å** pour les argiles modifiées. Nous pouvons affirmer que la modification de l'espace interfeuillets a bien eu lieu.

Nous avons aussi constaté que le gonflement obtenu par l'utilisation d'un liquide ionique à base de pipéridinium dicationique est plus important par rapport à celui obtenu par un même liquide monocationique ou par ceux à base d'imidazolium. Cette différence peut être expliquée par la taille des cations et leur mode d'arrangement dans les galeries de la bentonite. La géométrie et le volume des cations et anions influent directement sur la distance interfeuillets de la bentonite.

L'évolution de l'écartement des feuillets suit d'après les mesures effectuées, la séquence suivante :



La stabilité thermique des bentonites modifiées est confirmée, elle aussi, grâce à l'analyse thermique (ATG, DTG et DSC) même pour les températures élevées pouvant atteindre 350 °C.

Ces analyses ont permis aussi de mettre en évidence que la chauffage à hautes températures, supérieures à 350°C peut induire une dégradation des liquides ioniques en molécules plus élémentaires.

On observe sur les courbes de DTG relatives aux bentonites modifiées, deux pics caractéristiques dont l'un est situé **70** et **150 °C** correspondant au départ de l'eau libre, et l'autre localisé entre **200** et **350 °C** correspondant à la dégradation du liquide ionique et par conséquent, du matériau.

CONCLUSION GENERALE

L'étude du pouvoir d'adsorption de la bentonite-modifiée vis-à-vis du cuivre dans différentes conditions opératoires, a montré que

Les paramètres tels que les concentrations initiales du cuivre, et le temps de contact des suspensions influent de manière plus au moins importante sur le pouvoir d'adsorption. Les effets de ces paramètres, sur le pouvoir d'adsorption des cations Cu^{2+} , ont la même tendance que celle obtenue dans les études classiques.

Les capacités d'adsorption de métal lourd à l'équilibre par l'argile étudiée sont influencées par les concentrations initiales et le temps de contact de la solution.

Le métal lourd étudié s'adsorbe sur l'argile étudiée (bentonite modifiée par $(\text{BMIM}^+, \text{Br}^-)$). L'échange des espèces dans les couches inter foliaires par les cations de bis-imidazolium provoque un très fort espacement inter feuillets, crée de nouveaux sites d'adsorption sur les surfaces externes des couches de la bentonite et transforme complètement le caractère initialement hydrophile à un caractère hydrophobe et organophile

Ce mémoire ouvre des perspectives intéressantes dans le domaine de l'adsorption de polluants toxiques par de nouveaux matériaux tels que les argiles modifiées par des liquides ioniques.

L'étude abordée peut être étendue à d'autres liquides ioniques ciblés pour obtenir des taux d'adsorption optimums.

ANNEXES

This document was created using
SOLID CONVERTER
Purchase the product at
www.SolidDocuments.com

Annexe

Résultats expérimentaux de l'analyse UV-visible :

Temps de contact (h)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
Q (mg/g)	0,360	0,248	0,256	0,299	0,362	0,371	0,375	0,432	0,475	0,484	0,490	0,500

Tableau (01) : Adsorption du Cuivre sur l'argile modifiée- effet du temps de Contact; (C_0 :10 mmol/l).

Temps de contact (h)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
Q (mg/g)	0,187	0,249	0,374	0,375	0,870	0,388	0,489	0,500	0,870	0,870	0,388	0,489

Tableau (02) : Adsorption du Cuivre sur l'argile modifiée- effet du temps de Contact;(C₀ :20 mmol/l).

Temps de contact (h)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
Q (mg/g)	0,190	0,262	0,444	0,445	0,500	0,540	0,658	0,665	0,749	0,757	0,757	0,757

Tableau (03) : Adsorption du Cuivre sur l'argile modifiée- effet du temps de Contact; (C_0 :30mmol/l).

Temps de contact (h)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
Q (mg/g)	0,195	0,262	0,483	0,503	0,679	0,725	0,789	0,789	0,790	0,790	0,790	0,790

Tableau (04) : Adsorption du Cuivre sur l'argile modifiée- effet du temps de Contact; (C_0 :40mmol/l).

Annexe

Temps de contact (h)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
Q (mg/g)	0,195	0,484	0,59	0,592	0,700	0,725	0,789	0,790	0,835	0,835	0,835	0,835

Tableau (05) : Adsorption du Cuivre sur l'argile modifiée- effet du temps de

Contact; (C_0 :50 mmol/l).

Temps de contact (h)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
Q (mg/g)	0,208	0,54	0,593	0,593	0,7	0,725	0,789	0,80	0,835	0,835	0,835	0,835

Tableau (06) : Adsorption du Cuivre sur l'argile modifiée- effet du temps de

Contact; (C_0 :60mmol/l).

Temps de contact (h)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
Q (mg/g)	0,236	0,601	0,601	0,601	0,810	0,835	0,835	0,835	0,835	0,885	0,885	0,885

Tableau (07) : Adsorption du Cuivre sur l'argile modifiée- effet du temps de Contact; (C_0 :80 mmol/l).

Temps de contact (h)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
Q (mg/g)	0,311	0,607	0,607	0,607	0,862	0,862	0,899	0,899	0,899	0,899	0,899	0,899

Tableau (08) : Adsorption du Cuivre sur l'argile modifiée- effet du temps de Contact; (C_0 :90 mmol/l).

Annexe

Temps de contact (h)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
Q (mg/g)	0,555	0,840	0,979	0,979	0,979	0,979	0,988	0,988	0,988	0,988	0,988	0,988

Tableau (09): Adsorption du Cuivre sur l'argile modifiée- effet du temps de Contact; (C_0 :100mmol/l).

C0 (mmole/l)	5	10	20	30	40	50	60	80	90	100
Q (mg/g)	0,091	0,248	0,249	0,262	0,262	0,484	0,540	0,601	0,607	0,800

Tableau (10): Adsorption du cuivre sur l'argile modifiée en fonction de sa concentration initiale ; (temps : 4h).

C₀ (mmole/l)	5	10	20	30	40	50	60	80	90	100
Q (mg/g)	0,132	0,256	0,374	0,444	0,483	0,590	0,593	0,601	0,607	0,979

Tableau (11): Adsorption du cuivre sur l'argile modifiée en fonction de sa concentration initiale ; (temps : 6h).

C₀ (mmole/l)	5	10	20	30	40	50	60	80	90	100
Q (mg/g)	0,2136	0,299	0,375	0,445	0,503	0,592	0,593	0,601	0,607	0,979

Tableau (12): Adsorption du cuivre sur l'argile modifiée en fonction de sa concentration initiale ; (temps : 8h).

Annexe

C₀ (mmole/l)	5	10	20	30	40	50	60	80	90	100
Q (mg/g)	0,319	0,362	0,385	0,500	0,679	0,700	0,700	0,81	0,862	0,979

Tableau (13): Adsorption du cuivre sur l'argile modifiée en fonction de sa concentration initiale ; (temps : 10h).

C₀ (mmole/l)	5	10	20	30	40	50	60	80	90	100
Q (mg/g)	0,339	0,371	0,870	0,540	0,725	0,725	0,725	0,835	0,862	0,979

Tableau (14): Adsorption du cuivre sur l'argile modifiée en fonction de sa concentration initiale ; (temps : 12h).

C₀ (mmole/l)	5	10	20	30	40	50	60	80	90	100
Q (mg/g)	0,339	0,375	0,388	0,658	0,789	0,789	0,789	0,835	0,899	0,988

Tableau (15): Adsorption du cuivre sur l'argile modifiée en fonction de sa concentration initiale ; (temps : 14h).

C₀ (mmole/l)	5	10	20	30	40	50	60	80	90	100
Q (mg/g)	0,35	0,432	0,489	0,665	0,789	0,790	0,800	0,835	0,899	0,988

Tableau (16): Adsorption du cuivre sur l'argile modifiée en fonction de sa concentration initiale ; (temps : 16h).

Annexe

C₀ (mmole/l)	5	10	20	30	40	50	60	80	90	100
Q (mg/g)	0,355	0,475	0,500	0,749	0,790	0,835	0,835	0,835	0,899	0,988

Tableau (17): Adsorption du cuivre sur l'argile modifiée en fonction de sa concentration initiale ; (temps : 18h).

C₀ (mmole/l)	5	10	20	30	40	50	60	80	90	100
Q (mg/g)	0,363	0,484	0,5	0,757	0,79	0,835	0,835	0,885	0,899	0,988

Tableau (18): Adsorption du cuivre sur l'argile modifiée en fonction de sa concentration initiale ; (temps : 20h).

C₀ (mmole/l)	5	10	20	30	40	50	60	80	90	100
Q (mg/g)	0,450	0,490	0,501	0,757	0,790	0,835	0,835	0,885	0,899	0,988

Tableau (19): Adsorption du cuivre sur l'argile modifiée en fonction de sa concentration initiale ; (temps : 22h).

C₀ (mmole/l)	5	10	20	30	40	50	60	80	90	100
Q (mg/g)	0,459	0,500	0,502	0,757	0,790	0,835	0,835	0,885	0,899	0,988

Tableau 20): Adsorption du cuivre sur l'argile modifiée en fonction de sa concentration initiale ; (temps : 24h).