

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ AMAR TELIDJI – LAGHOUAT
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE SCIENCE DE LA MATIÈRE



THÈSE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Chimie

Présentée par :

BELBEL Abdeljabbar

THEME

**Préparation et Caractérisation d'une Montmorillonite Homoionique Modifiée
par des Liquides Ioniques : Influence des Cations d'Echange**

Soutenue le : 09 / 07 / 2019 Devant le jury composé de :

Mr YOUSFI Mohamed	Prof	Université de Laghouat	Président
Mr KHARROUBI Mohamed	Prof	Université de Djelfa	Encadreur
Mr LEFKAIER Ibn khaldoun	Prof	Université de Laghouat	Co-encadreur
Mr TAOUTI Mohamed Ben Abdellah	MCA	Université de Laghouat	Examineur
Mr SAIDAT Boubakeur	MCA	Université de Laghouat	Examineur
Mr DEROUICHE Yazid	Prof	Université de Djelfa	Examineur
Mr HADDAD Miloud	Prof	Université de Saïda	Examineur

الخلاصة:

الطين مادة مسامية ذات أهمية صناعية. يمكن أن يكون مادة ممتازة بديلة اقتصادية وغير ملوثة على حد سواء. لقد درس العديد من المؤلفين امتزاز الأصباغ الكاتيونية بواسطة الطين الطبيعي ، لكن القليل منهم كانوا مهتمين بالأصباغ الأنيونية التي يصعب امتزازها على هذه الدعامات. في هذا السياق، تهدف هذه الدراسة إلى تحديد الخصائص تجريبيا لمجموعة من طين مونتوريلونيت (أي وايومنغ)، تم الحصول عليها باستبدال الكاتيونات الأصلية لطين المونتوريونيت مع الكاتيونات القلوية ($\text{Cs}^+.\text{Rb}^+.\text{K}^+.\text{Na}^+.\text{Li}^+$) ثم تعديلها (توسيعها) بواسطة سائل أيوني وهو كلوريد 1-بوتيل 3-ميثيل أميدازوليوم. مكنت هذه الدراسة من فهم أفضل للدور الذي تلعبه هذه الكاتيونات في عملية امتزاز صبغة الفلورسين بواسطة الطين أحادي الايون والمعدل. أظهرت نتائج الاختبارات أن حركية الامتزاز تتبع النموذج الحركي من الدرجة الثانية بشكل أفضل. وأن من الواضح أيضًا أن العينة (Mt-Na^+) لديها أفضل قدرة امتزاز وذلك حسب نموذج (Langmiur) في الخطوة الثانية من هذا العمل ، تمت اختبار عينات المونتوريونيت أحادية الايون المعدلة من أجل امتزاز الفلوريسين. حيث تم تحسين امتزاز الصبغة بشكل طفيف . تمت دراسة الخواص الفيزيائية الضوئية لصبغة الفلوريسين بواسطة تقنية عد الفوتون الواحد المرتبط مع الزمن (TCSPC). تؤكد هذه النتيجة المثيرة للاهتمام أن الصبغة لا يتم إطلاقها مقارنة مع المونتوريونيت أحادي الايون الغير المعدلة. الكلمات الدالة: المونتوريونيت ، السائل الأيوني ، امتزاز الصبغة ، الفلورة.

Résumé:

L'argile est un matériau poreux d'intérêt industriel. Elle pourrait être un matériau adsorbant alternatif à la fois économique et moins polluant. Beaucoup d'auteurs ont étudié l'adsorption de colorants cationiques par les argiles naturelles, mais peu se sont intéressés aux colorants anioniques, difficilement adsorbables sur ces supports. Dans ce contexte, cette étude vise à caractériser expérimentalement d'une série des montmorillonites (i.e. Wyoming) échangées avec les cations alcalins Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ et Cs^+ puis modifiées par un liquide ionique comprenant un surfactant de chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium. Cette étude permet de mieux comprendre le rôle joué par ces cations sur le processus d'adsorption du colorant fluorescéine par l'argile homoionique modifiée. Les résultats des essais confrontés à des modèles d'adsorption ont permis de décrire l'adsorption comme un processus de cinétique de pseudo second ordre, et que l'isotherme est bien décrit par le modèle de Langmuir. Il est également montré que la Mt- Na^+ présente la meilleure capacité d'adsorption.

Dans la seconde étape de ce travail, l'ensemble des organo-montmorillonites ont été étudiés pour l'adsorption de la fluorescéine. En présence de liquide ionique, l'adsorption de colorant est un peu améliorée. Les propriétés photophysiques de la colorante fluorescéine ont été étudiées par la technique de fluorescence par comptage de photons.

Ce résultat intéressant confirme que le colorant n'est pas libéré par rapport à la montmorillonite homoionique.

Mots clés: montmorillonite, Liquide ionique, Adsorption de colorant, Fluorescence résolue dans le temps.

Abstract:

Clays are porous media of industrial interest. Therefore, there is growing interest in using alternative adsorbents that are cheaper and commercially available. Many authors have studied the adsorption of cationic dyes on natural clays, but few studied anionic dye adsorption as they hardly adsorbate on clay. The main interest of this study is the experimental determination on a montmorillonite from the Wyoming deposit exchanged with Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ and Cs^+ alkali cations then were modified with anionic surfactant ionic liquids with *1-butyl-3-methyl-imidazolium*. This study is to shed light on the role played by the cation on the absorption of fluorescein dye by modified homoionic clay. The test results face adsorption models describe the adsorption process as a pseudo second order kinetics, and that the isotherm is well described by the Langmuir model. It is emphasized that Mt- Na^+ has the best adsorption capacity.

In the second step of this work, the organo-clays were used to the adsorption of fluorescein. In presence of ionic liquid the dye adsorption is a little bit improved. The photophysical properties of the fluorescein dye have been studied by fluorescence lifetime techniques. The results confirm that the dye is not released compared to the pristine montmorillonite.

Keywords: Montmorillonite, Ionic liquid, Adsorption, Dye adsorption, Fluorescence lifetime

Dédicaces

Je dédie ce travail

à mes deux adorables et agréables parents,

mon guide dans ma vie, le symbole de tendresse

ma chère mère et le généreux père,

a mon autre moitié et mon soutien, ma femme,

a mes très chers enfants " Ikram Hanane * Asma* Fayçal "A mes frères*

et mes sœurs

a tout mes amis.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux Désordonnée et Poreux, de l'Université de Montpellier 2. Je tiens donc à remercier son directeur.

Une partie de ce travail a été réalisée au sein du Laboratoire " des Sciences Fondamentales " de l'Université de Laghouat sous la direction de Monsieur **YOUSFI Mohamed**, Professeur à l'université de Laghouat que nous tenant à le remercier de nous avoir accepté au sein de son labo afin de réaliser notre travail.

Avant tout, je dois remercier **le bon Dieu** le tout- puissant qui m'a donné le courage, la patience et la bonté pour mener à terme ce travail.

Je tiens à remercier très sincèrement mon encadreur et Directeur de thèse **KHRROUBI Mohamed** Professeur à l'université Ziane Achour - Djelfa. Ce fut un grand plaisir de travailler avec lui, durant la préparation du Magister puis du Doctorat.

Professionnellement, j'ai beaucoup appris avec lui tout au long de ces années d'études, où à maintes reprises, son expérience et ses conseils m'ont été d'une grande utilité et d'un apport inestimable pour ma formation post gradué. Je lui serai reconnaissante de la confiance qu'il m'a témoignée.

Un remerciement tout particulier à Monsieur **SEBASTIEN Balme**, Maître de conférences à l'Institut Européen des Membranes à l'Université de Montpellier. J'ai particulièrement apprécié la pertinence de ses conseils, de ses commentaires et ses encouragements pour mener à bien cette recherche.

Je tiens aussi à remercier les membres de mon jury. J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **YOUSFI Mohamed**, Professeur à l'université de Laghouat d'avoir accepté de présider ce jury.

Je suis très honorée que Monsieur **TAOUTI Mohamed Ben Abdellah** et Monsieur **SAIDAT Boubakeur**, professeurs à l'université de Laghouat,

Monsieur **DEROUICHE Yazid**, Professeur à l'université de Djelfa et Monsieur **HADDAD Miloud**, Professeur à l'université de Saida, aient accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je remercie également Monsieur **LEFKAIER Ibn khaldoun** Professeur à l'université de Laghouat, qui m'a aidé professionnellement et moralement.

Enfin, mes réflexions vont vers moi-même, mais comment puis-je m'exprimer ? Les autres ne vont pas l'apprécier. Alors, je dis juste un mot : La thèse ? C'est déjà du passé. Et la suite????

Merci à tous

Sommaire

Sommaire

Liste d'abréviations, de sigles et de symboles.....	II
Liste des figures.....	III
Liste des tableaux	IV
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	3
<i>Chapitre I: Synthèse Bibliographique : argiles, liquides ioniques, l'adsorption et les colorants</i>	
I.1.Introduction	4
I.2. Les argiles.....	4
I.2.1. Définition et origine.....	4
I.2.2. Structure des argiles : terminologie.....	5
I.2.3. Classification des argiles	7
I.3. La montmorillonite.....	8
I.3.1. Capacité d'échange cationique.....	9
I.3.2. La surface spécifique.....	9
I.4. Les argiles modifiées.....	10
I.4.1. Généralités.....	10
I.4.2. les complexes organo-argileux	11
a. Paramètres influençant la modification des argiles.....	11
b. Caractéristiques structurales des argiles organophiles.....	11
I.4.3. Famille des complexes inorgano-argileux.....	12
I.4.4. Famille des complexes inorgano-organo-argileux	12
I.5. Les liquides ioniques	12
I.5.1. Généralités.....	12
I.5.2. Les sels d'imidazolium.....	13
a. Nomenclature et acronymes des liquides ioniques.....	13
b. Synthèse des liquides ioniques.....	14
c. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques.....	14
d. Domaines d'applications des liquides ioniques.....	15
I.6. Les colorants.....	16
I.6.1. Généralités.....	16

I.6.2. Classification chimique des colorants	17
a. Colorants azoïques.....	17
b. Colorants anthraquinoniques.....	17
c. Colorants indigoïdes.....	18
I.6.3. Classification tinctoriale	18
a. Les colorants acides ou anioniques.....	18
b. Les colorants basiques ou cationiques.....	18
c. Les colorants de cuve.....	18
d. Les colorants directs.....	18
e. Les colorants réactifs.....	19
f. Les colorants développés ou azoïques insolubles.....	19
g. Les colorants dispersés.....	19
I.6.4. La fluorescéine, colorant modèle dans cette étude	19
I.7. L'adsorption	19
I.7.1. Généralité	19
I.7.2. Caractéristiques de l'adsorption	20
a. Adsorption physique.....	20
b. Adsorption chimique.....	20
c. Comparaison entre les deux types d'adsorption.....	20
I.7.3. Facteurs affectant l'adsorption	21
a. Propriétés de l'adsorbât.....	21
b. Propriétés de l'adsorbant.....	21
I.7.4. L'adsorption : approche quantitative.....	21
a. Isotherme d'adsorption en batch.....	21
b. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption.....	22
I.7.5. Classification des isothermes d'adsorption	22
a. Les isothermes de type C.....	22
b. Les isothermes de type L.....	23
c. Les isothermes de type H.....	23
d. Les isothermes de type S.....	23
I.8. Modèles mathématiques en corps pur	24
I.8.1. Isothermes de Langmuir	24
I.8.2. Isothermes de Freundlich	24

I.9. Cinétique d'adsorption en phase liquide	25
I.9.1. Modèle basé sur la composition des milieux.....	26
a. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre.....	26
b. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre.....	26
I.9.2. Modèles basés sur l'énergie des liaisons.....	27
I.10. Conclusion.....	27

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1. Introduction	28
II.2. Méthodes de caractérisation des argiles	28
II.2.1. Diffraction des Rayons X.....	28
II.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	29
II.3. Méthodes de dosage des solutions et de caractérisation de colorant.....	29
II.3.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible	30
a. Principe de la Spectrométrie UV-visible.....	30
b. Mesure du coefficient d'absorption molaire.....	30
II.4. Principes des durées de vies de fluorescence	31
II.4.1. Phénomène physique de la fluorescence	32
a. Composés fluorescents.....	32
b. Durées de vie de fluorescence τ	32
II.4.2. Spectroscopie de fluorescence	34
II.5. Comptage de photon unique (Time-Correlated Single Photon Counting).....	35
II.6. Conclusion.....	37

Chapitre III : Préparation des échantillons

III.1. Introduction.....	38
III.2. Préparation et caractérisations des échantillons étudiés	38
III.2.1. Définition de l'échantillon	38
III.2.2. Purification de l'argile brute	38
III.2.3. Échanges des cations compensateurs.....	40
III.3. Caractéristiques physico-chimiques.....	43
III.3.1. Composition chimique et détermination de la formule chimique.....	43
III.3.2. Formule chimique	43
III.4. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	45
III.5. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	47

III. 6. Conclusion	48
<i>Chapitre. IV: Synthèse et caractérisation des adsorbants : résultats et interprétation</i>	
IV.1. Introduction	50
IV.2. Protocole expérimental d'adsorption de liquide ionique	50
IV.2.1. Préparation et étalonnage des solutions de liquide ionique	50
IV.2.2. Dosage par spectroscopie UV-Visible des solutions de liquide ionique	50
IV.2.3. Essais d'adsorption de liquide ionique sur les Mts- homoioniques.....	51
a. Cinétique d'adsorption.....	51
b. Isotherme d'adsorption.....	53
IV.3. Modification des montmorillonites homoioniques	55
IV.4. Modélisation des résultats	56
IV.4.1. Cinétiques d'adsorption	56
IV.4.2. Isotherme d'adsorption	58
a. Application du modèle de Freundlich pour la sorption du liquide ionique....	59
b. Application du modèle de Langmuir pour la sorption du liquide ionique....	60
IV.4.3. Détermination de la qualité de l'adsorption	61
IV. 5. Caractérisation des montmorillonites homoioniques et modifiées.....	61
IV. 5.1. Étude des spectres IR des montmorillonites homoioniques et modifiées	62
IV. 5.2. Étude des pics de diffraction des rayons X des montmorillonites homoioniques et modifiées.....	65
IV. 6. Conclusion	67
<i>Chapitre V : Tests de sorption du fluorescéine sur la montmorillonite homoionique modifiée</i>	
V.1. Introduction.....	69
V.2. Adsorption de la fluorescéine	69
V.2.1. Dosage par spectroscopie UV-Visible des solutions de la fluorescéine	70
V.2.2. Essais d'adsorption de la fluorescéine sur les Mts- homoioniques-BMIM	70
a. Étude de l'isotherme d'adsorption.....	70
b. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	72
c. Un espace basal non modifié.....	73
V.3. Analyse de fluorescence résolue dans le temps	74
V.4. Impact des argiles sur les propriétés photophysiques de la fluorescéine	74
V.5. Conclusion	76

Rférénces bibliographiques.....	77
Conclusion générale.....	83

Liste d'abréviations, de sigles et de symboles

Liste d'abréviations, de sigles et de symboles

CARACTÈRE GREC	UNITE	DEFINITION DU TERME
σ_0	meq. Å ⁻²	Charge permanente de surfaces des particules
θ_{hkl}	Degré (°)	L'angle de diffraction
λ_{hkl}	nm	La longueur d'onde du faisceau de rayons X incident
τ	ns	La durée de vie de fluorescence
ρ_0	g.cm ⁻³	La masse volumique de l'eau
η	poises	La viscosité de l'eau
δ		Vibrations de déformation
ν		Vibrations d'étirement
ρ	g.cm ⁻³	La masse volumique de la particule
ε	L. mol ⁻¹ .cm ⁻¹	Coefficient d'absorption molaire

CARACTÈRE LATIN	UNITE	DEFINITION DU TERME
LI		Liquide ionique
C_0	mol.L ⁻¹	La concentration initiale
C_e	mol.L ⁻¹	La concentration résiduelle à l'équilibre
V	L	Le volume de l'adsorbat
m	g	La masse de l'adsorbant
T	min	Temps
q_e	mg.g ⁻¹	La quantité adsorbée du soluté à l'équilibre
K_L	L. mg ⁻¹	Constante de Langmuir
K_F	L. mg ⁻¹	Constante de Freundlich.
n		Facteur d'hétérogénéité (isotherme de Freundlich)
q_t	mg.g ⁻¹	La quantité d'adsorbat à un instant t par gramme d'adsorbant
k_1	min ⁻¹	Constante de vitesse du premier ordre.
K_2	g. mol ⁻¹ . min ⁻¹	Constante de vitesse du second ordre.
K_{int}	mg. g ⁻¹ . min ^{-1/2}	La constante de la diffusion intra- particule

Liste d'abréviations, de sigles et de symboles

d_{hkl}	Å	Distance interfoliaire ou distance basale
hkl		Indices de Miller
T		Transmittance
I	candela	Intensités lumineuses
l	cm	La longueur de la cellule
α		Constante réelle
r	µm	Le rayon de la particule
$V_{sé}$	m.s ⁻¹	Vitesse de sédimentation
Mt		Montmorillonite
Q		Quartz
R_L		Paramètre d'équilibre
q_{eq-cal}	mg.g ⁻¹	Capacité d'adsorption calculée par un modèle à l'équilibre
q_{eq-exp}	mg.g ⁻¹	Capacité d'adsorption expérimentale à l'équilibre
q_m	mg.g ⁻¹	Capacité maximale d'adsorption

SIGLE

DEFINITION DU TERME

DRX	Diffraction des Rayons X.
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier.
O	Octaédrique
T	Tétraédrique
ABC	Absorbance
TCSPC	Technique de comptage de photon unique
CTA	Convertisseur temps-amplitude
CEC	Capacité d'échange cationique.
BMIMCl	Chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1	Structure générale des phyllosilicates.....	5
Figure I.2	Éléments structuraux : les tétraèdres.....	6
Figure I.3	Éléments structuraux : les octaèdres.....	6
Figure I.4	Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.....	8
Figure I.5	Les cations les plus utilisés pour les liquides ioniques.....	13
Figure I.6	Classification des isothermes d'adsorption.....	23
Figure II.1	Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires.....	29
Figure II.2	Schéma de principe de la spectroscopie d'absorption UV- visible.....	31
Figure II.3	Schéma de la technique TCSPC standard.....	37
Figure III.1	Protocole à suivre pour la sédimentation d'une montmorillonite Wyoming à son l'état brut.....	41
Figure III.2	Protocole à suivre pour l'échange d'une montmorillonite Wyoming avec les métaux alcalins.....	42
Figure III.3	Diffractogrammes X d'une montmorillonite échangée avec les métaux alcalins à l'ambiante (M) désigne montmorillonite ; (Q) désigne le quartz.....	46
Figure III.4	Spectres IR des argiles homoioniques à l'ambiante.....	48
Figure IV.1	Courbes d'étalonnage de liquide ionique.....	51
Figure IV.2	Cinétiques d'adsorption du liquide ionique sur les différentes montmorillonites homoioniques pour la concentration initiale de liquide ionique ($C_i = 1 \text{ mmol L}^{-1}$).....	53
Figure IV.3	Isothermes d'adsorption de BMIM^+ sur les différents Mt ($[\text{BMIM}^+] = 0,5-2,7 \text{ mmol. L}^{-1}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,05 \text{ g}$).....	54
Figure IV.4	Quantité maximale de cation BMIM^+ adsorbée en fonction du rayon alcalin.....	55
Figure IV.5	Modèle cinétique pseudo-second-ordre appliqué à l'adsorption de BMIM sur les montmorillonites homoioniques.....	58
Figure IV.6	Isothermes d'adsorption de Freundlich et Langmuir de BMIM^+ sur	

	des montmorillonites homoioniques a) : Mt-Li ⁺ , b) : Mt-Na ⁺ , c) : Mt-Rb ⁺ et d) : Mt-Cs.....	59
Figure IV.7	Spectres infrarouge des argiles homoioniques et modifiées par le liquide ionique, a) : Mt-Li ⁺ , b) : Mt-Na ⁺ , c) : Mt-K ⁺ , d) : Mt-Rb ⁺ , et e) : Mt-Cs ⁺	63
Figure IV.8	Diffractogrammes DRX des échantillons d'argiles homoioniques: avec et sans liquide ionique, a) : Mt-Li ⁺ , b) : Mt-Na ⁺ , c) : Mt-K ⁺ , d) : Mt-Rb ⁺ et e) : Mt-Cs ⁺ à l'ambiante.....	66
Figure IV.9	Evolution de la distance basale de la motmorillonite échangée avec les métaux alcalins: avec et sans liquide ionique. en fonction du rayon des cations.....	67
Figure V.1	Structure chimique de la molécule de fluorescéine.....	69
Figure V.2	Courbes d'étalonnage de la fluorescéine.....	70
Figure V.3	Isothermes d'adsorption de la fluorescéine.....	71
Figure V.4	Isothermes d'adsorption de Freundlich et Langmuir de la fluorescéine sur des montmorillonites homoionique et modifiée a) : Mt-Li ⁺ , b) : Mt- Li ⁺ -BMIM.....	72
Figure V.5	Diffractogrammes des rayons X de l'argile homoionique modifiée après l'adsorption de la fluorescéine.....	73
Figure V.6	Décroissance de fluorescence de la fluorescéine libre (noir), adsorbé sur Mt-Na ⁺ (rouge) et adsorbé sur Mt-BMIM (bleu)....	74

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1	Classification des phyllosilicates.....	7
Tableau I.2	Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses...	9
Tableau I.3	Surface spécifique de quelques minéraux argileux.....	10
Tableau I.4	Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations imidazoliums	14
Tableau I.5	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	17
Tableau I. 6	Comparaison des deux types d'adsorption.....	21
Tableau III.1	Formules et fournisseurs des sels des métaux alcalins utilisés.....	40
Tableau III.2	Composition chimique élémentaire de la montmorillonite Wyoming homoionique (% pondéral).....	43
Tableau III.3	Détermination de la formule chimique de la Mt-Na ⁺	44
Tableau III.4	Formules chimique pour la montmorillonite Wyoming échangée par les différents métaux alcalins.....	44
Tableau III.5	Valeurs de la distance d ₀₀₁ des diverses montmorillonites homoioniques étudiées dans ce travail calculées d'après les diffractogrammes obtenus en condition ambiante.....	46
Tableau III.6	Nombre d'onde et attribution des bandes IR d'une montmorillonite échangée avec les métaux alcalins.....	47
Tableau IV.1	Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption de BMIM ⁺ par l'argile homoionique.....	57
Tableau IV.2	Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du liquide ionique par l'argile homoionique.....	60
Tableau IV.3	Paramètre d'équilibre R _L en fonction des concentrations initiales de liquide ionique BMIM ⁺	61
Tableau IV.4	Les attributions des bandes caractéristiques de la Mt-homoionique et intercalée par le liquide ionique.....	64
Tableau IV.5	Valeurs de la distance basale d ₀₀₁ : Mt-homoionique et Mt-homoionique modifiée à l'ambiante.....	65
Tableau V.1	Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption de la	

	fluorescéine par l'argile homoionique et modifiée.....	72
Tableau V.2	La durée de vie fluorescente (τ_i) et le rendement du colorant adsorbé (Le rendement = $\frac{100 \cdot \alpha_i \tau_i}{\sum \alpha_i \tau_i}$ représente la contribution de chaque émission à l'émission totale).....	74

Introduction générale

Introduction générale

Les industries du textile rejettent de grandes quantités d'eaux usées présentant un risque de toxicité. Il existe déjà des traitements tels que l'adsorption sur charbon actif qui est un processus efficace mais onéreux et qui produit une boue constituant elle-même une menace environnementale.

Les argiles pourraient être des matériaux adsorbants alternatifs à la fois économiques et moins polluants. Ce sont des phyllosilicates à grandes capacités d'adsorption dues à leur grande surface spécifique et à leurs charges de surface. Beaucoup d'auteurs ont étudié l'adsorption de colorants cationiques par les argiles naturelles, mais peu se sont intéressés aux colorants anioniques difficilement adsorbables sur ces supports.

Dans ce travail, nous rapportons l'étude approfondie sur les propriétés d'adsorption de colorant anionique par des montmorillonites homoioniques échangées avec toute la série des métaux alcalins (i.e Li, Na, K, Rb et Cs) et modifiées par un liquide ionique.

Afin d'améliorer les propriétés sorptives de la montmorillonite homoionique nous avons pensé à la modification de la texture par l'intercalation d'un liquide ionique. De telles modifications permettent d'améliorer l'adsorption du colorant [1].

Ces derniers possèdent des propriétés uniques telles que non-volatilité, la faible pression de vapeur et une stabilité remarquable dans une plage de température étendue, également un solvant écologique pour la synthèse organique [2].

Plusieurs études ont été rapportées dans la littérature sur l'adsorption des colorants [3, 4], des composés phénoliques et aromatiques [5], ainsi que de pesticides par ce support modifié afin d'améliorer leur adsorption. Même si l'intercalation du liquide ionique est connue, des efforts supplémentaires sont nécessaires pour optimiser la synthèse de ces organo-argiles. Cela implique de comprendre le rôle des cations échangés et leurs influence dans le processus d'adsorption. En effet, il est connu que le caractère du cation permet de modifier les propriétés de gonflement de la montmorillonite en raison de leur affinité d'hydratation [6,7].

Comme mentionné précédemment, les minéraux argileux sont des solutions peu coûteuses pour éliminer le colorant des eaux usées. Les colorants de la famille des xanthènes sont couramment utilisés pour de nombreuses applications. Parmi eux la fluorescéine est utilisée comme fluorophore pour sonder le microenvironnement créé au sein de l'argile. Ce colorant est anionique et l'interaction avec l'argile n'est pas électrostatique. Dans ce cas, leur adsorption sur la montmorillonite n'est pas aussi efficace car les molécules de

colorant sont libérées. Afin d'améliorer les interactions colorant/argile, la modification avec le liquide ionique a été rapportée avec plus et moins de succès [8].

Suivant la même philosophie, nous avons considéré dans ce travail que le liquide ionique modifier l'équilibre hydrophile / hydrophobe de la surface de la montmorillonite. En utilisant cette stratégie, nous espérons au moins favoriser l'interaction hydrophobe entre le matériau et le colorant afin d'empêcher la désorption. Pour ce faire l'impact du cation échangeable de la montmorillonite sur l'intercalation du chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMIMCl) a été étudié. Ensuite l'influence de la Mt-BMIM a été évaluée pour l'adsorption de fluorescéine et comparée à la Mt-Na.

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante:

Le chapitre I rappelle les caractéristiques structurales, de liquides ioniques et colorants ainsi que d'adsorption déjà connues sur les argiles et les montmorillonites en particulier. Nous présentons ensuite, dans un deuxième chapitre, les différentes techniques qui sont utilisées dans ce travail, nous présenterons en premier lieu, les techniques de caractérisation des argiles telles que la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge (IR). En deuxième lieu, nous évoquerons aussi la technique UV-visible pour caractériser et doser les solutions colorées. Le troisième chapitre est consacré aux modes opératoires relatifs à la purification et l'échange homoionique de la montmorillonite Wyoming étudiée. Nous rapportons de même les résultats des différentes caractérisations utilisées: analyse élémentaire, diffraction des rayons X et Infrarouge. L'élaboration et caractérisation des montmorillonites homoioniques modifiées font l'objet du quatrième chapitre. Dans le cinquième chapitre nous avons étudiés le processus de l'adsorption pour tous les échantillons homoioniques et modifiées par le liquide ionique. Nous avons comparé ensuite les mesures obtenus en fluorescence afin de mettre en lumière le rôle des cations sur l'adsorption des colorants anioniques (fluorescéine). Enfin, pour clore notre travail, nous présentons une conclusion générale où nous soulignons les points essentiels qui peuvent être dégagés de notre étude et dressons quelques perspectives qui pourraient servir de point de départ à d'autres sujets de recherches sur ce thème.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] **W.Zang**,M.Gao,T.Shen,F.Ding,J.Wang, Facile modification of homoionic vermiculites by a gemini surfactant: Comparative adsorption exemplified by methyl orange, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **533** (2017) **99-108**.
- [2]**R.J.Flanagan**, A. Taylor, I.D. Watson, R. Whelpton, *Fundamentals of Analytical Toxicology* (2008).
- [3] **S.H. Lee**, D.I. Song, Y.W. Jeon, An investigation of the adsorption of organic dyes onto organo-montmorillonite, *Environ. Technol.* **22** (2001) **247-254**.
- [4]**M.Vakili**,M.Rafatullah,B.Salamatinia,A.Z.Abdullah,M.H.Ibrahim,K.B.Tan,Z. Gholami, P. Amouzgar, Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review, *Carbohydr. Polym.* **113** (2014) **115-130**.
- [5]**R.T.Upson**,S.E.Burns,Sorption of nitroaromatic compounds to synthesized organoclays, *J. Colloid Interface Sci.* **297** (2006) **70-76**.
- [6] **M.Kharroubi**, S. Balme, A. Haouzi, H. Belarbi, D. Sekou, F. Henn, Interlayer cation-water thermodynamics and dynamics in homoionic alkali and alkaline-earth exchanged montmorillonites with low water loadings,*J.Phys. Chem.C.***116** (2012)**14970-14978**.
- [7] **M.Kharroubi**, S. Balme, F. Henn, J.C. Giuntini, H. Belarbi, A. Haouzi, Dehydration enthalpy of alkali-cations-exchanged montmorillonite from thermogravimetric analysis, *J. Colloid Interface Sci.* **329** (2009).
- [8] **V.Tangaraj**,J.M.Janot,M.Jaber,M.Bechelany, S. Balme, Adsorption and photophysical properties of fluorescent dyes over montmorillonite and saponite modified by surfactant, *Chemosphere.* **184** (2017) **1355-1361**.

Chapitre I

Synthèse Bibliographique : argiles, liquides ioniques, l'adsorption et les colorants

I.1.Introduction

L'argile utilisée dans ce travail est également connue sous le nom "Bentonite", elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de montmorillonite (famille des smectites), dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes, ils sont constitués de smectites mélangées ou interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés.

La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil et agroalimentaire ...), elle est utilisée pour la réalisation de barrières étanches pour les déchets industriels et ménagers (géomembranes bentoniques) et les déchets radioactifs (barrières ouvragées ; poudre compactée) pour la stabilité des boues de forages [1].

Dans ce chapitre, nous présentons une étude bibliographique visant à rappeler et à préciser les propriétés microscopiques et macroscopiques les plus significatives des matériaux argileux et la montmorillonite en particulier.

Nous avons présenté également un aperçu théorique sur la modification des argiles par les cations organiques. Ensuite, nous avons rappelé des notions importantes concernant les caractéristiques et les propriétés des liquides ioniques et plus précisément les sels d'imidazolium et leurs applications. Nous avons présenté des généralités sur les colorants en particulier la fluorescéine, colorant modèle dans cette étude, en fin la dernière partie qui repose sur les phénomènes d'adsorption, pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influents sur l'adsorption.

I.2. Les argiles

I.2.1. Définition et origine

Il n'existe pas de définition unique du terme " argile "deux connotations englobant le mot "argile", l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie la définition dépend de la discipline concernée le géologue et le pédologue considèrent comme "argile " tout minéral de faible granulométrie, la limite étant fixée à 2 μm , les ingénieurs s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité des matériaux argileux quelle que soit leur taille les céramistes regroupent les matériaux selon leur comportement au chauffage [2].

En général, l'argile est définie comme étant toute fraction du sol d'aspect granulométrique et de taille inférieure à 2 μm . Cette fraction contient majoritairement des minéraux

argileux, mais aussi des minéraux accessoires de type quartz, oxydes de titane de très petite taille.

I.2.2. Structure des argiles : terminologie

Depuis plus d'un demi-siècle, certains scientifiques internationaux comme Brinde et Brown [3], Grim [4] Caillère et Hénin [5] et d'autres ont proposé une classification et une terminologie homogène des minéraux argileux.

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates (Figure I.1). Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions.

On distingue 4 niveaux d'organisation:

- ✓ Les plans sont constitués par les atomes.
- ✓ Les couches tétraédriques ou octaédriques, sont formées par une combinaison de plans.
- ✓ Les feuillets correspondent à des combinaisons de couches.
- ✓ Le cristal résulte de l'empilement de plusieurs feuillets.

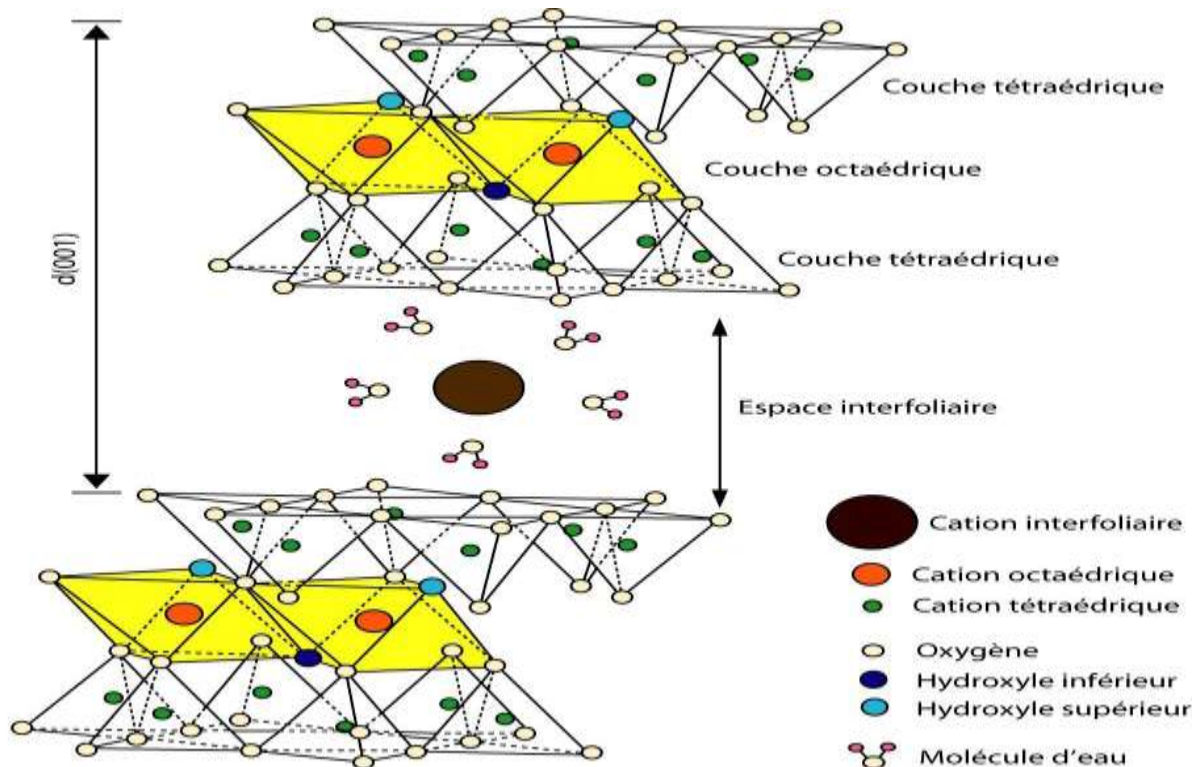


Figure I.1 : Structure générale des phyllosilicates

L'organisation structurale des phyllosilicates se base sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages tétraédriques O^{2-} (Figure I.2) et octaédriques (O^{2-} et OH^-) (Figure I.3) dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de taille variable (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}),

ces éléments s'organisent planairement pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par les cations Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent) la structure, est dénommée **dioctaédrique**, quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle **trioctaédrique**. Par ailleurs, il peut exister des substitutions iso orphiques dans les couches tétraédrique ($Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}, Fe^{3+}$) et/ou octaédrique ($Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}, Fe^{2+}$, ou $Mg^{2+} \rightarrow Li^+$). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

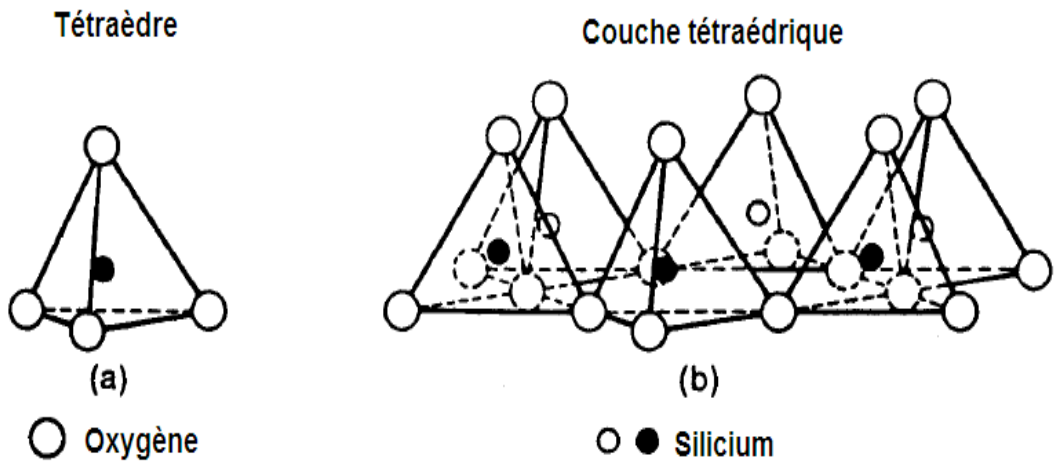


Figure I.2 : Eléments structuraux : les tétraèdres

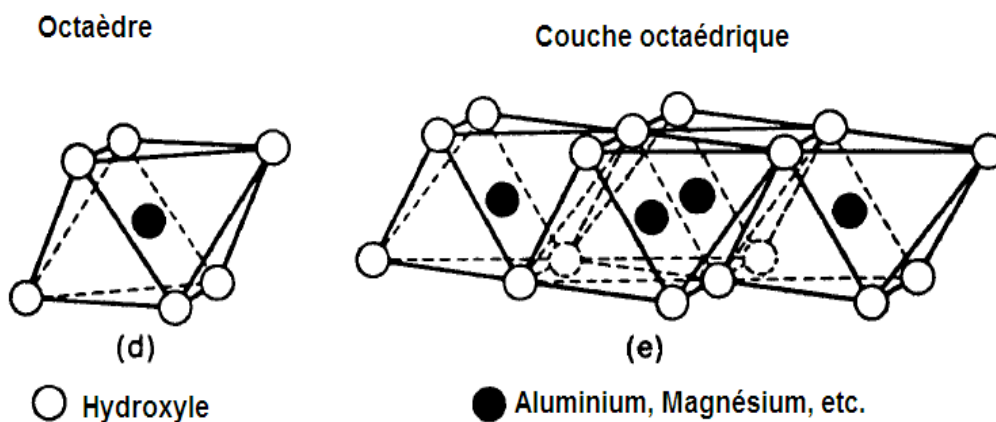


Figure I.3 : Eléments structuraux : les octaèdres

I.2.3. Classification des argiles

Les travaux de l'A.I.P.E.A. (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles) et plus tard, ceux de Pédro [6], ont permis d'aboutir à une classification (Tableau I.1) qui repose sur l'utilisation des critères suivants :

- ✓ Type de feuillets 2:1 ou 1:1
- ✓ Charge globale du feuillet et nature de cations interfoliaires

Tableau I.1 : Classification des phyllosilicates

Groupe	Nature du feuillet	Nature de la couche octaédrique	Charge du feuillet par 1/2 maille (c) et localisation	Exemples
Kaolin Serpentine	1 : 1	Dioctaédrique Trioctaédrique	c ≈ 0	Kaolinite, Dickite, Nacrite, Chrysotile, Antigorite, Lizardite
Pyrophyllite Talc	2 : 1	Dioctaédrique Trioctaédrique	c ≈ 0	Pyrophyllite, Ferripyrophyllite Talc, Willemseite
Mica	2 : 1	Dioctaédrique	c ≈ 1/IV	Muscovite, Paragonite
Mica dur	2 : 1	Trioctaédrique Dioctaédrique Trioctaédrique	c ≈ 2/IV	Phlogopite, Biotite, Lepidolite Margarite, Clintonite, Anandite
Chlorite	2 : 1 : 1 Feuillet hydroxyde	Dioctaédrique Di-Trioctaédrique Trioctaédrique	C variable/IV et feuillet hydrox	Donbassite, Cookeite, Sudoite, Clinichlore, Chamoisite, Nimite
Smectite	2 : 1	Dioctaédrique	c ≈ 0,2-0,6/IV ou VI	Montmorillonite, Beidellite
Vermiculite	2 : 1	trioctaédrique Dioctaédrique trioctaédrique	c ≈ 0,2-0,9/IV ou VI	Saponite, Hectorite, Sauconite. Vermiculite dioctaédrique Vermiculite trioctaédrique
Palygorskite Séiolite	2 : 1 Rubans		c variable	Palygorskite Sépiolite

I.3. La montmorillonite

Nous nous intéressons particulièrement à la bentonite qui est l'argile que nous avons utilisée et à sa composante principale qu'est la montmorillonite [7]. Les argiles de type bentonite ont été largement étudiées pour toutes les possibilités d'utilisation qu'elles offrent en plus de leur coût réduit même par rapport au charbon actif qui est souvent utilisé dans l'adsorption. Les bentonites sont utilisées dans de nombreux produits industriels tels que les céramiques, les peintures, les revêtements, les boues de forage et sont efficacement utilisées comme adsorbants pour de nombreux polluants dans les eaux usées en raison de leur surface spécifique élevée [8], ainsi que leurs propriétés structurales, leurs porosité leur granulométrie et leur capacité de gonflement dans l'eau, ces propriétés leur confèrent des réactions de surfaces à grand effet biogéochimique et écologique sur les sols et les eaux [9]. La montmorillonite fait partie des smectites dioctaédriques. Elle présente majoritairement des substitutions dans la couche octaédrique : typiquement, l'ion en site octaédrique est alors l'aluminium, qui est remplacé par du magnésium ou du fer. La charge négative, conséquence des substitutions isomorphes, des imperfections au sein du réseau cristallin, et de la présence de liaisons rompues en bordure des particules ou de la présence d'hydroxyles structuraux en surface, est nommée charge permanente σ_0 , et vaut environ 7 meq. \AA^{-2} . Cette charge est compensée par l'adsorption de cations sur les surfaces des minéraux, essentiellement le sodium et le calcium (Figure I.4). [10], Cependant, leur capacité d'adsorption pour des molécules organiques solubles dans l'eau, polaires, est très faible cela est dû à la nature hydrophile des surfaces minérales [8].

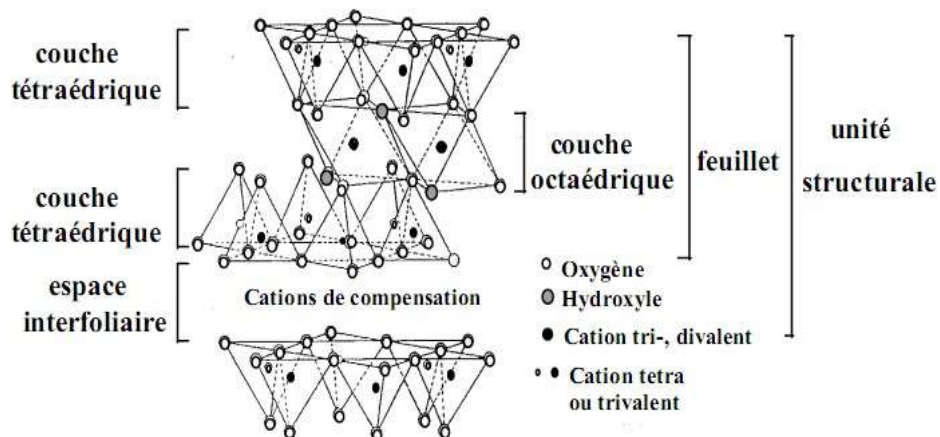


Figure I.4 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite

I.3.1. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (C.E.C.) est une mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs [11], elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle mesure, en effet, le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+}) afin de compenser la charge électrique de 100 g d'argile calcinée, à pH 7, elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq.100 g^{-1}), en général, pour les argiles présentant des cations échangeables comme par exemple la montmorillonite sodique, la C.E.C. peut être considérée comme équivalente à la charge totale présente sur la surface. Le (Tableau I.2) donne les valeurs de C.E.C. pour les principales familles argileuses [5].

Tableau I.2 : Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses

Type d'argile	Capacité d'échange cationique (meq.100g^{-1})
Smectites	80-150
Vermiculite	120-200
illite	10-40
kaolinite	1-10
Chlorite	< 10

I.3.2. La surface spécifique

La surface spécifique est l'un des paramètres physiques les plus importants dans la caractérisation des minéraux argileux, sa connaissance est très utile, car elle permet d'évaluer les propriétés de surface d'un matériau et d'estimer ses surfaces internes et externes potentiellement actives [12]. Par définition, la surface spécifique, ou aire massique, correspond à la surface totale par unité de masse du solide accessible aux atomes et aux molécules [13], dans le cas des minéraux argileux expansibles (i.e. smectites et vermiculites), la surface totale comprend deux types de surfaces, l'une externe correspondant à la somme des surfaces basales et latérales du matériau, et l'autre interne correspondant à l'espace interfoliaire, en revanche en absence de gonflement interfoliaire (i.e. minéraux argileux non-gonflants) la surface totale est uniquement égale à la surface externe du matériau la valeur de la surface spécifique de ces matériaux dépend de plusieurs facteurs, à savoir : leur taille, leur forme et leur composition minéralogique. En outre, comme il existe diverses méthodes pour déterminer la surface spécifique, la procédure de

mesure peut aussi avoir une influence importante sur les valeurs mesurées. Le (Tableau I.3) donne les valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses [14].

Tableau I.3 : Surface spécifique de quelques minéraux argileux

Minéral	Surface interne (m ² g ⁻¹)	Surface externe (m ² g ⁻¹)	Surface totale (m ² g ⁻¹)
Kaolinite	-	10-13	10-30
Illite	20-55	80-120	100-175
Smectite	600-700	80	700-800
Vermiculite	700	40-70	760
Chlorite	-	100-175	100-175

Le principe physique, universellement reconnu pour la détermination de la surface spécifique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température, l'azote (N₂ à 77 K) est le gaz le plus couramment utilisé car, aucune interaction spécifique n'intervient dans son mécanisme d'adsorption, cependant l'azote qui est un gaz neutre, ne peut pas pénétrer entre les feuillets des minéraux argileux expansibles (smectite, vermiculites), c'est la raison pour laquelle la valeur de la surface spécifique obtenue par cette méthode se réfère seulement à la surface externe du matériau. En effet, pour estimer la surface totale des minéraux argileux gonflants, on utilise la rétention des liquides polaires, tels que l'éthylène glycol et le bleu de méthylène, ces molécules sont capables de développer des interactions spécifiques avec la surface du minéral, ce qui permet leurs pénétrations dans la galerie interfoliaire et le recouvrement de la totalité des surfaces, internes et externes. Néanmoins, l'utilisation de cette méthode est un peu compliquée, car la valeur mesurée dépend de la préparation des échantillons, l'adsorbat utilisé et la nature des cations échangeables [12].

I.4. Les argiles modifiées

I.4.1. Généralités

Les argiles modifiées ou pontées sont devenues, par leur simplicité de préparation, particulièrement la montmorillonite modifiée, les adsorbants les plus utilisés ces dernières années [15]. Ces argiles sont le résultat d'un échange de cations échangeable par d'autres cations minéraux, il s'agit de pontage, ou par des cations organiques et on parle alors d'argile modifiée, dans ce dernier cas, non seulement la capacité d'adsorption augmente considérablement, mais aussi les minéraux argileux de nature hydrophile peuvent être rendus organophiles [16, 17]. On peut classer les argiles modifiées en trois grandes catégories : les complexes organo-argileux, les inorgano-argileux et les organo-inorgano-argileux.

I.4.2. les complexes organo-argileux

Les minéraux argileux sont souvent de nature hydrophile qui, par un traitement chimique peuvent être rendus organophiles, c'est-à-dire compatibles avec les composés organiques, parmi ces traitements chimiques, l'échange cationique est la méthode de modification la plus répandue. Elle consiste à échanger les cations compensateurs des minéraux argileux par des cations porteurs de chaînes alkyles, comme les ions d'alkylammonium. Cet échange conduit, en conséquence, à une augmentation de la distance basale (d_{001}), observable par la diffraction des rayons X, l'augmentation de cette distance dépend de l'organisation des chaînes hydrocarbonées résultant en grande partie de la longueur et de la concentration de ces dernières. Elle est d'autant plus importante que la longueur et la concentration des chaînes alkyles augmentent [18]. Les complexes organo-argileux possèdent un caractère hydrophobe et organophile et peuvent être utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que les pesticides, les colorants et les phénols [19, 20].

a) Paramètres influençant la modification des argiles

La modification des argiles par échange cationique dépend de plusieurs facteurs, 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).
- ✓ La concentration de l'argile dans la suspension, elle est fréquemment inférieure à 50 g.L⁻¹ [21,22].

b) Caractéristiques structurelles des argiles organophiles

La modification des minéraux argileux permet l'obtention de matériau susceptible d'être utilisé dans différentes applications telles que, parmi d'autres, l'adsorption des polluants organiques [23] et le développement des nano-composites polymères [24], les sels d'alkylimidazoliums sont les plus utilisés pour la préparation des argiles organophiles dans

ce contexte, des travaux ont démontré que l'intercalation des cations organiques peut être sous forme de mono-couche, bicouche ou pseudo-trimoléculaire accompagnée d'expansion de la distance basale, mise en évidence par la diffraction des rayons X [25].

I.4.3. 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 réalisé à partir d'hydroxydes de cations facilement hydroxylables tels que l'aluminium [26]. Plusieurs études ont rapporté l'utilisation des argiles inorganiques préparées par intercalation de polycations métalliques tels que Al_{13} pour l'adsorption de polluants organiques [27].

I.4.4. Famille des complexes inorgano-organo-argileux

Ce sont des argiles pontées mixtes, comme c'est le cas de la montmorillonite intercalée par des polycations d'aluminium et modifiées encore par co-adsorption d'un métalkylammonium ou un autre liquide ionique [28].

I.5. Les liquides ioniques

I.5.1. Généralités

La question de la définition d'un " liquide ionique " fait l'objet de nombreux débats depuis plusieurs années. Les liquides ioniques sont des sels organiques liquides se différenciant de l'ensemble des sels fondus liquides par une température de fusion inférieure à 100 °C (arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau) [29], mais un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante. Les liquides ioniques sont constitués d'un cation organique, associé à un anion organique ou inorganique de taille variable. Les cations les plus couramment utilisés sont généralement volumineux et asymétriques.

Les plus classiques sont des ammoniums ou phosphoniums quaternaires, mais de nombreux liquides ioniques sont à base de systèmes hétéroaromatiques comme les alkyropyridiniums, les triazoliums, les thiazoliums ou encore des alkyrrrolidiniums. Les plus étudiés sont les sels d'imidazoliums diversement substitués sur les atomes d'azote et de carbone (Figure I.5).

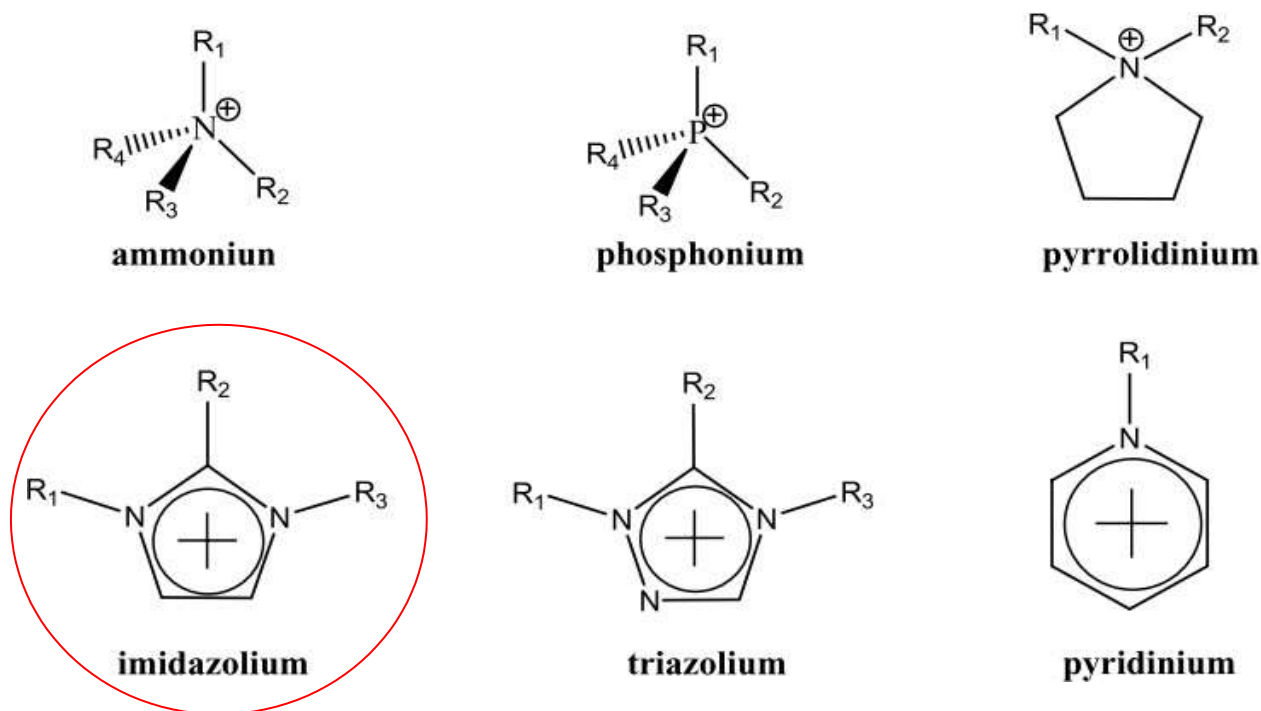


Figure I.5 : Les cations les plus utilisés pour les liquides ioniques

Les contre-ions mis en œuvre sont des anions inorganiques ou organiques. Les anions inorganiques tels que BF_4^- , PF_6^- , Cl^- , AlCl_4^- sont les plus couramment utilisés en chimie organique ou organométallique pour conférer une solubilité recherchée aux espèces ioniques. Pour ce qui est des anions organiques volumineux à charge délocalisée, les anions fluorocarboxylates $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ et les dérivés sulfoniques $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]^-$, $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$ sont également très étudiés.

I.5.2. Les sels d'imidazolium

Afin de faciliter le choix du liquide ionique (LI) suivant le type d'application, il est nécessaire de connaître les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques existants dans la littérature. Nous présenterons essentiellement des résultats tirés de la littérature pour les sels d'imidazolium.

a) Nomenclature et acronymes des LIs

La dénomination des cations imidazolium ($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{IM}$) utilisés par la suite est présentée dans le tableau suivant :

Tableau I.4 : Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations imidazoliums

Nom du cation	Acronyme	R ₁	R ₂	R ₃
1-éthyl-3-méthylimidazolium	EMIM	CH ₃	H	C ₂ H ₅
1-buthyl-3-méthylimidazolium	BMIM	CH₃	H	C₄H₉
1-hexyl-3-méthylimidazolium	HMIM	CH ₃	H	C ₆ H ₁₃
1-octyl-3-méthylimidazolium	OMIM	CH ₃	H	C ₈ H ₁₇
1-décyl-3-méthylimidazolium	DMIM	CH ₃	H	C ₁₀ H ₂₁
1,3-dibutylimidazolium	BBIM	C ₄ H ₉	H	C ₄ H ₉
1-butyl-2,3-diméthylimidazolium	BMMIM	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉

b) Synthèse des LIs

Ces dix dernières années connaissent une croissance importante du nombre de liquides ioniques synthétisés. Cependant, ils sont constitués pour la plupart d'un cation imidazolium, d'autres sont des sels de phosphonium ou de sulfonium, mais leurs synthèses sont semblables. La première étape est l'alkylation d'une amine/phosphine ou d'un sulfure pour former intermédiairement un sel. Cette étape de quaternisation de l'hétéroatome consiste en une substitution nucléophile sur un halogénoalcane, puis le sel subit une métathèse d'anions.

c) Propriétés physico-chimiques des LIs

• Point de fusion des LIs

D'après la définition d'un liquide ionique, un sel fondu est considéré comme liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100 °C. La température de fusion est influencée entre autres par la structure des ions (symétrie) et les interactions entre eux (formation de liaisons hydrogène et interactions de Van der Waals.). Pour exemple, l'influence de la symétrie du cation 1,3-dialkylimidazolium sur la valeur du point de fusion des liquides ioniques a été étudiée par Ngo *et al.* [30], ils observent une diminution du point de fusion lorsqu'il y a une forte asymétrie des substituants du cation imidazolium. Le point de fusion dépend également de la longueur de la chaîne alkyle greffée sur le cation. [31, 32, 33] Concernant l'effet de l'anion sur le point de fusion, les résultats indiquent que dans le cas des liquides ioniques constitués de cations imidazolium combinés avec des anions [CF₃SO₃]⁻ ou [N(SO₂CF₃)₂]⁻, de faibles valeurs de points de fusion sont mesurées.

Ce constat est probablement attribué à une importante délocalisation de la charge sur l'anion, et à une faible interaction par liaison hydrogène [34].

- **Stabilité thermique des LIs**

Étant donné que les liquides ioniques présentent une faible tension de vapeur, leur température maximale d'utilisation est fixée par la 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 à 400 °C. [35, 18].

- **Viscosité des LIs**

La viscosité des liquides ioniques est généralement supérieure à celle des solvants organiques conventionnels. Les valeurs de viscosité des liquides ioniques de type 1, 3 dialkylimidazolium sont comprises entre 40 à 1000 cp (centipoises) à température ambiante. La viscosité des liquides ioniques est de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de fois supérieure à celle de l'eau (1 cp à 25 °C) [36] à température ambiante. La viscosité des LIs peut aller jusqu'à des centaines de centipoises pour atteindre des viscosités comparables à celle d'une huile (1000 cP pour l'huile de silicone à température ambiante) [37].

- **Densité des LIs**

La plupart des liquides ioniques sont plus denses que l'eau avec des valeurs de densité comprises entre 1,0 et 1,6 g.cm⁻³, dans le cas des cations imidazolium, la densité diminue quand la longueur de la chaîne alkyle augmente [38] Leur densité est reliée à l'encombrement du cation et de l'anion, mais aucune règle empirique n'existe à ce jour.

- **Toxicité et biodégradabilité des LIs**

Des études de toxicité entreprises sur les liquides ioniques ont été répertoriées par Thuy Pham et al. [39] Dont les recherches montrent que dans le cas des liquides ioniques constitués du cation alkyylimidazolium, la toxicité augmente avec une élongation de la chaîne alkyle. En revanche, l'introduction d'une chaîne polaire ou d'un groupe fonctionnel réduit leur toxicité et augmente leur biodégradabilité. Il semblerait que les cations pyridinium sont plus éco-compatibles que leurs analogues imidazolium.

d) Domaines d'applications des Liquides Ioniques

Les LIs sont devenus largement utilisés dans des domaines allant de l'industrie chimique à l'alimentaire. Citons leurs rôles comme solvants dans des catalyses variées, comme

électrolytes dans des batteries [40] et comme matériaux pour dissoudre les pulpes de banane gelées [41].

Les 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 est certainement le domaine dans lequel l'évaluation des liquides ioniques est la plus avancée. L'étude des liquides ioniques dans le domaine des techniques chromatographiques et électrocinétiques est encore peu investiguée, toutefois un grand intérêt lui est porté ces dernières années [42].

Les LIs interviennent :

- ✓ Dans la synthèse des nano-objets comme les nano-fils d'argent [43]
- ✓ Dans le stockage de l'hydrogène [44]
- ✓ Dans la fonctionnalisation des nanotubes de carbones [45] et finalement en pharmaceutique pour l'extraction des composés cosmétiques et pour isoler et extraire la drogue anti-malaria des plantes.

I.6. Les colorants

I.6.1. Généralités

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 800 nm). [46] La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores, la

molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre les niveaux d'énergie propres à chaque molécule. D'une manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.) (Tableau I.5) [47].

Tableau I. 5 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Carbonyl (=C=O)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Vinyl (-C=C-)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Hydroxyl (-HO)
Sulfure (> C=S)	Alkoxy (-OR)

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (Textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I.6.2. Classification chimique des colorants

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [48].

a) Colorants azoïques

Ils ont pour chromophore le groupe -N=N-. Suivant le nombre de chromophores azoïques rencontrés dans la molécule on distingue les mono-azoïques, les bisazoïques et les poly-azoïques. La classe de ces colorants est très développée et elle comporte plus de 1000 produits commercialisés et représente 50 % environ de la production mondiale de colorants [48].

b) Colorants anthraquinoniques

Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes, avec leurs nuances bleue et turquoise, ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle >C=O sur un noyau quinonique qui est le

chromogène [48].

c) Colorants indigoïdes

Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration des jeans, de formule chimique $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

I.6.3. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application, ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation, celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. Il y a différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [49].

a) Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates. Ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [49].

b) Les colorants basiques ou cationiques

Ils sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [49].

c) Les colorants de cuve

Sont insolubles et doivent être transformés en leuco-dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés à l'image de l'indigo, pour la teinture des articles jean.

d) Les colorants directs

Contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

e) Les colorants réactifs

Contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [49].

f) Les colorants développés ou azoïques insolubles

Ils sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule, suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres, sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [49].

g) Les colorants dispersés

Ils sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de se diffuser dans les fibres synthétiques et de s'y fixer.

I.6.4. La fluorescéine, colorant modèle dans cette étude

La fluorescéine est un traceur hydrologique utilisé pour tracer les cours d'eau souterrains, les résurgences, et même les fuites. La fluorescéine dite encore uranine ($C_{20}H_{10}Na_2O_5$ ou 3H-xanthène-3-one) est une substance chimique complexe composée de deux molécules de phénols liées à un cycle pyrane lui-même relié à un acide benzoïque.

Cette substance dérivée du xanthène, acide, de couleur rougeâtre vue en transparence, est verte-fluo vue par réflexion de la lumière du jour, émet une lumière réfléchie de longueur d'onde 532 nm de fluorescence lorsqu'elle est excitée sous la lumière incidente de longueur d'onde 488 nm [50].

I.7. L'adsorption

I.7.1. Généralité

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

I.7.2. Caractéristiques de l'adsorption

a) Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 KJ.mol^{-1} et considérée comme faible : la désorption peut donc être totale.

b) Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimi-sorption est essentiellement irréversible et lente, très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 KJ .mol^{-1} : la désorption est difficile.

L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire, car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multi-moléculaires, de manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide.

c) Comparaison entre les deux types d'adsorption

L'étude comparative entre les deux types d'adsorption selon les interprétations théoriques qui peuvent justifier les résultats expérimentaux des travaux effectués sont résumés dans le (Tableau I.6) [51].

Tableau I. 6 : Comparaison des deux types d'adsorption

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Liaisons	Van Der Waals	Chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	4.18 à 41.8 Kj .mol ⁻¹	> 41.8 Kcal .mol ⁻¹
Processus de désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide	Lente
Formation de couche	Multicouches	Monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

I.7.3. Facteurs affectant l'adsorption

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

a) Propriétés de l'adsorbât

Le taux d'adsorption augmente lorsque:

- ✓ La polarité diminue
- ✓ La concentration de l'adsorbât 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).

I.7.4. L'adsorption : approche quantitative

a) Isotherme d'adsorption en batch

L'adsorption comme tout processus de transfert est régie par un mécanisme d'échange entre les phases mises en présence. Le mécanisme d'adsorption dépend des caractéristiques physico-chimiques du système et des conditions opératoires du procédé. Il fait appelle au potentiel des forces motrices, au gradient de concentration et au coefficient de diffusion dans les pores [52].

b) Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient généralement à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption. La quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant q_e en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_e est calculée à l'aide du bilan matière. Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produits fixés. La quantité de produits adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{I.1})$$

Où:

q_e : la quantité de polluant par unité de masse d'argile ($\mu\text{mol.g}^{-1}$, $\mu\text{g.g}^{-1}$ ou mg.g^{-1}). C_0 : la concentration initiale ($\mu\text{mol.L}^{-1}$, $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou mg.L^{-1})

C_e : la concentration résiduelle à l'équilibre ($\mu\text{mol.L}^{-1}$, $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou mg.L^{-1})

V : le volume de l'adsorbat. m : la masse de l'adsorbant (g).

1.7.5. Classification des isothermes d'adsorption

Plusieurs chercheurs ont proposé des modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérés comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées [53]. Ces classes sont représentées sur la (Figure I.6). Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes :

- ✓ la forme de l'isotherme,
- ✓ l'existence de paliers sur les isothermes,
- ✓ le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire),
- ✓ l'orientation des molécules adsorbées.

a) Les isothermes de type C

Les courbes sont sous forme de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que

le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution K_d ($L.kg^{-1}$) [53] elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores.

b) Les isothermes de type L

Le modèle de Langmuir " standard ", indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles [54]. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [53].

c) Les isothermes de type H

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L, ce cas, est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

d) Les isothermes de type S

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non-polaires sont un cas typique, ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative [53].

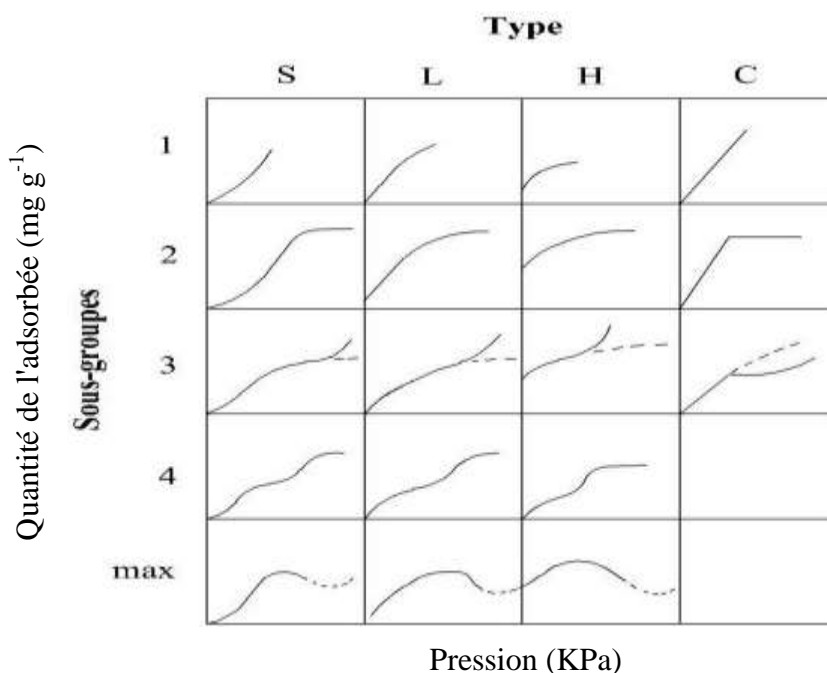


Figure I.6 : Classification des isothermes d'adsorption

I.8. Modèles mathématiques en corps pur

I.8.1. Isothermes de Langmuir

La théorie proposée par Langmuir repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules de gaz sur une surface plane : Il n'y a pas d'accumulation des molécules, les molécules sont continuellement « bombardées » sur la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se mettent en place [55]. C'est un modèle simple qui est basé sur les hypothèses suivantes l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée) et chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée. L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées). Il est applicable à l'adsorption mono-moléculaire du soluté à la surface de l'adsorbant à l'équilibre.

$$q_e = q_m \frac{K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (I.2)$$

où :

q_e : est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg.g^{-1})

c_e : est la concentration de soluté à l'équilibre (mg.g^{-1})

Les paramètres q_m (mg.g^{-1}) et K_L (L.mg^{-1}) représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption (Constante de Langmuir). Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m \cdot K_L} \right) \cdot \left(\frac{1}{c_e} \right) + \left(\frac{1}{q_m} \right) \quad (I.3)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $\frac{1}{q_m \cdot K_L}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_m}$, ce qui permet de déterminer les deux paramètres d'équilibre q_m et K_L .

I.8.2. Isothermes de Freundlich

Dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption énergétiquement différents), on utilise le modèle d'adsorption de Freundlich qui ne repose sur aucune théorie particulière :

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule empirique est :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (I.4)$$

où :

K_F ($L \cdot mg^{-1}$) et n (sans dimension) étant deux constantes ($n < 1$).

K_F est un paramètre lié essentiellement à la capacité maximale, et n est un paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement. La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I.5) en $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ permettent de déterminer K_F et n .

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (I.5)$$

I.9. Cinétique d'adsorption en phase liquide

La cinétique d'adsorption, exprimée en terme de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption. À cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Trois cas de figure peuvent se présenter :

- Le matériau solide adsorbant est non poreux et il aura une adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.
- Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles, la vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
- Le matériau poreux est complexe avec la présence de pores de tailles différentes (micro-méso-macropores), la vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection-dispersion dans les méso et macropores.

Parmi les modèles de cinétique d'adsorption il y a les modèles basés sur :

- ✓ la composition des milieux où la vitesse de sorption à un instant t est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant t et son état à l'équilibre.
- ✓ sur la diffusion, la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire, nous présentons ci-dessous quelques modèles de cinétique d'adsorption.

I.9.1. Modèle basé sur la composition des milieux

a) Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du premier ordre connu par l'équation de Lagergren [56], est basé sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t , la loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (I.6)$$

avec :

q_e : est la quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg.g^{-1}),

t : est le temps de contact (min),

q_t : est la quantité d'adsorbat à un instant t par gramme d'adsorbant (mg.g^{-1}),

k_1 : est la constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (I.6) donne l'équation(I.7):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (I.7)$$

b) Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [57]. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. Ce modèle, est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (I.8)$$

L'intégration de l'équation (I.8) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (I.9)$$

avec :

K_2 : est la constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre ($\text{g mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$),

q_e : est la quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg.g^{-1}).

Le tracé de $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps t donnera une droite de pente $\frac{1}{q_e}$ et de l'ordonnée à

l'origine $\frac{1}{K_2 q_e^2}$. Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente K_2 et la capacité d'adsorption du matériau à l'équilibre q_e .

I.9.2. Modèles basés sur l'énergie des liaisons

Le modèle de diffusion intra-particule est proposé par Weber et Morris [58, 59], la molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. Il est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = K_{int} t^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.10})$$

où:

K_{int} : est la constante de la diffusion intra-particule en ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$), elle est déduite à partir de la pente de la partie linéaire de l'équation précédente (Equation I.10).

I.10. Conclusion

Cette étude bibliographique a montré que les argiles sont un assemblage de plusieurs minéraux argileux. Ces derniers sont des matériaux complexes dont il existe de nombreuses familles classées en fonction de la nature et de la composition de leurs feuillets élémentaires ainsi que de la façon dont ces feuillets s'empilent, ces matériaux jouent un rôle important aussi bien dans les applications traditionnelles qu'industrielles. Cette étude a souligné aussi les avantages des liquides ioniques, pour leurs utilisations dans les procédés industriels et surtout le domaine de la modification des argiles, et rappellent les caractéristiques structurales, de colorants ainsi que d'adsorption déjà connues sur les argiles et les montmorillonites en particulier.

Chapitre II

Matériels et méthodes

II.1.Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter les techniques analytiques utilisées. Nous présenterons en premier lieu, les techniques expérimentales de caractérisation des solides telles que la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge (IR). En deuxième lieu, nous évoquerons aussi les techniques de caractérisation des colorants et de dosage des solutions, en l'occurrence la spectrométrie UV-visible et la spectroscopie de fluorescence (la fluorimétrie).

II.2.Méthodes de caractérisation des argiles

La caractérisation des matériaux argileux (montmorillonite homoionique et intercalée) utilisés dans cette étude est faite par l'utilisation de plusieurs techniques décrites ci-dessous.

II.2.1.Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...) du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques. Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientée sous un angle $2\theta_{hkl}$ par rapport au faisceau incident (Figure II.1). Ceci se traduit dans le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction $2\theta_{hkl}$, par l'observation de raies à partir desquelles peuvent être déterminées les distances réticulaires d_{hkl} , caractéristiques d'un composé donné, à l'aide de la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

où :

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

n : est l'ordre de la diffraction (nombre entier).

d_{hkl} : est la distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller.

θ_{hkl} : est l'angle de diffraction.

L'indexation des différents pics de diffraction du diagramme de rayons X permet de déterminer les phases cristallines présentées en se référant aux fiches ATSM (American Society, for Testing Materials) appelées aussi J.C.P.D.S. [60] Dans le cadre de nos études, les échantillons ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre Philips X-Pert, avec une longueur d'onde de la raie K_{α} du cuivre égale à 1,54056 Å.

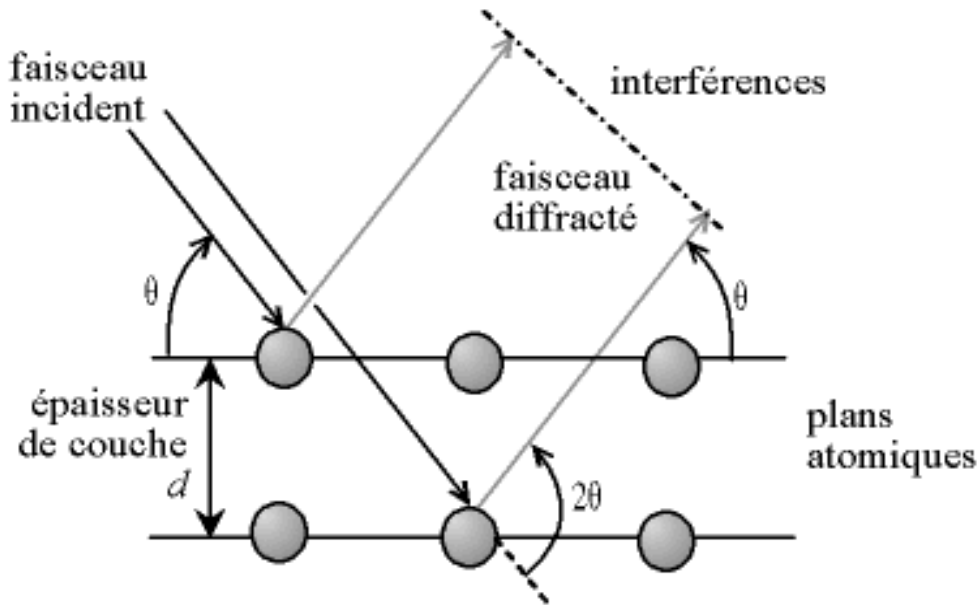


Figure II.1 : Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires

II.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales, elle résulte du changement des états vibrationnels et rotationnels d'une liaison moléculaire fournit des informations précieuses sur les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux [61,62]. Le spectre infrarouge est donc porteur d'information sur la nature des liaisons chimiques caractéristiques des matériaux, il permet d'identifier des composés organiques, d'analyser la présence d'espèces adsorbées ou intercalées, ou encore d'étudier l'évolution d'un matériau en fonction d'un paramètre expérimental [63].

Les spectres ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier Spectromètre Nicolet-560 (Thermal Nicolet Co, USA). Le domaine spectral étudié s'étend de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . La préparation des échantillons consiste à mélanger quelques milligrammes (2 mg) de capsules séchées préalablement et finement broyées avec 200 mg de KBr. Le mélange est compressé sous vide à température ambiante, à l'aide d'une pastilleuse.

II.3. Méthodes de dosage des solutions et de caractérisation de colorant

Plusieurs techniques ont été utilisées dans ce travail pour les mesures d'absorptions des solutions, et d'autre part pour l'étude d'impact des argiles sur les propriétés photo-

physiques de colorant à savoir la spectrométrie UV-visible et la spectroscopie de fluorescence (la fluorimétrie).

II.3.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

Cette technique pour connaître le taux d'absorption des solutions pour les échantillons d'argile, il est nécessaire de connaître leurs spectres d'absorption dans le proche ultraviolet-visible. Pour déterminer ces spectres d'absorption, un montage expérimental a été conçu au laboratoire, toutes les expériences d'absorption effectuées ont été réalisées au laboratoire " des Sciences Fondamentales de l'Université de Laghouat". Il permet de mesurer l'absorption de composés organiques dissous dans l'eau.

a) Principe de la Spectrométrie UV-Visible

La spectroscopie UV-visible est une technique spectroscopique mettant en jeu des photons dont les longueurs d'onde se situent dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm-400 nm), du visible (400 nm-800 nm) ou du proche infrarouge (800 nm-1400 nm).

C'est une technique basée sur la capacité de certaines molécules à adsorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Elle est généralement utilisée pour déterminer l'entité quantitative des métaux de transition et les composés organiques fortement conjugués en utilisant la loi de Beer-Lambert. Cette technique consiste à mesurer l'intensité de la lumière (I) passant au travers d'un échantillon et de la comparer à l'intensité (I_0) de la lumière passant dans un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour l'échantillon, dans une cuve identique (Figure II.2).

Le rapport $\frac{I}{I_0}$, appelé la transmittance T , est habituellement exprimé en pourcent (%).

L'absorbance A est exprimée à partir de la transmittance : $A = -\log(T)$, la fonction qui relie l'absorbance à la longueur d'onde de la lumière utilisée constitue le spectre électronique de la substance utilisée. L'intensité et le positionnement des différentes bandes d'absorption observées sur ce spectre sont caractéristiques des structures électroniques particulières des divers groupements contenus dans le produit analysé, ces groupements sont appelés chromophores et sont responsables de l'absorption électronique. L'absorption d'énergie est quantifiée et résulte du passage des électrons de l'état fondamental vers un état excité d'énergie supérieure.

b) Mesure du coefficient d'absorption molaire

Le coefficient d'absorption molaire ε ($L. mol^{-1}.cm^{-1}$) est dépendant de la longueur d'onde. En utilisant la loi de Beer-Lambert, on l'obtient l'équation :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon.l.c \quad (\text{II.2})$$

où:

A: est l'absorbance (sans unité), I_0 et I sont les intensités lumineuses avec les cellules remplies respectivement avec de l'eau distillée et avec une solution aqueuse du composé à étudier.

l : est la longueur de la cellule, exprimée en cm.

c : est la concentration du composé en solution (mol.L^{-1}).

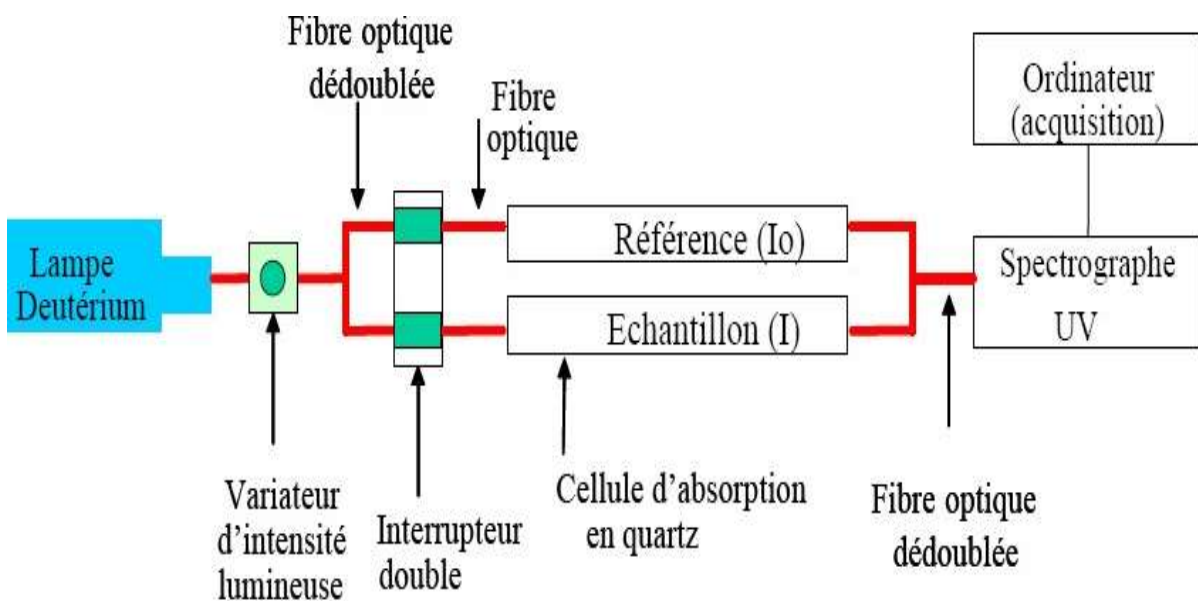


Figure II.2 : Schéma de principe de la spectroscopie d'absorption UV-visible

II.4.Principes des durées de vies de fluorescence

La fluorescence moléculaire est l'émission d'un photon lorsqu'une molécule excitée retourne à son état fondamental. Ce phénomène physique est connu depuis bien longtemps avant les travaux de Stocks [64].

Outre l'intensité de fluorescence, la longueur d'onde d'émission et le rendement quantique, une des caractéristiques les plus importantes de la fluorescence est la *durée de vie* de fluorescence. Elle est définie comme le temps entre l'excitation de la molécule et l'émission d'un photon de fluorescence. Les durées de vie de fluorescence dépendent non seulement de la molécule émissive, mais aussi de son milieu physique environnant et des interactions avec d'autres molécules. De ce fait, elles sont devenues un outil d'étude précieux de systèmes chimiques et biologiques. Les durées de vie peuvent, par exemple,

servir à étudier les interactions entre deux protéines, à mesurer des distances intramoléculaires ou à analyser le changement conformationnel d'une molécule. D'ailleurs, le nombre d'applications des *durées de vie* de fluorescence dans des domaines de la biologie, chimie et médecine ne cesse de croître [65, 66].

II.4.1. Phénomène physique de la fluorescence

Pour une meilleure compréhension du phénomène physique de la fluorescence, il est utile de regarder les processus ayant lieu au niveau de la mécanique quantique. Ils mettent en évidence que les caractéristiques de la fluorescence dépendent du milieu chimique et physique de la molécule fluorescente ainsi que des interactions avec les molécules environnantes. Cette forte sensibilité est à l'origine du rôle de *sonde* que peut jouer la fluorescence apportant ainsi des informations sur *le micro-environnement de la molécule émissive* et la dynamique moléculaire.

a) Composés fluorescents

Tout composé capable d'émettre de photons de fluorescence est un fluorophore. On distingue les fluorophores intrinsèques naturellement présents, comme le tryptophane, la quinine et la tyrosine et les fluorophores extrinsèques utilisés pour marquer des molécules non-fluorescentes. Pour l'étude des processus moléculaires, les fluorophores intrinsèques sont idéaux, mais malheureusement très rares. Pourtant, il est possible d'attacher des fluorophores extrinsèques, comme *la fluorecéine*, la rhodamine ou l'érythrosine, à des molécules non-fluorescentes par une simple réaction chimique.

b) Durées de vie de fluorescence

Comme susmentionnée, la fluorescence est en compétition avec de nombreux autres processus moléculaires comme des interactions avec des molécules avoisinantes ou des processus de désexcitation non-radiatifs. Le *rendement quantique de fluorescence* mesure l'efficacité relative de la fluorescence par rapport aux autres processus non-radiatifs. Il est défini comme la part de molécules excitées qui retournent à l'état fondamental S_0 avec émission de photons de fluorescence. Le rendement quantique est ainsi d'autant plus élevé que la fluorescence est la voie de désexcitation préférée, c'est le cas lorsque la fluorescence est plus rapide que les processus alternatifs. Puisqu'un seul photon absorbé ne peut causer l'émission que d'un seul photon, le rendement quantique est toujours inférieur ou égal à 1. *Le déclin de fluorescence* $I(t)$ décrit l'évolution temporelle de la concentration de molécules fluorescentes dans l'état excité depuis le moment d'excitation. En général, le déclin de fluorescence d'une molécule est exponentiel, de la forme :

$$I(t) = \alpha e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\text{II.3})$$

où:

α : est une constante réelle,

τ : est la durée de vie de fluorescence de la molécule représente la durée moyenne de séjour de la molécule dans un état excité avant son retour à l'état fondamental par émission d'un photon de fluorescence. La durée de vie de fluorescence de la molécule, représente la durée moyenne de séjour de la molécule dans un état excité avant son retour à l'état fondamental par émission d'un photon de fluorescence. La durée de vie de fluorescence est une des caractéristiques les plus importantes de la fluorescence. On se rappelle que l'émission de fluorescence est un phénomène aléatoire d'instant quand la molécule émet son photon. Ainsi, la fonction de déclin $I(t)$, si elle est normalisée, représente la densité de probabilité de la durée pendant laquelle la molécule demeure en état excité avant émission d'un photon de fluorescence. La distribution de la durée de vie d'une molécule est alors une loi exponentielle. Un modèle plus général, et très répandu, du déclin de fluorescence est le modèle multi-exponentiel donné par :

$$I(t) = \sum_i \alpha_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (\text{II.4})$$

Les paramètres α_i et τ_i peuvent avoir des significations physiques directes ou indirectes. Par exemple, dans un mélange de plusieurs fluorophores, les paramètres τ_i correspondent aux durées individuelles de vie de fluorescence.

La durée de vie de fluorescence désigne le temps moyen dont dispose le fluorophore pour interagir avec d'autres molécules ou diffuser dans son environnement.

- **Facteurs affectant la durée de vie de fluorescence**

Des nombreux facteurs sont susceptibles d'affecter la durée de vie de fluorescence d'une molécule et le rendement quantique. On peut distinguer plusieurs mécanismes d'inhibition de la fluorescence.

- ✓ Lors de l'inhibition dynamique, le fluorophore se désexcite pendant la collision avec une molécule de solvant l'inhibiteur. On peut citer comme exemples d'inhibiteurs l'oxygène, des halogènes, des amines et l'acrylamide
- ✓ Une autre forme est l'inhibition statique où le fluorophore forme un complexe non-fluorescent avec un inhibiteur lorsque le fluorophore se trouve en état fondamental.

- ✓ En outre, il y a des mécanismes banals qui inhibent la fluorescence comme l'atténuation de la lumière incidente par des fluorophores eux-mêmes ou par d'autres substances
- ✓ Les paramètres physiques et chimiques qui caractérisent le micro-environnement d'une molécule et qui peuvent affecter sa fluorescence, sont entre autres, le pH, la pression, la viscosité, la température, le potentiel électrique, la présence d'ions et la polarité
 - **Applications des durées de vie de fluorescence**

La polyvalence des durées de vie de fluorescence a abouti à des applications nombreuses et très variées. Les exemples qui suivent sont choisis de manière aléatoire et cette liste ne prétend pas être exhaustive. L'objectif est de donner une idée de l'importance et de la polyvalence des durées de vie de fluorescence en chimie, et en biologie.

- ✓ **Mesure de distances moléculaires:**

Un problème fréquent en chimie des protéines et des polymères est l'identification des distances entre deux sites spécifiques d'une molécule.

- ✓ **Imagerie microscopique de durées de vie de fluorescence:** en anglais "Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy **F.L.I.M.**", permet d'analyser l'hétérogénéité d'un tissu organique ou d'un autre matériau en fournissant des images microscopiques où chaque pixel représente la durée de vie de fluorescence locale dans le matériau. Les différentes durées de vie s'expliquent par l'effet du micro-environnement sur le fluorophore distribué dans le matériau hétérogène et éclairent sur la localisation de modifications chimiques ou physiques. **Le FLIM** est un moyen robuste d'acquisition d'informations spatiales sur le micro-environnement d'un fluorophore.

- ✓ **Rotations moléculaires** : en chimie des protéines, des membranes et des polymères, il est important de connaître la vitesse de rotation de certaines parties de molécule. Afin d'observer ce mouvement, un fluorophore est attaché rigidement à la partie en question de sorte qu'il suive le mouvement de la molécule. Ensuite, le fluorophore est excité avec de la lumière polarisée, et les durées de vie associées à la lumière polarisée parallèlement et perpendiculairement par rapport à la lumière incidente sont observées. Ceci permet de déterminer la vitesse de rotation de la molécule dans des directions différentes.

II.4.2. Spectroscopie de fluorescence

La spectroscopie de fluorescence, ou la fluorimétrie, fait référence à toute technique mesurant des caractéristiques de fluorescence en utilisant une source lumineuse pour

exciter l'échantillon. Des appareils qui mesurent la fluorescence sont appelés des fluorimètres, et on distingue deux types de méthode de mesure. *La spectrofluorimétrie stationnaire* se fonde sur une source lumineuse constante pour mesurer l'intensité de la fluorescence et des longueurs d'onde d'émission [67], à l'opposé, *la fluorimétrie résolue en temps*, quant à elle, vise à déterminer *les durées de vie* (τ) de fluorescence en mesurant la dépendance temporelle de l'émission de fluorescence d'un échantillon par rapport à l'excitation lumineuse [68]. En général, des techniques résolues en temps fournissent beaucoup plus d'informations sur des processus intra et intermoléculaires que la spectrofluorimétrie stationnaire, il est par exemple possible, que deux fluorophores aient le même spectre d'émission, alors que leurs durées de vie de fluorescence sont différentes. Puisque la fluorimétrie résolue en temps est généralement plus puissante, nous ne considérerons que ce type de technique dans la suite.

L'échelle de temps très courte de la fluorescence nécessite des dispositifs optiques et électroniques très performants afin de mesurer l'émission de fluorescence résolue en temps. En effet, c'est un défi technique de déterminer avec précision des temps aussi courts que quelques nanosecondes. En fluorescence résolue en temps, il y a deux approches très répandues pour déterminer des *durées de vie* :

- ✓ La fluorimétrie de phase, fondée sur des mesures dans l'espace des fréquences.
- ✓ La fluorimétrie impulsionnelle où les mesures sont dans l'espace des temps, encore appelée le T.C.S.P.C. (*Time-Correlated Single Photon Counting*).

Les deux techniques sont basées sur l'observation de la relation entre l'excitation et la réponse de fluorescence de l'échantillon afin d'en déduire les durées de vie de fluorescence. Outre ces deux méthodes, il existe d'autres techniques de mesure comme des caméras à balayage de fente, des méthodes basées sur le phénomène de l'up-conversion, ou des techniques stroboscopiques.

II.5.Comptage de photon unique (Time-Correlated Single Photon Counting)

La technique time-correlated single photon counting (T.C.S.P.C.) consiste en l'éclairage périodique de l'échantillon par une très brève impulsion lumineuse et la mesure de l'intervalle de temps entre l'impulsion et la détection de photons de fluorescence. Après un grand nombre d'impulsions, on obtient un histogramme de la distribution de probabilité des durées de vie de fluorescence [69].

Le cœur de la technique (TCSPC) est le convertisseur temps-amplitude, c'est-à-dire le T.A.C., en anglais " time-to-amplitude converter ", qui joue le rôle de chronomètre et permet de mesurer des durées plus courtes que la picoseconde avec beaucoup de précision. La (Figure II.3) décrit le schéma de principe de la technique TCSPC standard. D'après ce diagramme, l'expérience est effectuée comme suit :

Au début d'un cycle d'excitation, la source lumineuse émet une impulsion très brève et le faisceau est divisé en deux. La partie principale du faisceau traverse quelques dispositifs optiques comme des filtres et des mono-chromateurs, afin de sélectionner une unique longueur d'onde d'excitation qui est appropriée pour exciter l'échantillon. L'autre partie du faisceau est envoyée directement au TAC.

Ce signal de la lampe est interprété par le TAC comme le signal de départ et définit ainsi le temps 0. Quand le signal de départ est reçu, le TAC démarre le chargement d'un condensateur.

Quand les molécules excitées émettent des photons de fluorescence, la lumière traverse d'abord des filtres optiques afin de séparer les photons de fluorescence de la lumière incidente et de sélectionner une longueur d'onde spécifique. Ainsi, dans le cas idéal, seuls des photons provenant de la fluorescence arrivent sur le détecteur.

Comme l'énergie d'un photon est très faible, il est nécessaire de l'amplifier en un signal électrique mesurable au moyen d'un photomultiplicateur.

Le signal mesurable est ensuite transmis au TAC, ici le chronomètre. Le signal arrivant est interprété comme le signal d'arrêt qui provoque la décharge du condensateur. Le voltage émis par le TAC est proportionnel à la durée entre les signaux de départ et d'arrêt. Après la digitalisation du voltage, l'analyseur multicanaux incrémente d'une unité le contenu de la mémoire du canal correspondant à la valeur digitale de la durée mesurée.

L'expérience est répétée de très nombreuses fois afin de construire un histogramme qui permet de déduire les durées de vie de fluorescence par une méthode d'analyse appropriée.

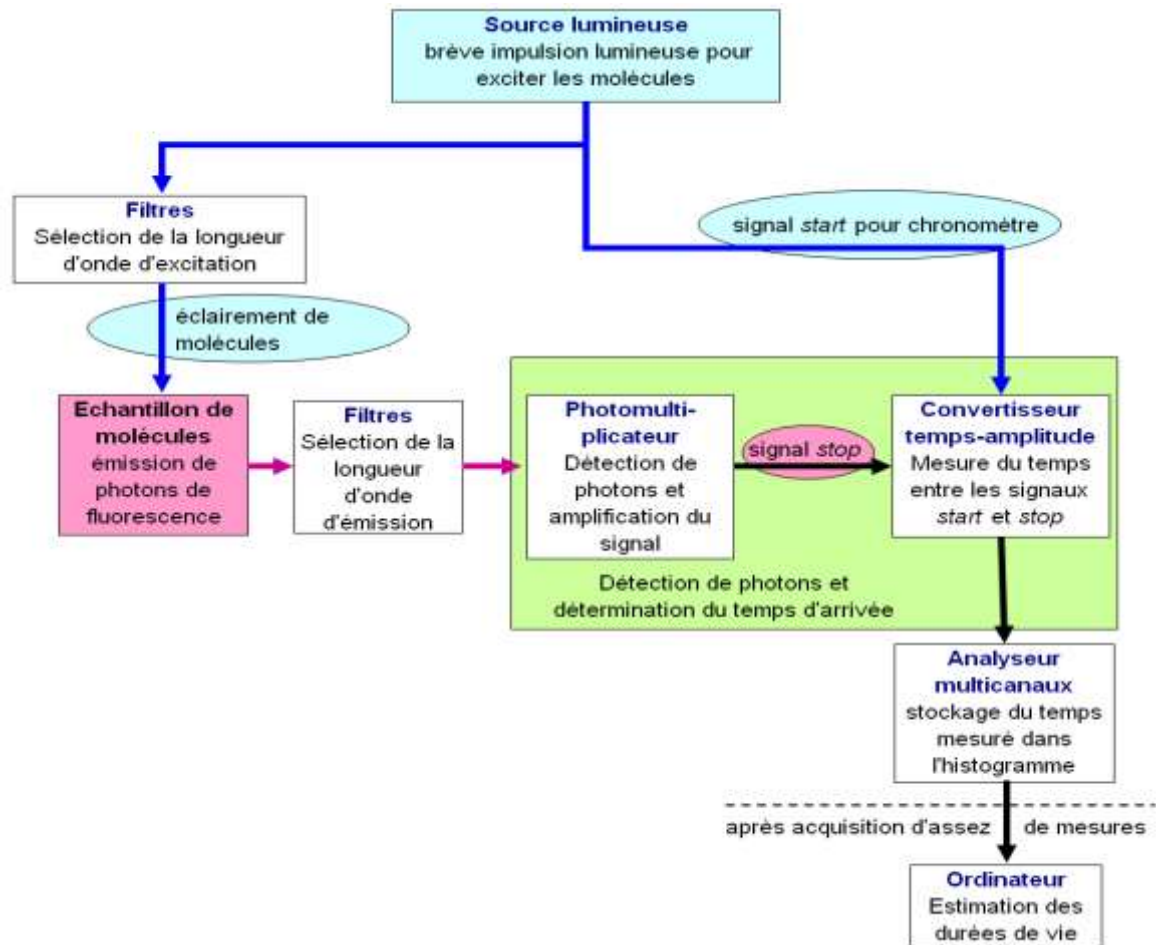


Figure II.3 : Schéma de la technique TCSPC standard

II.6. Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre les principes des techniques expérimentales qui permettent d'étudier le phénomène d'adsorption. Dans une autre partie, nous avons utilisé la diffraction des rayons X et la spectrométrie IR afin de vérifier si les échantillons préparés correspondaient bien à ce que nous attendions. À côté de ces deux techniques de caractérisation, nous avons consacré une description détaillée de la méthode T.C.S.P.C, qui est une des techniques standards de mesure de durées de vie de fluorescence, le phénomène de fluorescence est d'abord brièvement exposé et quelques applications mettent en évidence l'importance des durées de vie de fluorescence en science, notamment en chimie et en biologie.

Chapitre III

Préparation des échantillons

III.1.Introduction

La première étape de nos travaux expérimentaux consiste à obtenir par purification et échange de cation une argile débarrassée de ses impuretés et ne présentant dans la mesure du possible un seul cation échangeable. Dans notre étude, il s'agit plus particulièrement des cations issus de métaux alcalins. Une fois ces argiles dites " homoionique " obtenues, nous nous efforcerons de les caractériser afin de déterminer leur composition chimique et leur formule brute. Cette première analyse devrait nous dire si après l'échange nous sommes bien en présence d'une argile homoionique. Ensuite, une caractérisation par DRX et IRTF sera effectuée afin de montrer si le traitement des argiles ne détruit pas leurs structures.

Nous présenterons dans ce chapitre dans un premier temps la méthode de purification des argiles ainsi que l'échange des cations compensateurs. Dans un second temps, nous caractériserons les argiles obtenues afin d'obtenir leur composition chimique et leurs structures.

III.2. Préparation et caractérisations des échantillons étudiés

III.2.1.Définition de l'échantillon

Nous avons utilisé une montmorillonite de Wyoming provenant du gisement de Crook Country, Wyoming, USA (University, 915 West State Street, West Lafayette, source Clay Minerals Repository, SWy-2). Celle-ci souvent utilisée comme échantillon de référence dans les études se rapportant aux montmorillonites.

A l'état naturel notre montmorillonite comporte la formule cristallo-chimique de la maille entière : $[\text{Si}_{7,89} \text{Al}_{3,34} \text{Fe}_{0,42} \text{Mg}_{0,56} \text{Ca}_{0,52} \text{Na}_{0,14} \text{K}_{0,01}]$, [70]. Cette argile développe une surface spécifique de $31,82 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et une capacité d'échange cationique (CEC) égale à $0,75 \text{ mEq} \cdot \text{g}^{-1}$ [71].

La montmorillonite est préparée selon le protocole expérimental standard rigoureux qui se déroule en deux étapes successives. La première est une simple extraction de la fraction argileuse de la bentonite correspondant à la montmorillonite suivie d'une phase d'homoionisation du produit afin d'obtenir un seul contre-ion dans tout l'échantillon.

III.2.2.Purification de l'argile brute

Pour bien caractériser un phyllosilicate, il faut séparer la fraction argileuse ($< 2 \mu\text{m}$) des autres phases des minéraux accessoires (quartz, carbonates, feldspath, ...). La séparation de cette fraction a été faite suivant la méthode classique, basée sur le principe de

sédimentation [72] différentielle (loi de Stokes) de l'argile et des phases plus denses et plus grossières qui constituent les impuretés. De plus, un échange cationique a été fait pour rendre l'argile homoionique.

La procédure de purification, mise au point dans le cadre de cette étude, a mis en jeu la suite des opérations suivantes :

Une prise de masse 20 grammes d'argile a été totalement dispersées dans un litre d'eau distillée. Dans le mélange ainsi formé, l'agitation est maintenue pendant 2 heures tandis que le pH est ajusté à 8 par quelques gouttes d'une solution 0,5 M de NaOH. On porte justement le pH à 8 pour tenter de réduire au maximum le phénomène de floculation.

En suite, la suspension est versée dans une éprouvette à pied d'un litre où elle est laissée au repos pendant une nuit environ.

Les 400 cm^3 situés dans la partie supérieure du liquide dans l'éprouvette contiennent les particules de taille inférieure à $2 \mu\text{m}$. Ils sont prélevés par siphonnage. Les opérations de prélèvement sont arrêtées lorsque surnageant apparaît presque transparent. Le culot de la fraction fine de l'argile est enfin récupéré à l'aide d'une spatule à l'issue de centrifugation. Cette façon les argiles sont débarrassées des impuretés, les conditions de sédimentation sont donc meilleures lorsque la suspension est laissée au repos plus longtemps. Cette méthode est basée sur la loi de Stokes qui relie la taille des particules à leur vitesse de sédimentation [72] :

$$V_{\text{séd}} = \frac{2}{9} \cdot \frac{g r^2}{\eta} (\rho - \rho_0) \quad (\text{III.1})$$

où;

r : est le rayon de la particule supposée sphérique,

ρ : est la masse volumique de la particule ($\rho_{\text{Wyoming}} = 2,6 \text{ g.cm}^{-3}$),

ρ_0 : est la masse volumique de l'eau (20 °C, 1 g.cm^{-3}),

η : est la viscosité de l'eau (20 °C, $\eta = 10^{-2}$ poises).

On peut écrire $V_{\text{séd}} = k r^2 \text{ (cm s}^{-1}\text{)}$ à $T=20^\circ\text{C}$, ce qui conduit à la formule pratique donnant le diamètre des particules.

$$d = 10^2 \sqrt{V_{\text{séd}}} \quad (\text{III.2})$$

Précisons, toutefois que, dans le cas des argiles, la notion de diamètre n'a guère de sens puisque les particules, ne sont pas sphériques.

L'information n'est donc qu'approximative en ce qui concerne leurs dimensions. Cependant pour les éléments ayant la même forme, le principe de la séparation reste valable, elle se fait suivant la taille des particules. De ce fait, le prélèvement se fait en réalisant un écoulement lent pour éviter la formulation d'une zone tourbillonnaire et donc l'aspiration de particules plus grosses.

Dans ces conditions 20g de produit de départ conduit environ à 3 g d'argile dont les grains ont un diamètre d'ordre de $2 \leq \mu m$, (Figure III.1).

On répète plusieurs fois le protocole afin d'obtenir une quantité plus importante de produit. La méthode de décantation utilisée, si elle n'élimine pas la totalité des impuretés, en diminue notablement la concentration.

III.2.3. Échanges des cations compensateurs

Nous avons étudié une montmorillonite homoionique $Mt-Li^+$, $Mt-Na^+$, $Mt-K^+$, $Mt-Rb^+$ et $Mt-Cs^+$. La préparation de ces échantillons que nous avons développés [73], nécessite de procéder à l'échange des cations contenu initialement dans l'argile par les cations voulus. Pour ce faire nous avons dispersés 10 grammes d'argile prétraite dans un litre d'une solution saline 1 M, MCl (M = Li, Na, K, Rb et Cs) (Tableau III.1), la suspension est agitée pendant 4 heures, puis centrifugée durant 15 minutes à 9000 tr.min^{-1} , cette opération est répétée trois fois (Figure III.2).

Afin d'optimiser l'échange, l'argile est ensuite rincée plusieurs fois afin retirer l'excès de sel. Nous avons utilisé, on compte de la disparition des ions de chlorures dans l'eau de lavage et de ce fait nous indiquons que l'excès de sel est retiré.

L'argile est ensuite séchée dans une étuve à $80 \text{ }^\circ\text{C}$, puis broyée finement avec un mortier.

Tableau III.1 : Formules et fournisseurs des sels des métaux alcalins utilisés

Réactifs	Formule	Fournisseur	Pureté
Chlorure de Lithium	LiCl	Acros organics	99%
Chlorure de sodium	NaCl	Acros organics	99%
Chlorure de potassium	KCl	Sigma-Aldrich	99%
Chlorure de rubidium	RbCl	Sigma-Aldrich	99.8%
Chlorure de césium	CsCl	Fluka	99%

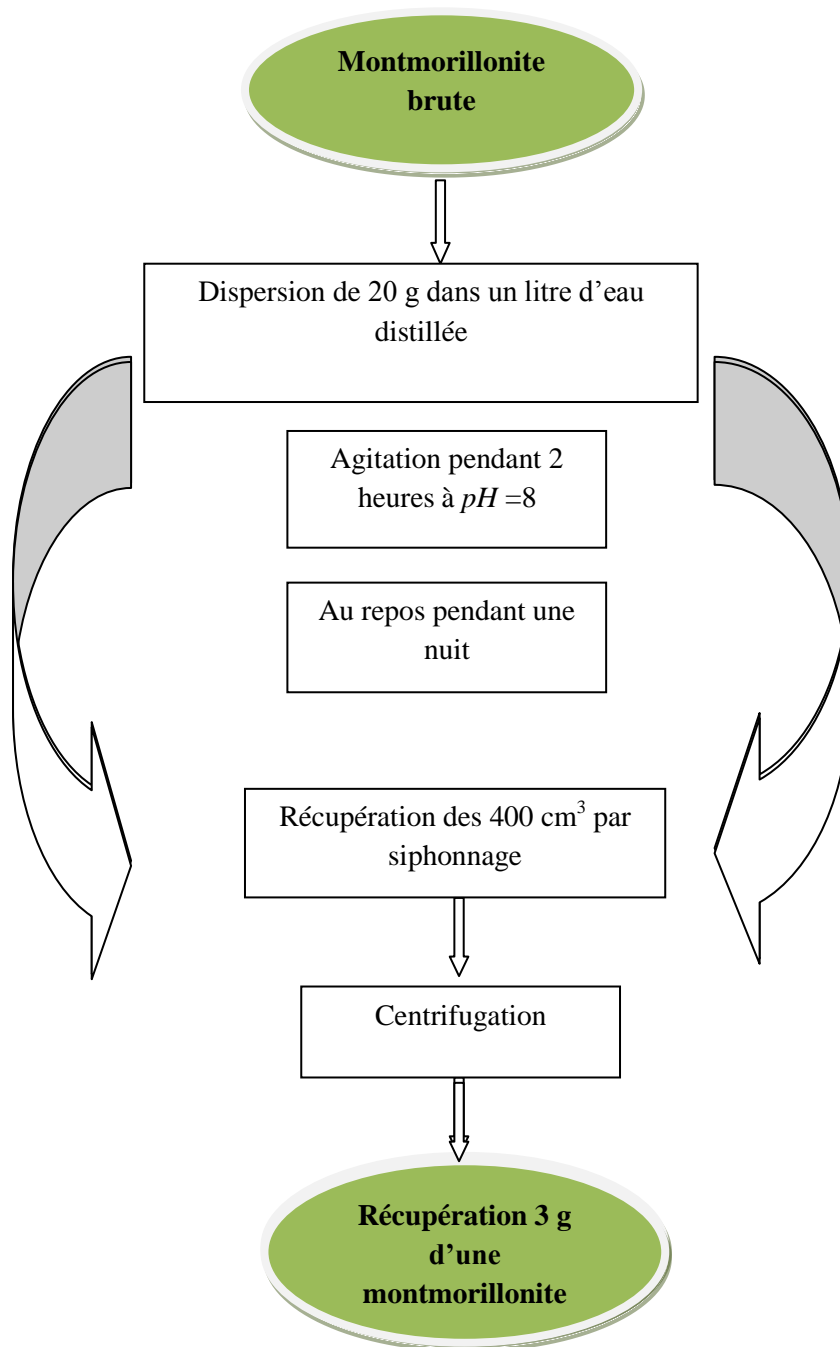


Figure III.1 : Protocole à suivre pour la sédimentation d'une montmorillonite Wyoming à son l'état brut

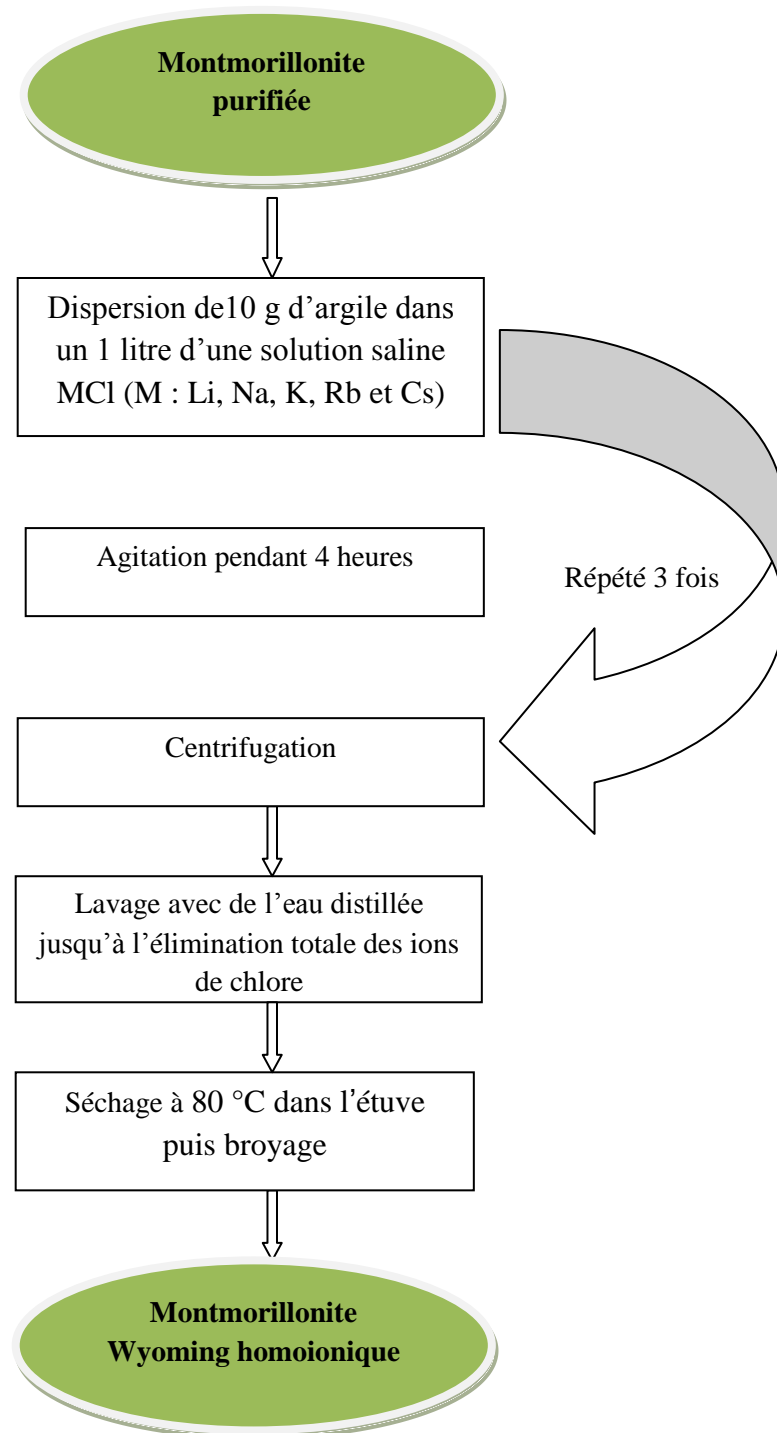


Figure III.2 : Protocole à suivre pour l'échange d'une montmorillonite Wyoming avec les métaux alcalins

III.3.Caractéristiques physico-chimiques

III.3.1.Composition chimique et détermination de la formule chimique

La complexité chimique structurale des minéraux argileux nécessite l'utilisation de méthodes d'analyse de grande finesse.

La corrélation des résultats de deux ou plusieurs méthodes d'analyse conduite à l'élimination des éventuelles erreurs dans l'interprétation de la caractérisation chimique minéralogique des argiles étudiées [74]. Ce mode d'investigation s'impose aussi parce que les minéraux argileux représentent un groupe relativement homogène des phyllosilicates, caractérisé par des analogies structurales évidentes, qui leur confèrent des propriétés physiques et chimiques semblables, dépendantes de cette structure [75].

Nous avons dans un premier temps caractérisé les argiles homoioniques en procédant à l'analyse élémentaire semi-quantitative de chaque montmorillonite. Les mesures ont été effectuées au laboratoire central du CNRS (Vernaison, France) [7] (Tableau III.2).

Tableau III.2 : Composition chimique élémentaire de la montmorillonite Wyoming homoionique pour demi-maille (% pondéral)

Eléments	Mt-Li⁺ Dosage (%)	Mt-Na⁺ Dosage (%)	Mt-K⁺ Dosage (%)	Mt-Rb⁺ Dosage (%)	Mt-Cs⁺ Dosage (%)
Si	27,85	26,81	26,63	23,36	20,69
Al	9,53	9,74	9,98	10,14	9,83
Fe	2,49	2,52	2,76	2,61	2,52
Mg	1,29	1,28	1,30	1,36	1,30
Ca	0,30	0,17	0,20	0,36	0,34
Li	0,42	-	-	-	-
Na	0,14	1,67	0,17	-	-
K	0,18	0,26	3,02	0,10	-
Rb	-	-	-	5,88	-
Cs	-	-	-	-	10,83

III.3.2.Formule chimique

À partir des résultats obtenus nous avons pu déterminer la formule chimique de nos argiles par application de la méthode de Mauguin [76] décrite dans la " minéralogie des argiles". Elle consiste à établir le rapport entre le nombre d'oxygènes contenus dans la maille et le nombre d'oxygènes donnés par l'analyse chimique (Tableau III.3). Les proportions pondérales d'oxydes fournies par l'analyse chimique sont transformées en nombre de molécules puis décomposées en nombre de cations et d'oxygènes.

Il est possible de décrire une formule représentative de la maille, mettant en évidence les liaisons entre les différents constituants, connaissant le volume molaire, la masse

volumique et la composition chimique, peut alors calculer par unité de volume la teneur en différents constituants.

Nous avons reporté sur le (Tableau III.3) les résultats obtenus pour la montmorillonite sodique et dans le (Tableau III.4) les formules chimiques pour la montmorillonite échangée avec toute la série des métaux alcalins.

Tableau III.3: Détermination de la formule chimique de la Mt-Na⁺

Eléments	Masse molaire de l'élément	Masse molaire de l'oxyde	% massique de l'élément	% massique de l'oxyde	Masse en g.cm ⁻³	Masse correspon de à Vm	Nombre d'atomes par demi maille
Si	28,08	60,08	26,81	57,36	1,26	474,50	3,94
Al	26,98	101,96	9,74	36,80	0,80	304,47	1,49
Mg	24,31	40,31	1,28	2,12	0,04	17,55	0,21
Fe	55,84	159,69	2,52	7,20	0,15	59,61	0,18
Na	22,98	61,97	1,67	4,50	0,09	37,25	0,30
Ca	40,08	56,08	0,17	0,23	0,005	1,96	0,01
K	39,10	94,20	0,26	0,62	0,013	5,18	0,02

On obtient pour demi-maille les formules chimiques suivantes [77] :

Tableau III.4 : Formules chimique pour la montmorillonite Wyoming échangée par les différents métaux alcalins

Echantillons	Formule chimique
Mt-Li ⁺	(Si _{3,96}) ^{IV} (Al _{1,46} , Fe _{0,18} ³⁺ , Mg _{0,21}) ^{VI} Na _{0,02} Ca _{0,03} Li _{0,25} K _{0,019} O ₁₀ (OH) ₂
Mt-Na ⁺	(Si _{3,94}) ^{IV} (Al _{1,49} , Fe _{0,18} ³⁺ , Mg _{0,21}) ^{VI} Na _{0,3} Ca _{0,01} K _{0,02} O ₁₀ (OH) ₂
Mt-K ⁺	(Si _{3,92}) ^{IV} (Al _{1,52} , Fe _{0,2} ³⁺ , Mg _{0,22}) ^{VI} Na _{0,03} Ca _{0,02} K _{0,31} O ₁₀ (OH) ₂
Mt-Rb ⁺	(Si _{3,44}) ^{IV} (Al _{1,55} , Fe _{0,19} ³⁺ , Mg _{0,23}) ^{VI} Ca _{0,03} Rb _{0,28} K _{0,03} O ₁₀ (OH) ₂
Mt-Cs ⁺	(Si _{3,04}) ^{IV} (Al _{1,5} , Fe _{0,18} ³⁺ , Mg _{0,22}) ^{VI} Ca _{0,03} Cs _{0,33} O ₁₀ (OH) ₂

Nous pouvons remarquer qu'il subsiste de cation Na⁺ et K⁺ dans Mt-Li⁺ et de cation K⁺ dans la Mt-Na⁺ et Mt-Rb⁺. La proportion de ces cations résiduels reste néanmoins faible.

L'équilibre de charge est vérifié (Tableau III.4), c'est-à-dire que le déficit de charges positives dû aux substitutions est compensé. L'arrangement dans l'espace de ces constituants tel qu'il ressort de la structure de la montmorillonite, conduirait à placer Si⁴⁺ en position tétraédrique et Al³⁺, Fe³⁺, Mg²⁺ en position octaédrique. Les cations compensant le déficit de charges, Na⁺, Ca²⁺, K⁺ ect, se trouvant dans l'espace interfoliaire.

II.4. Caractérisation par diffraction des rayons X

Une donnée importante pour notre étude est de connaître les distances interfoliaires. En effet, celle-ci est effectuée par la présence de l'eau observée et du cation. Dans une poudre, la multitude des orientations des cristallites amène à considérer la rotation de cylindre de diffraction autour de l'origine du réseau réciproque. Le résultat est la mise en évidence de pics de diffraction dont le profil est dissymétrique. Seules les réflexions $00l$, qui marquent la périodicité entre feuillets, ne sont pas trop affectées.

Certains cations monovalents sont trop gros pour pouvoir pénétrer dans les cavités hexagonales (K^+ , Rb^+ et Cs^+) qui possèdent un rayon ionique supérieur à la taille de la cavité. Ils peuvent cependant atteindre une position proche des cavités et établir des liaisons avec deux oxygènes. Les interactions cations-surface sont donc déférentes en fonction de la nature du cation, les petits cations (Li^+ , Na^+) peuvent être facilement s'insérer dans la cavité hexagonale, alors que les cations plus gros K^+ , Rb^+ et Cs^+ ne le peuvent plus. Les positions de ces cations peuvent être suivies par les expériences de diffraction des rayons X.

Dans notre cas les diagrammes de poudre d'une montmorillonite échangée sont représentés sur la (Figure III.3), les mesures sont effectuées à l'ambiante. La radiation utilisée est la raie $K\alpha$ de cuivre ($\lambda = 1,54056\text{\AA}$). On voit apparaître les raies d_{001} correspondant au minéral de la montmorillonite (M) [60]. L'examen des diffractogrammes d'échantillons traités indique que la totalité des impuretés se composent de silice sous forme de quartz (Q).

La position de la raie (001) (Tableau III.5) traduit une distance basale correspondant à l'état hydraté moyen à une couche d'eau des cations échangeables [78]. L'épaisseur de l'espace interfoliaire dépend des conditions d'humidité ambiante lors de l'enregistrement du diffractogramme. Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats obtenus dans la littérature [79], mais avec un autre type de montmorillonite (Wards).

Tableau III.5 : Valeurs de la distance d_{001} des diverses montmorillonites homoioniques étudiées dans ce travail calculées d'après les diffractogrammes obtenus en condition ambiante

Échantillon	Mt- Li^+	Mt- Na^+	Mt- K^+	Mt- Rb^+	Mt- Cs^+
d_{001} (Å)	11,42	12,11	11,62	11,71	12,18

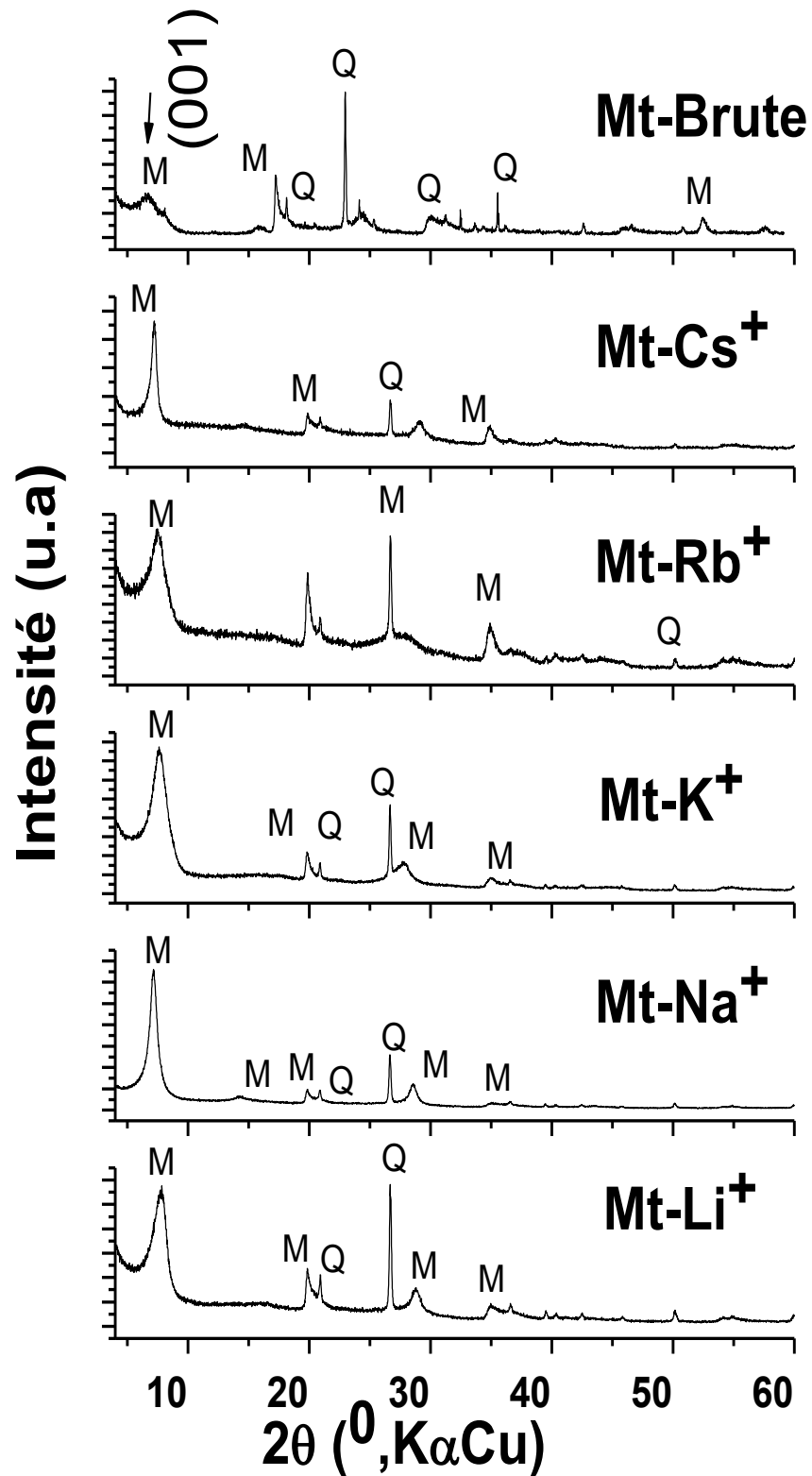


Figure III.3 : Diffractogrammes X d'une montmorillonite échangée avec les métaux alcalins à l'ambiante (M) désigne montmorillonite ; (Q) désigne le quartz

III.5.Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La structure et la composition chimique minéralogique des échantillons étudiés ont été déterminées en utilisant la méthode spectroscopie d'absorption infrarouge. Les mesures sont effectuées avec un interféromètre à transformée de Fourier type " Nicolet-560 (Thermal Nicolet Co, USA)" sur des échantillons en pastille de KBr, sur un intervalle des nombres d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1} . Les principales pics observés en absorption, caractéristiques de la montmorillonite échangée par les métaux alcalins sont :

Tableau III.6 : Nombre d'onde et attribution des bandes IR d'une montmorillonite échangée avec les métaux alcalins

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	Référence
1050	Attribuée à la vibration d'étirement Si –O de la Montmorillonite	[80]
3450	Attribués aux vibrations d'étirement asymétriques et symétriques OH de l'eau	[81]
1640	Attribués aux vibrations de déformation de la liaison OH de la molécule de l'eau absorbée en intercouche	[81]
3630	Attribués aux vibrations d'étirement OH du réseau présent dans le groupe Al_2OH	[80]
886	Attribués aux vibrations de déformation OH du réseau présent dans le groupe Fe AlOH	[82]

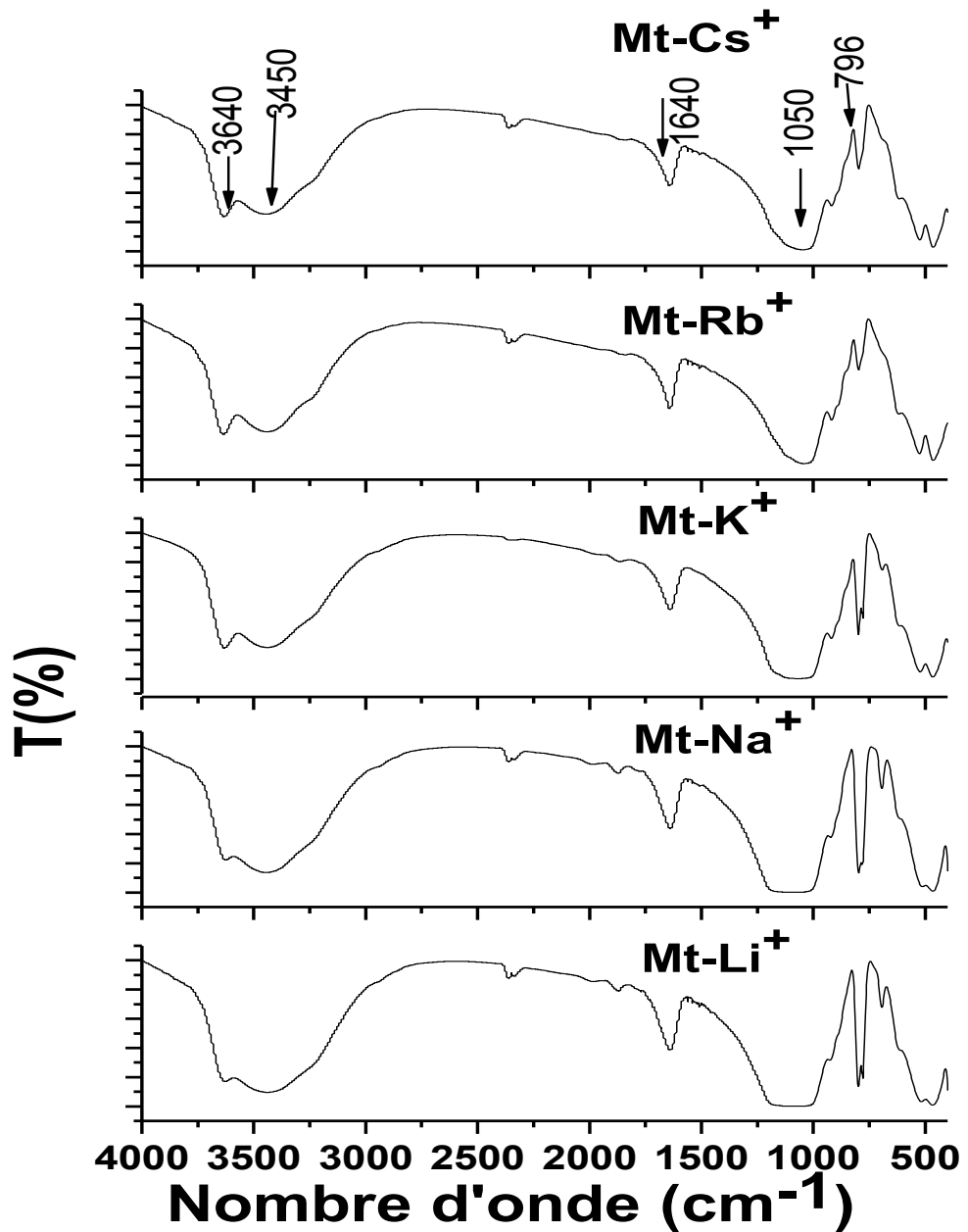


Figure III.4 : Spectres IR des argiles homoioniques à l'ambiante

III. 6. Conclusion

Cette partie expérimentale avait pour objectif de préparer un lot d'argiles homoioniques. Nous avons donc procédé à la purification des argiles ainsi qu'à l'échange des cations compensateurs par la série des métaux alcalins ici. Les analyses élémentaires nous ont permis de déterminer la formule brute de chacun des échantillons et de pouvoir vérifier ainsi que nous avons bien obtenu des argiles homoioniques. L'analyse des diffractogrammes DRX, mesurés en condition ambiante nous indique un espacement interfoliaire de l'ordre de 11 Å pour les montmorillonites Li, Na, K, Rb et Cs. Ces états

partiellement hydratés correspondent parfaitement à ce qui a déjà été reporté dans la littérature, c'est-à-dire à l'adsorption d'une mono-couche d'eau. Ces résultats, corrélés avec les analyses IR nous permettent d'affirmer que le traitement utilisé pour l'obtention des argiles homoioniques ne détériore pas leurs structures.

Chapitre IV

Synthèse et caractérisation des adsorbant : résultats et interprétation

IV.1.Introduction

La deuxième étape de nos travaux expérimentaux consiste à obtenir par échange cationique comme méthode de modification organophile, une nouvelle série d'organo-montmorillonites (montmorillonite homoionique modifiée) qui possèdent une large distance interfoliaire qui améliorer par la suite son pouvoir de rétention.

Nous présenterons dans ce chapitre dans un premier temps les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption. La deuxième partie sera axée sur les différents résultats obtenus ainsi que leurs discussions et la modélisation des résultats obtenus. Ensuite, une caractérisation par DRX et IRTF sera effectuée afin de confirmer l'intercalation de nos échantillons par le cation organique (BMIM⁺).

IV.2. Protocole expérimental d'adsorption de liquide ionique

Nous sommes principalement intéressés à l'adsorption de liquide ionique de type chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMIMCl) provient de Tokyo Chemical industry Co, Ltd. (Japan) par des échantillons d'argiles homoioniques: (Mt-Li⁺, Mt-Na⁺, Mt-K⁺, Mt-Rb⁺ et Mt-Cs⁺). Les solutions de liquide ionique employées dans les expériences d'adsorption ont été préparées par dissolution du sel C₈H₁₅ClN₂ (99 %). Toutes les solutions utilisées dans ces expériences ont été préparées dans l'eau distillée.

IV.2.1. Préparation et étalonnage des solutions de liquide ionique

Les solutions d'étalonnages utilisées sont préparées à partir des concentrations inférieures à leurs solubilités, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer tout d'abord une solution-mère de concentration donnée à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite analysées par spectroscopie UV-visible. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant l'absorbance (ABC), en fonction de la concentration qui obéit à la loi de Beer-Lamber.

IV.2.2. Dosage par spectroscopie UV-Visible des solutions de liquide ionique

Avant d'entamer l'étude des cinétiques et des équilibres d'adsorption de notre liquide ionique, on a d'abord déterminé la longueur d'onde maximale (λ_{max}) pour laquelle l'absorbance est favorable en grande proportion qui est obtenue directement par balayage automatique entre 200 et 400 nm [18, 25].

La longueur d'onde correspondant au maximum d'adsorption du liquide ionique obtenue est à 211 nm. Sur la base de ces résultats, nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage pour le liquide ionique utilisé afin de déterminer le domaine de

concentration pour laquelle la loi de Beer-Lambert est vérifiée (obtention d'une droite). Les concentrations des solutions de liquide ionique ont été analysées en mesurant leur absorbance à 211 nm sur un spectrophotomètre (Model, UV-1601, SHIMADZU). Une courbe d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations pour le liquide ionique a été obtenue en employant leurs solutions de concentrations comprises entre 0,05 et 0,45 mmol.L⁻¹. Les données expérimentales rapportées dans la (Figure IV.1), indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation élevé ($R^2 = 0,997$).

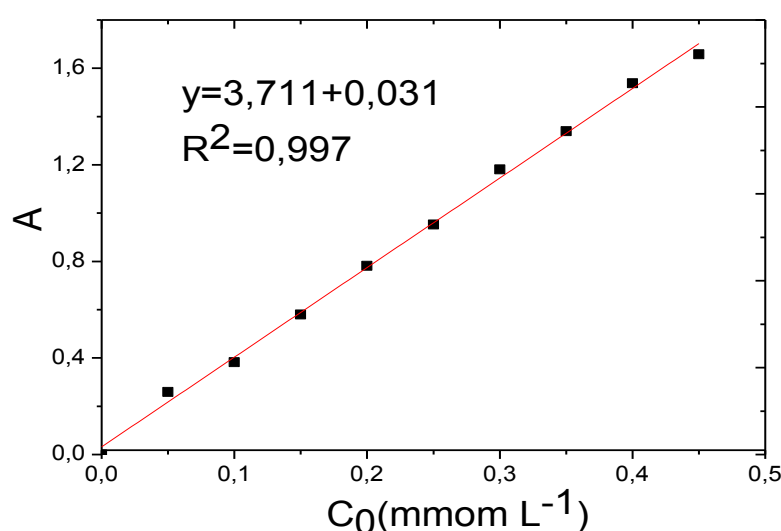


Figure IV.1 : Courbes d'étalonnage de liquide ionique

IV.2.3. Essais d'adsorption de liquide ionique sur les Mts- homoioniques

L'optimisation des paramètres influençant est une étape essentielle dans les procédés d'extraction solide-liquide. Elle nous permet de déterminer la concentration maximale adsorbée par le solide dans les conditions opératoires choisies.

a) Cinétique d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée de manière à déterminer la durée nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption à différentes concentrations et de déterminer la relation entre la concentration initiale de la solution mère et la quantité adsorbée du liquide ionique. L'étude cinétique de l'adsorption de liquide ionique sur des montmorillonites homoioniques (Mt- Li⁺, Mt-Na⁺, Mt- K⁺, Mt- Rb⁺ et Mt- Cs⁺) est exploitée en trois étapes :

- ✓ Déterminer le temps au bout duquel le processus atteint l'équilibre.
- ✓ Modéliser la cinétique en vue de déterminer les paramètres cinétiques de l'adsorption.
- ✓ Calculer les capacités d'adsorption à l'équilibre pour chaque adsorbant vis-à-vis le liquide ionique.

Une quantité donnée de chaque échantillon d'argile (0,05 g) est introduite dans un tube en polypropylène de 50 ml contenant 25 mL du liquide ionique. La concentration initiale du liquide ionique est de 1 mmol.L^{-1} pour toutes les montmorillonites homoioniques. Les suspensions ont été agitées à l'aide d'un agitateur rotatif à une vitesse de 240 rotations par minute pour une durée de 5, 15, 25, 35, 45, 55,65 et 75 minutes respectivement, le surnageant obtenu après centrifugation à $3000 \text{ tr. min}^{-1}$ pendant 8 min a été filtré puis analysé à l'aide du spectroscopie UV-visible à une longueur d'onde de 211 nm.

L'étude cinétique a pour objectif d'étudier l'influence du cation échangeable sur l'adsorption de liquide ionique et déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. La cinétique d'adsorption de cation organique (BMIM^+) sur les montmorillonites homoioniques (Mt-Li^+ , Mt-Na^+ , Mt-K^+ , Mt-Rb^+ et Mt-Cs^+) est rapportée sur la (Figure IV.2) qui illustrent l'évolution de la quantité adsorbée du liquide ionique sur les adsorbants étudiés en fonction de temps de contact.

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences montrent que :

- ✓ On peut constater que la courbe peut se diviser en deux parties : la première partie correspondant à une phase très courte, où la fixation du liquide ionique (BMIM^+) est très rapide, elle est réalisée dans les premières minutes de l'adsorption et d'une deuxième phase de rapidité moyenne où la quantité adsorbée évolue plus lentement et le taux d'adsorption est relativement faible. Cette dernière est bien représentée par un palier de saturation. Ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'une première étape d'adsorption du liquide ionique sur des sites facilement accessibles probablement localisés sur les surfaces externes des supports solides, suivie d'une diffusion moléculaire vers les sites d'adsorption moins accessibles tels que, les espaces interfoliaires des argiles. Les quantités adsorbées du liquide ionique (BMIM^+), sur les échantillons se situent entre 50 mg. g^{-1} et 75 mg.g^{-1} . Ces résultats obtenus sont similaires aux résultats rapportés par Wu et al. [83].
- ✓ Le temps d'équilibre est presque identique pour toutes les cinétiques réalisées, l'équilibre est atteint au bout de 30 min.

- ✓ Les pourcentages d'adsorption à la concentration employée sont différents pour les adsorbants étudiés. Pour les échantillons Mt- Li⁺ et Mt-Na⁺, s'avèrent plus efficace et adsorbent: 90 % et d'environ 80 % pour les échantillons Mt- Cs⁺, Mt- Rb⁺. Pour la Mt- K⁺, cette quantité est inférieure à 80 %. Donc, cette différence est due à la nature des interactions de liquide ionique avec les cations des différents adsorbants.

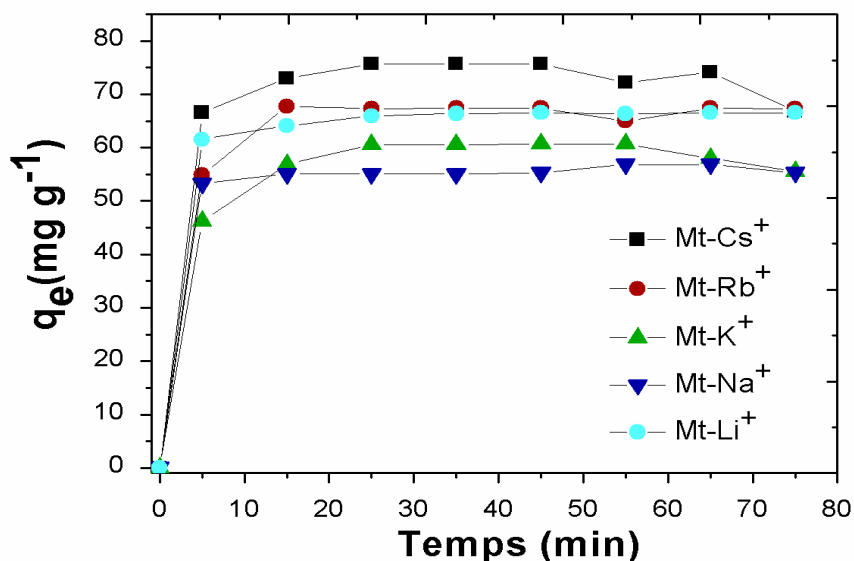


Figure IV.2 : Cinétiques d'adsorption du liquide ionique sur les différentes montmorillonites homoioniques avec une concentration initiale de liquide ionique ($C_i = 1 \text{ mmol L}^{-1}$)

b) Étude de l'isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbé. Dans le but de confirmer et de compléter l'étude comparative de l'adsorption de notre liquide ionique par différents adsorbants des Mts-homoioniques. Les isothermes d'adsorption ont été effectués à différentes concentrations à l'ambiante dans les conditions optimales établies dans l'étude cinétique (temps d'équilibre 30 min, masse d'adsorbant 0,05 g). Les suspensions après agitation ont été centrifugées et le surnageant a été ensuite analysé.

Dans cette étude, l'établissement des isothermes d'adsorption du liquide ionique de type Chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMIMCl) par les adsorbants était réalisé aux conditions optimisées précédemment par la mise en contact six solutions de liquides ioniques de concentrations initiales variées de 0,5 jusqu'à 2,7 mmol.L^{-1} avec une quantité de 0,05 g d'argile homoionique, dispersée dans un volume de 10 ml.

Les suspensions ont été agitées à l'aide d'un agitateur rotatif pour une durée suffisante pour atteindre l'équilibre (30 min), surnageant obtenu, après centrifugation avec une vitesse de 3000 tr. min⁻¹ durant 15 min a été filtré puis analysé à l'aide d'un spectromètre UV- visible dont la longueur d'onde est égale à 211 nm.

Les isothermes d'adsorption à température ambiante sont représentés sur la (Figure IV.3). Les représentations graphiques des résultats obtenus suite à cette étude permettent de vérifier et confirmer que l'adsorption de liquide ionique augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. En effet à des faibles concentrations, les sites d'adsorptions au niveau des échantillons sont vacants et on a tendance à fixer d'avantage des ions BMIM⁺.

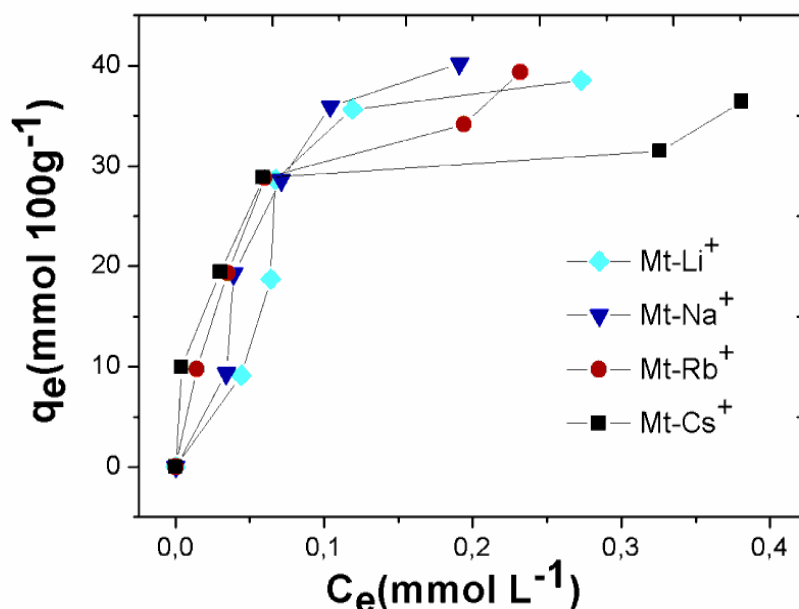


Figure IV.3 : Isothermes d'adsorption de BMIM⁺ sur les différentes montmorillonites homoioniques ([BMIM⁺] = 0,5-2,7 mmol. L⁻¹, m_{adsorbant} = 0,05 g)

Les isothermes d'adsorption présentent des profils similaires pour tous les cations échangés. Ils sont de type L suivant la classification l'U.I.C.P.A. [84], caractéristiques d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé et par une affinité adsorbat-adsorbant importante et ils sont associés habituellement à une adsorption monomoléculaire avec une faible compétition des molécules d'eau.

La capacité maximum d'adsorption la plus importante est observée pour les cations Na⁺ et Li⁺. En effet, les capacités d'adsorption sur les Mts-homoioniques étaient 70,18 mmol 100. g⁻¹, 62,20 mmol 100. g⁻¹, 57,20 mmol 100. g⁻¹, 50,86 mmol 100. g⁻¹ et 50,31 mmol 100.g⁻¹ pour Mt-Na⁺, Mt-Li⁺, Mt-K⁺, Mt-Rb⁺et Mt-Cs⁺ respectivement.

Ces résultats confirment que la capacité d'adsorption augmente proportionnellement avec la distance des espacements interfoliaire de la montmorillonite, ce qui permet de confirmer le rôle joué par le cation dans le phénomène d'adsorption (Figure IV.4).

Cette interprétation nous a permis de conclure que la taille des cations Na^+ et Li^+ étant inférieur à l'espacement entre les feuillets, le liquide ionique peut plus facilement pénétrer. Pour les cations structurants (K^+ , Rb^+ et Cs^+), l'espace interfoliaire n'est pas totalement fermé.

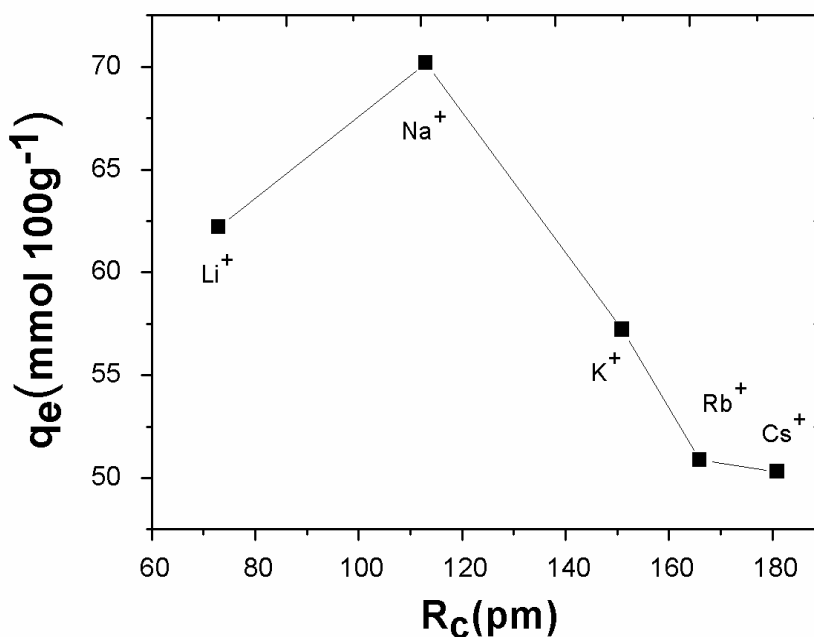


Figure IV.4 : Quantité maximale de cation BMIM^+ adsorbée en fonction du rayon des métaux alcalins

IV.3. Modification des montmorillonites homoioniques

La montmorillonite est un matériau inorganique qui se présente sous forme de feuillets lamellaire possédant une distance d_{001} bien définie. La bonne dispersion de ce matériau dans un polymère est facilitée par la modification de ce minéral (par ajout de molécules organiques par greffage en surface ou par échange cationique) et l'augmentation de l'espace interfoliaire des galeries.

Nous avons utilisé l'échange cationique comme méthode de modification. La substitution est réalisée en milieu aqueux, car le gonflement de l'argile facilite la diffusion des molécules organiques à l'intérieur des galeries et augmente de ce fait leur accessibilité au cation interfoliaire ce qui conduit à une substitution totale des métaux et à l'insertion

complète des molécules de liquide ionique, l'introduction de ces molécules organiques dans les feuillets de l'argile confère à ce dernier un caractère organophile, ce dernier permet d'augmenter la distance interfoliaire. La modification des montmorillonites homoioniques exploite les propriétés caractéristiques de ces matériaux que sont la capacité d'échange et l'aptitude au gonflement [52] pour fixer entre leurs feuillets des espèces cationiques volumineuses.

Pour bien confirmer l'intercalation de la montmorillonite homoionique par le surfactant BMIM⁺, il est nécessaire de mettre en évidence les propriétés structurales et texturales de la montmorillonite purifiée et intercalée. Pour cela, nos échantillons ont été caractérisés par plusieurs techniques physico-chimiques tels que la spectroscopie infrarouge et la diffraction des rayons X.

Le traitement organophile de toutes les montmorillonites homoioniques par le cation organique (BMIM⁺) qui sera notée dans la suite de notre travail par la Mt-BMIM se fait selon les étapes suivantes :

- ✓ 0,3 g d'argile homoionique, Mt-Na⁺, Mt-Li⁺ ou Mt-K⁺ ont été mélangés avec 12,5 mL d'une solution de liquide ionique de concentration égale à 20 mmol.L⁻¹. Le mélange a été agité à la température ambiante pendant 30 minutes à 240 tr. min⁻¹, puis centrifugé à 3500 tr. min⁻¹ pendant 20 min.
- ✓ 0,7 g d'argile homoionique, Mt-Rb⁺, Mt-Cs⁺ ont été mélangées avec 12,5 mL d'une solution de liquide ionique de concentration égale à 35 mmol.L⁻¹. Le mélange a été agité à la température ambiante pendant 30 minutes à la vitesse de 240 tr. min⁻¹, puis centrifugé à 3500 tr. min⁻¹ pendant 20 min. L'argile modifiée par le cation organique (BMIM⁺) a été laissée sécher à l'air.

IV.4. Modélisation des résultats

IV.4.1. Cinétiques d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération fondée sur les phénomènes d'adsorption. Nous avons considéré des modèles cinétiques pour analyser nos résultats expérimentaux. Ces modèles sont particulièrement utiles pour leur facilité d'emploi et leur bonne capacité à décrire l'expérience, pour cela, nous avons adopté les modèles cinétiques suivants :

- ✓ Modèle cinétique de pseudo- second ordre
- ✓ Modèle de diffusion intra-particulaire

Chapitre IV: Synthèse et caractérisation des adsorbants : résultats et interprétation

Avant de citer et traiter ces modèles nous avons présenté au premier temps sur la (Figure IV.2) les différentes courbes de la cinétique d'adsorption dans les conditions optimisées précédemment. Les paramètres de la modélisation de pseudo-seconde-ordre et de diffusion intra-particulaire sont montrés dans le (Tableau IV.1). Dans ce tableau, nous avons donné les différentes constantes des modèles d'adsorption à savoir les constantes de vitesse, les quantités adsorbées théoriques, expérimentales et les coefficients de corrélation R^2 .

Comme il est montré dans ce tableau, nous remarquons que le modèle pseudo-second-ordre décrit mieux les résultats de l'adsorption de liquide ionique sur les différents échantillons de l'argile homoionique.

Ces résultats corroborent plusieurs études [85] qui ont trouvé que les cinétiques d'adsorption des liquides ionique sur les supports argileux obéissent au modèle du deuxième ordre.

Tableau IV.1 : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption de BMIM⁺ par l'argile homoionique [a]: valeurs expérimentales, [b]: valeurs calculées

Modèle cinétique de pseudo- second ordre						Modèle de diffusion intra-particulaire		
Adsorbant	q_{eq}^a (mmol g ⁻¹)	q_{eq}^b (mmol g ⁻¹)	K (g.mmol ⁻¹ min ⁻¹)	h (mmol g ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	K_{int} (mmol g ⁻¹ min ^{-1/2})	C^{te}	R^2
Mt-Li⁺	0,380	0,384	5 ,228	0,771	0,990	0,037	0,150	0,760
Mt-Na⁺	0,314	0,327	4,030	0,431	0, 990	0,003	0,290	0,910
Mt-K⁺	0,346	0,344	5 ,546	0,664	0,990	0,035	0,120	0, 820
Mt- Rb⁺	0,385	0,385	7,212	1,069	0,990	0,038	0,130	0,790
Mt-Cs⁺	0,433	0,423	4,862	0,887	0,990	0,040	0,160	0,760

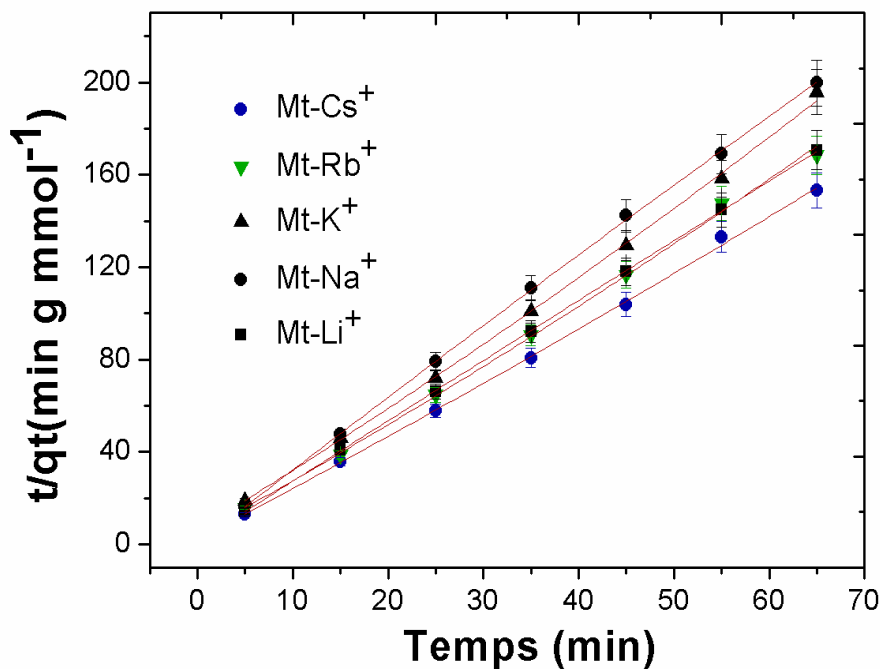


Figure IV.5 : Modèle cinétique pseudo-second-ordre appliqué à l'adsorption de BMIM sur les montmorillonites homoioniques

IV.4.2. Isotherme d'adsorption

La capacité d'adsorption de liquide ionique par les argiles homoioniques a été étudiée en fonction de la concentration initiale de liquide ionique. Les conditions expérimentales sont identiques à celles utilisées précédemment. Les résultats obtenus ont été modélisés par deux modèles empiriques : Langmuir et Freundlich. Ces deux modèles constituent un outil largement sollicité pour l'élucidation du mécanisme d'adsorption et la quantification de l'affinité adsorbant/adsorbât, comme ils sont les plus simples et les plus répandus et caractérisant la formation d'une mono-couche.

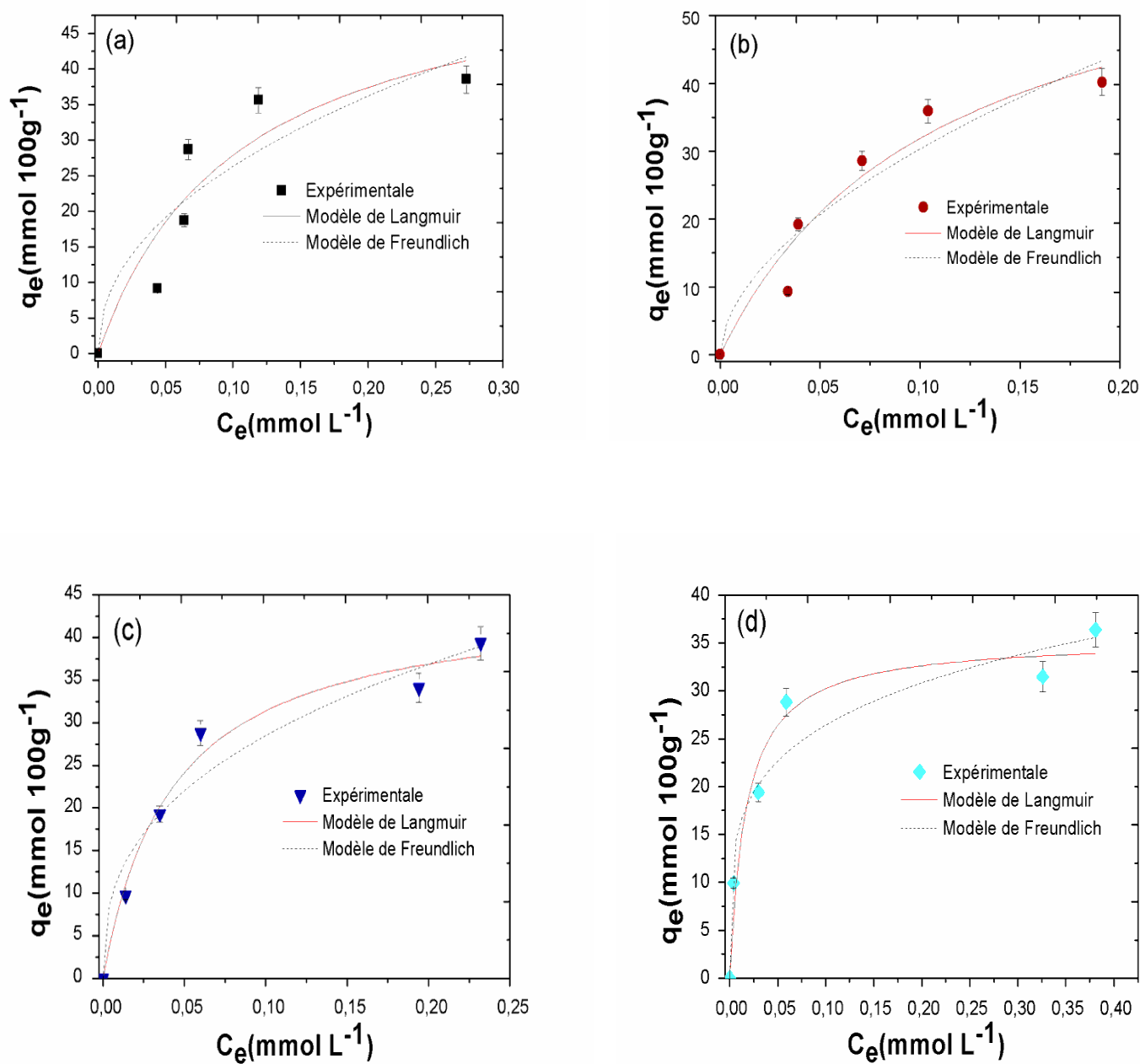


Figure IV.6 : Isothermes d'adsorption de Freundlich et Langmuir de BMIM⁺ sur des montmorillonites homoioniques a) : Mt-Li⁺, b) : Mt-Na⁺, c) : Mt-Rb⁺ et d) : Mt-Cs⁺

a) Application du modèle de Freundlich pour le liquide ionique

Comme il a été mentionné précédemment (c.f. Chapitre I) le modèle de Freundlich est fondé sur l'hypothèse d'adsorption sur une surface hétérogène comprenant plusieurs sites d'adsorption. Le (Tableau IV. 2) représente les différents paramètres calculés dans le cadre du modèle de Langmuir et Freundlich. L'ajustement des équations de Freundlich des

isothermes d'adsorption (Figure IV.6) permet de calculer la constante de Freundlich K_F et $1/n$, indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption respectivement tel que :

- ✓ Lorsque $n = 1$, l'adsorption est linéaire, c'est-à-dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.
- ✓ Lorsque $1/n < 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.
- ✓ Lorsque $1/n > 1$, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue [86].

Selon ces résultats, on constate une bonne concordance avec ce modèle. En effet, les coefficients de corrélation trouvés sont proches de 0,9.

b) Application du modèle de Langmuir pour le liquide ionique

Les résultats sont aussi analysés en utilisant l'isotherme de Langmuir. L'application de l'équation de Langmuir nous permet d'obtenir les résultats indiqués dans le (Tableau IV.2).

Tableau IV.2 : Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du liquide ionique par l'argile homoionique. [a] : valeurs expérimentales, [b] : valeurs calculées

Adsorbant	modèle de Langmuir				modèle de Freundlich		
	q_{eq}^a (mmol.100 g ⁻¹)	q_m^b (mmol.100 g ⁻¹)	k_L	R^2	k_F	n	R^2
Mt-Li⁺	62±3	57±3	9,612	0,875	76±4	2,178	0,833
Mt-Na⁺	70±3,5	66±3	9,223	0,945	108±5	1,811	0,915
Mt-Rb⁺	51±2,5	45±2	23,382	0,983	67±3	2,688	0,956
Mt-Cs⁺	50±2,5	35±2	58,600	0,966	44±2	4,504	0,951

L'application de la méthode d'ajustement a permis de vérifier que ces deux modèles étaient applicables et que les rendements d'adsorption de liquide ionique varient dans le même sens avec les deux modèles. Les quantités adsorbées maximales calculées (q_{eq-cal}), selon le modèle de Langmuir sont plus proches de celles trouvées expérimentalement (q_{eq-exp}) (Tableau IV.2).

D'après ces résultats, nous constatons aussi qu'il y a une bonne corrélation entre les données expérimentales et le modèle de Langmuir. Ce qui indique que le modèle de Langmuir est le plus probable pour caractériser l'adsorption du liquide ionique sur les différents adsorbants.

IV.4.3. Détermination de la qualité de l'adsorption

Les caractéristiques essentielles d'un isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur constant (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre R_L qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est "favorable" ou "défavorable". Le facteur de séparation, R_L est défini par l'équation suivante [87].

$$R_L = \frac{1}{1 + C_i K_L}$$

avec :

C_i : la concentration initiale maximale en corps dissous (mg.L^{-1}),

K_L : la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L.mg^{-1}).

L'isotherme est défavorable lorsque $R_L > 1$, elle est linéaire lorsque $R_L = 1$, elle est favorable lorsque $0 < R_L < 1$, elle est irréversible lorsque $R_L = 0$ [88]. Le rapport est calculé à la température ambiante.

Tableau IV.3 : Paramètre d'équilibre R_L en fonction des concentrations initiales de liquide ionique BMIM⁺

R_L						
C_i (mmol.L^{-1})	0,5	1	1,5	2	2,4	2,7
Mt-Li⁺	0,172	0,094	0,064	0,049	0,041	0,037
Mt-Na⁺	0,178	0,097	0,067	0,051	0,043	0,038
Mt-Rb⁺	0,078	0,041	0,027	0,020	0,017	0,015
Mt-Cs⁺	0,033	0,016	0,011	0,008	0,007	0,006

D'après les résultats du (Tableau IV.3) nous constatons que les valeurs de R_L décroissent avec l'augmentation de la concentration initiale et tend vers zéro, donc il apparaît à travers ces données que l'adsorption est favorable et que les échantillons présentent de meilleures capacités d'adsorption de BMIM⁺.

IV. 5. Caractérisation des montmorillonites homoioniques et modifiées

Pour bien confirmer l'intercalation de nos échantillons par le cation organique (BMIM⁺) et définir le phénomène d'adsorption sur les Mts-homoioniques, il est nécessaire de mettre en évidence les propriétés structurales et texturales de la montmorillonite purifiée et intercalée.

IV. 5.1. Étude des spectres IR des montmorillonites homoioniques et modifiées

L'étude des argiles par spectroscopie infrarouge IRTF a pour but de déterminer les différentes fonctions chimiques présentes à la surface de ces matériaux. C'est un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales.

Dans cette étude, les analyses infrarouges ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformé de Fourier (IRTF) de marque " Nicolet-560 (Thermal Nicolet Co, USA)" piloté par un micro-ordinateur, les spectres infrarouges se situent dans la partie comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} .

Les spectres de différents échantillons étudiés sont montrés sur les (Figure IV.7) et les principales bandes sont résumées dans le (Tableau IV.4).

Les spectres IRTF des Mts- homoioniques présentait des bandes similaires dans la région 4000-400 cm^{-1} (Figure IV.7). La grande bande à 1050 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'étirement Si –O de la Mt [80]. Les bandes à 920 cm^{-1} , 886 cm^{-1} et 843 cm^{-1} et elles sont dues aux bandes de vibration de déformation des groupes hydroxyles OH dans les espèces Al_2OH , Fe (III) AlOH et MgAlOH , respectivement [82]. Les bandes fines et intenses observées à 465 cm^{-1} , 521 cm^{-1} et 523 cm^{-1} sont attribuées au mode d'étirement de Si – O [89]. Les bandes de vibration de l'eau donnent une large bande à 3450 cm^{-1} attribués aux vibrations d'étirement asymétriques et symétriques (ν -OH). La bande centrée à 1640 cm^{-1} est due aux vibrations de déformation (δ -OH) des molécules d'eau physisorbées [81,90]. La bande à 3630 cm^{-1} est liée aux vibrations d'étirement OH présente dans le groupe Al – OH – Al [80]. Pour les montmorillonites homoioniques intercalées par le liquide ionique, on voit nettement l'apparition des nouvelles bandes caractéristiques de surfactant (Figure IV.7) qui confirment la modification des propriétés de surface des argiles homoioniques.

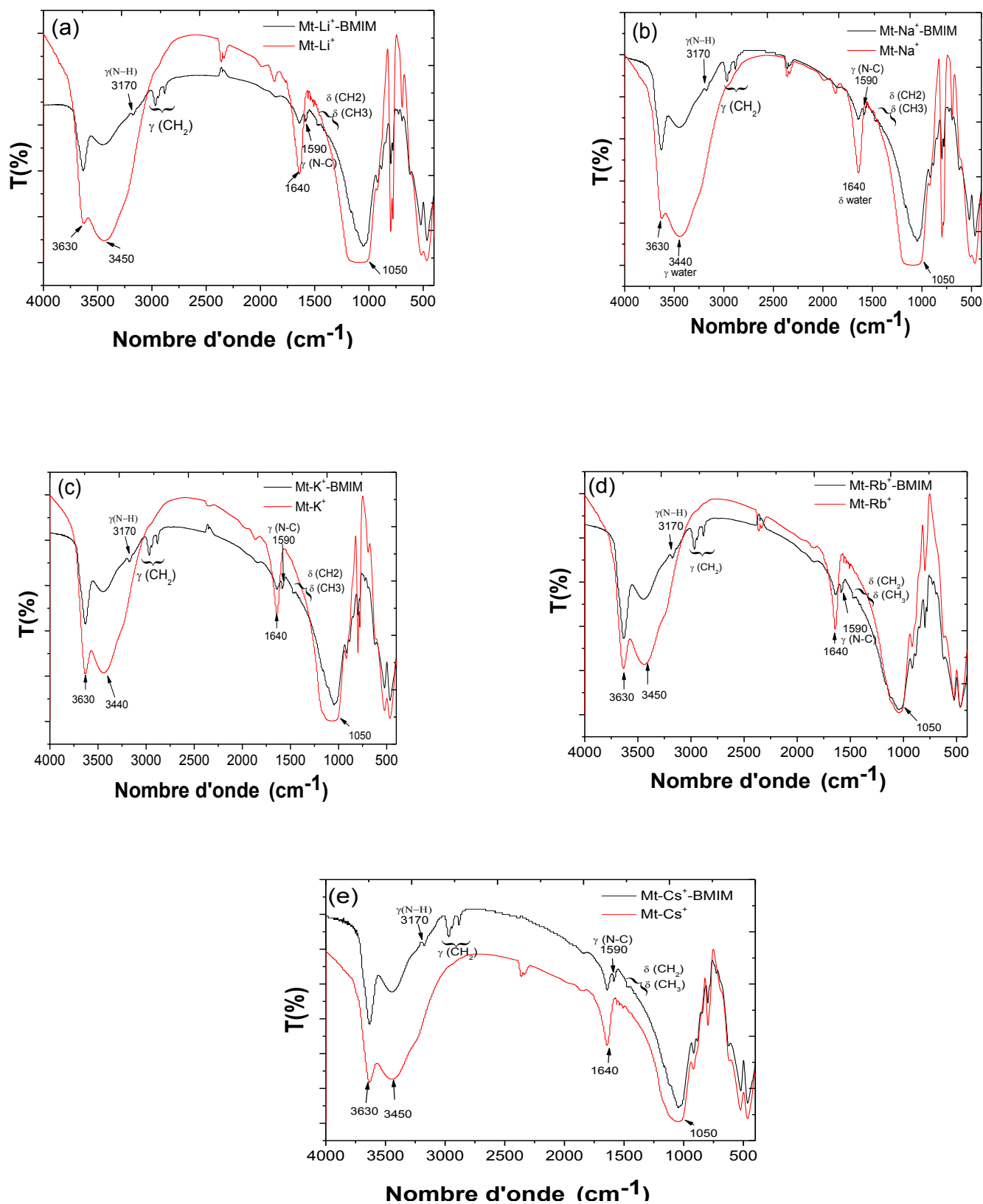


Figure IV.7 : Spectres infrarouge des argiles homoioniques et modifiées par le liquide ionique, a) : Mt-Li⁺, b) : Mt-Na⁺, c) : Mt-K⁺, d) : Mt-Rb⁺, et e) : Mt-Cs⁺ à l'ambiante

Chapitre IV: Synthèse et caractérisation des adsorbants : résultats et interprétation

Les spectres des montmorillonites organophiles montrent l'apparition des nouveaux pics qui indiquent l'insertion de liquide ionique dans les galeries interfoliaires de nos argiles.

Ces pics sont attribués aux vibrations de valence et de déformation des différents groupements.

La bande intense entre 2880 et 2970 cm^{-1} peut être affectée à des vibrations de groupes CH_2 et CH_3 [25], et leurs vibrations de flexion entre 1380 et 1475 cm^{-1} [18]. La bande de vibration de la liaison C-N de surfactant se situe à 1590 cm^{-1} confirmant aussi l'intercalation des espèces du liquide ionique dans l'espace interfoliaire des montmorillonites homoioniques. Une bande très faible, proche de 3170 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation des liaisons N-H.

Les attributions des bandes caractéristiques qui apparaissent après l'intercalation sont regroupées dans le (Tableau IV.4).

Tableau IV.4 : Les attributions des bandes caractéristiques de la Mt-homionique et intercalée par le liquide ionique à l'ambiante

Nombre d'onde (cm^{-1})					
Mt-Li ⁺	Mt -Na ⁺	Mt -K ⁺	Mt-Rb ⁺	Mt -Cs ⁺	Type de vibration
465	465	465	465	465	ν Si-O-Al
521	521	523	523	521	ν Si-O-Mg
843	847	847	847	847	δ AlMg-OH
886	886	886	886	886	δ AlFe-OH
920	916	916	916	916	δ Al ₂ -OH
1050	1050	1050	1050	1050	ν Si -O
1381-1470	1381-1470	1381-1470	1381-1470	1381-1470	δ CH ₂ et δ CH ₃
1590	1590	1590	1590	1590	ν C -N
1640	1640	1640	1640	1640	δ - OH (de l'eau)
2880	2880	2880	2880	2880	ν_{S} (CH ₂)
2970	2970	2970	2970	2970	ν_{AS} (CH ₂)
3170	3170	3170	3170	3170	ν (N-H)
3450	3440	3440	3440	3450	ν -OH (de l'eau)
3630	3630	3630	3630	3630	ν Al ₂ -OH

IV. 5.2. Étude des pics de diffraction des rayons X des montmorillonites homoioniques et modifiées

L'analyse radio-cristallographique entamée dans le cadre de ce travail avait pour but de déterminer la composition minéralogique des argiles étudiées. Les mesures, on été réalisées selon la méthode de poudre.

La (Figure IV.8) reporte la superposition des spectres de diffraction des rayons X enregistrés pour la Mt-homoionique et intercalée (Mt-BMIM). D'après les diagrammes DRX obtenus, ces échantillons présentent une composition minéralogique, pratiquement identique. Les pics apparaissent à $2\theta = 7,42^\circ, 7,75^\circ, 2\theta = 7,98^\circ, 7,47^\circ, 7,25^\circ$ correspondent aux réflexions (001), qui renseignent la distance basale d_{001} pour les argiles homoioniques Mt-Li⁺, Mt-Na⁺, Mt-K⁺, Mt- Rb⁺ et Mt-Cs⁺ respectivement.

D'après les spectres DRX des montmorillonites intercalées on constate qu'il y a un net déplacement du pic de diffraction du plan (001) sensible à l'intercalation, vers les petits angles de Bragg 2θ (Figure IV.8), qui traduit une augmentation de la distance basale pour les montmorillonites homoioniques modifiées (Tableau IV.5). Cette augmentation de la distance basale est engendrée par l'insertion des espèces du liquide ionique dans les espaces interfoliaire lors de la modification de la montmorillonite.

L'étude réalisée par la spectroscopie infrarouge est en bon accord avec les résultats révélés par les analyses de diffraction des rayons X. La présence de liquide ionique a été confirmée dans les argiles homoioniques.

Tableau IV.5 : Valeurs de la distance basale d_{001} : Mt-homoionique et Mt-homoionique modifiée à l'ambiante

Échantillon	Mt-Li ⁺	Mt-Na ⁺	Mt-K ⁺	Mt-Rb ⁺	Mt-Cs ⁺
d_{001} Mt-homoionique(Å)	11,42	12,11	11,62	11,71	12,18
d_{001} Mt-homoionique-BMIM (Å)	13,22	12,70	12,87	12,83	12,80

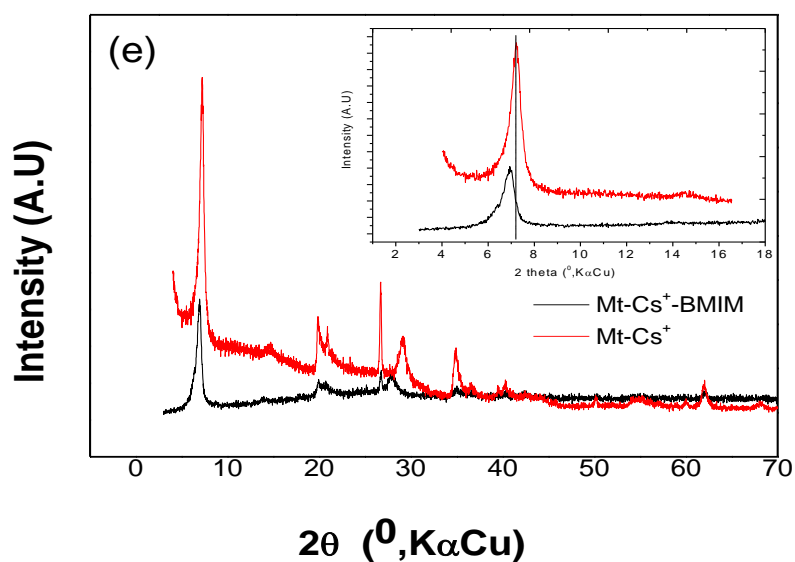
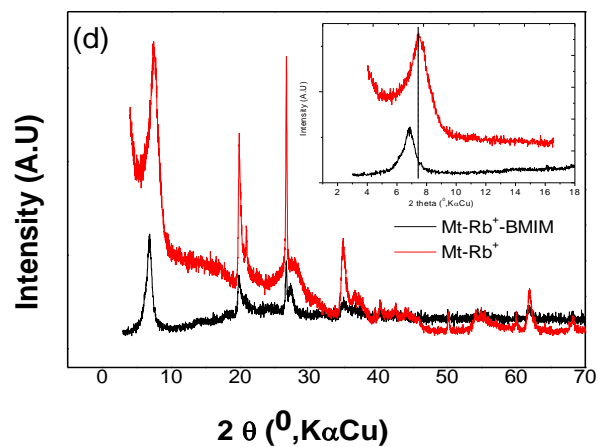
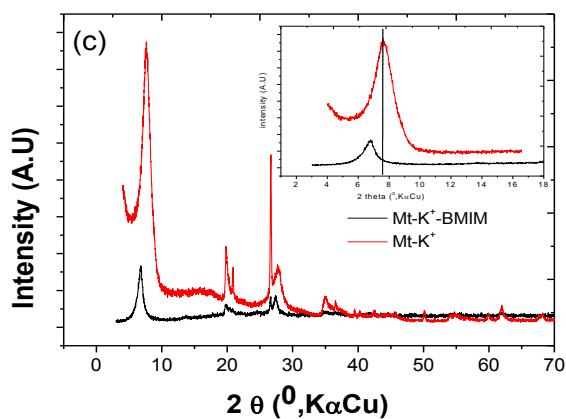
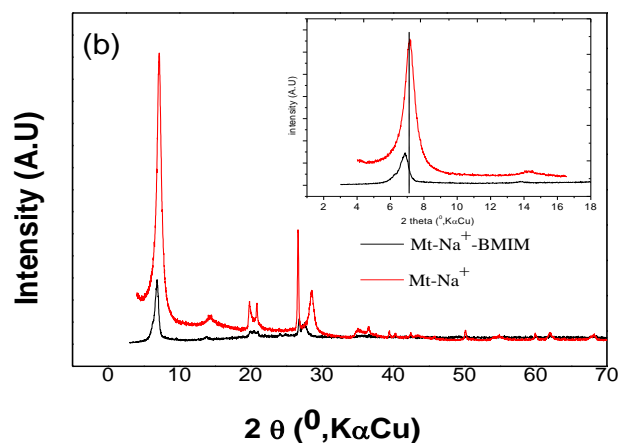
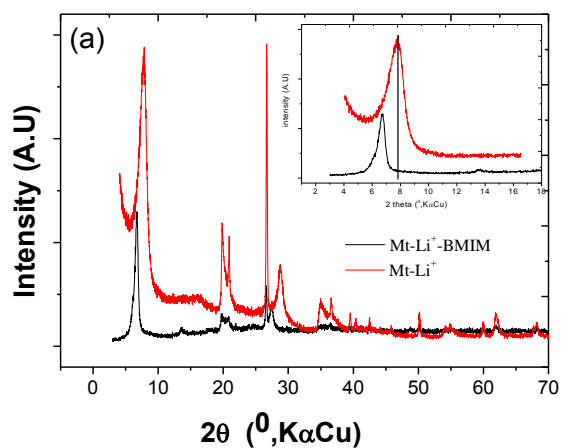


Figure IV.8 : Diffractogrammes DRX des échantillons d'argiles homoioniques: avec et sans liquide ionique, a) : Mt-Li⁺, b) : Mt-Na⁺, c) : Mt-K⁺, d) : Mt-Rb⁺ et e) : Mt-Cs⁺ à l'ambiante

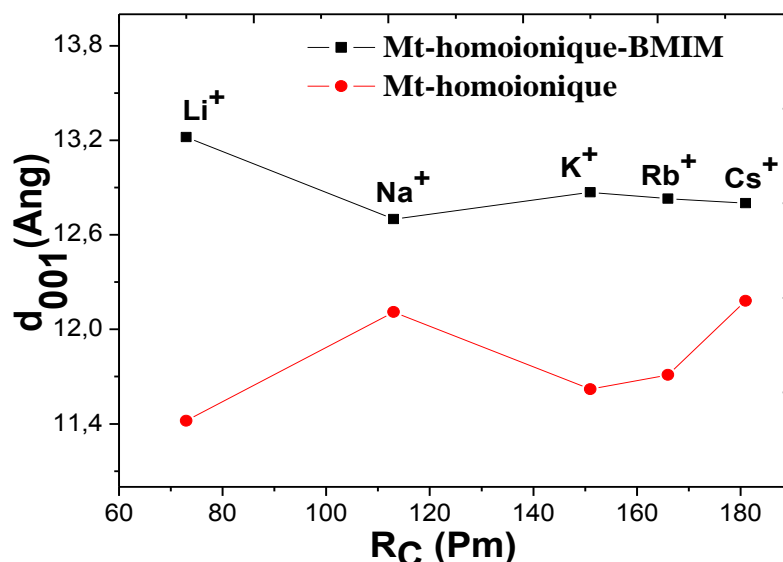


Figure IV.9 : Evolution de la distance basale de la motmorillonite échangée avec les métaux alcalins : avec et sans liquide ionique en fonction du rayon des cations

Ces résultats (Figure IV.9) confirment lorsque l'on compare l'évolution de la capacité d'adsorption avec celle de la distance basale mesurée pour des échantillons d'argiles homoioniques modifiée, on peut observer que la Mt-Li⁺-BMIM et Mt-Na⁺-BMIM présente les distances interfoliaires les plus importantes liées à la quantité plus élevée de molécules du liquide ionique adsorbées ce qui permet de confirmer le rôle joué par le cation dans le phénomène d'adsorption.

IV. 6. Conclusion

Nous avons consacré dans ce chapitre un descriptif détaillé de procédés de traitement suivis pour la préparation et la modification des matériaux argileux utilisées dans le présent travail ainsi que les méthodes d'analyse utilisées dans cette étude, telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF.

- ✓ Les résultats de caractérisation par la diffraction des rayons X ont montré réellement l'intercalation de liquide ionique dans l'espace interfoliaire des montmorillonites homoioniques avec le déplacement de la raie du plan d₀₀₁ vers les petits angles pour les échantillons Mt-Li⁺ et Mt-Na⁺. La spectroscopie IR révèle des

différences significatives entre les deux échantillons Mt-homoionique et Mt-homoionique-BMIM. L'apparition des nouvelles bandes de vibration, montre aussi que le liquide ionique est bien intercalé dans les galeries de ces matériaux.

- ✓ Les tests d'adsorption en batch ont servi à étudier l'influence de cation échangeable de la montmorillonite (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ et Cs^+) sur l'intercalation du liquide ionique.
- ✓ L'étude cinétique a été modélisée, deux modèles cinétiques largement utilisés pour des études similaires ont été appliqués : modèle de la cinétique du pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire. Les résultats obtenus ont montré que le modèle cinétique du pseudo-second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre cinétique de l'adsorption de liquide ionique par les cinq échantillons.
- ✓ Les isothermes d'adsorption indiquent que la capacité maximale d'adsorption des substrats suivait l'ordre $\text{Mt-Na}^+ > \text{Mt-Li}^+ > \text{Mt-K}^+ > \text{Mt-Rb}^+ > \text{Mt-Cs}^+$.

Un grand nombre de modèles présentant la relation à l'équilibre entre la quantité adsorbée à la surface du solide et la concentration du soluté en solution dans ce travail, nous avons présenté les principaux modèles couramment utilisés dans la littérature. D'après les résultats trouvés, nous avons constaté qu'il y a une bonne corrélation entre les données expérimentales et le modèle de Langmuir pour l'adsorption du liquide ionique. Ce qui indique que le modèle de Langmuir est le plus probable pour caractériser l'adsorption du BMIM^+ sur les différents adsorbants.

Chapitre V

Tests de sorption du fluorescéine sur la montmorillonite homoionique modifiée

V.1.Introduction

Beaucoup d'auteurs ont étudié l'adsorption des colorants cationiques par les argiles naturelles, mais peu de chercheurs se sont intéressés aux colorants anioniques, difficilement adsorbables sur ces supports.

Les colorants de la famille des xanthènes sont couramment utilisés pour de nombreuses applications. Parmi eux, la fluorescéine est utilisée pour mieux comprendre les phénomènes d'adsorption par les argiles modifiées. Ce colorant est anionique et l'interaction avec l'argile n'est pas électrostatique [52]. Dans ce cas, leur absorption sur les Mt-homoioniques n'est pas aussi efficace, car les molécules de colorant sont désorbées. L'un des objectifs de ce travail est d'améliorer les capacités de rétention du support solide vis-à-vis des colorants anioniques rencontrés dans les effluents teinturiers. Le moyen adopté pour aboutir à cet adsorbant solide modifié est la fixation en surface et insertion des cations organiques [91], dans l'espace interfoliaire de la matrice solide.

V.2.Adsorption de la fluorescéine

Plusieurs équipes de recherche ont testé un certain nombre d'adsorbants dans l'élimination des colorants anionique [52,91]. Pour notre cas, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'une montmorillonite homoionique modifiée par un liquide ionique en vue de tester l'efficacité de ces argiles dans l'adsorption d'un colorant anionique (la fluorescéine). L'étude est portée sur l'adsorption du Fluorescéine de sodium, de formule chimique $C_{20}H_{10}O_5Na_2$, et de masse molaire $376,27 \text{ g mol}^{-1}$; Lot#BCBJ6039V) ont été achetés chez Sigma - Aldrich (Figure V.1).

Un suivit de la coloration des solutions polluées après contact avec nos matériaux a été effectué par spectroscopie UV-Visible.

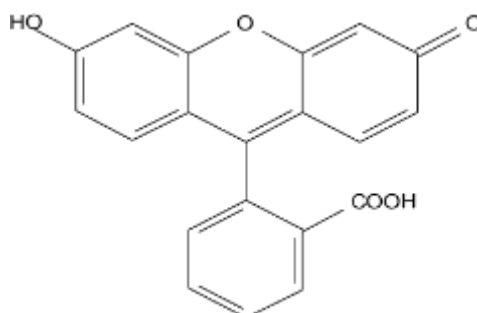


Figure V.1 : Structure chimique de la molécule de fluorescéine

Nous avons utilisé deux échantillons d'argile homoioniques modifiées Mt-Na⁺- BMIM et Mt-Li⁺- BMIM. Afin d'examiner les interactions colorant/argile.

V.2.1. Dosage par spectroscopie UV-Visible des solutions de la fluorescéine

La méthode d'analyse utilisée est la spectrophotométrie-UV visible. La première étape est la détermination de la longueur d'onde maximale (λ_{\max}), concernant notre colorant, la longueur d'onde maximale de la fluorescéine a été obtenue à 490 nm.

La deuxième étape est la vérification de la loi de Beer-Lambert pour cela, nous avons tracé la courbe d'étalonnage pour la fluorescéine utilisé en employant leurs solutions de concentrations comprises entre 10 et 40 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ (Figure V.2), afin de déterminer les domaines de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite).

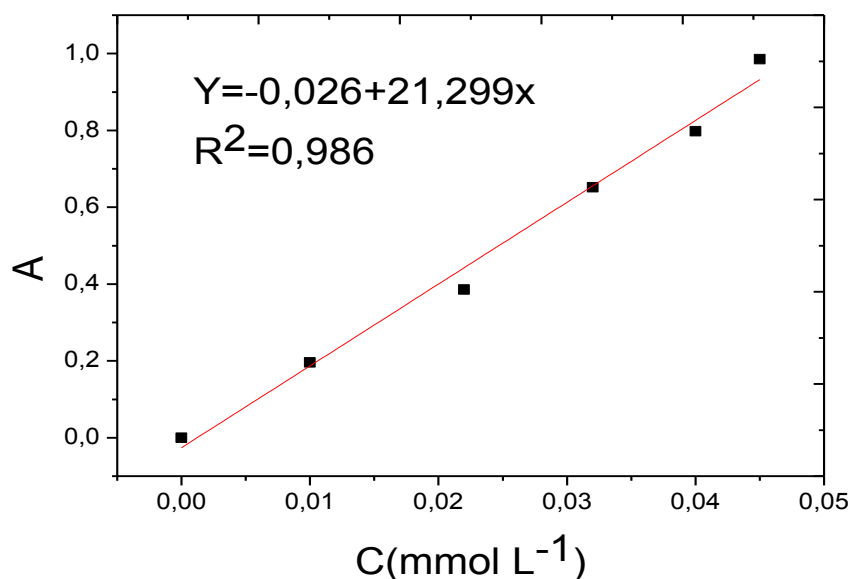


Figure V.2 : Courbes d'étalonnage de la fluorescéine

V.2.2. Essais d'adsorption de la fluorescéine sur les Mts- homoioniques-BMIM

a) Étude de l'isotherme d'adsorption

Les expériences de l'adsorption ont été réalisées en introduisant une quantité précisément pesée (0,02 g) d'adsorbants montmorillonites homoioniques non modifiées et modifiées (Mt-Li⁺ et Mt-Li⁺-BMIM), dans une série des solutions contenant un volume de 10 mL de solution colorante fluorescéine avec une concentration initiale varie entre 13-240 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ pour une durée de 3 h pour atteindre l'équilibre. La solution colorée a été séparée de

l'adsorbant par centrifugation à 3000 tr. min⁻¹ pendant 10 min. L'absorbance de la solution du surnageant a été mesurée en utilisant un spectromètre UV-visible à une longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale ($\lambda_{\max}=490$ nm).

La concentration en colorant résiduel dans le mélange réactionnel a été calculée à l'aide de la courbe d'étalonnage. Les isothermes d'adsorption à la température ambiante sont représentés sur la figure (Figure V.3).

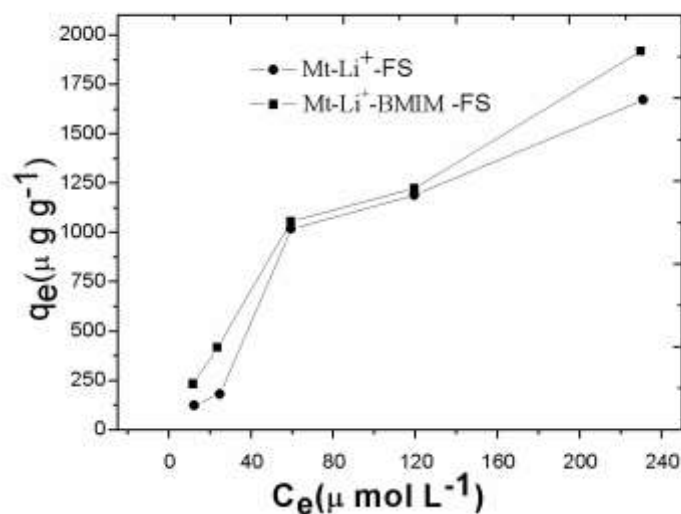


Figure V.3 : Isothermes d'adsorption de la fluorescéine

L'adsorption la plus importante est observée dans le cas de la fluorescéine sur la Mt-Li⁺ modifiée (Mt- Li⁺-BMIM). Cette meilleure capacité d'adsorption est en parfait accord avec les propriétés structurales et texturales des entités mise en jeu.

En effet, la modification de la montmorillonite homoionique permet d'améliorer ses caractéristiques physico-chimiques, l'intercalation de BMIM⁺ s'améliore un peu la quantité adsorbée de la fluorescéine (1,670 mg g⁻¹ pour Mt-Li⁺ et 1,918 mg g⁻¹ pour Mt- Li⁺-BMIM) (Tableau V.1).

Ces résultats corroborent plusieurs études qui ont trouvé que les valeurs du taux d'adsorption de colorant anionique reste faibles pour toutes les smectites homoioniques [52].

Tableau V.1 : Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption de la fluorescéine par l'argile homoionique et modifiée
[a]: valeurs expérimentales, [b]: valeurs calculée

Adsorbant	modèle de Langmuir				modèle de Freundlich		
	q_{eq}^a ($\mu g \cdot g^{-1}$)	q_m^b ($\mu g \cdot g^{-1}$)	k_L	R^2	k_F	n	R^2
Mt-Li⁺	1670±83,5	2221±111	0,010	0,957	75±3,7	1,760	0,932
Mt- Li⁺-BMIM	1919±96	2713±135,6	0,007	0,970	64±3	1,650	0,974

b) Modélisation des isothermes d'adsorption

Pour décrire l'isotherme d'adsorption de la fluorescéine sur les deux supports d'argile homoionique modifiée et non modifiée, nous avons étudié les isothermes qu'on a citées dans la partie théorique (C.f. chapitre.I). Les constantes des isothermes sont présentées dans le (Tableau V.1).

La modélisation des isothermes d'adsorption de colorant sur l'argile homoionique modifiée et non modifiée, a été réalisée par l'ajustement des équations de Langmuir et Freundlich. La (Figure V.4) représente les courbes théoriques des deux modèles étudiés superposées sur les points expérimentaux. Nous remarquons que les courbes théoriques des modèles de Freundlich sont les plus proches. Selon le coefficient R^2 le modèle de Freundlich semble le plus approprié, car dans nos expériences, la saturation de la Mt-homoionique-BMIM n'est pas atteinte. Par conséquent, le procédé d'adsorption de la fluorescéine sur les deux supports d'argile homoioniques modifiée et non modifiée est mieux représenté par ce dernier modèle.

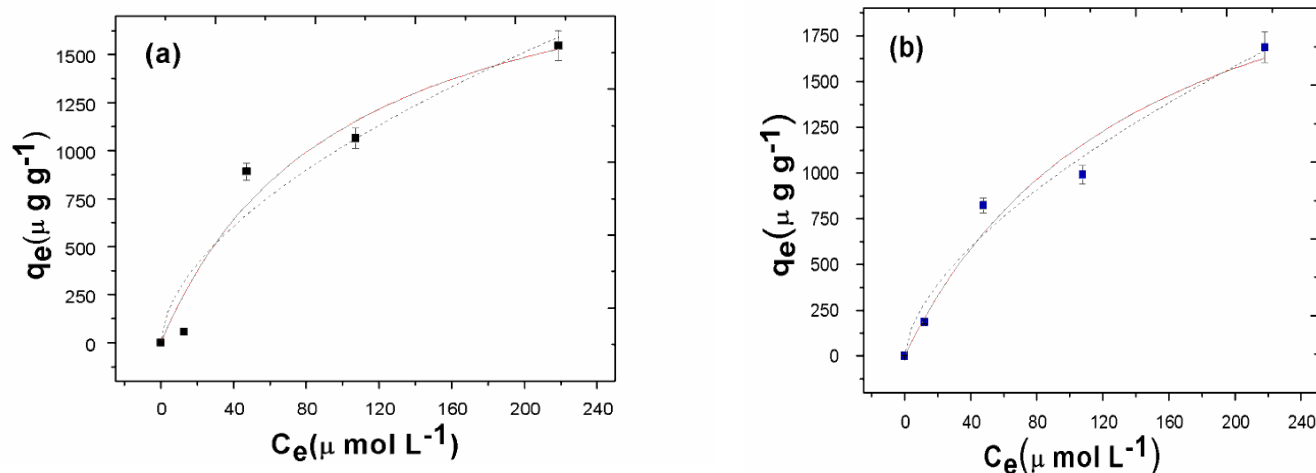


Figure V.4 : Isothermes d'adsorption de Freundlich et Langmuir de la fluorescéine sur des montmorillonites homoioniques non modifiées et modifiées a) : Mt-Li⁺, b) : Mt- Li⁺-BMIM

c) Un espace basal non modifié

Le diffractogramme des rayons X de l'argile homoionique modifiée après interaction avec les molécules de la fluorescéine sont représentés sur la (Figure V.5). En absence ou en présence de fixation, les diffractogrammes présentent la même allure, et la distance basale, caractérisée par la réflexion (001), n'évolue pas. Il semble donc difficile d'établir des conclusions claires à partir de ce diffractogramme. En effet, il est difficile de conclure sur la présence ou l'absence de molécules dans l'espace interfoliaire. De plus, nous savons que des molécules peuvent s'intercaler en faible quantité sans modifier significativement la largeur et la position de la réflexion (001). Greene-Kelly [92] a montré qu'en l'absence d'augmentation importante de la distance basale, les groupes aromatiques se placent parallèlement au feuillet. L'absence de modifications importantes de la distance basale n'exclut donc pas l'éventuelle présence de molécules dans l'espace interfoliaire.

D'après le spectre DRX de colorant fluorescéine adsorbé par la Mt-Na⁺-BMIM, on constate que la distance intraparticulaire reste inchangée. Ceci suggère que la fluorescéine n'est pas insérée dans l'espace interfoliaire lors de la modification de la montmorillonite.

Tangaraj et al. (2017) également n'observent pas d'augmentation majeure de la distance basale des montmorillonites modifiée par un liquide ionique après l'adsorption de colorant anionique [91].

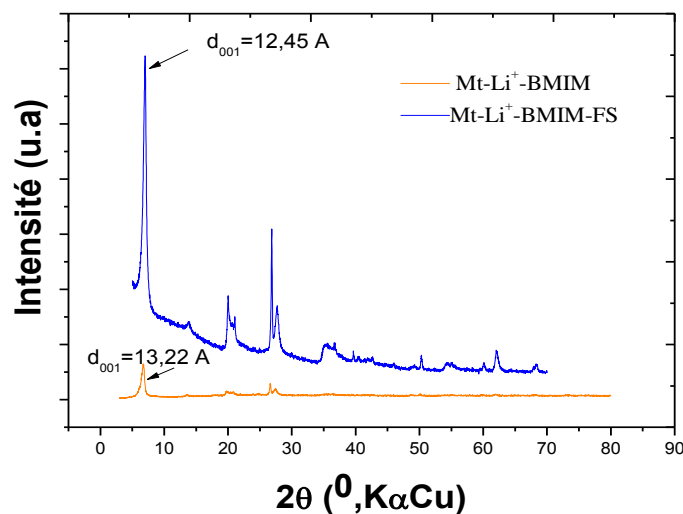


Figure V.5 : Diffractogrammes des rayons X de l'argile homoionique modifiée après l'adsorption de la fluorescéine

V.3. Analyse de fluorescence résolue dans le temps

Pour les expériences de fluorescence, 2 ml de 10 mg L⁻¹ de solution de colorant de la fluorescéine ont été mélangés à 2 mg d'argiles. Le mélange a été agité et analysé durant une heure en utilisant un fluorimétrie.

Les données de fluorescence résolues dans le temps ont été obtenues par la technique de comptage à photon unique corrélée dans le temps [91,93].

V.4. Impact des argiles sur les propriétés photophysiques de la fluorescéine

Afin de caractériser les interactions argile/fluorescéine, les propriétés photophysiques des échantillons d'argile ont été étudiées par la technique de comptage à photon unique corrélée dans le temps en solution aqueuse. La décroissance de la fluorescence a été rapportée sur la (Figure V.6), les résultats sont résumés dans le (Tableau V.2).

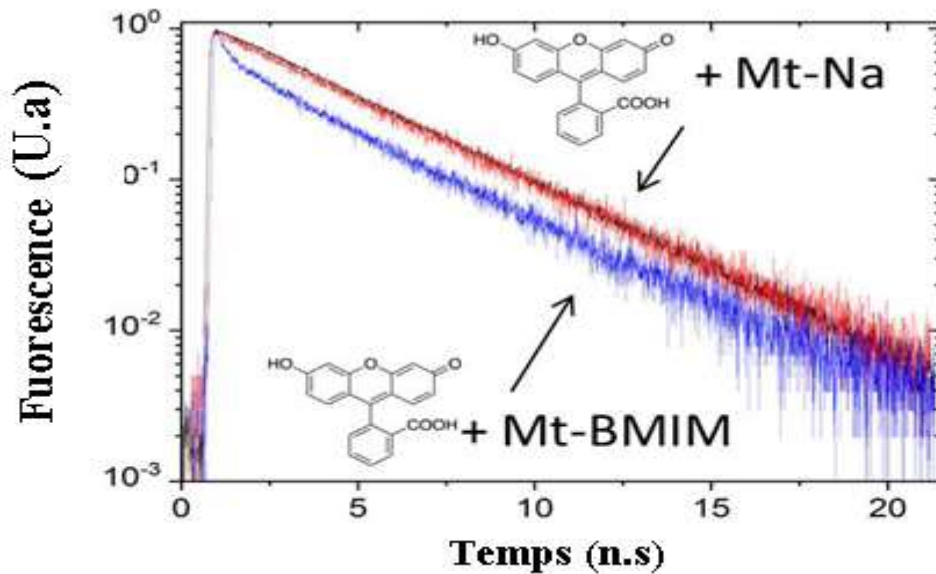


Figure V.6 : Décroissance de fluorescence de la fluorescéine libre (noir), adsorbé sur la Mt-Na⁺ (rouge) et sur la Mt- Na⁺-BMIM (bleu)

Tableau V.2 : La durée de vie fluorescente (τ_i) et le rendement du colorant adsorbé (Le rendement = $\frac{100 \cdot \alpha_i \tau_i}{\sum \alpha_i \tau_i}$ représente la contribution de chaque émission à l'émission totale)

	τ_1 (ns) (rendement)	τ_2 (ns) (rendement)	τ_3 (ns) (rendement)	τ moyenne (ns)	χ^2
Fluorescéine libre	3,82 (100%)			3,82	1,05
Mt-Na⁺	3,83 (100%)			3,83	1,13
Mt- Na⁺-BMIM	3,71 (90,8%)	0, 57 (6, 9%)	0, 09 (2, 3 %)	3,41	1,1

La justesse du modèle est jugée par la valeur de la statistique χ^2 . Pour un modèle approprié, on requiert que la statistique χ^2 soit proche de l'unité.

En solution aqueuse, la décroissance de fluorescence de la fluorescéine peut être ajustée par une fonction mono-exponentielle (Equation II.3, chapitre II) avec une durée de vie $\tau = 3,82$ ns. La durée moyenne de séjour de la molécule de la fluorescéine dans un état excité avant son retour à l'état fondamental par émission d'un photon de fluorescence.

Quand il est adsorbé sur la Mt-Na⁺, la décroissance de la fluorescence a également nécessité un seul composant de durée de vie $\tau = 3,83$ ns.

Cela suggère que le colorant est entouré par des molécules d'eau et n'est donc pas adsorbé à la surface de l'argile. En effet, en cas de complexation des groupements carboxylate avec le minéral argileux, on pourrait s'attendre à une modification forte des propriétés photophysique de fluorescéine [94].

Pour la Mt-Na⁺-BMIM, la durée de vie moyenne de la fluorescence diminue de $\tau = 3,83$ ns à $\tau = 3,41$ ns, et la décroissance de la fluorescence nécessite trois durées de vie.

La modification de l'émission de fluorescence peut être attribuée au cation BMIM⁺, cela va créer un environnement non-polaire autour de la fluorescéine. Ceci est une preuve qui permet de dire que l'ajoute du liquide ionique dans l'argile homoionique réduit d'avantage les quantités de la fluorescéine désorbée, c'est l'argile modifiée dont l'espace interfeuille ne participe théoriquement pas à l'adsorption qui présente la meilleure capacité de rétention de colorant. En ce qui concerne l'argile homoionique la capacité d'adsorption du colorant est faible, comparée à celle de l'argile homoionique modifiée. Les phénomènes d'échange entre les feuillets semblent donc peu responsables de la rétention des molécules de colorant. Ceci suggère que ces dernières se fixent plutôt par adsorption à la surface du grain [95, 96]. Cependant, le liquide ionique joue un rôle primordial dans la prévention de la désorption de colorant. En effet pour la Mt-homoionique échangé avec de petits cations, les expériences de durée de vie de fluorescence permettent de montrer la désorption de la fluorescéine. Ceci est en bon accord avec la faible affinité entre l'argile et le colorant ainsi que l'emplacement du colorant à la surface du grain.

V.5.Conclusion

Nous avons tenté dans ce chapitre de voir l'influence de la montmorillonite homoionique modifiée sur l'adsorption de colorants (fluorescéine), afin de contribuer à une meilleure connaissance de l'adsorption de colorants anioniques par l'argile modifiée. Dans un premier temps, nous avons montré, à travers les différents résultats des expériences réalisées, que la Mt-homoionique-BMIM, dont l'espace interfeuille ne participe théoriquement pas à l'adsorption, elle présente la meilleure capacité de rétention de colorant anionique (1,918 mg g⁻¹). Dans un second temps, l'étude de l'influence de la montmorillonite modifiée sur les propriétés photophysiques de la fluorescéine par la technique de fluorescence par comptage de photons en solution aqueuse pour la Mt-Na⁺-BMIM, montre que la durée de vie moyenne de la fluorescence diminue de $\tau = 3,83$ ns à $\tau = 3,41$ ns.

La modification de l'émission de fluorescence peut être attribuée au cation BMIM⁺, qui permet de créer un environnement non-polaire autour de la fluorescéine. Ceci confirme que le liquide ionique permet d'autoriser la rétention de la fluorescéine sur l'argile modifiée.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] **M.Ferhat**, Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculants minéral et biologique, Thèse d'Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzo P. **140 (2012)**.
- [2] **P.Luckham**, F. and S. Rossi, Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions Adv, Colloid Interface Sci. **82 (1999) 43-92**.
- [3] **G.BRINDLEY**, W. and G. Brown, Crystal structures of Clay Minerals and Their Identification. Mineralogical Society Monograph NO.5. Mineralogical Society, London **(1980)**.
- [4] **E. GRIM R**, Clay mineralogy. Mac Graw-Hill, N.Y, **384 (1953)**.
- [5] **S.CAILLERE**, S. HENIN, M. rautureau, Minéralogie des argiles : Tome I. et II. Paris, **(1982)**.
- [6] **G.Pedro**, Les minéraux argileux, dans pédologie. Constituants et propriétés du sol. Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris. **665(1994) 47-64**.
- [7] **M.Kharroubi**, S. Balme, F. Henn, J. C. Giuntini, H. Belarbi, A. Haouzi, Dehydration enthalpy of alkali-cations-exchanged montmorillonite from thermogravimetric analysis, J. Colloid Interface Sci. **329 (2009)**.
- [8] **A.Khenifi**, Z. Boubarka, K. Bentaleb, H. Hamani, Z. Derriche, Removal of 2,4-DCP from wastewater by CTAB/bentonite using one-step and two-step methods: A comparative study, Chemical Engineering Journal. **146 (2009) 345-354**.
- [9] **O.Abollino**, A. Giacomino, M. Malandrino, E. Mentasti, Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite 2008, Applied Clay Science. **.38 (2008) 227-236**.
- [10] **L.Comparon**, Étude expérimentale des propriétés électriques et diélectriques des matériaux argileux consolidés, Thèse de doctorat, Institut de Physique du Globe de Paris **(2005)**.
- [11] **F. Bergaya** and, M. Vayer, Appl. Clay Sci. **(1997) 12 275-280**.
- [12] **L.J michot**, F. villiéras, Surface Area and Porosity, Chapter 2.10 in Handbook of Clay Science, Ed Elsevier, volume 5B **(2013)**.
- [13] **L.F.rouquero**, L. luciani, P. llewellyn, R. denoyel, J. rouquerol, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, Technique de l'Ingénieur P1050.
- [14] **R.Morel**, Les sols cultivés, 2ème Edition : Lavoisier Tec et Doc Paris **(1996)**.
- [15] **Li.Lzhaohui**, Wei. Teh Jiang, Po. Hsiang Chang, Lv .Guocheng, Xu. Shangping, Modification of a Ca-montmorillonite with ionic liquids and its application for chromate removal, Journal of Hazardous Materials. **270 (2014) 169-175**.
- [16] **Y.Hongyu**, Xi. Zheng, H. Wensheng, Wu. Kangbing, Modification of montmorillonite with cationic surfactant and application in electrochemical determination of 4-chlorophenol, Colloids and Surfaces B: Bio interfaces. **.65 (2008) 281-284**.

-
- [17] **M.Boufatit**, H.Ait-Amar, W.R.McWhinnie, Development of an algerian material montmorillonite clay-Intercalation with selective long chain alkylammonium cations (Octadecyltrimethylammonium, Cetylpyridium and Tetrabutylammonium) and with tellerium complexes, Desalination. **223(2008) 366-374**.
- [18] **L.Reinert**, K. Batouche, J.M. Lévêque, F. Muller, J.M. Bény, B. Kebabi, L. Duclaux, Adsorption of imidazolium and pyridinium ionic liquids onto montmorillonite: Characterisation and thermodynamic calculations, Chem. Eng. J. **209 (2012) 13-19**.
- [19] **CH.Gertz**, Chemical change of oils and fats at elevated temperature .In: fat in the diet, proceeding of the 21th world congress of ISF in the Hague .PJ Barnes and associateds ,Bridgewater (UK), (1995)**11-16**.
- [20] **A.M.Nikanorov**, A.G. Stradomskaya, Chronic pollution of freshwater bodies :Data on accumulation of pesticides, oil products ,and other toxic substances in bottom deposits .JAOCS.34,3 (2007) **314-320**.
- [21] **A.Bakhti**, Z.Derrich, A.Iddou, M.Larid, A study of the factors controlling the adsorption of Cr(III) on modified montmorillonites, European journal of soil science. **525(2001) 683-692**.
- [22] **C.Volzone**, L.B.Garrido, High Temperature Structural Modifications of Intercalated Montmorillonite Clay Mineral with OH-Al Polymers, Procedia Materials Science. **1 (2012) 164-171**.
- [23] **L.B.Depaiva**, A.R.Morales, F.R.Valenzuela Diaz. Organoclays: Properties, préparation and applications, Applied Clay Science. **42 (2008) 8-24**.
- [24] **P.C. Lebaron**, Z. Wang, T. J Pinnavaia, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, Applied Clay Science. **15(1999) 11-29**.
- [25] **L.Wu**, C.Yang, L.Mei, F.Qin, L.Liao, G.Lv, Microstructure of different chain length ionic liquids intercalated into montmorillonite: A molecular dynamics study, Applied Clay Science. **99 (2014) 266-274**.
- [26] **J.T.Kloprogge**, R. Evans, L.Hickey and R.L.Frost, Appl. Clay. Sci, **20(2002) 157-163**.
- [27] **Z.Bouberka**, A. Khenifi, N. Benderdouche and Z. Derriche, J. Hazard. Mater. **B133 (2006) 154-161**.
- [28] **J.Q. Jiang**, C.Cooper, S Ouki, Comparison of modified montmorillonite adsorbents, part I: preparation, characterisation and phenol adsorption, chemosphere. **47(2002) 711-716**.
- [29] **R. Hagiwara**, Y. Ito, J. Fluorine Chem. **105 (2000) 221-227**.
- [30] **H.L.Ngo**, K. LeCompte, L.Hargens, A.B.McEwen, Thermochem. Acta. **97-102 (2000) 357-358**.
- [31] **J. D. Holbrey**, K. R. Seddon, J. Chem. Soc. Dalton. Trans. (1999) **2133-2140**.
- [32] **S.V. Dzyuba**, R. A. Bartsch, Chem. Comm. (2001) **1466-1467**.

-
- [33] **A. E. Visser**, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, Chem. Comm. (2001) 2484-2485.
- [34] **J.M. Pringle**, J. Golding, K. Baranyai, C. M. Forsyth, G. B. Deacon, J. L. Scott, D. R. MacFarlane, New J. Chem. 27 (2003) 1504-1510.
- [35] **R. Rousseau**, M. R. Palacín, P. Gómez-Romero, E. Canadell, Inorg, Chem. 35(1996) 1179-1184.
- [36] **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, (1992).
- [37] **J.R. Burns**, C. Ramshaw, Lab. Chip, 1, (2001)10-15.
- [38] **S.V. Dzyuba**, R. A. Bartsch, Chem. Phys. Chem. 3 (2002) 161-166.
- [39] **T.P.Thuy**, Pham, C.-W. Cho, Y.-S. Yun, Water Res. 44 (2010) 352-372.
- [40] **J.P.Belieres**, D. Gervasio, C. A. Angell, Chem. Commun. 46 (2006) 4799 - 4801.
- [41] **D.A.Fort**,R.P.Swatloski,P.Moyna,R.D.Rogers,G.Moyna, Chem. Commun. 109 (2006) 714 -716.
- [42] **B.GUEZZEN**, les liquides ioniques & le D2EHPA/TBP dans l'extraction liquide-liquide de Zn(II), Cd(II) & Hg(II), thèse de doctorat université de Tlemcen. (2014).
- [43] **T.Y.Kim**, W. J. Kim, S. H. Hong, J. E. Kim, and K. S. Suh, Angew, Chem. Int. Ed. 48 (2009) 3806-3809.
- [44] **A.Doroodian**, J.E.Dengler,A.Genest,N.Rosch,and B.Rieger; Angew, Chem. Int. Ed. 49 (2010)1871-1873.
- [45] **B. Wu**, D. Hu, Y. Kuang, B. Liu, X. Zhang, and J. Chen; Angew, Chem. Int. Ed. 48 (2009) 4751-4754.
- [46] **B.Witt**, Deutsch, Chem. Ge.8.9 (1876) 552 p.
- [47] **G.Zawlotzki**,Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée Electro-Fenton. Application à la minéralisation des colorants synthétiques,Thèse Université de Marne-La-Vallée. (2004).
- [48] **INRS**. Dermatoses professionnelles aux colorants, Document pour le médecin de travail, N°100. 4ème trimestre, (2004).
- [49] **J.Shore**,Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties. Volume 1-colorants.BTTG-Shirley,Society of dyers and Colourists, Manchester, Angleterre. (1990).
- [50] **A.Berez**, Dépollution par l'argile naturelle d'effluents teinturiers-Etude expérimentale et modélisation du processus d'adsorption /désorption en réacteur fermé et en colonne de percolation, Thèse université de strasbourg.183 (2015).
- [51] **M.Abbas**, Valorisation Du Noyau D'abricot Dans La Dépollution Des Eaux, Thèse de Doctorat Université M'Hamed Bougara Bumerdes. 205 (2015).
- [52] **E.ERRAIS**,Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de

- colorants anioniques, Thèse de Doctorat Université DE STRASBOURG. (2011).
- [53] **G.Limousin**, P.Gaudet, j.Charletl, S.Szenknet, V.Barthèse ,K. M, Sorption isotherms,a review on physical bases, modelling and measurement, Applied Geo chemistry. **22 (2007) 294-275.**
- [54] **F.Edeline**, L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux Ed, Cebedoc Sprl, Liège. (1998).
- [55] **D.D.Do**, Adsorption analysis: Equilibria and Kinetics, Series on Chemical Engineering, Imperial College Press. (vol.2) (1989).
- [56] **S.Langeren**, About the theory of so-called adsorption of soluble substances Handlinger. **24 (1898) 1-39.**
- [57] **Y.S. Ho**, G .Mckay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. Water Research. **34 (3) (2000) 735-742.**
- [58] **F.C. Wu**, R.L, Tseng, R.S. Juang, Kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay, Environmental echnologie. **22 (2001)721-729.**
- [59] **R.Chakravorti**, Pore and Solid Diffusion Models for Fixed Bed Absorbers, Amer. Inst, Chem. Engng. Jour. **20 (1974) 228-238.**
- [60] **L.Bouna**, fonctionnalisation des mineraux argileux d'origine marocaine par Tio2 en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux, Thèse d'université de toulouse. (2012).
- [61] **B.Cherardi**, A Tahani. P. Levitz, F. Bergaya Sol/gel phase diagrams of industrial organo-bentonites in organo media, Appl Clay Sci.11. (1996) **163-172.**
- [62] **G.Lagaly**, Interaction of alkylamines with different types of layered compounds, Solid State Ionics. **22(1986) 43-51.**
- [63] **M.Ozacar**, I.A. Sengil, Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust, Bioresour Technol, **96 (2005) 791-795.**
- [64] **G. G. Stoks**, On the change of refrangibility of light. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. **142(1852) 463-562.**
- [65] **V.Raicu**, A.Popescu, Integrated Molecular and Cellular Biophysics. Springer, (2008).
- [66] **T.Bruns**, W.Strauss, H. Schneckenburger, Cell membrane fluidity determined by fluorescence lifetime and polarization screening. In: Advances in Medical Engineering (Buzug, T. M,ed.), no. 114 in Springer Proceedings in Physics. Springer. (2007).
- [67] **C.A. Royer**, Fluorescence spectroscopy. In: Protein Stability and Folding: Theory and Practice (Shirley, B. A., ed.), chap. 3. Humana Press. (1995).
- [68] **B.Valeur**, Molecular Fluorescence. Weinheim: Wiley-VCH. (2002).
- [69] **T.Rebafka**, estimation dans le modèle d'empilement avec application aux mesures de la fluorescence résolue en tempThèse d'université de paris. (2009).

-
- [70] **A.R.Mermut**, G. Lagaly, Baseline studies of the clay minerals society source clays: Layer-charge determination and characteristics of those minerals containing 2:1 layers, *Clays Clay Miner.* **49** (2001) **393-397**.
- [71] **H.Van Olphen**, J.J. Frippiat, *Data Handbook for Clay Minerals and Other Non-Metallic Minerals*, Pergamon P, London. (1979).
- [72] **M. Kharroubi**, Thèse de doctorat, Université Montpellier II. (2011).
- [73] **A.Haouzi**, M.Kharroubi, H.Belarbi, S.Devautour-Vinot, F.Henn, J.C.Giuntini., Activation energy for dc conductivity in dehydrated alkali metal exchanged montmorillonite: experimental results and model, *Applied Clay Science*, **27**(2004).
- [74] **P.G. Jeffrey**, *Méthodes chimiques d'analyse des roches*, Edition Technique, Bucarest, (1983).
- [75] **L.Matei**, *Argiles pannoniennes de Transylvanie*, Edition de l'Académie RSR, Bucarest. (1983).
- [76] **C.H .Mauguin**, *Bull. Soc Franc, Min .Cris.* **53** (1930).
- [77] **M.Kharroubi**, S. Balme, A. Haouzi, H. Belarbi, D. Sekou, F. Henn, Interlayer cation water thermodynamics and dynamics in homoionic alkali and alkaline-earth exchanged montmorillonites with low water loadings. *J.Phys.Chem.C* **116** (28) (2012) **14970-14978**.
- [78] **I.Bérend**, *Les mécanismes d'hydratation des montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0.95*. Thèse INPL, Nancy, (1991).
- [79] **E.Abramova**, I.Lapides and S.Yariv. Thermo-XRD investigation of monoionic montmorillonite mechanochemically treated with urea. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 90, 2007.
- [80] **V.C.G. dos Santos**, M.T. Grassi, G. Abate, Sorption of Hg(II) by modified K10montmorillonite: Influence of pH, ionic strength and the treatment with different cations, *Geoderma*. **237** (2015) **129-136**.
- [81] **J.Madejová**, FTIR techniques in clay mineral studies, *Vib. Spectrosc.* **31** (2003) **1-10**.
- [82] **G.Sposito**, R. Prost, J.P. Gaultier, Infrared spectroscopic study of adsorbed water on reduced-charge Na/Li-montmorillonites, *Clays Clay Miner.* **31** (1983) **9-16**.
- [83] **L.Wu**, C. Yang, L. Mei, F. Qin, L. Liao, G. Lv, Microstructure of different chain length ionic liquids intercalated into montmorillonite: A molecular dynamics study, *Appl. Clay Sci.* **99** (2014) **266-274**.
- [84] **L.M ,Sun**, Meunier, F.2003 Adsorption, Aspect théoriques, les Technique de l'Ingénieur, Opération Unitaires Génie de la réaction chimique, traité Génie des Procèdes, **J 2730**.
- [85] **Wu.Limei**, L.Libing, L.Guocheng, Q.Faxiangm, L.Zhaohui , microstructure and process of intercalation of imidazolium ionic liquids into montmorillonite, *Chemical Engineering Journal* **236** (2014) **306-313**.

-
- [86] **M.Hasnain** , Lee. Siewlang, A.H. Faridha, A. Hamidi, N.Aziz, N. Ramli, J.Paul,A. Dhas, Low cost removal of disperse dyes from aqueous solutions using palm ash, Dyes and pigments. **74 (2007) 446-453**.
- [87] **S.Ayoob**, A.K. Gupta, P.B. Bhakat Performance evaluation of modified calcined bauxite in the sorptive removal of arsenic (III) from aqueous environment, Colloids Surf. A. **293(2007) 247-254**.
- [88] **H.Bingjie**, Hanjin Luo Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxylaluminum and cetyltrimethylammonium bromide, Applied Surface Science. **257 (2010). 769-775**.
- [89] **P.Wu**, W. Wu,S. Li, N. Xing, N. Zhu, P. Li, J.Wu, C.Yang, Z.Dang, Removal of Cd²⁺ from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite, J. Hazard. Mater. **169 (2009) 824-830**.
- [90] **R.L.Frost**, J. T. Klopogge, A. Ding. Near-infrared spectroscopic study of nontronites and ferruginous smectite, Spectrochimica Acta. **58(2002) 1657-1668**.
- [91] **V.Tangaraj**, J.M.Janot,M.Jaber,M.Bechelany,S.Balme, Adsorption and photophysical properties of fluorescent dyes over montmorillonite and saponite modified by surfactant, Chemosphere. **184 (2017) 1355-1361**.
- [92] **R.Greene-kelly**, (1955) Dehydration of montmorillonite minerals: Mineral. Mag. **30, pp. 604-615**.
- [93] **S.Balme** et al, Highly efficient fluorescent label unquenched by protein interaction to probe the avidin rotational motion. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **2006. 184(1-2) 204-211**.
- [94] **F.Fournier**, L.de Viguerie, S. Balme, J.M. Janot, P.Walter, M. Jaber, Physicochemical characterization of lake pigments based on montmorillonite and carminic acid, Appl. Clay Sci. **130 (2016) 12-17**.
- [95] **P.Trigueiro**, F. Rodrigues, B. Rigaud, S. Balme, J. M. Janot, I.M.G. dos Santos, M.G. Fonseca, J. Osajima, P. Walter, M. Jaber, When anthraquinone dyes meet pillared montmorillonite: Stability or fading upon exposure to light, Dye. Pigment. **159 (2018)**.
- [96] **M.J. David Guillermin**, Theau Debroise, Pollyana Trigueiro, Laurence de Viguerie, Baptiste Rigaud, Fabrice Morlet-Savary, Sébastien Balme, Jean-Marc Janot, Frederik Tielens, Laurent Michot, Jacques Lalevee, Philippe Walter, New pigments based on carminic acid and smectites: A molecular investigation, Dye. Pigment. **(2018)**.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce travail ont été réalisés en vue de la dépollution des eaux contaminées par les colorants anioniques tels que la fluorescéine. Nous avons montré qu'il était possible de préparer, à partir d'une montmorillonite homoionique, des matrices adsorbantes hydrophobes et organophiles. C'est la première fois, à notre connaissance, qu'une étude thermodynamique balayant le comportement de cette argile associée à tous ces cations.

Cela nous semblait essentiel dans la mesure où ces cations sont connus pour jouer un rôle primordial sur les propriétés physico-chimiques de ces matériaux sans que les mécanismes élémentaires qui sont associés soient parfaitement décrits. La comparaison du comportement de tout un ensemble d'échantillons qui ne se distinguent que par la nature du cation compensateur, i.e. sa charge, sa taille, ses propriétés vis-à-vis le liquide ionique, nous paraissait, compte tenu de nos moyens expérimentaux, une méthode de choix.

La première étape de nos travaux expérimentaux consiste à obtenir par purification et échange de cation une argile débarrassée de ses impuretés et ne présentant dans la mesure du possible un seul cation échangeable. Dans notre étude, il s'agit plus particulièrement des cations de métaux alcalins (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ & Cs^+). Toutes les montmorillonites traitées sont caractérisées afin de déterminer leur composition chimique et leur formule brute. Cette première analyse permettra de vérifier si après l'échange nous sommes bien en présence d'une argile homoionique, c'est-à-dire d'une argile qui ne contient qu'un seul type de cations extra-réseau. Une caractérisation par DRX est également effectuée afin de montrer si le traitement des argiles ne détruit pas leurs structures.

L'adsorbant organophile a été préparé par l'intercalation de liquide ionique (Chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium "BMIMCl") dans l'espace interfoliaire où l'adsorbants très hydrophobe et organophile ont été obtenus. Les caractérisations minutieuses réalisées sur les échantillons nous ont permis de mieux apprécier leurs propriétés.

Les résultats de caractérisation fondée sur la diffraction des rayons X ont montrés que l'on peut préparer des matériaux avec des espacements basaux assez importants 13,22 Å et 12,7Å pour les montmorillonites Li^+ et Na^+ respectivement, ce qui indique que les surfactants ont été bien intercalés dans l'espace interlamellaire.

La spectroscopie Infrarouge révèle des différences significatives entre les deux échantillons Mt-homoionique et Mt-homoionique-BMIM. L'apparition des nouvelles

bandes de vibration, montre aussi que le liquide ionique est bien intercalé dans les galeries de ces matériaux.

L'adsorption de liquide ionique par les argiles homoioniques ont été effectuées en fonction de la concentration initiale de liquide ionique. Les études cinétiques ont montré que l'adsorption de surfactant est relativement lente pour la plupart des échantillons. Elle est tributaire de la nature hétérogène de la surface des solides et de leurs propriétés physico-chimiques. Le modèle cinétique de pseudo second ordre est le plus adapté pour décrire la cinétique d'adsorption de liquide ionique à la surface des argiles. Cela est clairement confirmé par les valeurs des facteurs de corrélation.

Deux modèles empiriques (modèle de Langmuir et modèle de Freundlich) ont été appliqués pour décrire le mécanisme d'adsorption du liquide ionique pour les échantillons d'argiles. D'après les résultats obtenus, le modèle de Langmuir est le plus adapté pour décrire l'adsorption du surfactant par les cinq montmorillonites. Nous avons ainsi pu dresser un classement du pouvoir adsorbant du BMIM⁺ selon l'ordre suivant : Mt-Na⁺ > Mt-Li⁺ > Mt-K⁺ > Mt-Rb⁺ > Mt-Cs⁺.

L'étude du comportement de la montmorillonite modifiée dans l'adsorption de colorants (fluorescéine), nous a permis de tirer un certain nombre de renseignements : Dans un premier temps nous avons montré, à travers les différents résultats des expériences réalisées, que la Mt-homoionique-BMIM, dont l'espace interfeuille ne participe théoriquement pas à l'adsorption, elle présente la meilleure capacité de rétention de colorant anionique (1,918 mg g⁻¹). En ce qui concerne la Mt-homoionique, la capacité d'adsorption du colorant (1,670 mg g⁻¹) est faible comparée à celle de la Mt-homoionique-BMIM. Dans un second temps, nous avons montré que les quantités d'adsorption sont proches aux phénomènes d'échange entre les feuillets semblent donc peu responsables de la rétention des molécules de colorant. Ceci suggère que ces dernières se fixent plutôt par adsorption sur d'autres sites comme les groupements situés sur les bords des feuillets.

Les propriétés photophysiques de la substance colorante fluorescéine ont été étudiées par la technique de fluorescence par comptage de photons en solution aqueuse pour la Mt-Na⁺-BMIM, nous avons constaté que la durée de vie moyenne de la fluorescence diminue de $\tau = 3,83$ ns à $\tau = 3,41$ ns. La modification de l'émission de fluorescence peut être attribuée au cation BMIM⁺, qui permet de créer un environnement non polaire autour de la fluorescéine. Ceci confirme que le liquide ionique permet d'autoriser la rétention de la fluorescéine sur l'argile modifiée.

On peut dire que les résultats de notre étude peuvent être qualifiés de très importants, encourageants, et originaux, notamment qu'ils mettent un accent sur la valorisation des matériaux argileux pour la préservation de l'environnement.

Ce travail ouvre donc de nouvelles perspectives vis-à-vis des matériaux étudiés. Le contrôle de l'influence des conditions physico-chimiques du milieu (température, pH,...) qui sont des paramètres importants à explorer dans le futur, permettra de mieux se rapprocher aux conditions de traitement réel afin d'envisager une future application de ces matériaux à l'échelle des stations de traitement des effluents industriels. L'eau traitée pourra être valorisée dans l'irrigation des zones vertes ou dans des tâches de nettoyage des équipements industriels.

Publication

